

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1**

**FACULTE DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE**  
**Département d'électronique**

N° d'ordre:  
Série:

**THÈSE**  
Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat es Sciences  
**en Électronique**

*Option : Microélectronique*

**Par**  
**BOUGHAROUAT Ali**

**Thème**

***Elaboration d'un capteur pour la détection des  
composés organiques volatils à base d'une  
microbalance à quartz***

Soutenue: 24 / 04 / 2013

Devant le jury :

<b>Président:</b>	<b>M. REMRAM</b>	<b>Prof. à l'université de Constantine 1</b>
<b>Rapporteur:</b>	<b>A. BELLEL</b>	<b>Prof. à l'université de Constantine 1</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>A. TELIA</b>	<b>Prof. à l'université de Constantine 1</b>
	<b>Z. DIBI</b>	<b>Prof. à l'université de Batna</b>
	<b>A. LARBI</b>	<b>M. C. à l'université d'Annaba</b>
<b>Invité :</b>	<b>S. SAHLI</b>	<b>Prof. à l'université de Constantine 1</b>

# DEDICACE

*Je dédie cette thèse de doctorat*

*A mon très cher père qui est la source de ma réussite*

*A ma très chère mère source d'amour et de courage*

*que Dieu me les gardes*

*A mon, petit frère Azzouz*

*A mes très chères sœurs, Moufida , Meriem,*

*Nouha*

*A ma définit soeur Karima, et mon grand père Tahar*

*que Dieu les accueille dans son vaste paradis*



Agencia LUISA RICCIARINI—MILANO

ALI  
ALI

# Remerciements

Tout d'abord, je rends grâce à Dieu, le tout puissant, le clément et le miséricordieux qui ma aidé à terminer cette thèse de doctorat.

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 remercie Monsieur le Professeur **Salah SAHLI**, Professeur à l'Université de Constantine "1", qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire et qui, avec ses remarques constructives, fruit de son expérience scientifique, ont contribué à améliorer ce manuscrit. Qu'il accepte ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **Mohamed RAMRAM**, de l'Université de Constantine "1", pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur **Azzedine TELIA**, de l'Université de Constantine "1", Monsieur le Professeur **Zoheir DIBI**, de l'Université de Batna et Monsieur **El Arbi ALLAL**, Maître de conférences à l'Université de Annaba pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

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

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I

### *Généralités sur les composés organiques volatils et les capteurs chimiques*

<b>1.1. Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Composés organiques volatils (COV) .....</b>	<b>5</b>
1.2.1. Principales sources de COV .....	6
a- Les sources non-anthropiques ou naturelles.....	6
b- Les sources anthropiques.....	7
➤ Les transports.....	7
➤ Le secteur résidentiel et tertiaire.....	7
➤ Les procédés industriels.....	7
1.2.2. Les impacts des COV .....	8
a- Sur la santé.....	8
b- Sur l'environnement.....	9
➤ Pollution photochimique.....	10
➤ Destruction de la couche d'ozone stratosphérique.....	11
➤ Effet de serre.....	11
<b>1.3. Capteurs chimiques et biochimiques.....</b>	<b>11</b>
1.3.1. Définition.....	11
1.3.2. Les couches sensibles.....	12
a- Les oxydes métalliques .....	12
b- Les matériaux polymères.....	13
c- Matériel biologique (biorécepteurs).....	14

1.3.3. Méthodes de transduction.....	14
a- Les transducteurs électrochimiques.....	14
➤ Transducteurs ampérométriques.....	15
➤ Transducteurs potentiométriques.....	16
➤ Transducteur conductimétriques.....	16
b- Transducteur optique.....	17
➤ La résonance de plasmons de surface (SPR).....	17
➤ Transducteur à base de fibres optiques.....	19
c- Transducteurs mécaniques.....	20
1.3.3. Capteurs résonnants (piezo-électriques) : SAW (Surface acoustic wave), QCM (Quartz cristal microbalance)	20
a- Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW.....	21
b- Microbalance à quartz (QCM).....	21
➤ Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant .....	23
➤ Modèle électrique de la microbalance.....	24
<b>1.4. Principe de l'adsorption moléculaire.....</b>	<b>27</b>
1.4.1. Définition de l'adsorption moléculaire.....	27
1.4.2. Différents phénomènes d'adsorption .....	27
a- Adsorption physique (Physisorption) .....	27
b- Adsorption chimique (Chimisorption).....	27
c- La désorption.....	28
<b>1.5. Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz.....</b>	<b>29</b>
1.5.1. Sensibilité.....	29
1.5.2. Sélectivité.....	30
1.5.3. Stabilité – Fidélité.....	30

1.5.4. Reproductibilité.....	30
1.5.5. Temps de réponse et de recouvrement.....	30
<b>1.6 Dépôt de couches minces par la technique PECVD.....</b>	<b>31</b>
1.6.1 Introduction.....	31
1.6.2 Mécanisme de polymérisation.....	32
1.6.3. Principaux types de décharges avec plasmas froids.....	33
1.6.4. La décharge continue (décharge DC).....	34
<b>1.7. Conclusion.....</b>	<b>34</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 1.....</b>	<b>35</b>

## **Chapitre II**

### *Dispositifs expérimentaux*

<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2. Elaboration du capteur des composés organiques volatils COV.....</b>	<b>42</b>
2.2.1. Dépôts de couches sensibles par la technique PECVD.....	42
a- Description du réacteur de dépôt par plasma.....	42
➤ Enceinte de dépôt.....	44
➤ Groupe de pompage.....	44
➤ L'entrée du gaz.....	44
➤ Systèmes d'excitation plasma.....	45
b- Procédure de manipulation.....	45
➤ Préparation des échantillons.....	45
➤ Dépôt des films.....	46

➤ Calibrage des paramètres de décharge.....	46
2.2.2. Dépôt d'une couche sensible à partir de vapeur de tetraethylorthosilicate (TEOS) pure	48
a- Définition de la molécule TEOS.....	48
b- Propriétés physico-chimiques des films déposés à partir de vapeur de TEOS pure.....	49
<b>2.3. Caractérisation du capteur élaboré.....</b>	<b>50</b>
2.3.1. Description de l'enceinte de caractérisation.....	50
2.3.2. Procédure de manipulation.....	52
<b>2.4. Analyse physico-chimique.....</b>	<b>53</b>
2.4.1. Principe .....	54
2.4.2. Banc de caractérisation par FTIR.....	55
2.4.3. Les différents modes de vibrations.....	56
➤ Mode de l'élongation.....	57
➤ Les déformations angulaires dans le plan.....	57
➤ Les déformations angulaires hors du plan.....	58
<b>2.5. Ellipsométrie spectroscopique (SE).....</b>	<b>58</b>
2.5.1. Principe d'ellipsométrie spectroscopique (SE).....	58
<b>2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>62</b>
<b>2.7. Conclusion.....</b>	<b>63</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre 2.....</b>	<b>64</b>

## **Chapitre III**

### *Résultats expérimentaux*

<b>3.1. Introduction.....</b>	<b>65</b>
-------------------------------	-----------

<b>3.2. Description du quartz vierge.</b> .....	65
<b>3.3. Réponse caractéristique d'un quartz vierge</b> .....	66
<b>3.4. Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du QCM</b> .....	69
3.4.1. Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps de décharge.....	70
3.4.2. Reproductibilité et la réversibilité des capteurs élaborés.....	71
3.4.3. Etude de temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés.....	72
3.4.4. Evolution de la réponse du QCM en fonction de l'épaisseur des couches déposées.	73
3.4.5. Evolution de la sensibilité du QCM pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche sensible.	75
3.4.6. Etude de la sélectivité du QCM.....	78
a- Concentration des molécules introduites dans l'enceinte en ppm.....	81
3.4.7. Caractérisation physico-chimique des couches sensibles.....	84
a- Effet de l'épaisseur sur la composition des films élaborés à partir de vapeurs de TEOS pur	85
<b>3.5. Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur la réponse du QCM</b> .....	88
3.5.1. Réversibilité, temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés.....	88
3.5.2. Evolution de la réponse du QCM en fonction du taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O <sub>2</sub>	90
3.5.3. Effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère TEOS pendant la polymérisation plasma sur la sensibilité du QCM aux COV	92
3.5.4. Analyse physico-chimiques des couches déposées avec un mélange TEOS/O <sub>2</sub> . .....	93
<b>3.6. Etude de la Stabilité du capteur (vieillessement)</b> .....	96
<b>3.7. Conclusion</b> .....	98
<b>Références bibliographiques du chapitre 3</b> .....	100



## Chapitre IV

### *Etude de la diffusion des composés organiques volatils COV*

<b>4.1. Introduction</b> .....	105
<b>4.2. Les lois de diffusion de Fick</b> .....	106
<b>4.3. Diffusion Fickienne</b> .....	111
<b>4.4. Diffusion non Fickienne</b> .....	111
<b>4.5. Mesure du coefficient de diffusion (<math>D</math>) d'un film déposé sur quartz microbalance (QCM)</b> .....	112
<b>4.6. Etude de la diffusion des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS</b> .....	114
<b>4.7. Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur le processus de diffusion des COV</b> .....	117
<b>4.8. Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur le processus de diffusion des COV</b> .....	120
<b>4.9. Simulation des processus de diffusion</b> .....	123
<b>4.10. Conclusion</b> .....	125
<b>Références bibliographiques du chapitre 4</b> .....	126
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	129
<b>Liste des publications &amp; communications du candidat</b> .....	131

# ***Introduction Générale***

## **Introduction générale**

La détection des composés organiques volatils (COV) dans la protection de l'environnement, la santé et l'application industrielle a été un sujet de recherche et de développement pendant les dernières décennies. La surveillance des composés organiques volatils est devenue une tâche sérieuse due au règlement dans beaucoup de pays dans le monde moderne. Des alcools tels que le méthanol et l'éthanol sont employés dans beaucoup de lieux de travail tel que les laboratoires, la médecine et l'industrie agroalimentaire. Les COV sont susceptibles d'avoir des effets sur la santé humaine : des effets aigus liés à une exposition à une forte dose sur une courte période, mais aussi des effets chroniques liés à des expositions à de faibles doses sur de long terme, tels que des effets cancérigènes ou toxiques [2]. Leur présence dans l'atmosphère peut également entraîner des réactions chimiques, qui peuvent aboutir à la formation ou l'accumulation dans l'environnement d'autres composés nocifs, tels que l'ozone [3]. Il est donc essentiel d'étudier ces substances et d'en évaluer leurs risques sanitaires pour la population. Les méthodes communes pour l'analyse des COV sont la chromatographie, la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge. Bien que ces méthodes soient précises et fiables elles sont très chères, exigent de grandes quantités d'échantillons et prennent du temps. Une attractive alternative méthode est l'utilisation des capteurs chimiques en temps réelle qui peuvent être placés in situ, réduisant ainsi le besoin de collection des échantillons et économisant les coûts d'analyse hors site. Les biocapteurs sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio) chimique en un signal électrique facilement exploitable. Ils sont en général constitués d'une partie sélective (couche chimiosensible) et d'un transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. L'utilisation des techniques de la microélectronique pour la fabrication des biocapteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût. Dans ce contexte, un dispositif largement étudié est la microbalance à quartz (Quartz Crystal Microbalance QCM), dans lequel une augmentation de masse à l'électrode due à l'adsorption des molécules d'analyte peut génère un décalage de fréquence de résonance lié à la masse ajoutée par la relation bien connue de Sauerbrey [1]. 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 de 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 réceptrices de molécules par unité de surface. L'augmentation de rugosité surfacique de l'électrode peut alors accueillir plus de sites d'interactions avec les molécules cibles ce qui améliore 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 QCM est recouverte d'un matériau sensible capable d'interagir sélectivement avec l'espèce chimique d'intérêt. L'élaboration d'une couche sensible est une tâche cruciale dans la conception et la performance de capteur chimique. Les propriétés physico-chimiques des couches sensibles possèdent des effets très importants sur la sélectivité et la sensibilité du capteur à base de QCM. Actuellement, une grande variété de matériaux polymères sensibles ont été employées avec succès en tant que couches sensibles pour les capteurs chimiques à base de QCM, utilisés en particulier pour la surveillance des polluants de l'environnement. Les techniques les plus utilisées pour l'élaboration de ces matériaux sont : la technique sol-gel [5], la technique spin-coating [6], le dépôt électrochimique [7] et la polymérisation plasma (plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)) [4]. Les films déposés par la technique PECVD ont été largement utilisés comme films de protection et d'isolation dans le domaine de la microélectronique. Cependant, ils ne sont pas beaucoup utilisés pour la fabrication des couches absorbantes. Afin qu'un film soit utilisé comme couche sensible, il doit être homogène, sans défaut même pour les faibles épaisseurs, avoir une grande stabilité thermique et chimique et adhère à de nombreuses variétés de substrats. Un film élaboré par plasma peut répondre à toutes ces exigences. En plus, l'utilisation de ces films comme couche sensible peut augmenter significativement la sensibilité et rendre le capteur spécifique à un seul type d'analyte.

Le travail présenté dans cette thèse rentre dans le cadre de l'étude de l'effet des certains paramètres de décharge plasma basse fréquence (temps de décharge, pression totale du monomère et proportion de l'oxygène avec le monomère) sur les caractéristiques essentielles d'un capteur tels que : la sensibilité, la sélectivité, la linéarité, la réversibilité, le temps de réponse

et le vieillissement. Dans ce travail, nous sommes intéressés au développement d'un capteur chimique à base d'une microbalance à quartz sensible aux composés organiques volatils (COV) (QCM). La réponse du capteur élaboré a été évaluée par l'exposition du capteur à des concentrations différentes de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme. L'étude physico-chimique des couches sensibles a été réalisée par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le manuscrit a été structuré en quatre chapitres et une conclusion.

Le premier chapitre sera consacré en première partie à la présentation de quelques notions sur les composés organiques volatils (COV), leurs familles, leurs sources de rejets ainsi que leurs impacts sur la santé et l'environnement. Dans la seconde partie nous rappellerons des généralités sur les capteurs chimiques ainsi que les différentes méthodes de transduction utilisées dans la conception des capteurs chimiques en particulier le transducteur mécanique basé sur la microbalance à quartz. Nous présentons également en fin de chapitre la technique PECVD utilisée pour le dépôt de couches sensibles utilisées pour l'amélioration de la sensibilité du quartz.

En second chapitre, nous commencerons par la description du réacteur plasma utilisé pour le dépôt de couches chimio-sensibles. Nous présenterons les différentes étapes utilisées pour le dépôt des couches sensibles par la technique PECVD. Nous exposerons ensuite la conception de la chambre de détection ainsi que la procédure de manipulation associée à la caractérisation du capteur élaboré. Enfin, nous présentons les différentes techniques d'analyse utilisées dans l'étude structurale et morphologique des couches élaborées.

Dans le troisième chapitre, nous essayerons d'étudier le pouvoir de sorption des différents composés organiques volatils (méthanol, éthanol, acétone, chloroforme) sur des films minces déposés dans un réacteur plasma basse fréquence, à partir de vapeurs tetraethylorthosilicate (TEOS) pures ou diluées dans de l'oxygène. Nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'effet de l'épaisseur des couches sensibles sur les performances du capteur élaboré. En suite, nous présentons les résultats concernant l'effet de l'ajout de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation sur la sensibilité des films déposés. Dans chaque cas une étude structurale et morphologique de la couche sensible sera également présentée.

Le dernier chapitre a été consacré à une étude théorique du phénomène de diffusion des molécules organiques à l'intérieur des films déposés. Pour cela, nous avons regroupé les résultats

expérimentaux qui ont permis de cerner le phénomène de diffusion, c'est à dire les cinétiques de diffusion des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS ou diluées dans de l'oxygène. Nous avons ensuite appliqué le modèle de Fick 1D sur les cinétiques d'absorption expérimentales afin de décrire les processus de diffusion et évaluer les coefficients de diffusion (D) des différents vapeurs.

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] G. Sarerbrey, "*Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*", Z. Phys, Vol. 155, (1990), p. 206.
- [2] R. Chem, S. Semple, F. Dick, A. Seaton, "*Nasal, eye, and skin irritation in dockyard painters*", Occupational and Environmental Medicine., Vol. 58, (2001), p. 542-543.
- [3] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), "*Les impacts des COV*", (20/12/2005)
- [4] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, "*Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing*". European Physical Journal - Applied Physics (EPJ-AP), Vol. 56, (2011), p. 24017.
- [5] 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.
- [6] M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santamaria , "Development of QCM sensors modified by AlPO4-18 films". Sensors and Actuators B., Vol. 117, (2006), p. 143-150.
- [7] Junbao Zheng, Guang Li, Xingfa Ma, YamingWang, GangWu, Yunan Cheng, "*Polyaniline-TiO2 nano-composite-based trimethylamine QCM sensor and its thermal behavior studies*", Sensors and Actuators B., Vol. 133, (2008), pp. 374-380

*Chapitre I*

---

*Généralités sur les composés  
organiques volatils et les capteurs  
chimiques*

# **Chapitre 1 : Généralités sur les composés organiques volatils et les capteurs chimiques**

## **1.1. Introduction**

La détection des composés organiques volatils COV dans la protection de l'environnement et la santé a été un sujet de recherche et de développement pendant les dernières décennies. La surveillance des composés organiques volatils est devenue une tâche sérieuse due aux règlements dans beaucoup de pays dans le monde. Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique ou biologique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Les capteurs chimiques sont considérés comme une solution alternative particulièrement intéressante, aux techniques analytiques traditionnelles telle que la chromatographie ou la spectrométrie. De plus, leur petite taille leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site fait des capteurs des outils particulièrement intéressants.

Le premier chapitre de cette étude fait le point sur les définitions des composés organiques volatils, leurs familles, les aspects législatifs qui leur sont liés, leurs sources de rejets ainsi que leurs impacts sur la santé et l'environnement. Nous présentons ensuite des généralités sur les capteurs chimiques ainsi que les différentes méthodes de transduction utilisées dans la conception des capteurs chimiques en particulier le transducteur mécanique basé sur la microbalance à quartz. Nous présenterons également en fin de chapitre la technique de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilisée pour le dépôt de couches sensibles utilisée pour l'amélioration de la sensibilité du quartz.

## **1.2. Composés organiques volatils (COV)**

Les COV sont des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins le carbone et l'hydrogène avec un ou plusieurs autres éléments tels que, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, le silicium et les halogènes (fluor, chlore, brome, iode).

De plus, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de température et de pression [1].



Actuellement, plus de 300 types de COV ont été répertoriés dans l'air. Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) qui est un COV particulièrement présent dans l'air ne participe pas à la pollution photochimique que les autres COV non méthaniques (COVNM) [1].

Les COV qui reviennent le plus souvent dans la littérature sont [2,3]:

- Les aliphatiques (heptane, hexane, pentane, ...)
- Les aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène appelé aussi famille des BTEX)
- Les alcools (éthanol, méthanol, butanol, IPA : Isopropanol ...)
- Les cétones (acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone...)
- Les esters (acétates: d'éthyle, de butyle, d'isopropyle...)
- Les chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène, dichlorométhane)
- Les composés azotés (amines, nitriles...)
- Les composés soufrés (mercaptans, diméthylsulfure...)
- Les éthers (1,4-Dioxane)
- Les aldéhydes (formaldéhyde)

### 1.2.1. Principales sources de COV

Les sources sont naturelles (forêts, prairies, etc.) ou anthropiques (transports, industrie, élimination des déchets, etc.).

#### a- Les sources non-anthropiques ou naturelles

Les sources d'origine naturelle représentent environ 90% des émissions totales [4,5]. Le reste des émissions est d'origine anthropique et proviennent généralement des industries, des solvants et des transports. Les COV biotiques (liées à la présence d'organismes vivants) sont des COV émis dans l'atmosphère à partir de sources naturelles d'origine marine ou terrestre. Ces émissions sont liées à l'activité microbienne des sols, à la végétation terrestre et maritime, à l'activité des volcans, aux gaz naturels, aux aérosols d'origine marine et terrestre. Cependant, les plantes terrestres constituent la plus grande source de COV biotiques. Le nombre de COV biotiques émis par la végétation est très élevé. Plus de 1000 structures sont aujourd'hui connues [6]. Quelques dizaines d'entre elles sont émises à des taux influençant significativement la

composition chimique de l'atmosphère [6,7]. On distingue l'isoprène qui provient des arbres à feuilles caduques et de certaines plantes, les monoterpènes émis principalement par la végétation, les aldéhydes émis par les plantes, les insectes, les excréments animales, la combustion de la biomasse [8]. D'autres composés organiques volatils (alcools, sesquiterpènes, acides, cétones, alcanes, esters, éthers alcènes, ...) sont généralement émis en quantité moindre et leur réactivité est, à ce jour, peu documentée. Les éruptions volcaniques dégagent quant à elles de très importants produits soufrés.

### **b- Les sources anthropiques**

Ces sources sont le fait de l'activité humaine. Les sources anthropiques sont environ dix fois plus faibles, mais les émissions sont beaucoup plus concentrées. Les COV anthropiques proviennent essentiellement :

#### ➤ **Les transports**

Une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds (30% environ). Les COV émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant. Parmi ces COV on retrouve :

-les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) qui sont considérés comme des témoins de la pollution automobile car ils sont majoritairement présents dans les carburants et solvants pétroliers [9,10].

-les alcanes qui sont souvent associés à la pollution occasionnée par les véhicules diesels [11].

-l'isoprène (composé d'origine mixte) qui est présent également dans les essences,

-les additifs (éthers) tels que le MTBE (Méthyl TertioButhyl Ether) et l'ETBE (Ethyl TertioButhyl Ether) qui sont introduits dans la formulation des essences et qui sont susceptibles de se retrouver dans les gaz d'échappements des véhicules [4].

#### ➤ **Le secteur résidentiel et tertiaire**

L'utilisation domestique et artisanale de solvants, de peintures, des produits d'entretien, des parfums et des cosmétiques, des journaux, du tabac et des désinfectants etc.... conduit à l'émission massive de COV [4]. Parmi ces composés, on retrouve des composés carbonylés et des composés chlorés, excellents solvants pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles.

### ➤ Les procédés industriels

Les procédés industriels produisent une part importante des émissions de COV. Il s'agit des industries employant des solvants, le raffinage du pétrole et l'utilisation de CFC.

## 1.2.2. Impacts des COV

### a- Sur la santé

Les COV dont les émissions anthropiques ne cessent d'augmenter, ils ont été identifiés comme étant des précurseurs de la pollution atmosphérique. On sait, aujourd'hui, que la présence de ces polluants atmosphériques ont des conséquences multiples sur la santé. Ces effets se manifestent le plus souvent par des irritations oculaires.

Cependant, certains COV peuvent également avoir des effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Les effets sur la santé dépendent également du type d'exposition :

- **une exposition aiguë** : la toxicité aiguë résulte d'une exposition à une forte dose sur une courte période. Une exposition à des concentrations très élevées de COV dans l'air ou l'ingestion de grandes quantités de COV peut entraîner la mort, mais ces cas se révèlent très rares. Une exposition aiguë aux COV entraîne le plus souvent des irritations des voies respiratoires, des yeux et de la peau, ainsi que des atteintes au système nerveux central (fatigue, maux de tête, vertiges, etc.).

- **une exposition chronique** : L'exposition à de faibles concentrations de COV sur une longue période peut affecter l'organisme, avec des effets variés sur diverses fonctions de l'organisme, mais aussi des effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction et le développement.

Pour exemple, les effets du benzène sur la santé se traduisent par une atteinte du système nerveux central, une irritation des voies respiratoires, des conjonctivites, une toxicité hématologique ainsi que des risques de leucémie [12]. De même, les hydrocarbures aromatiques ont des propriétés irritantes et peuvent être cancérigènes [4]. L'inhalation de concentrations atmosphériques élevées de méthanol peuvent également irriter les muqueuses, occasionner des maux de tête, de la somnolence, des nausées, de la confusion mentale, des pertes de conscience, des troubles de la digestion et de la vue, voire la mort [13].

Dans le tableau suivant, sont indiquées les valeurs réglementaires en ambiance de travail pour certains composés considérés comme toxiques.

Famille	Composé	VLEP	Effets sur la santé
Hydrocarbures aromatiques	Toluène	100 ppm	Irritations cutanées, Troubles du système nerveux
	Benzène	1 ppm	Diminution de l'immunité cellulaire Atteinte du système nerveux
Aldéhydes	Formaldéhyde	0,5 ppm	Gêne olfactive
	Acétaldéhyde	100 ppm	Irritation des voies respiratoires
Cétones	Acétone	500 ppm	Troubles neurologiques et digestifs Irritations cutanées et olfactives
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	50 ppm	Irritation des voies respiratoires Troubles du système nerveux Irritations cutanées

**La valeur limite d'exposition (VLE)** à un produit chimique représente la concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé.

**La valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP)** Les valeurs limites d'exposition sur 8 heures sont mesurées sur une durée de travail de 8 heures [14].

### b- Sur l'environnement

L'atmosphère est en permanence l'objet d'une importante contamination par de nombreux polluants d'origines naturelles ou anthropiques, présents à l'état gazeux ou sous forme particulaire. Parmi ceux-ci, les COV tiennent une place remarquable du fait des quantités présentes, de la diversité de leurs origines, de leurs structures et de leurs caractéristiques vis à vis des écosystèmes. L'impact environnemental des COV est lié à leur réactivité chimique avec les autres composés gazeux de l'atmosphère. Chaque COV a une réactivité qui lui est propre et qui conditionne son temps de vie dans l'atmosphère. Différents phénomènes induits par les COV se produisent dans les deux couches les moins élevées de l'atmosphère et conduisent à un bouleversement des phénomènes naturels et à une pollution environnementale : la pollution photochimique observée dans la troposphère par production excédentaire de composés oxydants (Ozone), la destruction de la couche d'Ozone stratosphérique, dans le cas des composés chlorés, et l'effet de serre dû à une classe particulière de COV, les chlorofluorocarbures (CFC).

### ➤ Pollution photochimique

Les COV contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par la présence, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude. Le principal polluant photochimique est l'Ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée) [15]. Dans la troposphère, l'Ozone se forme par combinaison d'une molécule d'oxygène  $O_2$  avec un atome d'oxygène  $O$  provenant de la dissociation du dioxyde d'azote  $NO_2$  sous l'effet du rayonnement UV. La destruction de l'Ozone est due à sa réaction avec le monoxyde d'azote pour reformer le dioxyde d'azote. Ce cycle est appelé cycle de Chapman (figure 1.1). En présence de COV, le cycle de Chapman est perturbé. Les radicaux générés par les COV oxydent le monoxyde d'azote pour former le dioxyde d'azote et bloquent ainsi la capacité du monoxyde d'azote à détruire l'Ozone, ce qui provoque indéniablement l'augmentation d'Ozone dans la troposphère. L'Ozone a des effets néfastes sur la santé (problèmes respiratoires), l'environnement et le climat (gaz à effet de serre).

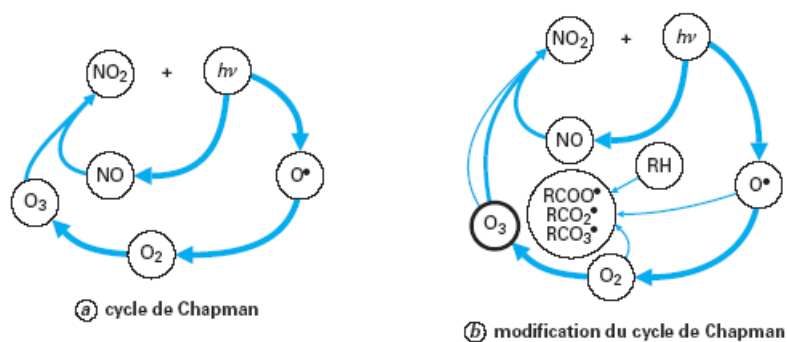


Figure 1.1 : Perturbation du cycle de Chapman et production d'Ozone due aux radicaux générés par des COV [16].

### ➤ Destruction de la couche d'Ozone stratosphérique

L'Ozone stratosphérique absorbe les rayons UV émis par le soleil ; il préserve donc, d'une part, l'homme des risques de cancers et de mutations génétiques et, d'autre part, l'activité photosynthétique des plantes. De nombreux composés chlorés, transportés dans la stratosphère, libèrent la molécule de chlore et perturbent ainsi l'équilibre naturel régissant la présence d'Ozone dans cette couche de l'atmosphère.

### ➤ Effet de serre

La température moyenne de notre planète résulte de l'équilibre entre le flux de rayonnement qui lui parvient du soleil et le flux de rayonnement IR renvoyé dans l'espace. L'effet de serre est le phénomène naturel lié à l'absorption du rayonnement IR renvoyé par la couche terrestre par des composés tels que le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub>, mais aussi l'Ozone, les composés chlorés,... Ces gaz interfèrent avec les rayons IR en les empêchant de s'échapper vers l'espace, ce qui provoque une hausse des températures. La part relative de l'Ozone dans l'effet de serre additionné sur l'ensemble de la planète, est estimée à 18% [17].

## 1.3. Capteurs chimiques et biochimiques

### 1.3.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective (figure 1.2) chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable [18]. Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant). Outre ces trois fonctions : *Reconnaissance, Transduction et Analyse*, nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction d'amplification est utile pour accroître la sensibilité du capteur [73].

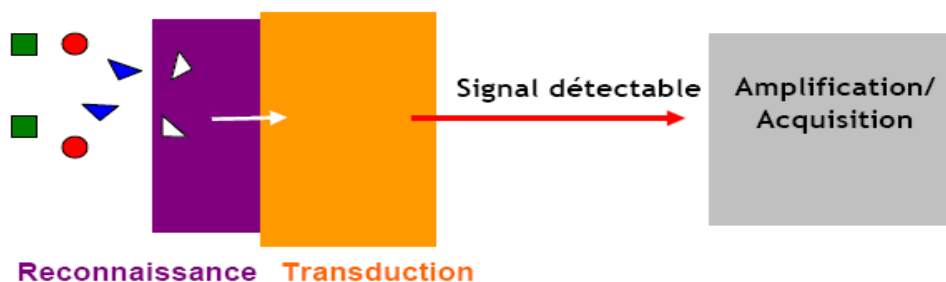


Figure 1.2: Schéma de principe d'un capteur chimique.

### 1.3.2. Les couches sensibles

Un capteur chimique repose sur les propriétés d'une couche sensible qui fait preuve de sélectivité, sensibilité et réversibilité. La sélectivité consiste à retenir un seul composé par rapport aux autres composés présents dans le milieu. La sensibilité se traduit par la capacité de la couche à modifier une de ses propriétés en présence de l'analyte [19]. Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec une espèce chimique pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, polymères) ou par immobilisation du matériau biologique (cas des biorécepteurs) sur la surface du transducteur. L'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur conduit à la modification d'une grandeur physique, le plus souvent cette grandeur sera la résistivité du matériau et parfois la variation de la masse de l'élément sensible [20]. Selon les molécules à détecter, plusieurs revêtements ont été développés.

#### a- Les oxydes métalliques [21,22,25]

Les oxydes métalliques utilisés, à ce jour, pour réaliser les couches sensibles des capteurs à gaz ont un caractère semi-conducteur et donc leur comportement physique et électrique peut être modélisé à partir des concepts développés pour expliquer le fonctionnement des semi-conducteurs classiques [23,26]. Une couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité en présence d'une atmosphère oxydante. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité de gaz adsorbable présent. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction

par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Les oxydes métalliques de types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les oxydes métalliques de types N (conduction par électrons) [27]. Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène.

### **b- Les matériaux polymères**

La diversité des matériaux polymères (nature, homopolymère ou copolymère, formulations, polymère à architecture contrôlée, organosilicium ...), ainsi que les possibilités de transduction (optique, mécanique, électrique...) [19, 29, 30], ont entraîné le développement des capteurs chimiques basés sur ce type de couche sensible. Les films minces élaborés à base des matériaux polymères sont avantageux parce qu'ils ont [31] : une faible constante diélectrique, bonne stabilité thermique, bonne adhérence sur divers substrats, bonne polarisabilité et facile à mettre en œuvre. Les propriétés d'une couche mince de polymère sont fortement perturbées par un environnement gazeux ou liquide. Suivant leur taille, leur forme et leur polarité, les molécules d'une phase gazeuse peuvent diffuser dans le film de polymère. Suivant la quantité de gaz en présence, cette diffusion conduit à un changement de la densité, de la polarisabilité, de l'anisotropie de l'indice de réfraction et de la conductivité dans le cas de polymères conducteurs [32]. Des études ont démontré que la sensibilité et la sélectivité sont directement liées à la taille de grain, la morphologie de la surface et à la porosité du film déposé, donc à la technique de dépôt [34]. Il existe de nombreuses techniques qui permettent d'élaborer des couches minces sur une grande variété de substrats. Certaines comme la technique CVD (Chemical Vapor Deposition), nécessitent des hautes températures de ce dernier. Pour ne pas se confronter à ce problème, on a fait recours à un autre principe de dépôt, qui est la technique PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma) [35]. Ce procédé trouve des applications dans les domaines de la microélectronique (cellules solaires, écrans plats, transistors...), du biomédical (matériaux biocompatibles, stérilisation...), du revêtement de protection (barrière anticorrosion, couche dure, isolant thermique...). La polymérisation plasma permet également de déposer un film mince sans altérer le volume du substrat.



### **c- Matériel biologique (biorécepteurs)**

L'utilisation de matériel biologique (biocapteurs) permet la reconnaissance d'entités biologiques nombreuses. Les fonctions de reconnaissance des biomolécules sont mises à profit pour la détection d'entités biologiques ou chimiques dans des applications médicales mais aussi environnementales. La couche biologique sensible est un point critique dans le développement des biocapteurs. Notamment, le biorécepteur est responsable de la reconnaissance biologique et par conséquent, de la spécificité. Les biorécepteurs sont responsables de l'accrochage au capteur de l'analyte à détecter et la couche d'immobilisation permet non seulement la fixation favorable des biorécepteurs pour une spécificité optimale mais aussi, protège la surface du transducteur des adsorptions non-spécifiques. Parmi ces biorécepteurs, on trouve les biorécepteurs enzymatiques, les biorécepteurs immunologiques, les biorécepteurs cellulaires et les capteurs ADN ou biopuces, qui sont respectivement, à base d'enzymes, d'anticorps ou d'antigènes, de cellules et d'ADN (acide désoxyribonucléique).

#### **1.3.3. Méthodes de transduction**

Même si la capacité de reconnaissance spécifique d'analytes est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées.

##### **a- Les transducteurs électrochimiques**

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [43]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [44]. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique

(l'oxydoréduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant [45].



### ➤ Transducteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquées entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [46]. Comme le montre la figure 1.3, l'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode de référence. La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrode de travail. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [47,48]. La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène O<sub>2</sub> (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol. En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité.

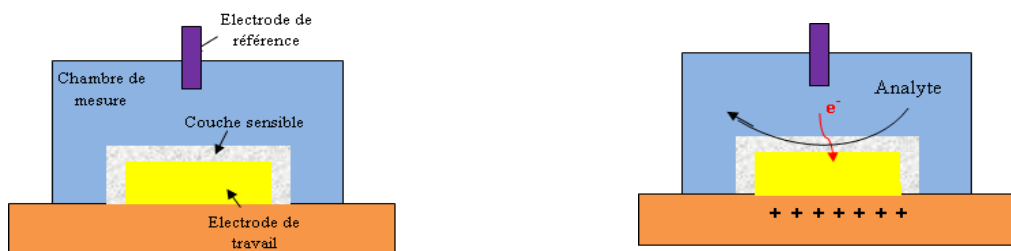


Figure 1.3: Principe de la transduction par ampérométrie.

### ➤ Transducteurs potentiométriques

Repose sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. Grâce à la loi de Nernst, il est alors possible de connaître la concentration de l'espèce à doser, le signal étant directement proportionnel au logarithme de la concentration [49]. Les transducteurs potentiométriques 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 larges gammes de concentration. Depuis les années 70 une autre génération des capteurs potentiométriques a été proposée par Bergveld [50], les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les ImmunoFETs, les EnFETs (Enzyme modified Field Effect Transistor), ou encore pour la détection des ions avec les ISFETs (ion selective field effect transistor). La figure 1.4 montre un exemple de transducteur potentiométriques largement utilisé, le transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET). Ces transducteurs sont disponibles dans le commerce (comme les ChemFET), principalement comme capteurs de pH [51].

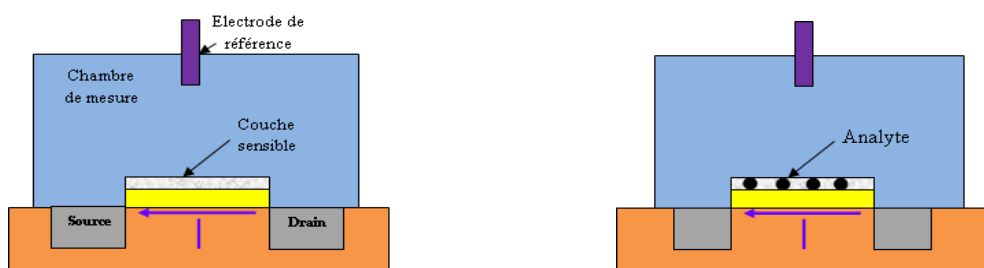


Figure 1.4: Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique.

### ➤ Transducteur conductimétriques

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Comme le montre la figure 1.5, les transducteurs conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent provenir à une interface ou dans la région comprise entre les électrodes. Contrairement aux transducteurs ampérométriques et potentiométriques, la simplicité de fabrication provient de l'absence d'électrode de référence. Les capteurs conductimétriques

détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. La limite de détection est de l'ordre du ppm à quelques ppb suivant le les espèces chimique à détecter et le matériau utilisé. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer [42]. La mesure de deux types d'impédance peut être un avantage ou un inconvénient, selon la composition du milieu principalement. Par exemple, si les changements doivent être mesurés à l'interface des électrodes, la composition du milieu dans la région entre les électrodes (la force ionique entre autre) peut perturber les mesures. C'est pourquoi, malgré la simplicité du principe de détection, des optimisations sont nécessaires afin d'améliorer la sélectivité de la détection.

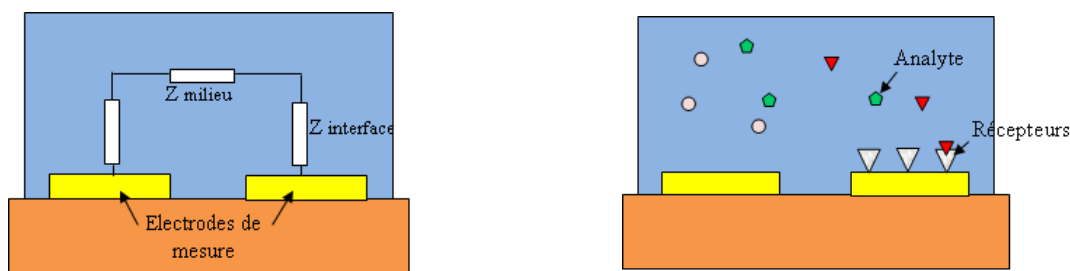


Figure 1.5: Principe de la transduction par conductimétrie.

### b- Transducteur optique

Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques comme l'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques de la zone de transduction. Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée.

#### ➤ La résonance de plasmons de surface (SPR)

Le phénomène optique de résonance des plasmons de surface (SPR, Surface Plasmon Resonance) est très utilisé comme mode de transduction optique. Le potentiel de la résonance plasmonique de surface (SPR) pour la caractérisation de couches minces et le suivi d'événements à l'interface de métaux ont été reconnus à la fin des années 70. Depuis que l'utilisation de la SPR pour la détection de gaz et de biomolécules a été démontrée par Nylander et Liedberg en 1982

[53], l'intérêt pour cette méthode de transduction n'a cessé de croître, l'accent étant mis sur la détection de biomolécules. La SPR est une technique sensible et simple qui peut-être employée pour étudier les changements d'indice de réfraction  $\eta$  se produisant à proximité d'une surface métallisée [38]. Le principe de détection par SPR quantifie des changements de l'indice de réfraction près de la surface, reliés à la variation de masse à la surface du biocapteur, due à la formation et à la dissociation des complexes moléculaires (figure 1.6). En effet, 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 réfléchi 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 le ligand fixé sur la surface métallique et l'analyte. Le signal obtenu est enregistré: c'est un sensorgramme. Il est quantifié en unités de résonance (RU). Une variation de 1000 RU correspond à un déplacement de l'angle de  $0,1^\circ$  et équivaut à une fixation de 1 ng de protéine par  $\text{mm}^2$ .

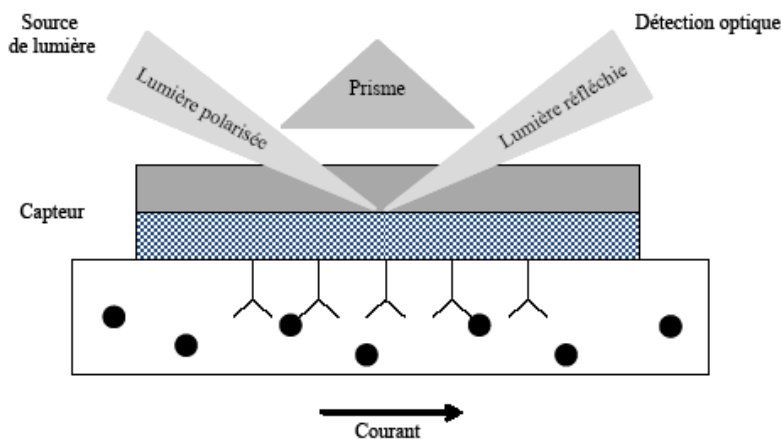


Figure 1.6: Schéma du fonctionnement de la résonance des plasmons de surface.

➤ **Transducteur à base de fibres optiques.**

Les années 70 ont été marquées par le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. 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, ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Les capteurs à fibre optique se divisent en deux catégories [54, 18,55] :

-**Les capteurs intrinsèques** qui mettent en jeu les caractéristiques propres de la fibre. Ce sont, par exemple, des capteurs interférométriques qui exploitent les changements de phase de la lumière transmise. Ces capteurs peuvent détecter les variations de pression, de température ou de champ magnétique figure 1.7 a.

-**Les capteurs extrinsèques** qui utilisent un élément sensible externe à la fibre: par exemple, un réactif immobilisé dont l'interaction avec le composé à doser change ses propriétés optiques (l'absorption et la fluorescence). Dans ce cas, la fibre sert au transport de la lumière vers l'élément sensible et son retour vers l'appareil de mesure figure 1.7 b. C'est, en général, le principe des capteurs extrinsèques qui sert de base à la réalisation des biocapteurs optoélectroniques. La plus importante application de ce type de biocapteur à fibre optique est la détection des ADNs grâce à des interactions avec des protéines.

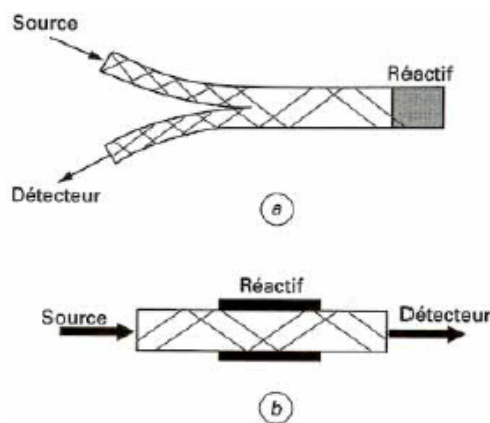


Figure 1.7: Principe de deux types de capteurs chimiques ou biochimiques à fibre optique

a) capteur extrinsèque

b) capteur intrinsèque

Ainsi, les capteurs à fibre optique fondés sur le principe de résonance plasmon de surface (SPR) répondent parfaitement à cette évolution, avec une zone sensible donc *intrinsèques* et une zone non traitée dite *extrinsèque* qui assure le transport de l'information de la source au spectromètre [56].

### c- Transducteurs mécaniques

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystèmes. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants.

#### 1.3.3. Capteurs résonnants (piezo-électriques) : SAW (Surface acoustic wave), QCM (Quartz cristal microbalance)

Il s'agit de dispositifs résonnants à base d'un cristal de quartz soumis à une oscillation rapide (typiquement de 500 kHz à 3 GHz). Depuis la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie en 1880, l'intérêt pour ce phénomène physique n'a cessé de croître. Un des avantages principal de la piézoélectricité provient de la réversibilité du phénomène [51]. Le phénomène de piézoélectricité se manifeste par l'apparition d'une polarisation électrique dans certains matériaux diélectriques anisotropes (absence de centre de symétrie dans la maille cristalline) lorsqu'il est déformé sous l'effet d'une force de direction convenable. Si l'on constitue un condensateur en déposant une paire d'armatures sur les faces opposées d'une lame piézoélectrique, il apparaît, sous l'influence d'une force, des charges électriques de signes opposés sur les armatures et donc une différence de potentiel, proportionnelle à la force appliquée. Un tel dispositif permet la mesure des forces et de toute grandeur physique en décrivant : pression, accélération, vibration. L'effet piézoélectrique est réversible : soumis à un champ électrique, de direction convenable, un matériau piézoélectrique se déforme ; il peut en particulier être excité à sa résonance mécanique. Cette propriété trouve application dans des capteurs piézoélectriques utilisant le quartz dont la résonance se produit à une fréquence sensible à différentes grandeurs physiques (température, pression) qui peuvent ainsi être mesurées [55]. Cette technique est à la base de deux types de dispositifs principaux : les capteurs à onde de

volume, qui servent à la microbalance à quartz, et les capteurs à onde de surface comportant des électrodes interdigitées.

#### a- Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW [40].

La figure 1.8 représente la disposition de ces capteurs : sur un matériau piezo-électrique, sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées, l'une pour l'excitation des ondes, l'autre pour leur détection après propagation. Les fréquences sont beaucoup plus élevées que dans les dispositifs à onde de volume. Les fréquences des ondes utilisées sont dans la bande (30-500MHz). Les ondes de surface sont issues de déformations mécaniques à l'interface solide-air. L'onde la plus étudiée est celle de Rayleigh car elle a une polarisation elliptique due à la présence de deux composantes de déplacement : normal et parallèle à la surface. Le dispositif est complété par le dépôt d'une couche spécifique sur le trajet de l'onde entre les deux électrodes, qui permet l'adsorption de composés particuliers. Comme dans les microbalances à quartz, cette adsorption provoque une variation de la propagation de l'onde et donc de la fréquence de résonance. Les systèmes sont éventuellement doubles : un couple d'électrodes possède la couche spécifique, un autre n'en possède pas et sert de cellule de référence. Dans l'application gravimétrique, à la fréquence de 200 MHz, la limite de détection est de  $10 \text{ pg/cm}^2$ .

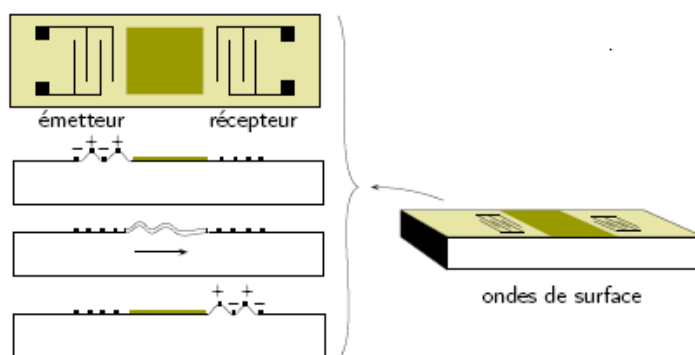


Figure 1.8: Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface SAW

#### b- Microbalance à quartz (QCM)

La microbalance à cristal de quartz, également appelée QCM (Quartz Crystal Microbalance), est une technique de mesure de masse très sensible puisqu'elle peut mesurer des masses de l'ordre de quelques nanogrammes. Elle est basée sur la mesure du changement de la



fréquence de résonance d'un cristal de quartz lors d'une adsorption. Un résonateur à quartz est constitué d'un fin disque de quartz dont les deux faces planes sont couvertes par des électrodes (figure 1.9). Soumis à un champ électrique, le résonateur entre en mouvement. Si le champ est alternatif, une onde acoustique va être créée et se propager. Nous mesurons alors les modes et la fréquence de résonance [57]. La fréquence de résonance du quartz va être modifiée par le dépôt d'une espèce chimique sur une des électrodes, le décalage relatif de la résonance en fréquence dépend de la masse de ce dépôt suivant la loi de Sauerbrey [58]. Plusieurs matériaux possèdent ces propriétés de piezorésistance mais le quartz est privilégié pour plusieurs raisons. Il offre une faible résistance à la propagation des ondes, il est assez aisé d'en obtenir des cristaux très purs et il est stable chimiquement, notamment au contact des solutions. Connaissant la densité du film adsorbé et la surface d'adsorption, il est aussi possible de connaître l'épaisseur du film adsorbé à partir de la masse calculée. La microbalance à quartz a été utilisée depuis longtemps pour suivre le dépôt sous vide de couches mince en microélectronique ou en optique en insérant un résonateur à quartz dans la chambre d'évaporation [59]. La microbalance à quartz a été également utilisée pour la détection de gaz organique et toxique [60]. Cependant, depuis un peu plus de 20 ans, une application de plus en plus intéressante de la microbalance est la mesure de variations de masse en milieu liquide pour suivre des réactions biochimiques [61]. En 1982, Nomura et Hattori [62] ont montré que le cristal de quartz pouvait aussi être mis en oscillation dans un liquide de manière stable. La QCM a alors pu être utilisée en solution et exploitée dans des disciplines diverses telles que l'électrochimie, la physico-chimie ou la biologie notamment pour caractériser l'adsorption de protéines. A titre indicatif, une monocouche de protéines adsorbée sur une électrode de 1 cm<sup>2</sup> surface ajoute une masse de quelques centaines de nanogrammes. En effet, l'équation de Sauerbrey résulte de l'approximation que la masse déposée peut être assimilée au quartz lui-même. Cette approximation n'est valable que dans le cas d'une couche, rigide, homogène, sans glissement et avec une faible masse. Dans le cas contraire, il faut appliquer un modèle viscoélastique.

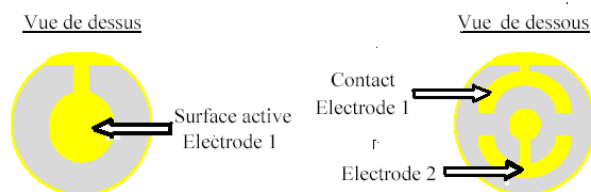


Figure 1.9 : descriptions du cristal à quartz

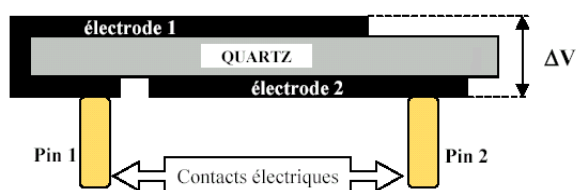


Figure 1.10 : Vue d'une coupe transversale d'un quartz.

### ➤ 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 [58] 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 [59].

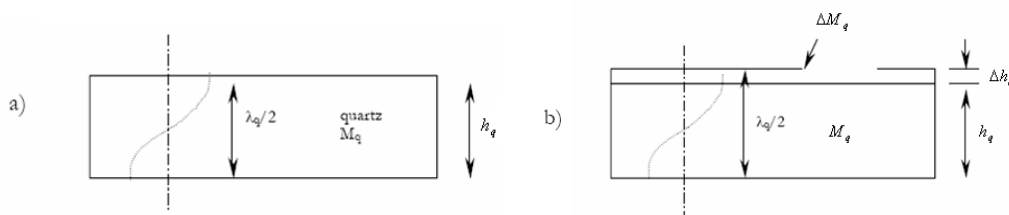


Figure 1.11 : Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant (a) : avant l'addition de masse et (b) : après l'addition de masse.

La figure 1.11.a 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 :

$$f_q = \frac{v_q}{\lambda_q} = \frac{v_q}{2h} \quad (1.1)$$

Où  $\lambda_q$  est 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).

$v_q$  est la vitesse de propagation de l'onde acoustique ( $v_q = \lambda_q f_q$ ).

L'additionnement d'une masse supplémentaire sur la surface du QCM va créer une augmentation de l'épaisseur du QCM  $\Delta h$  qui cause un changement dans la fréquence de résonance du QCM de  $\Delta f_q$ . Donc une augmentation de l'épaisseur et la masse induit une diminution dans la fréquence conformément aux équations (2) et (3).

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = - \frac{\Delta h_q}{h_q} \quad (2.1)$$

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = - \frac{\Delta M_q}{M_q} \quad (3.1)$$

En combinant les équations (1) et (3) on obtient l'équation (4)

$$\Delta f_q = - \frac{2f_q^2}{A\rho v_q} \Delta M_q \quad (4.1)$$

$$\Delta f_q = -c_f \Delta M_q \quad (5.1)$$

Où  $A$  est l'aire de la surface sensible du QCM en  $cm^2$ ,  $\rho$  la masse volumique de quartz ( $2.648 gcm^{-3}$ ) et  $v_q$  la vitesse de propagation de l'onde acoustique ( $3.336 \times 10^5 cms^{-1}$ )

Pour un quartz de fréquence de résonance de 5MHz la constante d'étalonnage est  $c_f = 5.65 MHz.m^2.Kg^{-1}$ . Une variation de fréquence de 1 Hz permet de détecter la présence d'un dépôt de masse  $M_f = 17,7 ng.cm^{-2}$  [63].

#### ➤ **Modèle électrique de la microbalance**

Le schéma électrique équivalent d'un quartz (figure 1.12) est un circuit série shunté par la capacité de connexion. Les valeurs de  $L_1$ ,  $R_1$  et  $C_1$  sont dictées par la nature et les caractéristiques physiques du quartz [64]. La résistance  $R_1$  représente la dissipation d'énergie due aux frottements

mécaniques, l'inductance  $L_1$  représente le composant inertiel (la masse oscillante), la capacité  $C_1$  représente l'énergie stocké pendant l'oscillation dû à l'élasticité et  $C_0$  est la capacité statique du quartz et ses électrodes [65].

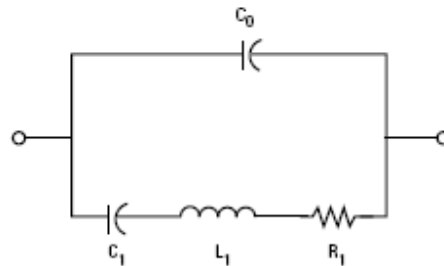


Figure 1.12 : schéma électrique équivalent d'un quartz.

Le circuit électrique équivalent du quartz possède deux fréquences de résonance proches l'une de l'autre, l'une à faible impédance (série), et l'autre à haute impédance (parallèle). L'impédance du circuit peut s'écrire :

$$Z = R + jX \text{ avec } R = R_1 \text{ et } X = j\left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}\right).$$

$L_1$ ,  $R_1$ ,  $C_1$  et  $C_0$  déterminent la fréquence de résonance du quartz, la fréquence série  $f_s$  et parallèle  $f_p$  peut être calculées comme suit [67] :

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}}, \quad f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C^*}}$$

Avec 
$$C^* = \frac{C_1 C_0}{C_1 + C_0}$$

Un quartz peut osciller à sa fréquence série ou parallèle. La fréquence série est de quelques kHz en dessous de la fréquence parallèle. Les quartz de moins de 30 MHz utilisent généralement la fréquence parallèle, ce qui signifie que l'impédance du quartz apparaît comme infinie. Les quartz au-delà de 30 MHz (jusqu'à 200 MHz) utilisent la résonance série, avec une impédance minimale égale à la résistance série [68]. Le comportement électrique du quartz peut être déterminé en appliquant à un quartz une tension alternative sinusoïdale dont on fait varier la fréquence et en mesurant l'impédance ( $Y=1/Z$ ) et la variation de phase  $\phi = X/R$  du quartz pour chaque fréquence. On obtient la figure 1.13 pour un quartz de fréquence de résonance 100 kHz :

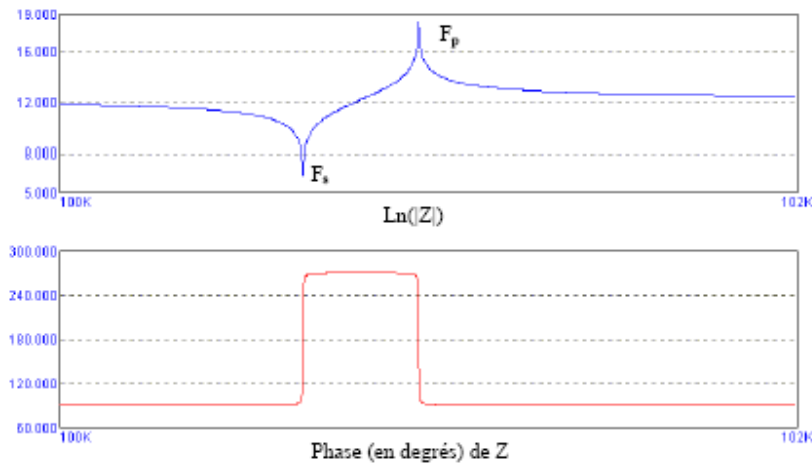


Figure 1.13 : Impédance d'un quartz de 100 kHz

On reconnaît la réaction d'un circuit série pour une fréquence donnée et d'un circuit parallèle pour une fréquence légèrement supérieure. Quand on approche de la résonance série ( $f_s$ ), l'impédance passe par un minimum équivalent sensiblement à  $R$ , puis remonte rapidement vers un maximum à la fréquence parallèle ( $f_p$ ). D'après le model de Butterworth-Van Dyke [63] le dépôt d'une couche mince massive supplémentaire sur la surface du quartz, il doit être incorporé dans le circuit équivalent du QCM. Le circuit modifié est indiqué ci-dessous. Avec  $L_2$  représente la masse ajoutée,  $R_2$  représente le composant de viscosité résistif et  $C_2$  représente l'élasticité (module de cisaillement) de la masse ajoutée.

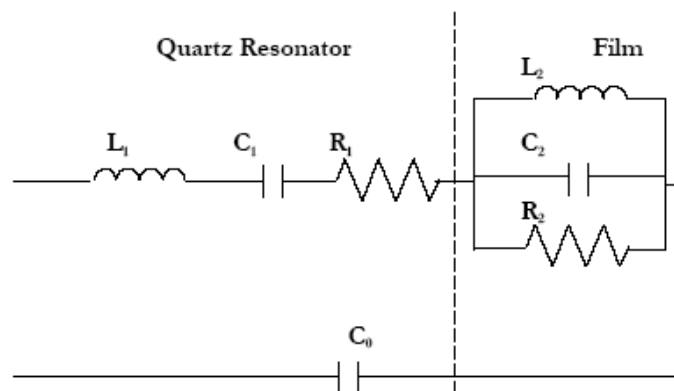


Figure 1.14 : Circuit équivalent d'une masse additionnel sur la surface du QCM.

## 1.4. Principe de l'adsorption moléculaire

### 1.4.1. Définition de l'adsorption moléculaire

L'adsorption correspond à une interaction entre une molécule gazeuse et une surface solide. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption), exothermique et limitée par la saturation de la surface solide. Elle est fonction des propriétés chimiques (acidité, et affinité pour les composés polaires) et physiques (porosité et surface spécifique) de la surface solide, appelé adsorbant et de la nature de la molécule adsorbée, appelée adsorbat [69].

### 1.4.2. Différents phénomènes d'adsorption

Selon l'énergie d'adsorption, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés soit chimiquement ou physiquement.

#### a- Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (entre atomes ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz). Ces derniers sont fixés sur le solide par des forces électrostatiques (forces de Van der Waals). Les liaisons entre le solide et le gaz sont de faible énergie (0 à 40 kJ/mol) comme le montre la figure 1.15. Le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Néanmoins, il peut se prolonger sur des temps très longs selon la dimension des pores [69,70,66].

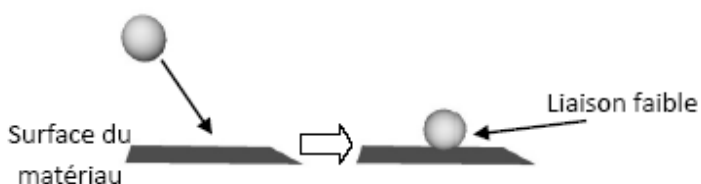


Figure 1.15 : Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface.

#### b- Adsorption chimique (Chimisorption) [24]

Le second type d'adsorption est la chimisorption. Le principe est illustré sur la figure 1.16. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à

la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption. Dans le cas de l'adsorption chimique, les énergies d'interaction sont élevées, généralement supérieure à 40 kJ/mol par rapport à quelque kilojoule par mole pour la physisorption. Ces énergies s'accompagnent par la formation des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- liaison covalente.

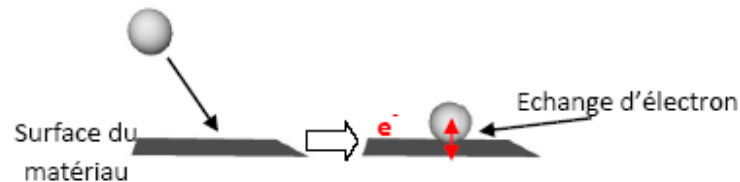


Figure 1.16: Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface.

La chimisorption est déclinée en deux mécanismes différents : avec ou sans la dissociation de la molécule chimisorbée (figure 1.17). Pour une température assez importante, une molécule chimisorbée peut se dissocier à la surface du matériau. Elle se trouve alors sous forme ionique en surface. C'est la chimisorption dissociative (ou Ionosorption).



Figure 1.17 : Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative.

### c- La désorption [24,70]

Une molécule adsorbée peut se libérer de la surface s'il y a un apport d'énergie assez important : c'est la désorption (figure 1.18).

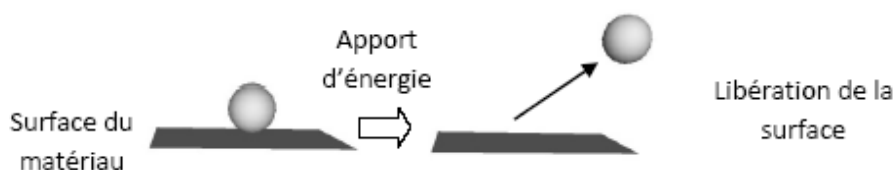


Figure 1.18 : Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface.

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.

### 1.5. Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz [24,31].

Le capteur de gaz est l'élément essentiel d'une chaîne de mesure dont le mesurande est la concentration de gaz. Comme pour tout instrument de métrologie, de nombreuses variables peuvent affecter ces caractéristiques. Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses principales caractéristiques : les 3 « S », Sensibilité, sélectivité et stabilité/reproductibilité. Nous énumérerons ici les principales.

#### 1.5.1. Sensibilité

La sensibilité est un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration de gaz). Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$s_i = \left( \frac{\Delta R}{\Delta [C]} \right)_{gazi}$$

Avec  $S_i$ , la sensibilité au gaz  $i$

$R$ , réponse du capteur (la sortie du capteur, résistance ou conductance, ...)

$[C]$ , concentration du gaz  $i$  (entrées du capteur)



### 1.5.2. Sélectivité

Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (dits interférents).

### 1.5.3. Stabilité – Fidélité

La notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelles. Ces dérives sont détectées par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau. Ces dérives peuvent avoir plusieurs origines telles que les variations de condition ambiante, les changements d'état de la surface du capteur ou l'instabilité de cette surface, ou encore externes à la couche sensible telle que les conditions ambiantes à laquelle est réalisée l'expérience. On définit deux types de dérives : les dérives à court terme (fidélité) et les dérives à moyen / long terme. Ces derniers indiquent un vieillissement de la couche sensible.

### 1.5.4. Reproductibilité

La reproductibilité d'un capteur de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures. La reproductibilité comprend le temps de réponse et la sensibilité.

### 1.5.5. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un événement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement). Au début de l'évènement (injection de gaz, changement de concentration, changement de température, ...), tout le système est perturbé. Le temps de réponse correspond au temps de stabilisation du capteur plus celui du système de mesure. Dans le cas d'un changement de température de la couche sensible, le système est rapidement stable (quelques dizaines de millisecondes), le temps de réponse sera le temps de stabilisation du capteur. Dans le cas d'un changement de gaz, le temps de stabilisation du système sera en fonction du volume de mesure, du débit et de la configuration de l'enceinte (place des capteurs, diffuseur, ...). Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée (figure 1.19). La réponse suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps. Le temps de recouvrement est temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption.

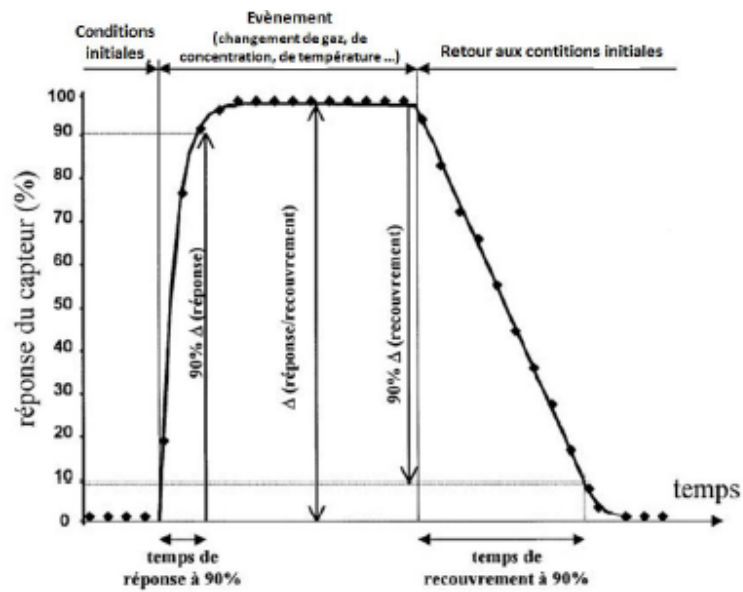


Figure 1.19 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique.

## 1.6. Dépôt de couches minces par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

### 1.6.1. Introduction

La polymérisation plasma est analogue au dépôt PECVD (Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition, en français : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) où les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. La seule différence porte sur le gaz réactif appelé monomère. Celui-ci peut être un hydrocarbure (alcane  $C_nH_{2n+2}$ , alcène  $C_nH_{2n}$ , acétylène :  $C_2H_2$  et molécules cyclique), un fluorocarbure ( $C_nF_{2n+2}$ ,  $C_nF_{2n}$ ), un organométallique (triméthylaluminium TMA, tétraméthyltin TMT) ou organosilicié (tétraéthylorthosilicate TEOS, hexaméthylidisiloxane HMDSO, tétraméthylsilane TMS). La polymérisation plasma permet de modifier la surface de différents matériaux, entre autre des polymères, sans altérer le volume de ceux-ci, en déposant un film mince. Ces films regroupent plusieurs avantages comme [35] :

- ❖ d'être facilement élaborés pour des épaisseurs allant de quelque angström à quelque micromètre

- ❖ de présenter une grande cohérence et une bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques.
- ❖ d'être exempts de trous et fortement réticulés
- ❖ d'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 [71].

### 1.6.2. Mécanisme de polymérisation

L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicaux ...etc.). Ces espèces réactives vont être générées à travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres [72]. La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure. La figure 1.20 schématise le procédé plasma dans le cas d'un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymère à partir d'une vapeur d'organométallique.

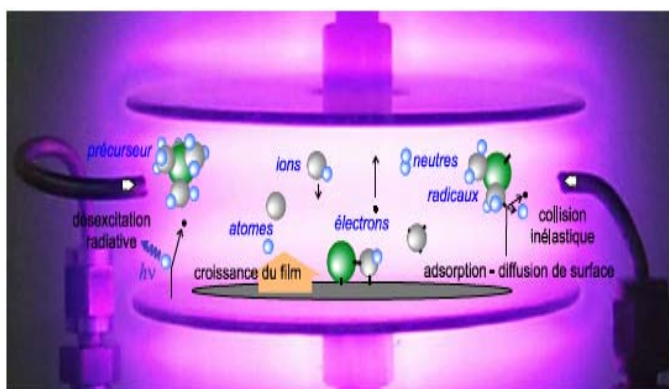


Figure 1.20 : Etapes d'un procédé de dépôt hétérogène phase gazeuse – surface solide [74].

Les principales étapes qui mènent à la croissance d'un film sont :

- ❖ un amorçage par dissociation par impact électronique de la molécule initiale en radicaux précurseurs.
- ❖ Transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- ❖ Adsorption de ces réactifs sur la surface sous le flux d'ions.
- ❖ Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- ❖ Désorption des produits secondaires volatils.
- ❖ Transport et évacuation des produits gazeux

### 1.6.3. Principaux types de décharges avec plasmas froids [28,33]

Une classification a été faite en plusieurs catégories selon la fréquence excitatrice  $f$ . On a d'une part, la décharge continue et d'autre part les décharges alternatives. Le fonctionnement des décharges en mode alternatif dépend de la valeur de la fréquence  $f$  de l'excitation électrique par rapport à des deux fréquences plasmas qui sont : la fréquence plasma électronique  $f_{pe}$  et la fréquence plasma ionique  $f_{pi}$ .

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

$$f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i e^2}{m_i \epsilon_0}}$$

Où :  $n_e$  et  $n_i$  sont la densité électronique et la densité ionique, respectivement.

$m_e$  et  $m_i$  désignent la masse des électrons et des ions, respectivement.

$e$  la charge électronique.

- Les plasmas basses fréquences ( $f < f_{pi} < f_{pe}$ ) :  $f < 450 \text{ kHz}$ , les ions comme les électrons répondent aux variations instantanées du champ alternatif.
- Les plasmas radiofréquences ( $f_{pi} < f < f_{pe}$ ) : dans une gamme de fréquence entre 0.5 et quelques  $\text{MHz}$ , les électrons du plasma continuent à suivre les variations du champ électrique alors que les ions sont confinés ou piégés dans le plasma. En radio fréquence, la fréquence la plus couramment utilisée est de 13.56  $\text{MHz}$ .
- Les plasmas hyperfréquences ou micro-ondes ( $f_{pi} < f_{pe} < f$ ) : dans ce type de plasma, les électrons et les ions ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique. La fréquence

d'excitation des plasmas micro-ondes destinés au traitement de surface par plasma a été fixée à 2.45 GHz. Les décharges micro-ondes permettent, en général, d'obtenir des plasmas de densité plus élevée que dans les décharges basse fréquence ou radio fréquence ( $n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ). Il existe divers modes d'excitation micro-ondes parmi lesquels l'excitation à la résonance cyclotronique électronique (RCE) est l'une des plus récentes.

#### 1.6.4. La décharge continue (décharge DC) [31]

Comme son nom l'indique, ce type de décharge est créée à l'aide d'un générateur de tension continue. Les espèces chargées suivent le champ électrique inter-électrode selon leurs polarités. C'est un système adéquat pour traiter un substrat conducteur, mais délicat lorsque celui-ci est isolant.

### 1.7. Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les composés organiques volatils, Nous avons ensuite présenté des généralités sur les capteurs chimiques et biologiques ainsi que leurs différents types de transduction. Nous avons présenté également quelques notions sur les matériaux utilisés pour la détection des espèces chimiques ou biologiques. Des notions générales sur la méthode de dépôt par plasma froid en particulier la méthode (PECVD) ont été également introduits. En fin, le phénomène d'adsorption de molécule de gaz par une surface solide a été brièvement introduit.

## Références

- [1] Dorothée GRANGE, Sabine HOST, Isabelle GREMY, “*Les composés organiques volatils (COV) Etat des lieux : définition, sources d’émissions, exposition, effets sur la santé*”, Rapport d’étude réalisée à l’ORS d’Ile-de-France, Décembre 2007.
- [2] Marie-Hélène PARIS, “*L’analyse des composés organiques volatils (COV) et leur réglementation dans les produits cosmétiques*”, rapport de recherche bibliographique, École nationale supérieure des sciences de l’information et des bibliothèques (enssib), Lyon, mars 2003.
- [3] Jo Dewulf, Herman Van Langenhove\*, Gyula Wittmann, “*Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography*”, trends in analytical chemistry, vol. 21, issu.9-10. (2002), pp.637-646.
- [4] Aurélie 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 I, (2006).
- [5] Sophie MOUKHTAR, “*impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique. Application a la région du fosse rhénan*”, Thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, N° d’ordre 2198, (2005).
- [6] Alex Guenther, Chris Geron, Tom Pierce, Brian Lamb, Peter Harley, Ray Fall, “*Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America*”, Atmospheric Environment., Vol. 34, (2000), pp. 2205-2230.
- [7] Yoshiko Fukui, Paul V. Doskey, “*Identification of nonmethane organic compound emissions from grassland vegetation*”, Atmospheric Environment., Vol. 34, (2000), pp. 2947-2956.
- [8] BOUZIANE Mokhtar, “*biodégradation du méthanol en réacteur batch et étude de l’influence des paramètres physico- chimique sur la cinétique*”, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, (2009).
- [9] André S.H. Prévôt, J. Dommen, M. Bäumle, “*Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley*”, Atmospheric Environment., Vol. 34, (2000), pp. 4719-4726.

- [10] Elizabeth Vega, Violeta Mugica, Rocio Carmona, Edgar Valencia, “*Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model*”, Atmospheric Environment., Vol. 34, (2000), pp. 4121-4129.
- [11] Walter O. Siegl, Robert H. Hammerle, Heiko M. Herrmann, Bernd W. Wenclawiak, B. Luers-Jongen, “*Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle*”, Atmospheric Environment., Vol. 33, (1999), pp. 797-805.
- [12] A. Robert Schnatter , Kim Rosamilia , Nancy C. Wojcik , “*Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes*”, Chemico-Biological Interactions., Vol. 153-154, (2005), pp. 9-21.
- [13] <http://www.methanex.com>
- [14] <http://www.inrs.fr>
- [15] Agence de l’Environnement et de la Maitrise de l’Energie(ADEME), “*Les impacts des COV*”, (20/12/2005)
- [16] Pierre LE CLOIREC, “*COV (composés organiques volatils)* ”, Techniques de l’Ingénieur, Doc. G 1 835, pp. 1-10.
- [17] Agence de l’Environnement et de la Maitrise de l’Energie(ADEME), “*Schéma de maîtrise des émissions de composés organiques volatils*”, édition 2005, pp. 3-14.
- [18] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet “*Capteurs chimiques et biochimiques*”, Techniques de l’Ingénieur, Doc. R 420 ; pp. 1-19.
- [19] Laurent Elisabeth, “*matériaux mésomorphes a empreinte moléculaire pour le développement d’un capteur de pesticides*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).
- [20] Thomas Mazingue, “*Conception et élaboration d’un capteur optique à ondes guidées pour la détection d’espèces chimiques*”, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [21] Xavier Vilanova , Eduard Llobet , Ramón Alcubilla , Jestis E. Sueiras , Xavier Correig , “*Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors*”, Sensors and Actuators B, Vol. 31, (1996), pp. 175-180.
- [22] Ada Fort , Marco Mugnaini , Santina Rocchi , M. Belén Serrano-Santos , Valerio Vignoli , Roberto Spinicci , “*Simplified models for SnO<sub>2</sub> sensors during chemical and thermal transients*

*in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases*”, Sensors and Actuators B, Vol. 124, (2007), pp. 245-259.

[23] M Frédéric Parret, “*Méthode d’analyse sélective et quantitative d’un mélange gazeux à partir d’un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire*”, thèse de doctorat, L’institut national polytechniques, Toulouse, (2006).

[24] Cyril 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).

[25] Ulrich Hoefler, Joachim Frank, Maximilian Fleischer, “*High temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gas sensors and SnO<sub>2</sub>-gas sensors: a comparison*”, Sensors and Actuators B, Vol. 78, (2001), pp. 6-11.

[26] A. Šetkus, “*Heterogeneous reaction rate based description of the response kinetics in metal oxide gas sensors*”, Sensors and Actuators B, Vol. 87, (2002), pp. 346-357.

[27] J. Ding, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik., “*Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors*,” Sensors and Actuators B, Vol. 77, (2001), pp. 597-613.

[28] ZIARI Zehira, “*étude de l’effet d’un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d’un film de polymère*”, thèse de doctorat, Université, Méntouri-Constantine, (2008).

[29] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, “*Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing*”. European Physical Journal - Applied Physics (EPJ-AP), Vol. 56, (2011), p. 24017.

[30] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, “*Thin plasmopolymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development*”, Thin Solid Films, Vol. 517, (2009), pp. 4455-4460.

[31] GUERMAT Noubel, “*Elaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d’eau par polymérisation plasma*”, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, N° d’ordre 131/TS/2011, (2011).

[32] G. Hanisch, R.P. Podgorsek, and H. Franke, “*Origin of optical anisotropy in planar polymer waveguides*”, Sensors and Actuators B, Vol. 51, (1998), pp. 348-354.

[33] Xin Lv, Yang Li, Peng Li, Mujie Yang, “*A resistive-type humidity sensor based on crosslinked polyelectrolyte prepared by UV irradiation*”, Sensors and Actuators B, Vol. 135 (2009), pp. 581–586.



- [34] A. Lopes, E. Fortunato, P. Nunes, P. Vilarinho, and R. Martins, “Correlation between the microscopic and macroscopic characteristics of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors”, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3, (2001), pp. 1349-1351.
- [35] 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, Laboratoire De Génie Electrique, Toulouse, (1999).
- [36] Serge Cosnier, Andrés Novoa, Christine Mousty, Robert S Marks, “Biotinylated alginate immobilisation matrix in the construction of an amperometric biosensor: application for the determination of glucose”, *Analytica Chimica Acta*. Vol. 453 (2002), pp.71-79.
- [37] Dzyadevych S. V. and Chovelon J.-M. , “A comparative photodegradation studies of methyl parathion by using Lumistox test and conductometric biosensor technique”, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 21 (2002), pp.55-60.
- [38] Clotilde Ribaut, “Elaboration d’un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée,” Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).
- [39] Gilchrist, KH., Barker, VN., Fletcher, LE., DeBusschere, BD., Ghanouni, P., Giovannardi, L., and Kovacs, GTA. , “General purpose, field-portable cell-based biosensor platform,” *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 16 (2001), pp. 557-564.
- [40] Matthieu 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, l’Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2003).
- [41] [http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/enzyme\\_electrode/Chapter1/Silane.htm](http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/enzyme_electrode/Chapter1/Silane.htm)
- [42] D. Xie, Y. Jiang, W. Pan and Y. Li, “A novel microsensor fabricated with charge-flow transistor and a Langmuir–Blodgett organic semiconductor film”, *Thin Solid Films*, Vol. 424 (2003), pp. 247-252.
- [43] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S. Wakabayashi, “SO<sub>2</sub> gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism”, *Solid State Ionics*, Vol. 126 (1999) ,pp. 175-179.

- [44] Isabelle Zdanevitch, “*Veille technologique capteurs de gaz*”, Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l’Air. INERIS DRC - 00-23446- AIRE - rap567-3.doc-IZd
- [45] Benoit Torbiero, “*Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide*”, thèse de doctorat, Laboratoire d’Analyse et d’Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2006).
- [46] Iryna Humenyuk, “*Développement des microcapteurs chimiques Chemfets pour l’analyse de l’eau*”, thèse de doctorat, Laboratoire d’Analyse et d’Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2005).
- [47] Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar, “*Recent trends in biosensors*”, Current Applied Physics, Vol. 5, (2005), pp. 92-97.
- [48] F. Reymond, D. Fermín, Hye Jin Lee, H. Girault, “*Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications*”, Electrochimica Acta, Vol. 45,(2000), pp. 2647-2662.
- [49] Céline CHOUTEAU, “*Développement d’un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales*,” Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N° d’ordre 04-ISAL-0066, (2004).
- [50] H. H. van den Vlekkert and N. F. de Rooij, A. Van den Berg and A. Grisel, “*Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET*”, Sensors and Actuators B, Vol. 1, (1990), pp. 395-400.
- [51] Cédric AYELA, “*Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2007).
- [52] Vincent Rouessac, “*Contribution à l’étude microstructurale des couches minces supportées  $\alpha$ -SiOXY:H et autres membranes poreuses*”, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2007).
- [53] C. Nylander, B. Liedberg, *Sensors and Actuators*, 3 (1982), 79-88.
- [54] Lemerini Wafâa, “*Contribution à l’étude des paramètres cinétiques de l’ascorbate oxydase de courgette verte (Cucurbita pepo medullosa). Ebauche d’un capteur optique pour le dosage de l’acide ascorbique*”, Mémoire de Magistère, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (2006).

- [55] Saloua HELALI, “*Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimétriques*”, thèse de doctorat, école centrale de Lyon et de la Faculté des sciences de Tunis, (2005).
- [56] Karla BALAA, “*Capteur à fibre optique basé sur le principe de Résonance de Plasmons de Surface : optimisation pour la détection d'espèces chimiques*”, thèse de doctorat, Université de Nantes, (2007).
- [57] JEANNE-MARIE LAGLEIZE, “*Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux*”, thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, N° d'ordre 4175, (2010).
- [58] G. Sarerbrey, “*Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*”, Z. Phys, Vol. 155, (1990), p. 206.
- [59] Jean-Michel FRIEDT, “*Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux*”, IMEC - 3001 Leuven – Belgique, Vol. 97, (2003), pp. 429-440.
- [60] <http://www.q-sense.com/>
- [61] WARD M.D., BUTTRY D.A., “*In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers*”, Science, Vol. 249, (1990), pp. 1000-1007.
- [62] Nomura, T. & Hattori, O., “*Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector*”, Analytica Chimica Acta, Vol. 115, (1980), pp. 323-326.
- [63] Hamid M. Shirazi, “*Quartz Crystal Microbalance/ Heat Conduction Calorimetry (QCM/HCC), a new technology capable of isothermal, high sensitivity, mass and heat flow measurements at a solid/gas interface*”, thèse de doctorat en Philosophie, Université de Drexel, (2000).
- [64] [www.scei-concours.fr/tipe/sujet\\_2002/si\\_tsi\\_2002.pdf](http://www.scei-concours.fr/tipe/sujet_2002/si_tsi_2002.pdf)
- [65] Hewlett-Packard Company, “*Fundamentals of Quartz Oscillators*”, Electronic Counters Series, Application Note 200-2, (1997).
- [66] Francis Ménil, “*Microcapteurs de gaz*”, Lavoisier 75008, Paris, 2008.
- [67] Series Editor: O. S.Wolfbeis, “*Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*”, Recently Published and Forthcoming Volumes
- [68] [fr.wikipedia.org/wiki/Quartz \(électronique\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Quartz_(électronique))

- [69] Sophie LAUTRETTE, “*Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides*”, Thèse de doctorat, université de Limoges, (2004).
- [70] Gaétan Couderc, “*Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*”, thèse de doctorat, université de LYON I, (2002).
- [71] 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, Vol. 462-463 (2004), pp. 219-222.
- [72] Kihel Mouloud, “*Etude des propriétés physico-chimiques et diélectriques des films minces déposés par plasma PECVD à partir de vapeurs de TMS*”, thèse de Magister en électronique, Université, Méntouri-Constantine, (2006).
- [73] Ludvine FADEL, “*Contribution à l'utilisation de microcapteurs chimiques à base de micropoutres résonantes pour la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux*”, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre 2901, (2004).
- [74] Vincent Rouessac, “*Contribution à l’étude microstructurale des couches minces supportées  $\alpha$ -SiOXY:H et autres membranes poreuses*”, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2007).

*Chapitre II*

---

## **Dispositifs expérimentaux**

## Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

### 2.1. Introduction

Le but de ce travail est l'élaboration de couches minces sensibles à la présence des composés organiques volatils COV. Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des capteurs étudiés. Les couches sensibles sont à base de matériaux organiques déposés par polymérisation plasma à partir de monomères organosiliciés et le transducteur est basé sur la microbalance à quartz (QCM).

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical vapor Deposition) utilisée pour déposer des films minces organosiliciés à partir de vapeur de TEOS pure ou en mélange avec de l'oxygène. Le réacteur plasma sera décrit en détail ainsi que la procédure de manipulation.

Dans la deuxième partie, nous décrirons la conception de la chambre de mesure destinée à l'évaluation de la réponse du capteur développé. Enfin, dans la troisième partie, nous présenterons les différentes techniques d'analyse utilisées dans l'étude structurale et morphologique des couches élaborées.

### 2.2. Elaboration du capteur des composés organiques volatils COV

Le capteur des COV développé dans le cadre de ce travail comprend des couches sensibles déposées par la technique PECVD à partir de matériaux organosiliciés déposés sur des substrats piézoélectriques (le quartz).

#### 2.2.1. Dépôts de couches sensibles par la technique PECVD

##### a- Description du réacteur de dépôt par plasma

La figure 2.1 montre le dispositif expérimental permettant d'élaborer un plasma stable et de contrôler les paramètres externes de la décharge qui sont la pression, la puissance et le temps de décharge.

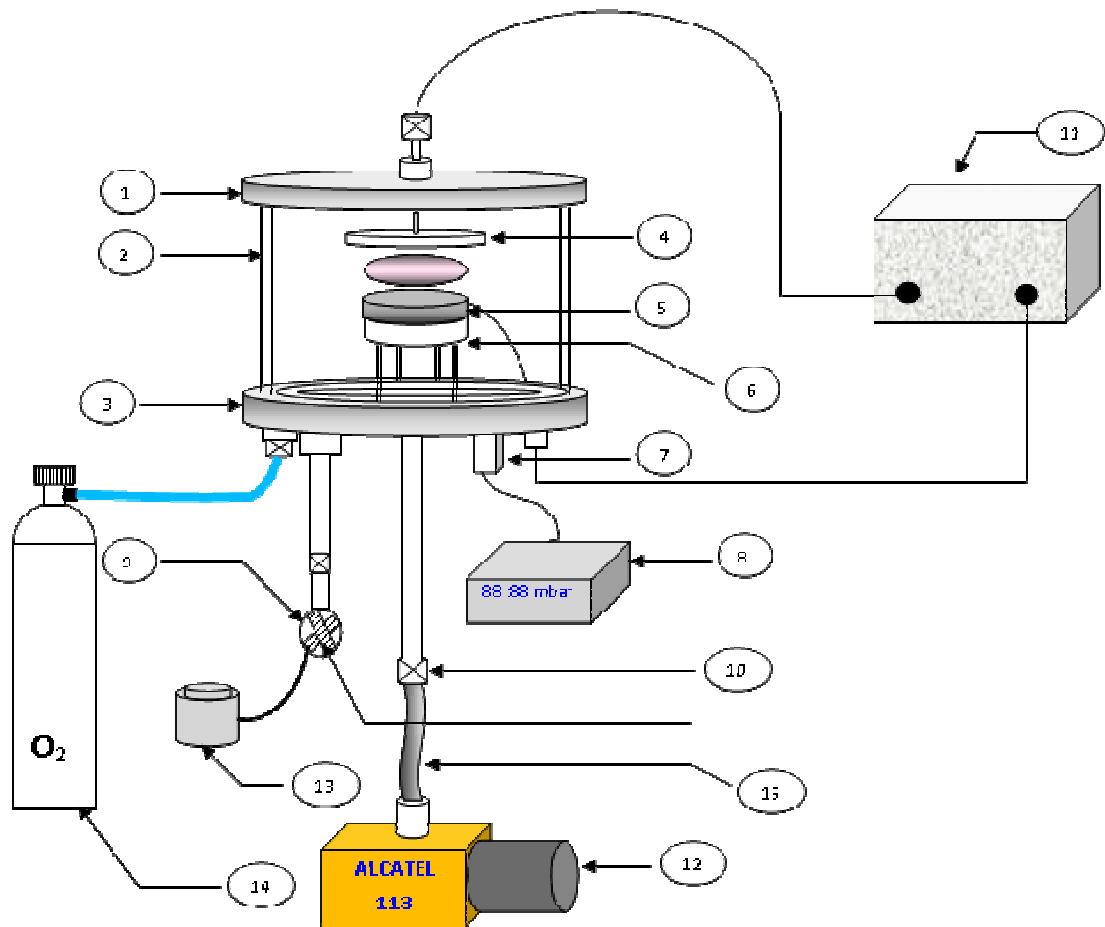


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma

Le dispositif est constitué de :

- |                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1- plateau supérieur          | 10- Vannes               |
| 2- Cylindre en pyrex          | 9- Bouteille de (TEOS)   |
| 3- plateau inférieur          | 11- Générateur plasma BF |
| 4- Electrode supérieure       | 12- Pompe                |
| 5- Electrode inférieur        | 13- Rhéostat             |
| 6- Support en Téflon          | 14-Bouteille d'oxygène   |
| 7- Jauge pour mesurer le vide | 15- Ruban chauffant      |
| 8- Lecteur du vide            | 16- Tube flexible        |

### ➤ Enceinte de dépôt

L'enceinte est en verre pyrex d'épaisseur 4.5 mm de forme cylindrique de 260 mm de hauteur et de 310 mm de diamètre. Le cylindre est déposé sur un plateau métallique de 340 mm de diamètre et couvert par un autre plateau métallique de 320 mm de diamètre. Les deux plateaux fabriqués en aluminium inoxydable sont percés de divers trous et équipés de divers accessoires afin de permettre le pompage dans l'enceinte, l'arrivée des différents gaz, la mesure de pression et le passage du câblage électrique. L'étanchéité entre le cylindre en pyrex et les deux plateaux est assurée par deux joints circulaires en plastique de forme " L" de caractéristiques mécaniques et physico-chimiques particulières.

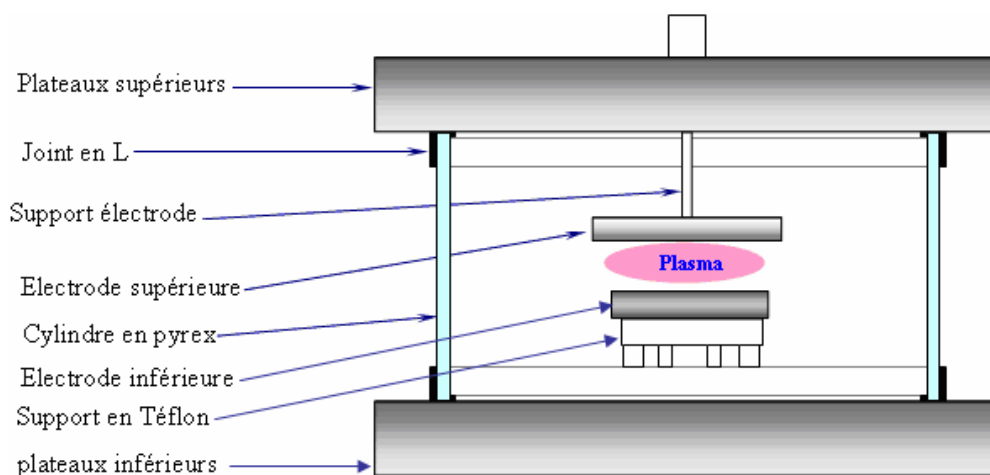


Figure 2.2 : Coupe transversale des deux enceintes à vide

### ➤ Groupe de pompage

Un vide convenable à l'intérieur de l'enceinte est nécessaire pour le contrôle de qualité des films élaborés. Dans le réacteur de dépôt, le vide est assuré par une pompe à palettes (pompe primaire) de type 2010 CP ALCATEL. Pour la détection des COV, le vide est assuré par une autre pompe à palette de type 2010 CP ALCATEL (figure 2.1 et 2.6). Les deux pompes permettent d'atteindre un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar. La lecture et le contrôle du vide se font grâce à une jauge Pirani.

### ➤ L'entrée du gaz

Le plateau inférieur de l'enceinte est constitué de deux entrées de gaz le premier sert à fixer une bouteille en pyrex contenant le monomère (TEOS) sous forme liquide tandis que le deuxième est lié à une bouteille contenant un gaz d'oxygène pressé par l'intermédiaire d'un tube flexible de plastique. Le débit de ces deux gaz est régulé par une microvanne.



### ➤ **Systèmes d'excitation plasma**

La décharge électrique est réalisée entre deux électrodes circulaires parallèles à l'aide d'un générateur plasma BF (de fréquence 25 kHz). La distance inter électrode a été maintenue fixe égale à 30 mm durant toute l'étude. Les échantillons ont été placés sur l'électrode inférieure (cathode) de diamètre 120 mm, cette dernière est posée sur un support en téflon pour isoler électriquement l'électrode du plateau inférieure. Une électrode supérieure en cuivre (anode), de 78mm de diamètre est fixée sur le plateau supérieur. Le signal délivré par le générateur plasma BF est un signal sinusoïdal de fréquence d'oscillation 25 kHz et d'une amplitude maximale de 25Volts.

### **b- Procédure de manipulation**

La procédure expérimentale de dépôt des films est représentée sur l'organigramme de la figure 2.3. Pour le dépôt, nous avons utilisé trois types de substrats :

- des substrats en silicium intrinsèque pour les mesures physico-chimiques (FTIR).
- des substrats en silicium dopé pour les mesures d'épaisseur et de l'indice de réfraction.
- des quartzs pour l'étude de l'absorption/adsorption.

### ➤ **Préparation des échantillons**

La propreté de la surface du substrat est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface. Le nettoyage varie d'un type de substrat à un autre. Dans notre cas on procède au nettoyage de l'échantillon en deux étapes : La première étape consiste à un nettoyage chimique ex-situ pour les substrats de silicium qui permet de minimiser le nombre d'impuretés présentes sur la surface. L'échantillon est ainsi plongé successivement dans des bains méthanol pour le dégraissage pendant 5 min, de l'eau distillée pendant 10 min pour le rinçage, de l'acétone pour le lavage pendant 10 min est de l'eau distillée pendant 5 min pour le rinçage, le tout sous une agitation par ultrasons. Enfin, les substrats de silicium sont séchés et stockés dans des boîtes. Concernant les quartzs, on utilise seulement l'acétone, pour enlever les contaminants organiques et éliminer toute pollution (oxyde natif, pollution atmosphérique, impuretés de surface) qui peut s'accumuler à la surface [1]. La deuxième étape du nettoyage est faite in situ, après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte grâce à un système de pompage.

### ➤ Dépôt des films

Après nettoyage de l'enceinte avec du méthanol et l'introduction des substrats (quartz et silicium), on réalise un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar puis une purge de l'enceinte. La purge consiste à introduire le monomère dans l'enceinte jusqu'à une pression de  $10^{-1}$  mbar pendant environ 30 s puis à refaire le vide afin de minimiser le taux d'impureté dans l'enceinte. Après cette opération, une pression partielle désirée du gaz TEOS ou mélange TEOS/O<sub>2</sub> est ajustée grâce à des microvannes. Après stabilisation de la pression partielle, on enclenche la décharge. On fixe la puissance de décharge à l'aide d'un potentiomètre afin d'avoir une décharge luminescente homogène sans étincelle entre les deux électrodes. L'opération de décharge commence par l'application d'un champ électrique alternatif aux bornes des électrodes. La tension d'entretien du plasma est de l'ordre de 300 V crête à crête.

### ➤ Calibrage des paramètres de décharge

Au début de notre étude, nous étions obligés de connaître la plage de variations de chaque paramètre de dépôt afin d'obtenir des conditions optimales permettant d'avoir un plasma stable sans étincelle. Le choix de ces variables a été justifié par une étude bibliographique mettant en évidence leur importance [2].

Le calibrage de chaque plage des variations a été fixé pour des raisons diverses tel que :

- le temps de décharge : c'est la gamme qui permet d'avoir des épaisseurs mesurables ;
- la puissance de décharge : c'est la plage où l'on pouvait facilement amorcer la décharge et l'entretenir, elle nous permet de ne pas avoir des amorçages qui détériorent les films et la poudres ;
- la pression de décharge : ce sont les valeurs qui donnent une décharge plus homogène et plus stable [2].

Les gammes de variations de ces paramètres adaptés dans notre étude sont :

- Le temps de décharge de 5min à 25min ;
- La puissance est fixé à 8 Watts ;
- La pression totale de dépôt est de 0.4 mbar.

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de couches minces.

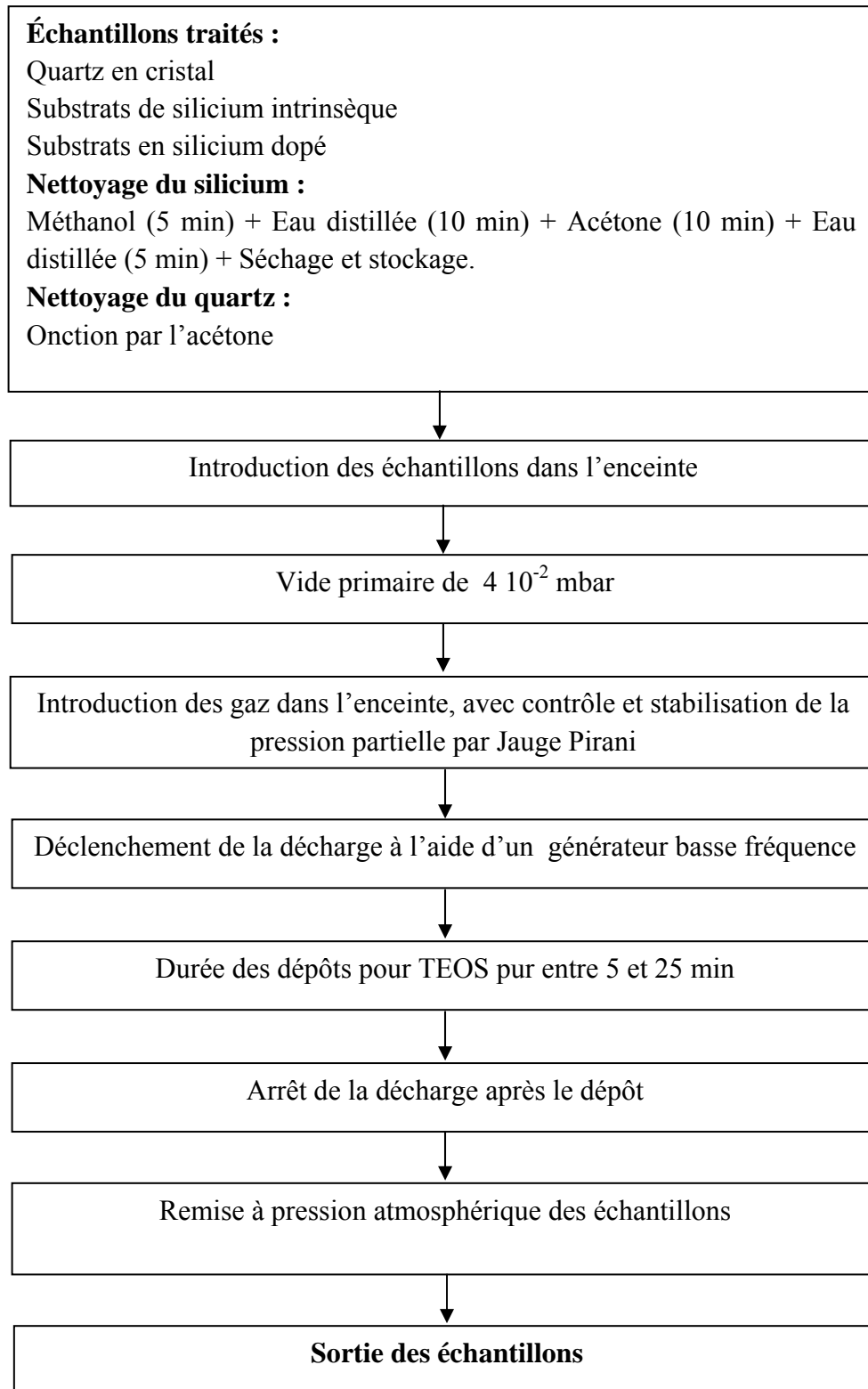
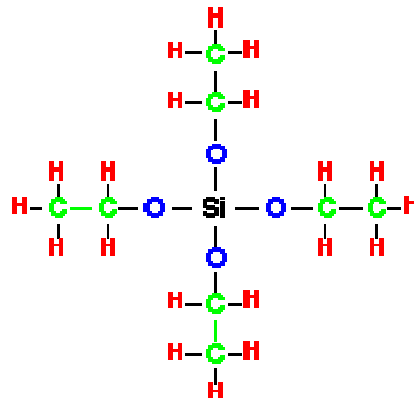


Figure 2.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film

## 2.2.2. Dépôt d'une couche sensible à partir de vapeur de tetraethylorthosilicate (TEOS) pure

### a- Définition de la molécule TEOS

Le produit de synthèse utilisé pour le dépôt des couches minces employé dans le cadre de ce travail est un monomère de la famille des organosiliciés, il s'agit de tetraethylorthosilicate (TEOS), ou d'une manière équivalente tétra-ethoxy-silane. Sa formule chimique semi-développée est représentée sur la figure 2.4 suivante :



**Figure 2.4** : Formule chimique du tetraethylorthosilicate (TEOS)

Le TEOS est liquide à la température ambiante avec une pression de vapeur d'environ 1.5 torr. Il est caractérisé par sa stabilité, son faible coût et sa facilité d'emploi. Les films élaborés à partir de ce type de monomère possèdent des propriétés intéressantes: une bonne transparence, une bonne adhérence sur divers substrats ainsi qu'une bonne propriété thermique. Comme la plupart des organosiliciés, le TEOS n'est ni toxique ni explosif et inflammable. Le tableau suivant résume quelques caractéristiques de la molécule de TEOS [3].

Caractéristique	TEOS
Pureté (%)	99.999
Poids moléculaire (g/mol)	208.33
Point d'ébullition (°C)	168
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	0,934
Indice de réfraction	1.382

### b- Propriétés physico-chimiques des films déposés à partir de vapeur de TEOS pure

L'étude des propriétés physico-chimiques des films déposés en partant de vapeur de TEOS pure par la méthode de caractérisation FTIR (spectroscopie infrarouge) (figure 2.5) ont montré la présence d'un large bond d'adsorption située entre 3700 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de groupements hydroxyle OH. On retrouve également son correspond autour de 960  $\text{cm}^{-1}$ . Ces éléments sont soit incorporés dans les couches durant le processus de croissance, soit absorbés par la couche après dépôt, lors de la remise à l'air ambiant. Autour de 2250 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissent les pics caractéristiques des vibrations des groupements Si-H et C=O [4]. Le spectre montre que le pic d'absorption le plus intense autour de 1070  $\text{cm}^{-1}$  est un pic correspondant aux liaisons Si-O-Si [3].

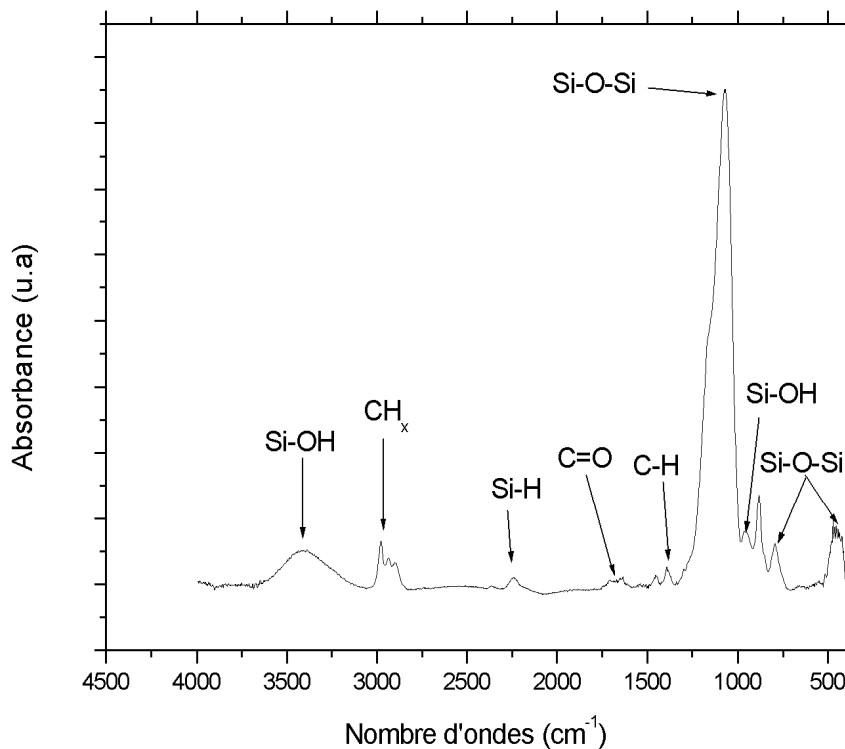


Figure 2.5 : Spectre FTIR d'un film élaboré à partir de pure vapeur de TEOS [4].

Les principaux pics observés dans le spectre d'absorption du TEOS liquide sont regroupés dans le tableau 2.1.

Intensité	Nombre d'ondes [cm <sup>-1</sup> ]	Mode de vibration Nature du groupement
Forte	2978	Elongation asymétrique CH <sub>3</sub> Elongation asymétrique CH <sub>2</sub>
Forte	2931	Elongation symétrique CH <sub>3</sub>
Forte	2890	Elongation symétrique CH <sub>2</sub>
Faible	1484	Torsion CH <sub>2</sub>
	1455	Torsion asymétrique CH <sub>3</sub>
Forte	1391	Rotation CH <sub>2</sub>
Moyenne	1365	Torsion symétrique CH <sub>3</sub>
Moyenne	1293	Torsion CH <sub>2</sub>
Forte	1170	Rotation CH <sub>3</sub>
Très forte	1140	Elongation Si-O-C Elongation asymétrique CO
Très forte	1080	Elongation Si-O-C Elongation asymétrique CO
Forte	965	Rotation CH <sub>3</sub>
Forte	794	Torsion SiO
Forte	478	Torsion CCO

Tableau 2.1: Nature et mode de vibration des différents pics présents dans le spectre du TEOS liquide, d'après Christophe vallée [5].

## 2.3. Caractérisation du capteur élaboré

### 2.3.1. Description de l'enceinte de caractérisation

Le dispositif utilisé pour la détection des COV est schématisé dans la figure 2.6. Il est constitué essentiellement de :

Une **enceinte en verre** pyrex possédant une forme d'une cloche de volume 28.6 dm<sup>3</sup> dont laquelle on peut contrôler la pression et la température. L'enceinte est déposée sur un **plateau**

en **aluminium** inoxydable de 340 mm de diamètre, Ce dernier est perforé par des trous afin de permettre de créer un vide dans l'enceinte, d'assurer une arrivée des COV et de la mesure de la pression. La sorption des COV se fait grâce à un **quartz** recouvert de couches sensibles déposées par la technique PECVD. Le quartz monté dans un support à l'intérieure de l'enceinte relié directement à une **microbalance (modèle IL 150)** permettant la mesurer de la fréquence d'oscillation du quartz. La microbalance affiche le décalage de fréquence lié directement au poids des molécules du gaz adsorbé. Afin d'éviter la condensation des gaz test, on chauffe la canalisation et les parois de l'enceinte par l'intermédiaire des **rubans chauffant**. Une **pompe primaire « série CP 2010 à l'huile ALCATEL 200 »** utilisée pour créer un vide dans l'enceinte. La lecture et le contrôle de la pression se font grâce à une **jauge Pirani**.

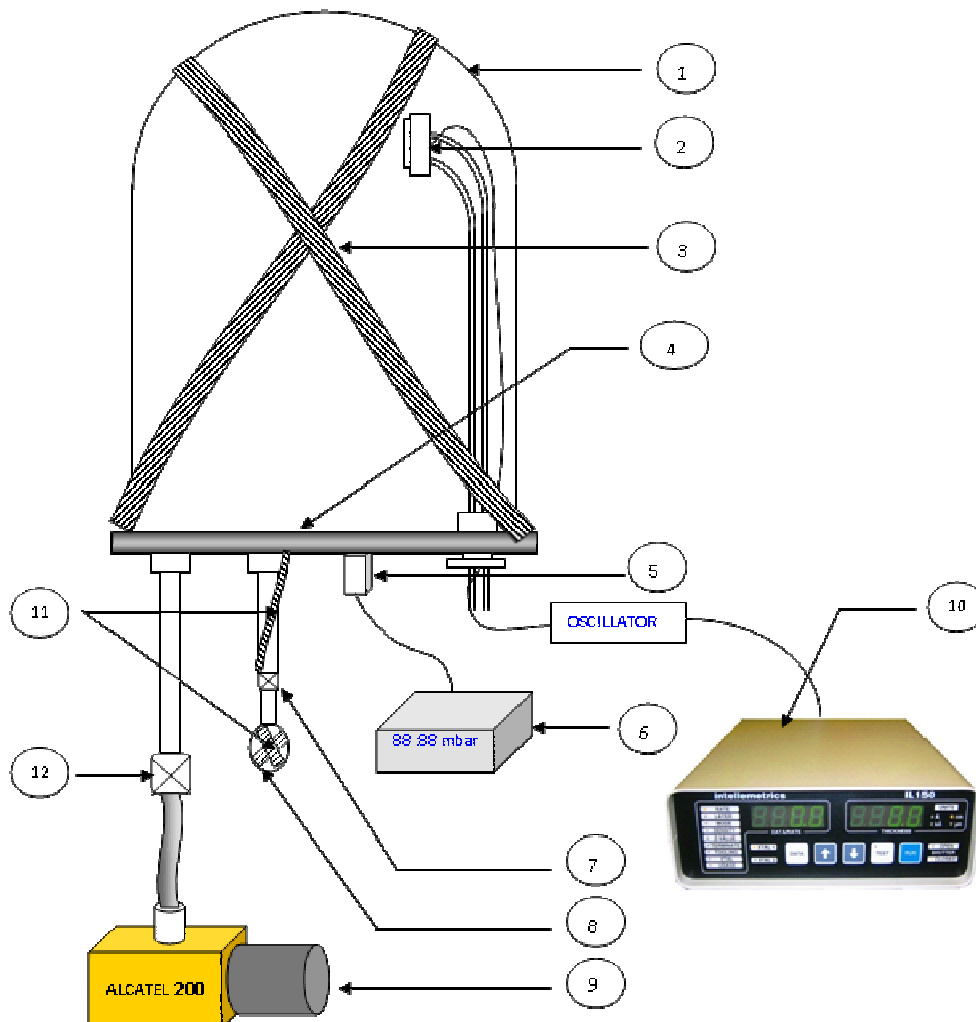


Figure 2.6: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la réponse du capteur

- |                               |                                          |
|-------------------------------|------------------------------------------|
| 1- Enceinte de vide           | 7-Microvanne                             |
| 2- Support du quartz          | 8- Bouteille de gaz                      |
| 3- Rubans chauffant           | 9- Pompe                                 |
| 4- plateau inférieur          | 10- Microbalance de quartz modèle IL 150 |
| 5- Jauge pour mesurer le vide | 11- Ruban chauffant                      |
| 6- Lecteur du vide            | 12-vanne                                 |

### 2.3.2. Procédure de manipulation

L'opération de mesure de la réponse du capteur est précédé par un nettoyage de l'enceinte de verre et du plateau métallique avec de l'acétone et les joints avec du méthanol. Avant la détection des COV et après le montage du quartz dans le support, on initialise la microbalance par la vérification de la fréquence d'oscillation du quartz. Ensuite, on régule la température du chauffage de l'enceinte et de la canalisation ainsi que celle de la bouteille contenant les COV entre 70 et 100 °C à l'aide d'un ruban chauffant alimenté par un rhéostat. Lorsqu'on atteint la température désirée, on réalise un vide primaire puis on fait une purge afin de minimiser le taux d'impureté dans l'enceinte. Après, on remet l'enceinte sous vide de l'ordre de  $6.10^{-2}$  mbar puis on coupe le pompage et on laisse la pression se stabiliser autour de  $9.6 10^{-2}$  mbar. On met la microbalance sur le mode usage ensuite on introduit successivement les COV à détecté (le méthanol, l'éthanol, acétone et le chloroforme) par une microvanne afin d'enregistrer les variations du décalage de fréquence de résonance du quartz en fonction du nombre de molécules de gaz sorbes par la couche élaborée. Au fur et à mesure que la pression de l'enceinte augmente, le décalage de fréquence augmente aussi et cette augmentation est due à la sorption des COV introduit. Avant la remise à la pression atmosphérique, on procède à un pompage afin d'évacuer le gaz présent dans l'enceinte et d'atteindre la désorption totale des molécules sorbes par la couche sensible déposée sur le quartz.



On récapitule les procédures citées par l'organigramme suivant :

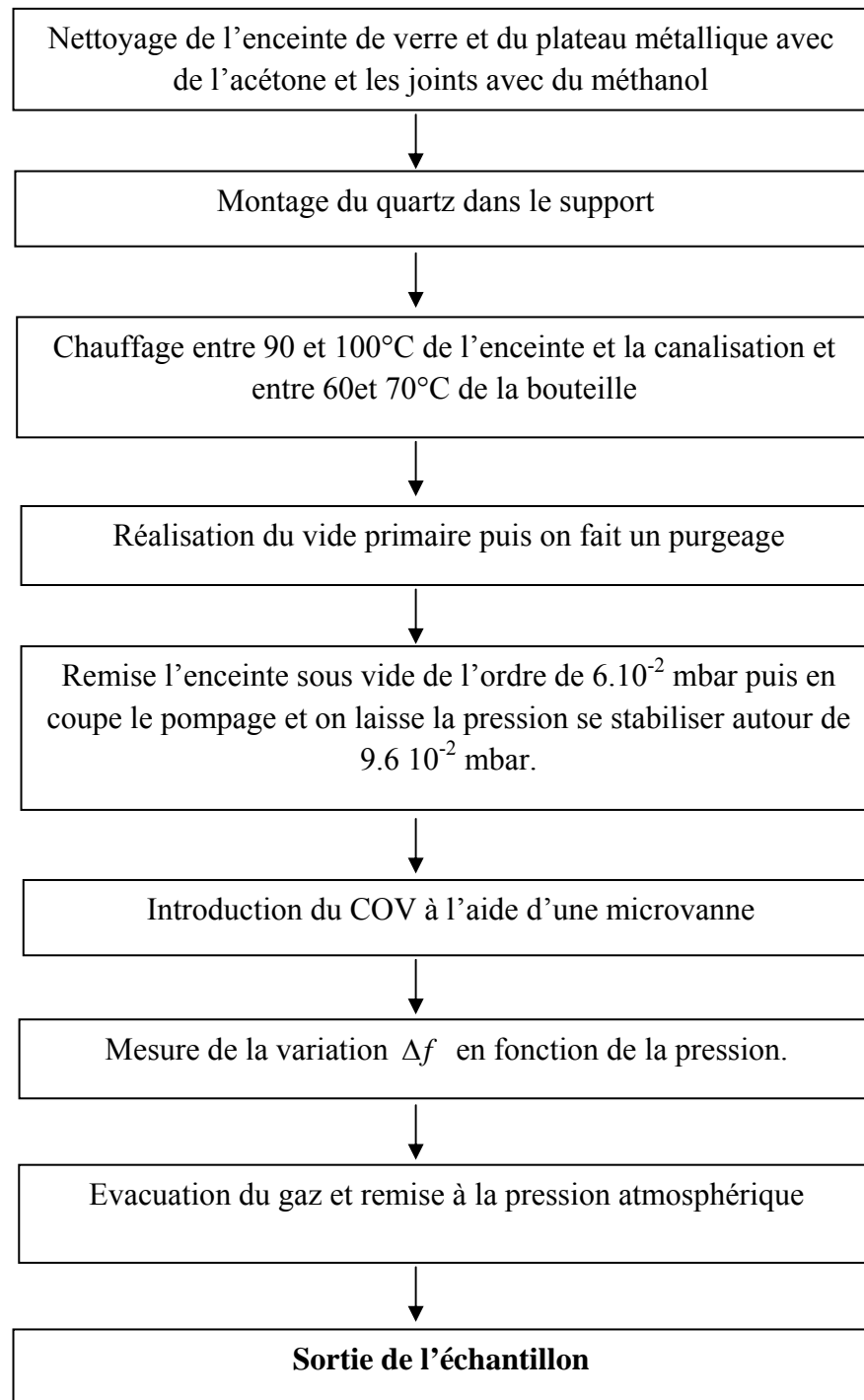


Figure 2.7: Organigramme de la procédure de caractérisation du capteur élaboré

## 2.4. Analyse physico-chimique

Pour étudier l'effet des paramètres de décharge sur la sensibilité des couches élaborées à la présence de molécules de gaz organique, nous avons procédé à une analyse physico-chimique afin d'établir de possibles corrélations entre la composition chimique des couches déposées et les caractéristiques du capteur étudié. L'analyse physico-chimique a été réalisée à l'aide de la technique d'analyse FTIR (Fourier Transform Infrarouge). Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien des matériaux organiques que des matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

### 2.4.1. Principe

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule (ou partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. A chaque mode de vibration correspond une fréquence propre, qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde [6]. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde le rapport des intensités, avec ou sans échantillon. Ce rapport est appelé transmittance  $T$ . Il est ensuite possible de déterminer l'absorbance  $A$  puis l'absorption [7].

La figure 2.8 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

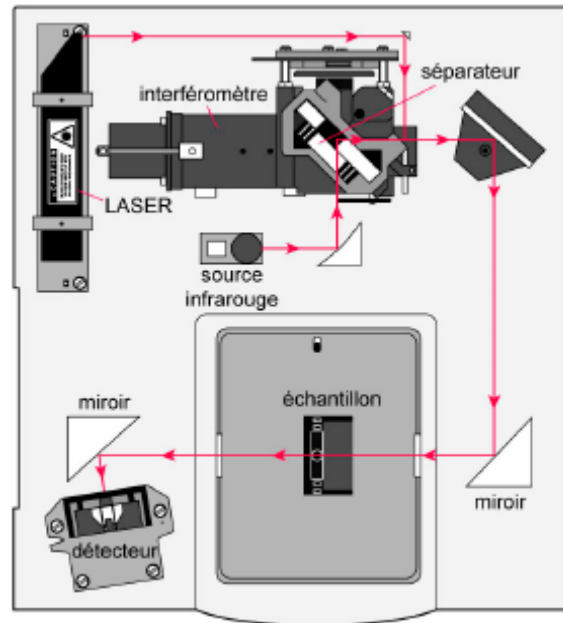


Figure 2.8 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [7].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes

- **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 [6].
- **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 (loi de Beer-ambert) [7].

#### 2.4.2. Banc de caractérisation par FTIR

Les analyses physico-chimiques des films élaborés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de TEOS pures et en mélange avec de l'oxygène, ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR du type Nicolet Avatar 360 doté d'un laser de type He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm. Travaillant dans une gamme de nombre d'ondes allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisé par un simple faisceau à transformée de Fourier et une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI), Département d'électronique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Mentouri de Constantine.



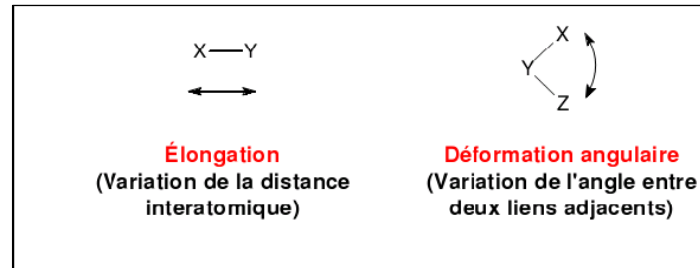
Figure 2.9 : spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360

L'enregistrement du spectre a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont placés entre la source et le monochromateur de façon que l'émission propre de l'échantillon soit éliminée. Avec un tel instrument, l'obtention du spectre de transmission d'un échantillon nécessite trois étapes :

- ✓ l'enregistrement du spectre de référence du silicium intrinsèque connue sous le nom de « background » ;
- ✓ l'enregistrement du spectre du silicium intrinsèque avec dépôt ;
- ✓ le calcul, point par point, du rapport de ces deux courbes précédentes.

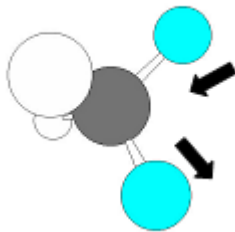
### 2.4.3. Les différents modes de vibrations

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence  $\nu$  autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration. On peut dénombrer les modes normaux de vibration du système [8] :

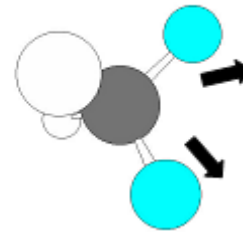


➤ **Mode de l'élongation.**

Le mode de vibration de valence correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de la liaison. Les élongations sont de types symétriques et asymétriques.

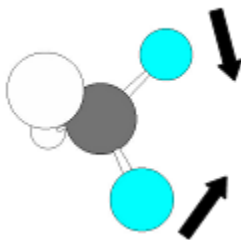


Elongation asymétrique

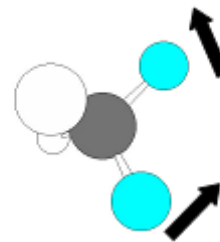


Elongation symétrique

➤ **Les déformations angulaires dans le plan.**

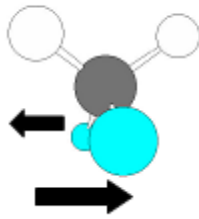


Cisaillement (symétrique)

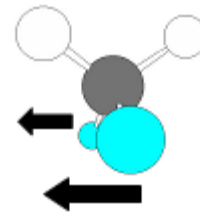


Balancement (asymétrique)

➤ **Les déformations angulaires hors du plan.**



Torsion (symétrique)



Hochement (asymétrique)

## 2.5. Ellipsométrie spectroscopique (SE) [9]

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'utilisation croissante des traitements de surface (optique, technologie des semi-conducteurs, métallurgie) a contribué au développement de techniques optiques d'analyse de surface : interférométrie, réflectométrie et ellipsométrie. Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres), sa possibilité de contrôle in situ permettant la mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel. Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, qui est l'outil le plus simple, mais ne permet l'identification que de deux paramètres, de l'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre et permet d'interpréter des structures complexes : multicouche, rugosité d'interface, homogénéité, etc.

### 2.5.1. Principe d'ellipsométrie spectroscopique (SE) [9,10]

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée par cette surface (figure 2.10).

Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes :

- l'un :  $\vec{E}_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence ;
- l'autre :  $\vec{E}_{si}$ , perpendiculaire au plan d'incidence ;

avec indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire (de l'allemand *senkrecht*), i pour incident.

La modification du champ  $\vec{E}_r$  électrique après **réflexion** sur l'échantillon (devenu champ) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

— le **coefficient de réflexion** de l'échantillon pour une **polarisation parallèle** au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (1.2)$$

— le **coefficient de réflexion** de l'échantillon pour une **polarisation perpendiculaire** au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (2.2)$$

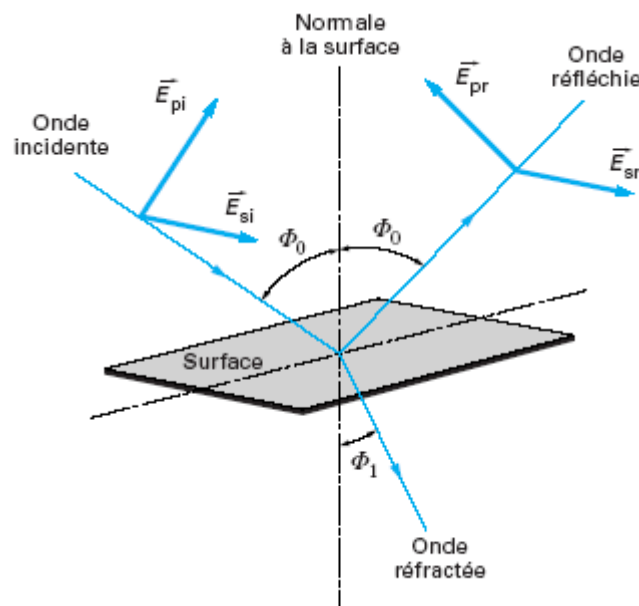


Figure 2.10: Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon.

$\vec{E}_{pi}$  composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident

$\vec{E}_{si}$  composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique incident

$\vec{E}_{pr}$  composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi

$\vec{E}_{sr}$  composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi

$\Phi_0$  angle d'incidence

$\Phi_1$  angle de réfraction

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes. Leur module  $|r_p|$ ,  $|r_s|$  représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j\Delta) = \rho \quad (3.2)$$

Avec  $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$  rapport des modules,

$\Delta$  différence de phase introduite par la réflexion.

$\psi$  et  $\Delta$  sont nommés angles ellipsométriques. Il apparaît clairement que  $\tan \psi$  à une longueur d'onde donnée est fortement relié à l'épaisseur de la couche (interférences) et que sa valeur sera comprise entre 0 (onde destructive pour une épaisseur proportionnelle à  $\lambda/2$ ) et l'infini (onde constructive pour une épaisseur proportionnelle à  $\lambda$ ). Le déphasage  $\Delta$  caractérise principalement les propriétés optiques de la couche.

Pour calculer les grandeurs optiques de l'échantillon, on résout, par approximations successives, le système à deux équations :

$$\tan \psi (n, k, d, \lambda) = \tan \psi_{\text{exp}} \quad (4.2)$$

$$\cos \Delta(n, k, d, \lambda) = \cos \Delta_{\text{exp}} \quad (5.2)$$

où  $\Psi (n, k, d, \lambda)$  et  $\Delta (n, k, d, \lambda)$  sont les valeurs calculées et  $\Psi_{\text{exp}}$  et  $\Delta_{\text{exp}}$  les valeurs mesurées expérimentalement. Il suffira de faire des mesures pour un nombre suffisamment grand de longueurs d'onde pour identifier toutes les inconnues. Il n'est pas toujours possible de trouver des solutions à ce système continu en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on utilise une méthode de régression des données optiques.



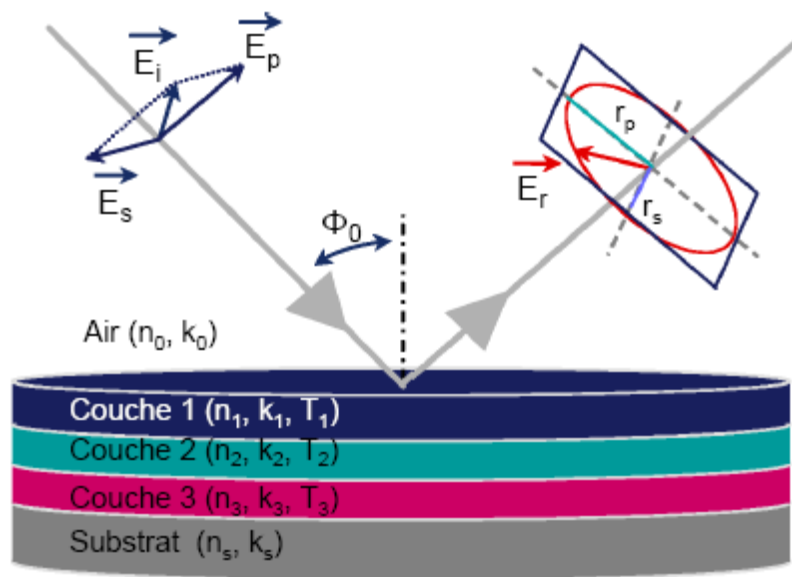


Figure 2.11: Schéma d'un modèle de couches pour l'ellipsométrie.

Une étape d'analyse et de simulation (régression) est donc indissociable de celle de la mesure. Pour cela, il faut d'abord définir un modèle de couches, comme celui de la figure 2.11, puis valider le modèle : nombre de couches de différents matériaux, constantes optiques de ces matériaux et estimation des épaisseurs des différentes couches. A partir des valeurs initiales des paramètres, les valeurs  $\Psi$  et  $\Delta$  sont calculées et comparées aux mesures.

Dans le cas des matériaux amorphes, il a été montré que les modèles de Tauc Lorentz et de Forouhi Bloomer étaient les plus adaptés [11]. Toutefois, nous nous sommes limités à l'utilisation de la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [12]. Ce modèle est basé sur la théorie quantique d'absorption dans les semi-conducteurs et les diélectriques amorphes et cristallins.

Pour pouvoir ajuster les paramètres initiaux de la régression, une mesure de l'épaisseur de la couche est prise en utilisant un profilomètre.

La figure 2.12 montre la configuration de base d'un ellipsomètre. Il est constitué d'une source lumineuse, d'un polariseur linéaire, d'un compensateur, d'un polariseur linéaire appelé analyseur et d'un détecteur. Le bras contenant la source, le polariseur et le compensateur prépare un état polarisé défini de la lumière incidente. L'angle d'incidence qui permet d'obtenir le maximum de sensibilité est l'angle de Brewster du substrat, car il permet une réflexion totale sur celui-ci. Les mesures ont été effectuées donc à  $75.6^\circ$ , angle de Brewster du silicium.

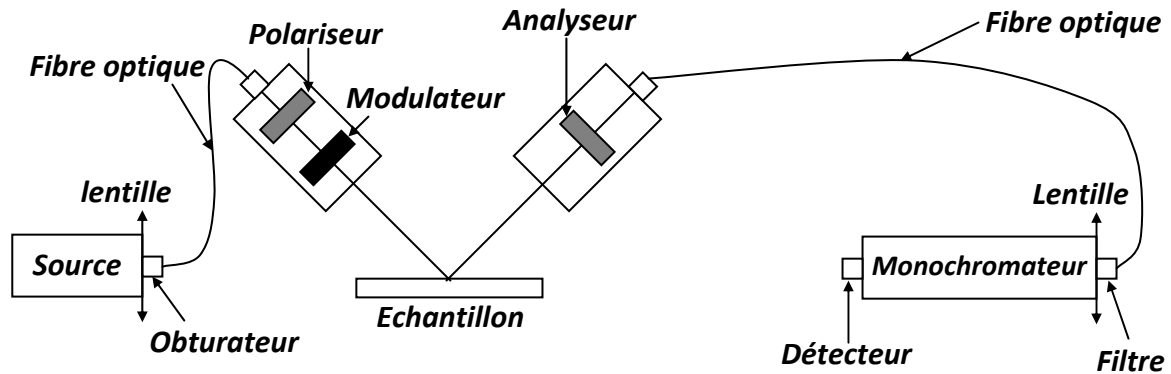


Figure 2.12 : Configuration générale d'un ellipsomètre.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un ellipsomètre ES4G de Sopra. Les mesures et les simulations ont été réalisées au laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), Université Paul Sabatier, Toulouse – France.

## 2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) [10]

Cette technique de caractérisation permet de visualiser la morphologie surfacique des couches déposées jusqu'à des détails micrométriques ou nanométriques, selon le type du microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope) et le matériau utilisé. La microscopie électronique permet d'avoir des amplifications d'images et des résolutions beaucoup plus élevées que la microscopie optique. La source d'électrons est un filament chauffé (émission thermoïonique). Les électrons vont être accélérés par une anode puis condensés et focalisés par une série de lentilles électromagnétiques. Finalement, le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon en un spot (figure 2.13). L'interaction de l'électron avec l'échantillon est forte (interaction coulombienne). Différents processus vont se déclencher [13] : émission d'électrons secondaires (électrons de faible énergie éjectés comme résultat d'une interaction inélastique avec les électrons incidents), émission d'électrons rétrodiffusés (résultat des collisions élastiques), émission d'électrons induits et émission de photons et électrons Auger. Chaque type d'électrons ou photons sera recueilli par un détecteur approprié, pour former une image et ainsi recueillir une information spécifique. Le signal d'électrons secondaires obtenu dépend du relief de l'échantillon et ces électrons ne peuvent provenir que d'une épaisseur très mince (quelques nanomètres). Ces électrons apportent donc un signal possédant une information topographique de l'échantillon. En revanche, les électrons rétrodiffusés ont typiquement une énergie supérieure aux électrons secondaires et ils

apportent une information en profondeur. Le taux de rétrodiffusés est une fonction croissante du numéro atomique  $Z$ , en conséquence un élément lourd apparaîtra plus brillant qu'un élément léger. L'image en rétrodiffusé nous donne donc un contraste de composition. Les images MEB ont été enregistrées sur un microscope électronique à balayage numérique modèle Tescan au laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), Université Paul Sabatier, Toulouse – France.

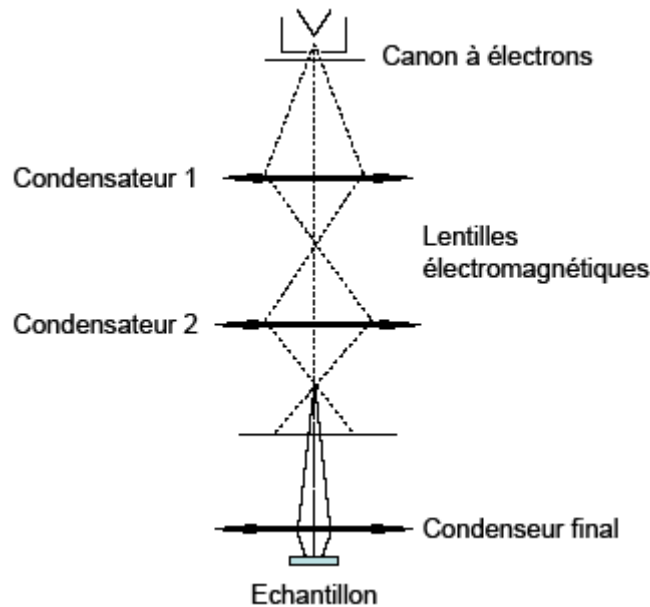


Figure 2.13: Schéma de principe du microscope électronique de balayage.

## 2.7. Conclusion

La procédure de dépôt de couches sensibles à la présence des COV, utilisant la technique PECVD, a été décrite en détails. Ensuite on a présenté le banc utilisé pour la détection et l'évaluation du pouvoir de la sorption des différents gaz organiques des couches déposées. La technique FTIR pour l'analyse physico-chimique, la technique ellipsométrique pour la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches élaborées, ainsi que la technique d'analyse (MEB) utilisée dans l'étude structurale et morphologique des couches élaborées ont été introduites dans ce chapitre.

## Références

- [1] Aziz Zenasni, “Couche à faible permittivités diélectriques élaborées par plasma Microonde d’organosilicés”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [2] Djouidi Med Abdou, “dépôt par P.E.C.V.D de films minces de polysiloxane”, thèse de Magister en électronique, Université de Constantine, (1990).
- [3] Mme Boukehil-Merahi Souad, “ Contribution a l’étude des propriétés électriques se films minces élaborés par plasma froids a partir de mélanges tetraethylorthosilicate- oxygène”,
- [4] R. Delsol, “ Etude de la croissance et des propriétés des couches minces organosiliciées, obtenues dans un plasma multipolaire à résonance cyclotronique électronique répartie”, Thèse de doctorat, l’Université Paul Sabatier, Toulouse, (1995).
- [5] 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).
- [6] “ spectroscopie infrarouge ”, [http: www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf)
- [7] Jean- François Lelievre, “ Elaboration de SiNx : H par PECVD optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïques”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- [8] « Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm).
- [9] Frank BERNOUX, Jean-Philippe PIEL, Bernard CASTELLON, Christophe DEFRANOUX, Jean-Hervé LECAT, Pierre BOHER, Jean-Louis STEHLÉ, “ Ellipsométrie Théorie”, Techniques de l’Ingénieur, Doc. R 6 491; pp. 1-10.
- [10] Maria 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).
- [11] A. Canillas, M. C. Polo, J. L. Andujar, J. Sancho, S. Bosch, J. Robertson, W. I. Milne, Diam. Rel. Mater. 10, 1132-1136 (2001).
- [12] A. R. Forouhi, I. Bloomer, Phys. Rev. 115, 786 (1986)
- [13] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, “ Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis » 2ème édition, Plenum Press, New York (1992) p69.

*Chapitre III*

---

## *Résultats expérimentaux*

## Chapitre 3 : Résultats expérimentaux

### 3.1. Introduction

La détection des COV est un champ de recherche dans lequel on utilise des films minces comme couche sensible pour l'augmentation de la sensibilité et du temps de réponse, l'amélioration de la sélectivité et l'obtention d'une excellente reproductibilité. Les propriétés physiques et chimiques uniques des couches sensibles peuvent jouer un rôle significatif dans le développement de telles caractéristiques d'un capteur [1]. Autrement dit, il y'a aussi quelques problèmes du capteur à base de ces couches minces tels que la sensibilité aux différents espèces (c.-à-d. bas sélectivité) et l'instabilité de la sensibilité à long terme (mauvaise vieillissement). Compte tenu de l'utilisation large des organosiliciés en microélectronique comme couche barrière, le but de ce travail consiste à étudier le pouvoir de sorption des différentes molécules organiques (méthanol, éthanol, acétone, chloroforme) sur des films minces déposés dans un réacteur plasma basse fréquence, à partir de vapeurs de tétraéthylorthosilicate (TEOS) pures ou diluées dans de l'oxygène. Nous sommes intéressés en premier lieu à étudier l'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur les performances du capteur élaboré. En suite, nous présentons les résultats concernant l'effet de l'ajout de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation sur la sensibilité des films déposés. Dans chaque cas une étude structurale et morphologique de la couche sensible sera également présentée. En fin, l'analyse physico-chimique de chaque couche sensible ont été également présentée afin d'établir une corrélation avec la réponse du capteur étudié.

### 3.2. Description du quartz vierge.

La structure permettant de détecter la présence des composés organiques volatils est schématisée sur la figure 3.1. Il est constitué d'une mince lame d'un quartz coupe-AT couverte d'une fine couche d'or déposée uniformément sur l'une des faces de quartz d'épaisseur  $2000\text{Å}$ . Le diamètre du cristal est de 1,4 cm. La fréquence de résonance de (quartz + électrodes en or) est d'environ 6Mhz.

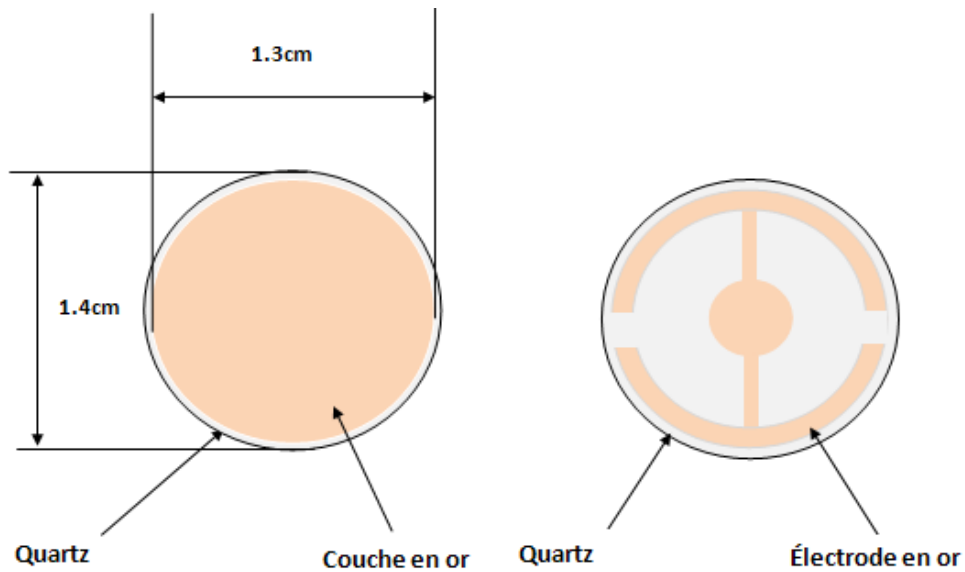


Figure 3.1 : Structure d'un cristal de quartz

### 3.3. Réponse caractéristique d'un quartz vierge

Sur la figure 3.2, nous avons représenté la variation du décalage de fréquence d'un quartz vierge en fonction de la pression engendré par la présence des molécules de (méthanol, éthanol, acétone et chloroforme). La mesure a été effectuée à une température d'environ 70°C, et une pression partielle variable de 0 à 9 mbar.

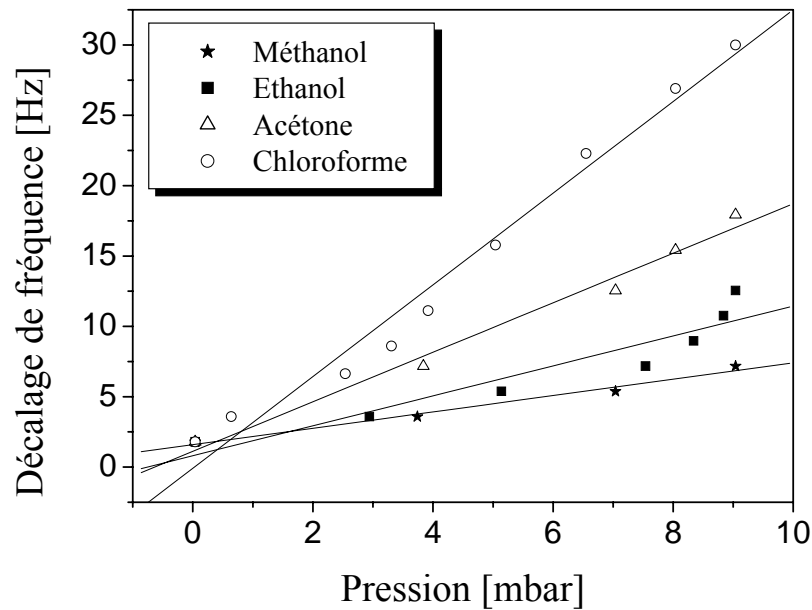


Figure 3.2: variations du décalage de fréquence d'un quartz vierge en fonction de la pression partielle engendrer par le méthanol, éthanol, acétone et chloroforme.

L'augmentation de la pression dans l'enceinte est proportionnelle à la quantité de gaz introduit à une température et volume constants. La détection des COV est visible par des décalages de la fréquence de résonance. Nous observons sur tout le domaine de la pression exploré, une quasi linéarité des réponses du quartz vierge. Cependant la sensibilité du capteur change avec le changement de l'analyte, pour une même pression de 8 mbar le décalage de fréquences ( $\Delta f$ ) engendré par la détection des molécules de méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme est d'environ 6, 9, 15 et 25 Hz, respectivement.

La sensibilité moyenne  $S_m$  du QCM peut être calculée par l'équation suivant [2] :

$$S_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta f_i}{p_i} (\text{Hz} / \text{mbar})$$

Ou  $\Delta f_i$  le décalage de fréquence de résonance engendrée par la sorption des molécules.

$p_i$  La pression des molécules organique introduit à l'intérieure de l'enceint.

Les valeurs de la sensibilité du quartz vierge envers chaque type d'analyte sont reportées dans le tableau 3.1



Molécule organique	sensibilité moyenne du QCM (Hz/mbar)	Poids molaire (g/mol)
<i>méthanol</i>	0,90549	32,04
<i>éthanol</i>	1,2278	46,06
<i>acétone</i>	1,98706	58,079
<i>chloroforme</i>	3,2409	119,3768

Tableau 3.1: Variation de la sensibilité moyenne du QCM vierge en fonction du poids molaire des molécules organique.

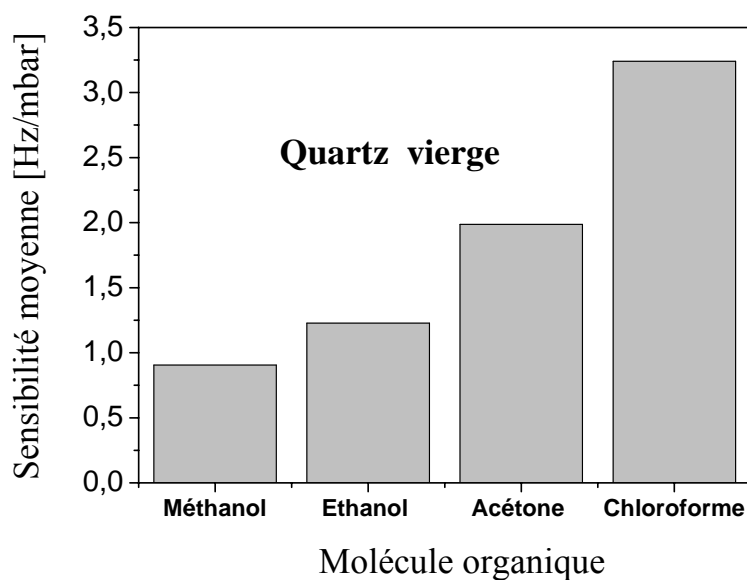


Figure 3.3: Valeur de la sensibilité moyenne du QCM vierge pour différents molécules organique.

En remarque que la sensibilité du QCM augment avec l'augmentation du poids molaire de l'analyte. Nous constatons que la réponse du QCM en terme de décalage de fréquence augmente avec l'augmentation du poids molaire de la molécule du gaz testé. Cependant, du QCM sans dépôt reste relativement faible pour des les applications de capteurs chimiques.

La sorption des molécules peut se faire de deux manières différentes : soit les molécules s'empilent à la surface du quartz uniquement, en terme plus simple on dit adsorption, soit elles diffusent également à l'intérieur du film et dans ce cas on parle de l'absorption [3]. La faible sensibilité du QCM peut être expliquée par l'adsorption des espèces seulement sur la surface du quartz [4]. En chimisorption métallique, les molécules sorbées sont modifiées chimiquement en créant des nouvelles molécules, dans ce cas, la surface de l'or joue le rôle d'un catalyseur. Soit l'exemple de la décomposition catalytique de l'éthanol sur divers substrats métalliques [3].

$C_2H_5OH$	$\rightarrow C_2H_4 + 4 H_2O$ en présence d'alumine
	$\rightarrow CO + H_2O$ en présence de Cu et de Ni

Bien que l'or soit un excellent catalyseur pour de l' $O_2$  et l'oxydation du CO son rôle reste mal compris et les sites actifs ne sont pas clairement identifiés pour activer les réactions catalytiques du méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme sur sa surface [5]. Dans certains cas, l'adsorption physique peut être le résultat de la présence des forces de liaison faibles, du type Van der Waals entre les molécules de gaz et le solide [6]. Par conséquent les molécules lourdes vont créer des décalages de fréquences plus élevés par rapport aux molécules de faible poids selon la loi de Sauerbrey [7]. Comme l'électrode en or possède une surface relativement lisse, ce qui engendre une faible surface d'adsorption et une structure relativement dense, ce qui empêche la diffusion des molécules de gaz, donc, ce comportement confirme bien la nécessité d'une couche sensible sur le quartz afin de bien adapter ce dernier pour la détection de molécules de gaz.

### 3.4. Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du QCM

Dans cette partie nous allons étudier la sensibilité et le pouvoir de sorption des couches élaborées à la présence de molécules de gaz de méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme en fonction de leurs pressions respectives. Les films ont été élaborés à partir de pure vapeur de TEOS avec une pression constante de 0.4 mbar, une puissance de décharge de 8W et un temps de décharge variable afin d'obtenir des couches avec différentes épaisseurs.

Les épaisseurs des couches déposées ont été mesurées par un profilomètre et par spectroscopie ellipsométrique.

### 3.4.1. Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps de décharge.

L'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt est reportée sur la figure 3.4. Nous remarquons que l'épaisseur du film évolue linéairement avec l'augmentation du temps de dépôt. Avec les paramètres de décharge choisis on peut atteindre des valeurs important de l'ordre de micromètre ( $\mu\text{m}$ ) pour les temps supérieur où égale 15 minute.

La conformité d'un dépôt elle traduit l'homogénéité de ce dernier en termes d'épaisseur et de composition physico-chimique sur l'ensemble de la surface de substrat. Afin d'obtenir la propriété recherchée sur l'ensemble du substrat, il est nécessaire que le film soit le plus "conforme" possible, tant en épaisseur, qu'en composition physico-chimique et structure. La conformité des dépôts est meilleure pour les précurseurs organosiliciés car la croissance est contrôlée par les réactions en surface et non par des réactions en volume comme c'est le cas en plasma de silane. Le TEOS (tetraéthoxysilane) présentait l'avantage de ne pas être explosif, de permettre de travailler à plus basse température, et de ne pas former de poudres en phase gaz [40]. Selon les travaux de Lieberman et Lichtenberg, la molécule de TEOS demande une énergie relativement faible de l'ordre 3.6–5.2 eV de pour qu'elle puisse se dissocier [18,17]. Ce qui confirme la linéarité de croissance du film qu'on a élaboré.

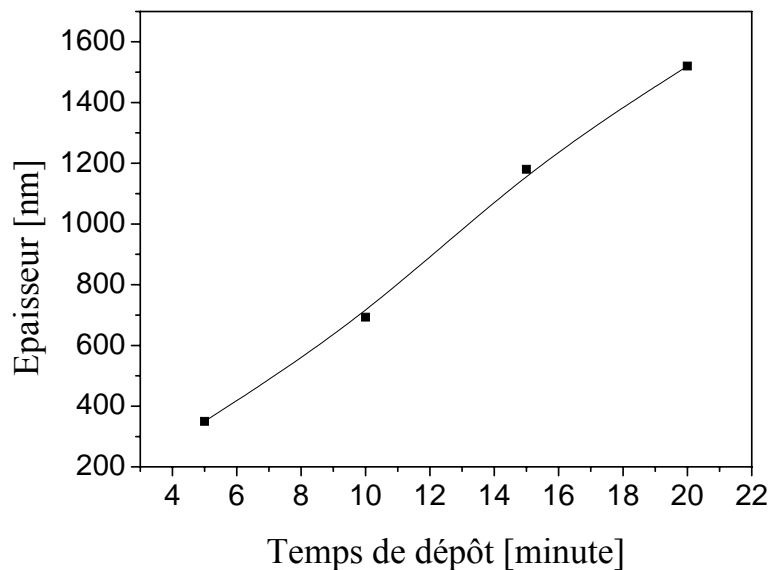


Figure 3.4: Variation de l'épaisseur du film en fonction du temps dépôt

### 3.4.2. Reproductibilité et la réversibilité des capteurs élaborés

Pour vérifier la reproductibilité et la réversibilité de la réponse du capteur, nous avons enregistrée l'évolution du signal de sortie du QCM avec électrode recouverte d'une couche sensible de 690 nm d'épaisseur, élaborée à partir de TEOS pure. Le transducteur étudié a été exposé à une concentration d'environ 300 ppm de vapeur de méthanol, d'éthanol, d'acétone et de chloroforme. Le temps d'exposition au gaz (9 minutes) est choisie suffisamment long afin d'atteindre la saturation. L'expérience a été répétée trois fois pour assurer une bonne reproductibilité des résultats. Pour les quatre types d'analytes, la cinétique de la réponse en termes de décalage de fréquence montre une augmente rapidement avec le temps d'exposition suivis d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un régime de saturation. L'augmentation initiale rapide est attribuée généralement au phénomène de l'adsorption surfacique due à la présence sites actives à 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 test à l'intérieur du volume de la couche sensible. Lorsque le nombre de molécules de vapeur adsorbée est égal au nombre de molécules de vapeur désorbée, la réponse du capteur en termes de décalage de fréquence atteint des valeurs stables. Ce processus d'interaction est appelé un processus dynamique où les phénomènes d'adsorption et de désorption ont lieu simultanément [43]. La forme de la cinétique de la réponse enregistrée sur le capteur étudié est similaire à celle reporté dans la littérature pour les capteurs à gaz [41,42].

Après l'état de saturation, le film a été exposé à un flux d'air sec jusqu'à ce que la désorption complète du cristal ait été obtenue. D'après la figure 3.5, on peut noter que le capteur présente une bonne réversibilité parce que le QCM restore sa fréquence d'oscillation initiale après un cycle d'absorption et de désorption. La restauration du décalage de fréquence du cristal initiale indique une désorption complète du capteur, ce qui indique qu'aucune liaison chimique n'a été formée au cours du processus d'adsorption. Ce comportement est dû probablement à la taille des pores et le caractère hydrophile du film élaboré, qui sont les facteurs principaux pour obtenir une bonne propriété réversible de détection [30]. Ces résultats confirment que l'interaction sensorielle entre la couche polymérique (ppTEOS) et les molécules des COV est une absorption physique [8].

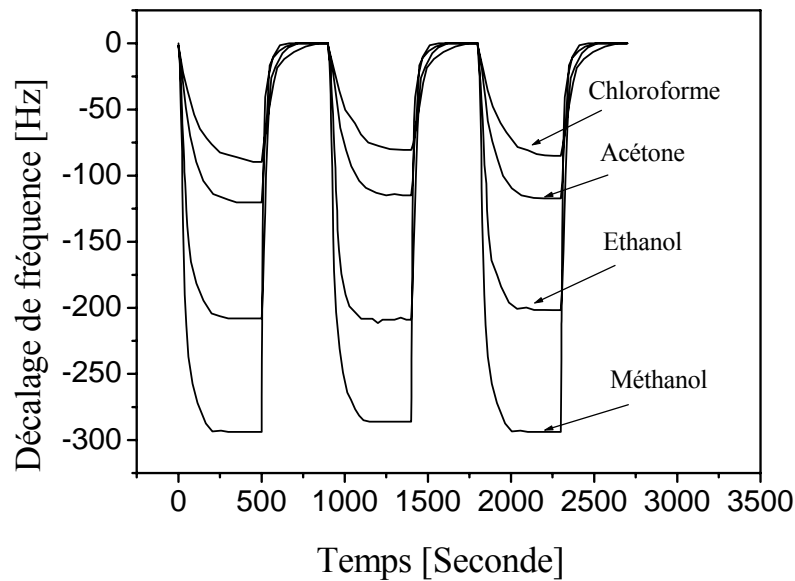


Figure 3.5: Reproductibilité et la réversibilité du capteur élaboré

### 3.4.3. Etude de temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés

Les performances d'un capteur chimique sont souvent basées, au niveau de la recherche académique, sur les seuls critères de sensibilité, sélectivité et stabilité. Cependant, le temps de réponse à une augmentation de la concentration d'analyte et le temps de réponse à une diminution symétrique de la concentration de celle-ci, encore appelé temps de recouvrement ou temps de retour à la ligne de base, sont des paramètres qui peuvent s'avérer tous critiques dans l'évaluation globale des caractéristiques d'un capteur chimique, notamment pour les application commerciales [31]. 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 temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption. Dans la figure 3.6 nous avons présenté un cycle d'absorption et de désorption d'un QCM couvert d'une couche sensible élaboré par polymérisation plasma de 690 nm d'épaisseur. On constate sur la figure 3.6 que le temps de réponse est plus court que le temps de recouvrement pour les quatre types d'analyte. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de (90 et 112 s), (102 et 118 s), (168 et 192 s), (225 et 250 s) pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. On remarque également la présence d'une asymétrie de la réponse dans le cycle d'absorption et de désorption. L'interprétation traditionnelle de cette asymétrie est basée sur une cinétique plus lente pour la

désorption des molécules des COV que pour leur adsorption [9]. De plus, selon Wei Fen Jiang et al [10] cette asymétrie dans les temps de réponse et de recouvrement est due principalement à la condensation capillaire et la chimisorption des molécules des COV. De plus, l'absorption est un processus de diffusion, alors que la désorption a besoin d'énergie externe pour sortir ces molécules absorbés dans le film. Ces résultats peuvent suggérer que l'absorption ou la désorption de vapeurs des COV sont contrôlées par le taux de diffusion qui à son tour est dépendant de la distribution et des dimensions des pores [11]. De ces résultats nous pouvons conclure que les couches sensibles à base de films organosiliciés déposés par la technique PECVD contiennent des pores, qui facilitent la pénétration des molécules à l'intérieur du volume. D'après la littérature [32,33], ces temps de réponse/recouvrement apparaissent extrêmement courts comparativement à ceux habituellement obtenus avec les capteurs chimiques à base d'un QCM.

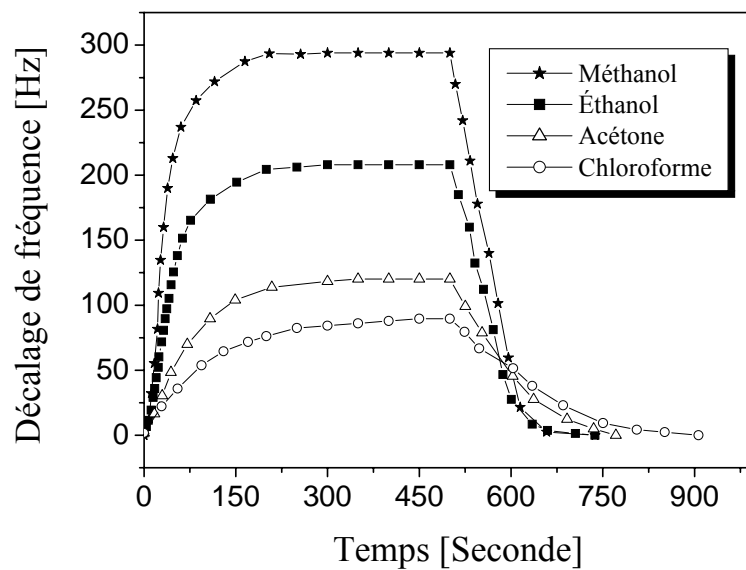


Figure 3.6: Temps de réponse et de recouvrement du capteur étudié

#### 3.4.4. Evolution de la réponse du QCM en fonction de l'épaisseur des couches déposées

La figure 3.7 présente les variations de la réponse en décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle de vapeur du méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme pour différentes valeurs de l'épaisseur des couches sensibles.

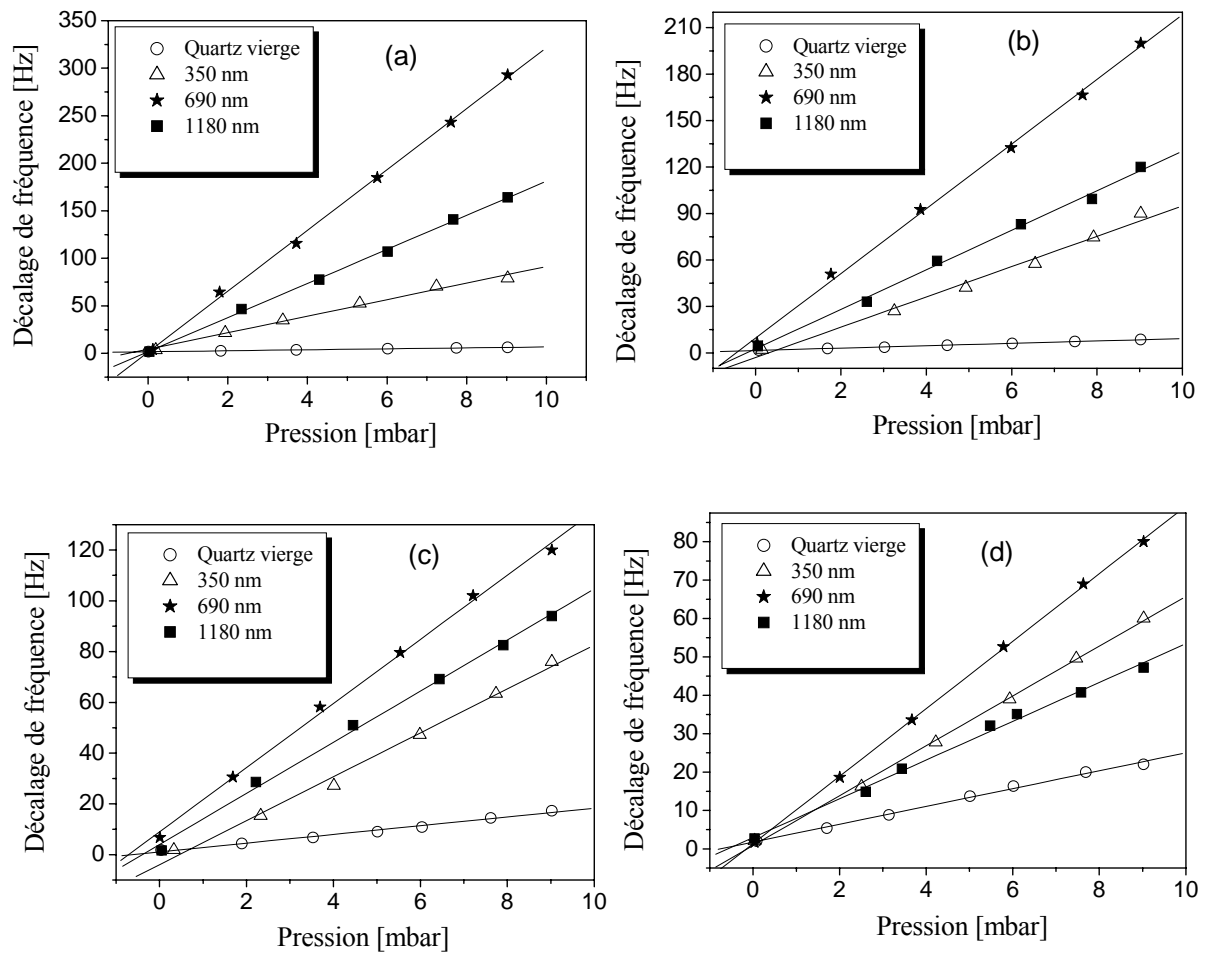


Figure 3.7: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du : (a) méthanol, (b) éthanol, (c) acétone et (d) chloroforme

Pour les quatre types d'analytes, Les résultats montrent que les réponses du QCM pour différentes épaisseurs de la couche sensible suivent pratiquement la même allure. Nous observons, sur tout le domaine de la pression exploré, une bonne linéarité des réponses des capteurs élaborés en utilisant des quartz vierges ou recouverts par une couche sensible. Par ailleurs, il apparaît clairement que l'utilisation d'une couche mince de ppTEOS élaborée sur le cristal de quartz améliore considérablement la sensibilité du capteur. Pour une pression partielle de méthanol de 8 mbar, le décalage de fréquences enregistré sur un quartz vierge est de l'ordre de 6 Hz, alors que ce décalage de fréquence passe à environ 70 Hz pour un même quartz recouvert d'une couche mince de 350 nm. Lorsque l'épaisseur des couches recouvrant le quartz de 350 nm à 690 nm, la réponse du capteur en termes de décalage fréquence augmente significativement pour atteindre une valeur d'environ 260 Hz, soit une amélioration

de la sensibilité du QCM dépassant les 43 fois celle enregistrée sur un cristal de quartz vierge. Ces résultats suggèrent que la sorption des vapeurs de COV est faciles et homogènes dans la majeure partie de la couche sensible. Toutefois, nous remarquons qu'au-delà d'une certaine valeur de l'épaisseur de la couche sensible, la sensibilité diminue sensiblement. Ainsi, pour une épaisseur de 1180 nm, le décalage fréquentiel enregistré pour une pression de 8 mbar de vapeurs de méthanol chute jusqu'à atteindre 145 Hz. La réponse reste néanmoins supérieure de 24 fois en comparaison avec celui enregistré en utilisant un cristal de quartz vierge. Cette remarque est clairement observée dans la figure 3.7 par la diminution de la sensibilité du capteur avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible. Le même comportement a été observé pour les autres types d'analyte (éthanol, acétone et le chloroforme).

### 3.4.5. Evolution de la sensibilité du QCM pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche sensible.

Les valeurs de la sensibilité du QCM avec électrode fonctionnalisé par des couches sensibles élaborée par polymérisation plasma avec différentes valeurs de l'épaisseur sont reportées sur la figure 3.8.

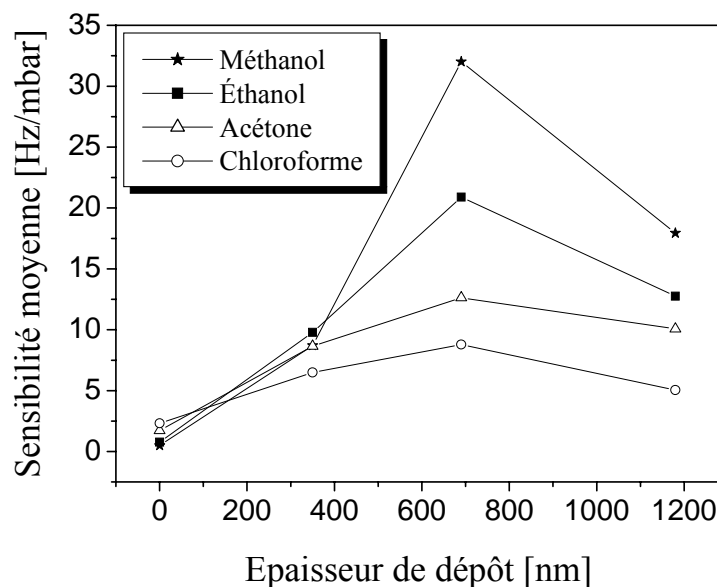


Figure 3.8: Variation de la sensibilité moyenne du QCM en fonction de l'épaisseur de la couche sensible.



Pour les quatre types de molécules organiques, nous remarquons l'existence de deux parties dans la variation de la sensibilité moyenne du QCM: la première concernant les faibles épaisseurs (350 nm et 690 nm), caractérisée par une forte sensibilité à la présence des vapeurs des COV. La sensibilité du QCM recouvert d'une couche 690 nm d'épaisseur augmente jusqu'à atteindre les valeurs de 32,01, 20,89, 12,63 et 8,78 Hz/mbar, respectivement, pour le méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme. Cependant, dans la deuxième partie et pour une épaisseur de 1180 nm de la couche sensible, on observe une diminution brutale de la sensibilité jusqu'à atteindre des valeurs de 17,94, 12,75, 10,07 et 5,04 Hz/mbar, respectivement, pour le méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme.

Les résultats montrent clairement en premier lieu l'avantage de la couche sensible déposée sur la surface du quartz par rapport à un quartz vierge. La variation du décalage de fréquence d'oscillation d'un quartz vierge due à la détection des différents analytes est nettement inférieure à celle d'un quartz recouvert d'une couche sensible, donc la sensibilité du QCM a été significativement améliorée. L'augmentation de la sensibilité du QCM peut être expliquée par la contribution du volume de la couche déposée [4]. Dans ce cas, la détection est basée sur le processus de diffusion des molécules à l'intérieur de la couche sensible à travers la présence possible des pores dans le film déposé [4, 38]. Les polymères sont perméables aux vapeurs de gaz par un processus de diffusion. Après l'adsorption en amont de la couche (chimiosorption), les molécules diffusent au sein du matériau (physisorption) [3]. Nous avons pu voir que l'épaisseur du film a une influence non négligeable sur la quantité de molécules absorbées. Les résultats obtenus précédemment ont montré que lorsque l'épaisseur du film augmente, la sensibilité du QCM augmente due à l'absorption des molécules de l'analyte jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour une épaisseur de 690 nm. Cependant lorsque l'épaisseur augmente au-delà de 690 nm, la sensibilité du QCM décroît significativement pour une épaisseur de 1180 nm. La diminution de la sensibilité du QCM est due fort probablement à la diminution de la perméabilité du film avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Le comportement d'insensibilité de la couche déposée peut être attribuée à la densification du film déposé due à la diminution de la proportion et/ou la section des pores à travers lesquelles les molécules peuvent diffuser [35]. Suite à l'empêchement de la pénétration des molécules polaires et l'interaction entre ces molécules et les groupements polaires à caractère hydrophile existant à la surface des films élaborés, le coefficient de diffusion aura une faible valeur [34]. De ces résultats, on peut conclure que la

sensibilité du capteur dépend fortement de l'épaisseur de la couche sensible et surtout de la taille et la distribution des pores considérées qui sont des paramètres important influant sur la sensibilité du capteur.

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été faites afin de déterminer l'effet des conditions expérimentales de dépôt ainsi que l'effet de l'épaisseur de la couche déposé sur la morphologie de surface de la couche sensible. Pour cela, nous avons comparé les images MEB enregistrées sur deux échantillons d'épaisseur 690 nm et 1180 nm (figure 3.9 a et b).

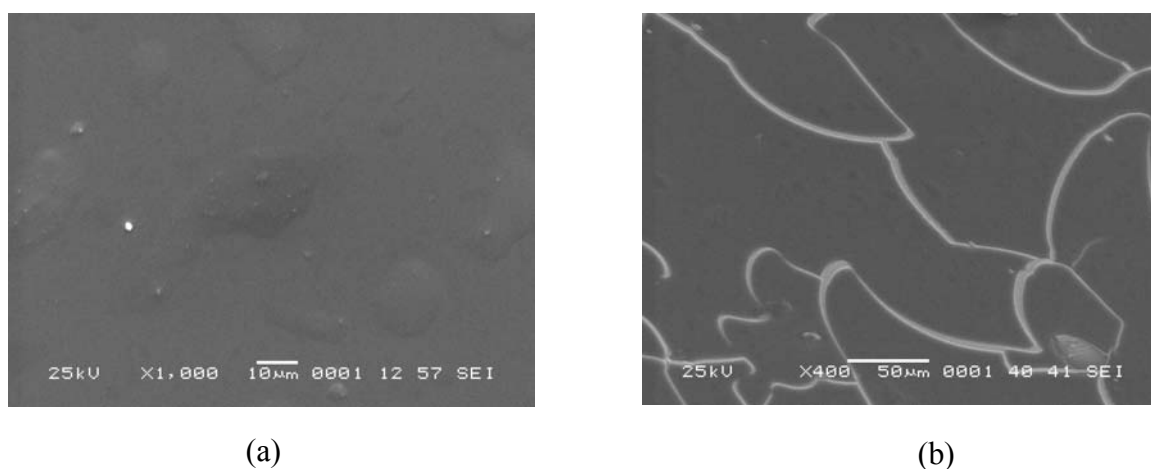


Figure 3.9: Images MEB des films élaborés à partir de pure vapeur TEOS: (a) d'épaisseur 690 nm, (b) d'épaisseur 1180 nm.

Les figures 3.9, a et b montrent clairement l'influence de l'épaisseur de film déposée sur la morphologie de la surface de la couche sensible. Pour un film d'épaisseur 690 nm, l'image MEB montre que la polymérisation plasma permet la croissance d'une structure homogène sans défaut et sans micro-vide. Par contre, pour un film d'épaisseur 1180 nm, l'image MEB montre la présence des craques à la surface film élaboré. L'apparition des craques dans la structure de la couche déposée, peut être liée à la densification du film déposé due à la création des contraintes entre les atomes du film [12] qui mènent vers une croissance d'un film hautement réticulé (cross-linking). La supposition d'une structure dense pour les films épais à été confirmée par des mesures de l'indice de réfraction rassemblées dans le tableau suivant :

Epaisseur du film (nm)	Indice de réfraction
350	1.699483
690	1.28261
1180	1.516708

L'indice de réfraction d'un milieu déterminé pour une radiation monochromatique donnée est égale au rapport de la vitesse de la lumière  $c$  dans le vide à la vitesse de phase  $v$  de cette radiation dans ce milieu [13]. Donc la valeur de ce dernier peut donner une idée sur la densité de la couche déposée. En effet un matériau n'absorbant pas de la lumière, présente un indice de réfraction plus élevé et par conséquent le matériau a un caractère dense. Les résultats montrent que l'indice de réfraction augmente avec l'épaisseur puis diminue. Ces résultats sont en bonne corrélation avec celle de l'étude de la sensibilité du QCM en fonction de l'épaisseur. Les valeurs de l'indice de réfraction montrent que la couche d'épaisseur 690 nm possède la faible valeur donc possède une structure moins dense comparée aux autres épaisseurs. De ces résultats on peut conclure que l'augmentation de l'épaisseur provoque une densification du film par conséquent une diminution du nombre ou de section des pores dans les films déposés donc la diminution de la sensibilité du QCM. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux reportés par plusieurs auteurs dans la littérature [12, 36, 37]. Par exemple, pour l'élaboration des films organosiliciés à partir de plasma d'HMDSO et en utilisant les images MEB, E. Redava [44] a montré que les couches élaborées sont constituées de petits agglomérats. L'augmentation du temps de dépôt conduit à une augmentation du nombre d'agglomérats par unité de surface, ce qui mène vers une structure dense.

#### 3.4.6. Etude de la sélectivité du QCM

Le but de cette partie est de voir l'influence de la taille et de la polarité des molécules sur les capacités d'absorption des couches élaborées pour le développement du capteur étudié. La figure 3.10 représente l'évolution de la réponse en termes de décalage de fréquence (Les changements de fréquence maximale enregistrés après avoir atteint l'état de saturation) d'un quartz recouvert d'un film du polymère d'épaisseur 690 nm en fonction de la concentration des gaz organique (méthanol, éthanol, acétone et chloroforme).

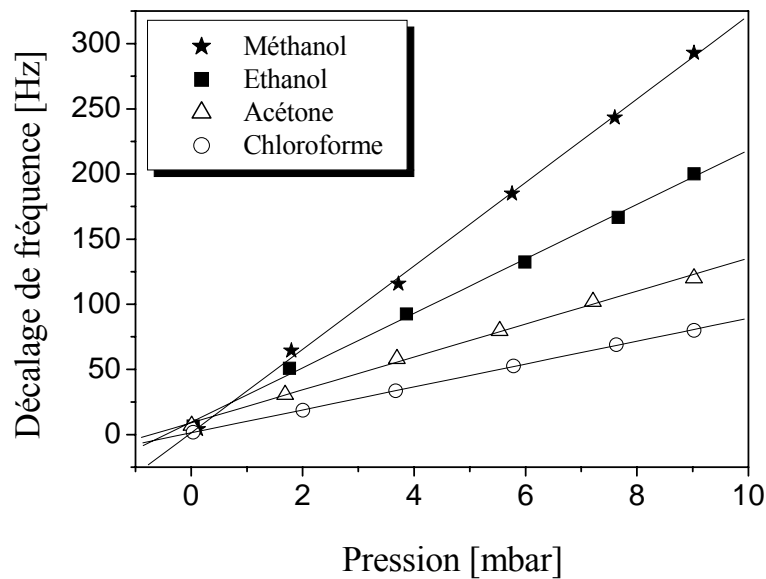


Figure 3.10: variations du décalage de fréquence d'un quartz recouvert d'un film d'épaisseur 690 nm en fonction de la pression partielle de l'analyte

En suppose que les molécules adsorbées forment une couche d'épaisseur  $e$ . La variation de fréquence du cristal en fonction de la masse déposée sur la surface du quartz et donner par la relation (5.1) chapitre 1. Une balance à quartz est souvent utilisée comme méthode de mesure des épaisseurs et la vitesse de dépôt de couches minces in situ. La relation liant l'épaisseur d'un dépôt  $e_d$ , supposé homogène et de densité  $d_d$  connue, à la variation de fréquence est la suivante [14].

$$e_d = \frac{N_q \cdot d_q}{d_d \cdot f_i^2} \cdot (f_i - f_f) \quad (1.3)$$

$d_d$  : densité du quartz (2.648) ;

$N_q = f_q \cdot I_q$  : constante dépendant de la coupe du quartz, ici  $N_q$  vaut  $1.668 \cdot 10^5 \text{ Hz} \cdot \text{cm}$ ,

$I_q$  : épaisseur du quartz

$f_i$  : fréquence de résonance du quartz avant dépôt ;

$f_f$  : fréquence de résonance du quartz après dépôt ;

Cela donne pour une fréquence fixe du quartz de 6MHz :

$$e_d (nm) = 0.12269 \cdot \frac{\Delta f (Hz)}{d_d} \quad (\text{Avec } f_q = 6MHz) \quad (2.3)$$

Le nombre de molécules adsorbées sur la surface peut être estimé dans le cas par exemple du méthanol en utilisant cette dernière relation par : soit  $N$  et  $m$ , le nombre et la masse de molécules adsorbées,  $S$  la surface de la couche déposée et  $d = 0.796 g.cm^{-3}$  la masse volumique de méthanol.

Alors  $N$  peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{m}{\frac{32.041}{N_A}} = \frac{d \cdot e \cdot S}{32.041} \cdot N_A$$

Avec:  $N_A$  : nombre d'Avogadro =  $6.02213 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

$M = 32.041 g / mol$  (Masse molaire de méthanol)

Le nombre de molécules de méthanol adsorbées par  $A^2$  peut être calculé à partir de la relation suivant :

$$N_{\text{méthanol}} = \frac{N}{S} \cong 0.01835 \cdot \Delta f \text{ Molécules/ } A^2$$

Même analogie pour les autre gaz organiques en trouve :

❖ **Pour l'éthanol**

$$N_{\text{éthanol}} = \frac{N}{S} \cong 0.01265 \cdot \Delta f \text{ Molécules/ } A^2$$

❖ **Pour l'acétone**

$$N_{\text{acétone}} = \frac{N}{S} \cong 0.01005 \cdot \Delta f \text{ Molécules/ } A^2$$

❖ **Et le chloroforme**

$$N_{\text{chloroforme}} = \frac{N}{S} \cong 0.009215 \cdot \Delta f \text{ Molécules/ } A^2$$

**a- Concentration des molécules introduites dans l'enceinte en ppm**

L'augmentation de la pression dans l'enceinte est proportionnelle à la quantité de gaz introduit à une température et volume constants. Afin de calculer la concentration des molécules, on utilise la loi des gaz parfaits. L'équation la plus couramment utilisée est l'équation des gaz parfaits.

$\Delta p_r \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , Où  $n$  est la quantité de matière, en mol du gaz introduit, Cette dernière se calcule à partir des valeurs.

$\Delta p_r$  (en pascal) : la pression à l'intérieur de l'enceinte

$V$  (en mètre cube) : volume de l'enceinte ici  $V$  vaut  $0.0286 \text{ m}^3$

$T$  (en kelvin) : température absolue du volume de l'enceinte, dans notre étude  $T$  vaut  $(70^\circ\text{C} + 273) = 343 \text{ K}$

$R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Par définition 1ppm égale à 1mg de la matière par 1L du volume de l'enceinte donc seul l'écart de pression est à prendre en compte. Cet écart de pression,  $\Delta p_r$ , est la pression partielle du gaz dans l'enceinte.

La concentration des molécules en mole par litre  $C_n = \frac{n}{V} = \frac{\Delta P_r}{RT}$  (mole/l), donc La concentration des molécules en gramme par litre  $C_n \text{ (g/l)} = C_n \text{ (mol/l)} \cdot M$ , ou  $M$  la masse molaire de la molécule en (g/mole). Finalement la concentration des molécules en ppm :

$$C_n \text{ (ppm)} = C_n \text{ (g/l)} \cdot 1000.$$

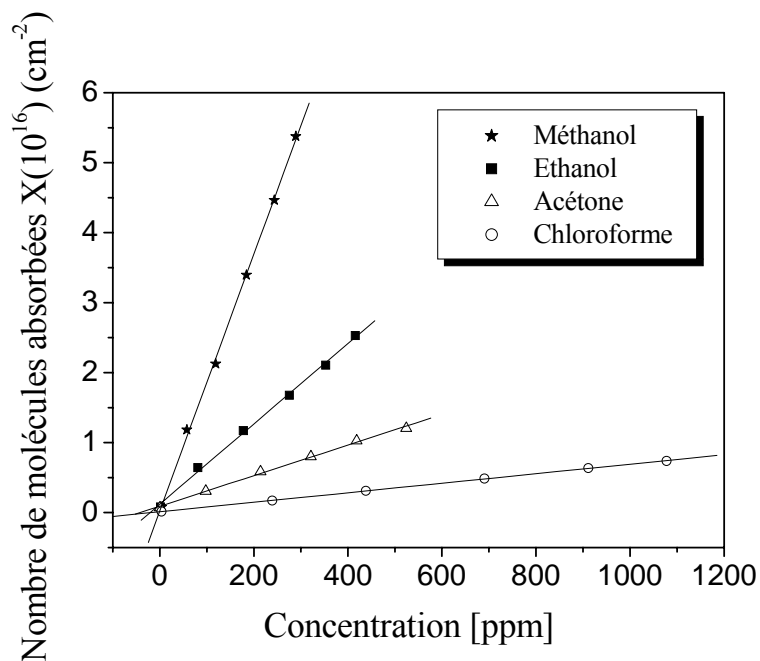


Figure 3.11: variations du nombre de molécules absorbées d'un quartz recouvert d'un film d'épaisseur 690 nm en fonction de la concentration de l'analyte

Sur le tableau 3.2 nous avons rassemblées les résultats de la sensibilité moyenne du QCM avec dépôt ainsi le poids molaire et la polarité de chaque molécule organique.

Molécule organique	Formule chimique	Poids molaire (g/mol)	Polarité (P)	sensibilité moyenne du QCM (Hz/mbar)	sensibilité moyenne du QCM (N/ppm)*10 <sup>2</sup>
<i>méthanol</i>	<i>CH<sub>4</sub>O</i>	32,04	5,1	32,01667	1,834
<i>éthanol</i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</i>	46,06	4,3	20,89139	0,574
<i>acétone</i>	<i>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</i>	58,079	5,1	12,63185	0,219
<i>chloroforme</i>	<i>CHCl<sub>3</sub></i>	119,3768	4,1	8,78942	0,06785

Tableau 3.2: Valeurs de la sensibilité moyenne du QCM avec dépôt et le poids molaire ainsi la polarité pour des molécules organique.

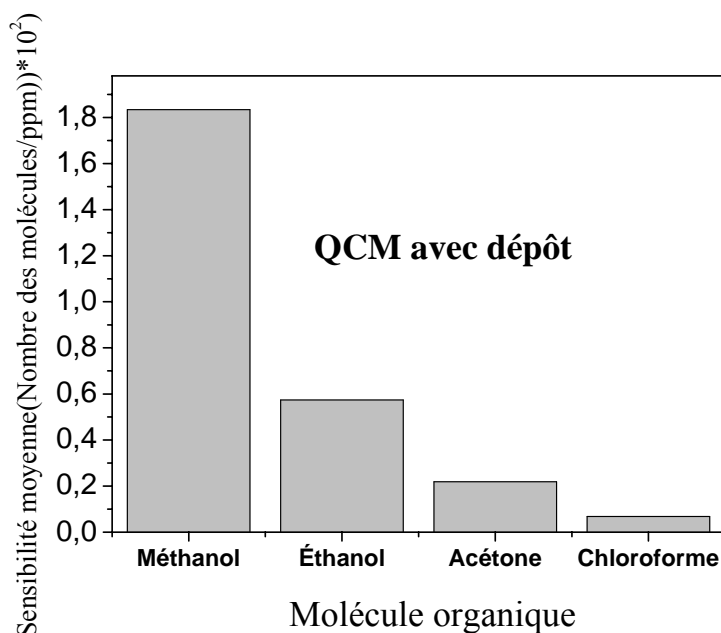


Figure 3.12: variations de la sensibilité moyenne du QCM avec dépôt pour différents molécules organique

Les résultats montrent sans doute la haute affinité de la couche déposée pour la détection de molécules du méthanol. Le nombre de molécules du méthanol absorbées sur le film est important par rapport aux autres molécules. Nous remarquons également une bonne linéarité et une bonne sélectivité de la couche sensible qui recouvre la surface du quartz sur tout le domaine de concentration considéré. Les réponses sont dans l'ordre ascendant suivant : chloroforme < acétone < éthanol < méthanol. Contrairement au QCM à l'état vierge, la sensibilité du QCM possédant une couche sensible inversement proportionnelle à l'augmentation du poids molaire de l'analyte pour une même unité de la sensibilité (Hz/mbar). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [45,46]. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les petites molécules diffusent facilement à l'intérieur du volume de la couche sensible. En outre, la forte polarité des molécules d'analyte leur permet de former des interactions plus fortes avec les sites actifs présents à la surface de la couche sensible. Les résultats de détection sont en bonne corrélation avec la taille et la polarité de la molécule de l'analyte utilisé. Pour le cas des molécules de méthanol (petite et polaire), le mécanisme de détection est attribué aux phénomènes de chimie de sorption et de physisorption, par contre, pour les molécules de chloroforme (grosses et peu polaires) le mécanisme de détection est attribué au phénomène d'adsorption surfacique



uniquement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par la RAM Cavalho [17] pour les couches minces élaborées par polymérisation plasma à partir de molécules de TEOS. Le tableau 3.2 montre que la polarité de la molécule de l'acétone est supérieure à celle de l'éthanol, mais le nombre de molécules d'éthanol absorbées est nettement supérieur au nombre de molécules de l'acétone. Ce phénomène peut être expliqué également par la présence de deux mécanismes de détections (L'absorption chimique et physique) l'effet. La molécule de l'éthanol moins polaire mais de petit volume par rapport à la molécule de l'acétone. Donc la molécule de l'éthanol pénètre physiquement à l'intérieur du film. Par contre la molécule de l'acétone est plus probablement chimiquement adsorbée à la surface du film, par conséquent la quantité des molécules d'éthanol absorbées est supposée supérieure à celle de l'acétone. Donc, la nature du gaz joue un rôle important dans le phénomène d'absorption. Le capteur à base d'une couches minces élaborée par plasma à partir de TEOS montrent des propriétés de sélectivité qui se différencient d'un analyte à un autre.

#### **3.4.7. Caractérisation physico-chimique des couches sensibles**

Cette partie a pour but d'étudier l'effet de certains paramètres de décharge sur les propriétés physico-chimiques des films élaborés par la polymérisation plasma des couches sensibles aux vapeurs de COV. Nous nous intéresserons dans cette étude à l'analyse des spectres FTIR enregistrés sur des films élaborés par polymérisation plasma avec différents paramètres de décharge. Cette étude a pour but l'identification des groupements affectant directement le pouvoir d'absorption des couches déposées. La spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. L'analyse par cette technique permet la détection de liaisons chimiques moléculaires existantes entre les différents éléments composant le film ainsi que l'identification des nouvelles entités qui peuvent se présenter. 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 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.

### a- Effet de l'épaisseur sur la composition des films élaborés à partir de vapeurs de TEOS pur.

Pour mieux cerner l'influence de l'épaisseur du film élaboré sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure 3.13 les spectres FTIR des films élaborés dans un plasma des vapeurs de TEOS pures avec différentes épaisseurs (350 nm, 690 nm et 1180 nm). La puissance de décharge injectée, la pression totale ainsi que la température sont maintenues constantes égales à 8 Watts, 0.4 mbar et 25°C, respectivement.

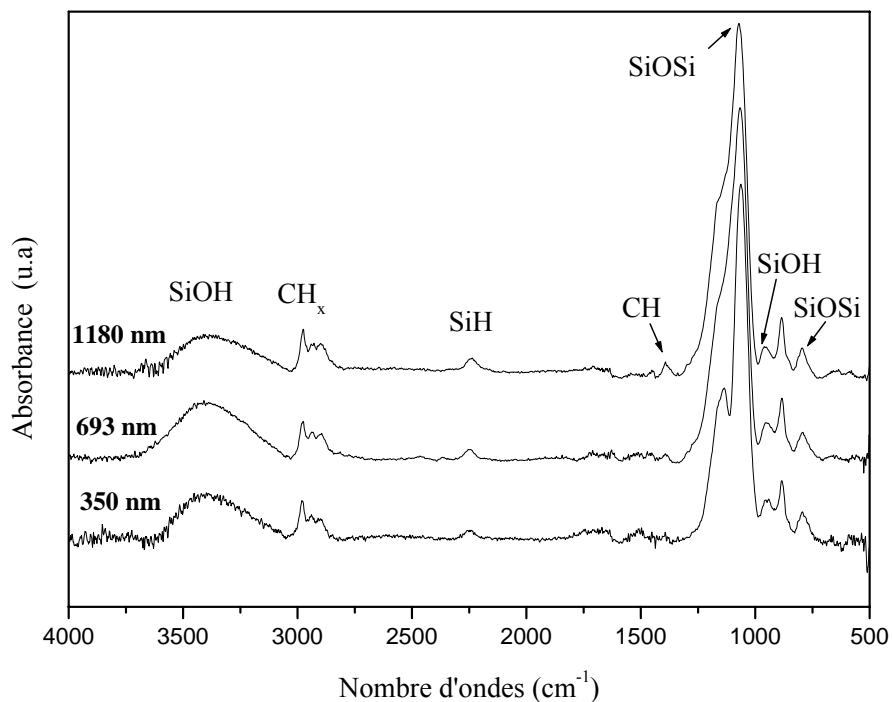


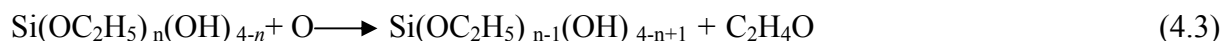
Figure 3.13: Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de TEOS pures, pour différentes épaisseurs

Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne, d'une part, une variation de l'intensité de la bande d'absorption attribuée aux groupements Si-OH ( $3396\text{ cm}^{-1}$ ) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés à  $2250\text{ cm}^{-1}$  (Si-H) et  $2962\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_x$ ). Ce comportement peut être dû à un processus d'activation des réactions chimiques au niveau de la surface avec l'augmentation du temps de décharge.

Selon les travaux de Lieberman et Lichtenberg, le principal processus de dissociation de la molécule de TEOS est [18,17] :



avec  $n = 1-4$ ,



avec  $n = 1-4$ ,

La molécule de TEOS et les fragments réactifs produisent le radical  $\text{C}_2\text{H}_4$  et l'alcool  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  par impact électronique et réaction avec l'oxygène, respectivement. En plus, les radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  sont également dissociés à une énergie relativement faible 3.6–5.2 eV.

Nous avons reporté sur les figures 3.14 et 3.15 l'évolution de l'intensité des pics en absorbance des liaisons  $\text{CH}_x$  ( $2962 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{SiH}$  ( $2250 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{Si-OH}$  ( $3396 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de l'épaisseur des films élaborés.

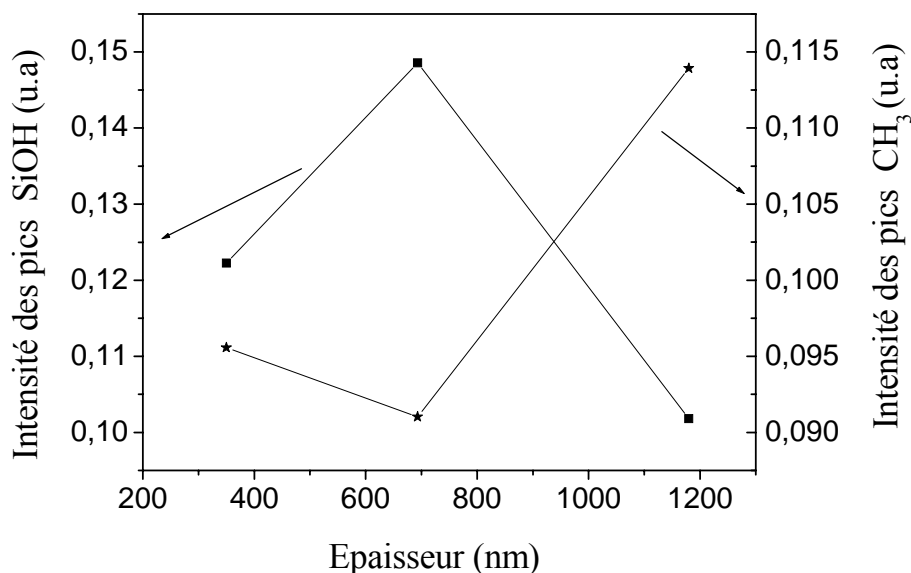


Figure 3.14: Effet de l'épaisseur sur l'intensité des pics  $\text{CH}_x$  et  $\text{SiOH}$  des films élaborés à partir de TEOS pur

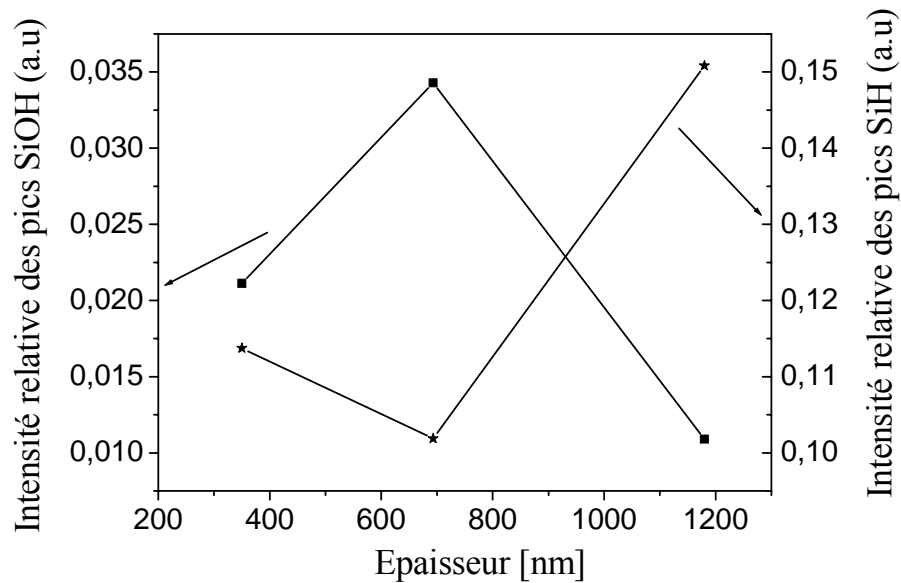


Figure 3.15: Effet de l'épaisseur sur l'intensité des pics SiH et SiOH des films élaborés à partir de TEOS pur

Les courbes montrent que lorsque l'épaisseur du film augmente, le pic d'absorption dû aux vibrations des groupements OH liés au silicium (liaison Si-OH) augmente et tend vers un maximum pour une épaisseur de 690 nm, puis il décroît fortement jusqu'à ce qu'a atteindre une valeur minimale pour une épaisseur de 1180 nm. Par contre, si on augmente l'épaisseur du film de 350 à 690 nm, l'intensité du pic d'absorption associé à la liaison  $\text{CH}_x$  et Si-H diminue lentement, puis elle augmente rapidement jusqu'à ce qu'a atteindre une valeur maximale pour une épaisseur de 1180 nm. Les résultats montrent également une symétrie entre l'évolution de l'intensité des pics SiOH et  $\text{CH}_x$  et SiH. La diminution de l'intensité du pic SiOH et l'augmentation du pic  $\text{CH}_x$  et SiH en fonction de l'épaisseur sont probablement causées par la fragmentation de la molécule TEOS en favorisant la création des groupements alkyl ( $\text{CH}_x$ ) et le remplacement des bandes Si-OH (hydroxyle) par Si-H [19,20]. Les groupements  $\text{CH}_x$  peuvent produire des nano pores dans la couche sensible [19], donc la disparition de cette liaison n'est pas favorable pour créer une structure poreuse. En outre, il y a une proportion critique des groupements  $\text{CH}_x$  qui donne un film plus poreuse et peu dense [20, 21]. En effet, pour les faibles épaisseurs (350 à 690 nm), l'augmentation des groupements hydroxyles et la diminution groupements carbonyle rendent la couche sensible

poreuse à caractère hydrophile sensible au vapeur polaire telle que l'eau ou les alcools, le film présente dans ce cas une structure de réseau. Lorsque le film devient épais, on observe le phénomène inverse, diminution des groupements hydroxyles et augmentation des groupements carbonyle. La couche chimiosensible devient par conséquent à caractère hydrophobe peu sensible au vapeur polaire. Le film dans ce cas présente une structure cage (figure 3.16) dont les groupements alkyl recouvrent la surface du film [22,17]. La diminution des groupements hydroxyles au cours de la croissance du film a été retenue pour confirmer la densification du film élaboré.

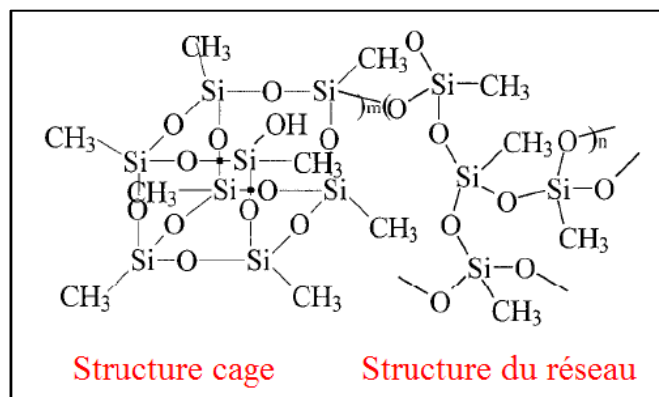


Figure 3.16: Structure cage et réseau linéaire obtenus après polymérisation.

### 3.5. Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur la réponse du QCM.

Notre intérêt dans ce projet de recherche consiste à trouver des conditions de décharge optimale afin d'élaborer une couche sensible à la présence de différent vapeur organique. Pour cela, l'effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère TEOS pendant la polymérisation plasma sur le pouvoir d'absorption des couches déposées a été également envisagé dans cette partie. Les films ont été élaborés avec une pression totale de 0.4 mbar, une puissance de 8W et un temps de décharge de 10min. Le taux d'oxygène a été varié de 50 à 80%.

#### 3.5.1. Réversibilité, temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés

Dans le but d'évaluer la reproductibilité des mesures, nous avons répété, dans les mêmes conditions de test pour un capteur élaboré à partir de TEOS pure, une série de mesure sur un capteur couvert par une couche d'épaisseur de 690 nm, élaborée par polymérisation plasma à partir d'un mélange de 50% de TEOS et 50% d'O<sub>2</sub>. La figure 3.17 montre que la

réponse du capteur est reproductible pour les quatre types de vapeurs d'analytes avec une augmentation significative de la sensibilité. Le dépôt élaboré avec une proportion de 50% d'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub> rend le matériau plus mouillable plus poreux et donne un caractère hydrophile à la surface de la couche déposée

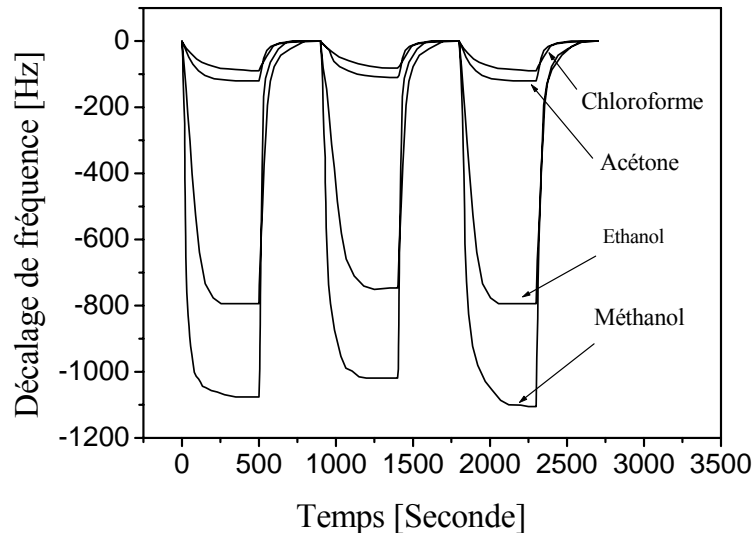


Figure 3.17: Reproductibilité et réversibilité du capteur élaboré

Dans la figure 3.18 nous avons présenté un cycle d'absorption et de désorption d'un QCM couvert avec une couche sensible d'épaisseur de 690 nm, élaborée avec une proportion de 50% de TEOS et 50% d'O<sub>2</sub>. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de (64 et 85 s), (89 et 104 s), (160 et 199 s), (200 et 260 s) pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. La diminution du temps de réponse et de recouvrement d'un QCM recouvert de couche sensible élaborée avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène peut être due à la structure chimique et morphologique de la surface de la couche sensible. Selon Yang Li et al [23], la présence des groupements polaires –OH à la surface du capteur facilite l'absorption des molécules par l'interaction de ces groupes polaires avec la vapeur de gaz. De plus, les travaux de Mikko Björkqvist et al [24] montrent que les grandes tailles des pores de la couche sensible devraient réduire le temps de la réponse.

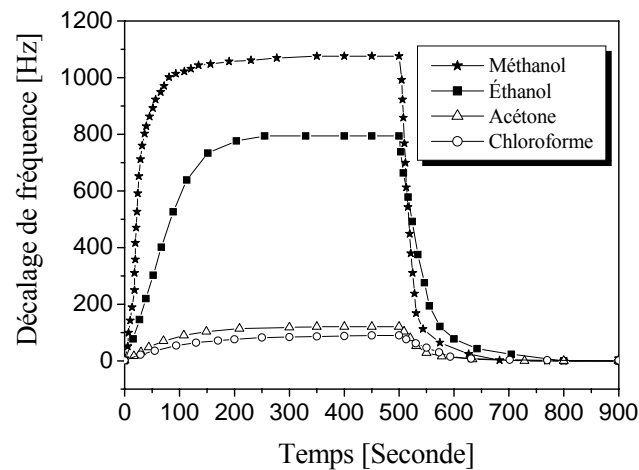


Figure 3.18: Temps de réponse et de recouvrement de capteur élaboré

### 3.5.2. Evolution de la réponse du QCM en fonction du taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>

La figure 3.19 présente les variations de la réponse en termes de décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle du méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>.

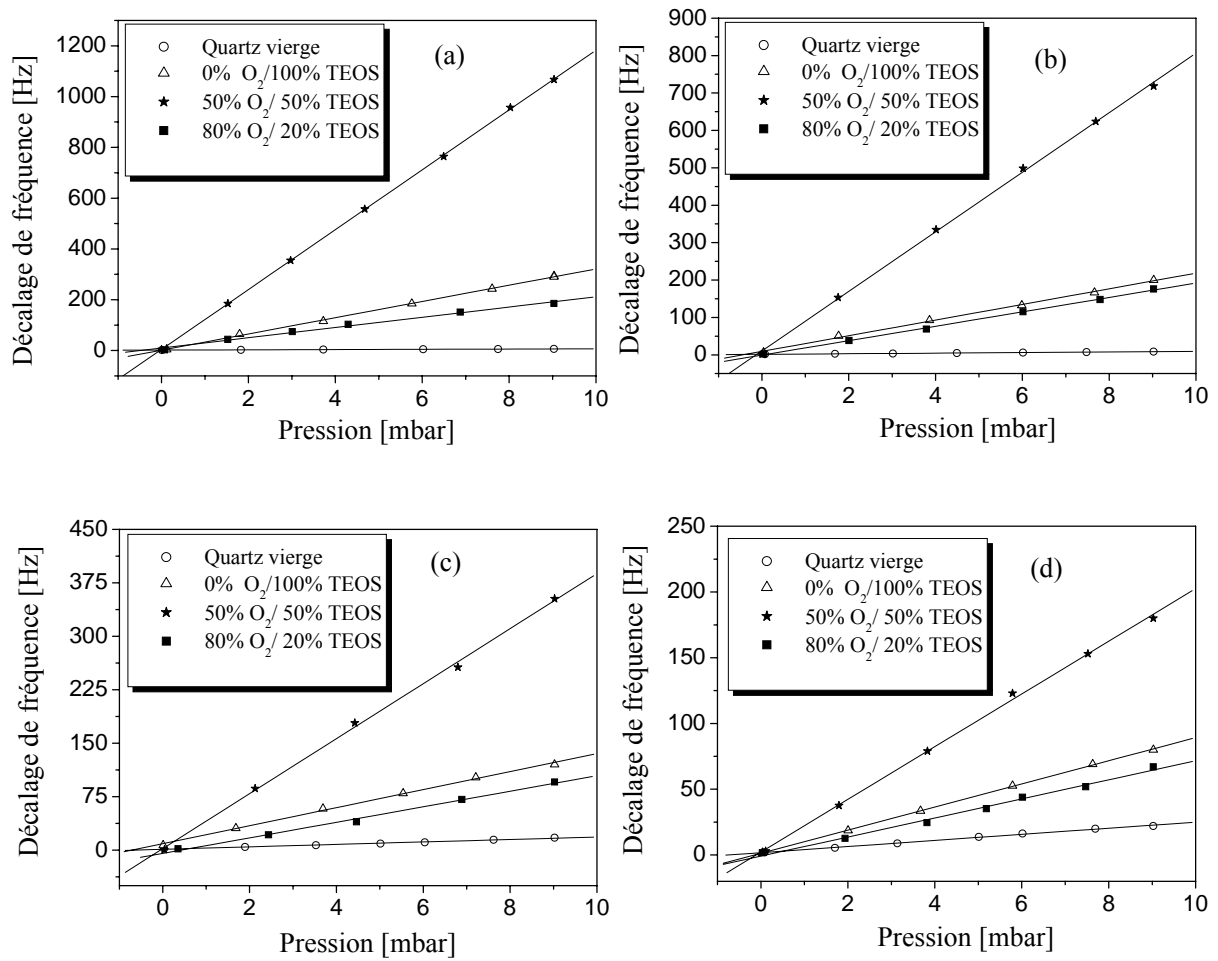


Figure 3.19 : Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du : (a) méthanol, (b) éthanol, (c) acétone et (d) chloroforme

Pour les quatre types d'analytes, Les résultats montrent que les réponses du QCM pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange de TEOS/O<sub>2</sub> suivent pratiquement la même allure. Nous observons, sur tout le domaine de la pression exploré, une bonne linéarité de la réponse des capteurs élaborés avec ou sans ajout d'oxygène. Nous remarquons également que la couche élaborée avec une proportion de 50% d'oxygène dans le mélange de TEOS/O<sub>2</sub> possède une sensibilité aux COV nettement supérieure. Pour une couche élaborée avec de TEOS pure et pour une pression partielle de 8 mbar du méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, le décalage de fréquences enregistré est d'environ 294, 207, 120 et 88 Hz, respectivement, Par contre, pour un film élaboré avec 50% oxygène et pour une même pression partielle de 8 mbar du méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, ce décalage



fréquentielle augmente significativement pour atteindre des valeurs de 1000, 650, 312 et 162 Hz respectivement, induisant ainsi une très grande amélioration de la sensibilité. L'addition de l'oxygène en fortes proportions ( $\gg 50\%$ ) au plasma de TEOS provoque une diminution de la sensibilité du capteur. Nous remarquons que la sensibilité du QCM recouvert d'un film préparé avec un taux d'oxygène de 80% inférieure a celle d'un QCM recouvert d'une couche élaborée avec du TEOS pure. Concernant la sélectivité, les résultats de la détection on montré une bonne affinité de la couche sensible aux molécules de faible poids molaire indiquant ainsi la contribution du volume de la couche sensible. Le décalage de fréquence était plus prononcé pour les molécules du méthanol.

### 3.5.3. Effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère TEOS pendant la polymérisation plasma sur la sensibilité du QCM aux COV

Sur la figure 3.20 nous avons représenté les variations de la sensibilité moyenne du QCM aux différentes molécules organiques en fonction du taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>,

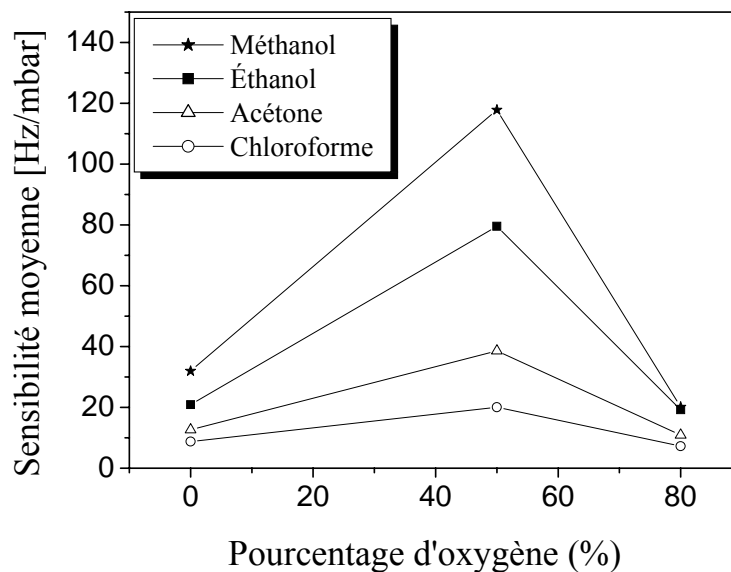


Figure 3.20: Variation de la sensibilité moyenne du QCM en fonction du taux d'oxygène additif pour la détection de l'analyte

Pour les quatre types d'analytes, la variation de la sensibilité du QCM a révélée la présence de deux domaines: dans le premier domaine, nous remarquons que lorsque le taux d'oxygène dans le mélange augmente, la valeur de la sensibilité moyenne du QCM augmente

jusqu'à atteindre un maximum pour un taux d'oxygène égale à 50%, puis on observe une forte diminution de sensibilité du QCM avec l'augmentation de la proportion de l'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub> jusqu'à atteindre un minimum pour un fort taux d'oxygène égal à 80%.

La mixture du monomère avec un pourcentage d'oxygène mène vers une amélioration très nette de la sensibilité du capteur. Par exemple, pour la détection des molécules du méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme, la sensibilité d'un quartz recouvert avec un film élaboré avec du TEOS pur est de 32.01, 20.89, 12.63 et 8.78 Hz/mbar respectivement, cependant, pour une couche déposée avec un mélange de 50% O<sub>2</sub> et 50%TEOS, la sensibilité du QCM atteint les valeurs de 117.85, 79.55, 38.57 et 20.03 Hz/mbar, respectivement. La sensibilité de la couche a été multipliée par un facteur de 3.68, 3.80, 3.05, 2.28 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Ce résultat montre la grande affinité de la couche élaboré aux molécules du méthanol. La couche possède également une bonne affinité pour les molécules d'éthanol et d'acétone, cependant, l'affinité pour le chloroforme est moins prononcée. L'amélioration de la sensibilité du capteur est probablement due à la présence des groupements polaires à caractère hydrophile à la surface de la couche déposée. Ces groupements polaires rendent le matériau plus mouillable plus poreux et par conséquent augmentent le pouvoir d'absorption des films déposés. Le dépôt avec une proportion de 80% d'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub> donne un caractère inorganique aux films et par conséquence le film est de type SiO<sub>x</sub>, leur structure rapprochent celle de la silice thermique (SiO<sub>2</sub>), donc des couche vitreux, plus rigides et moins perméables [25,22].

#### **3.5.4. Analyse physico-chimiques des couches déposées avec un mélange TEOS/O<sub>2</sub>.**

Sur la figure 3.21 nous avons représenté l'effet de l'ajout de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation sur l'évolution des spectres FTIR des films déposés avec une puissance de décharge de 8Watts, une pression totale du gaz de 0.4 mbar, et une durée de dépôt de 10min.

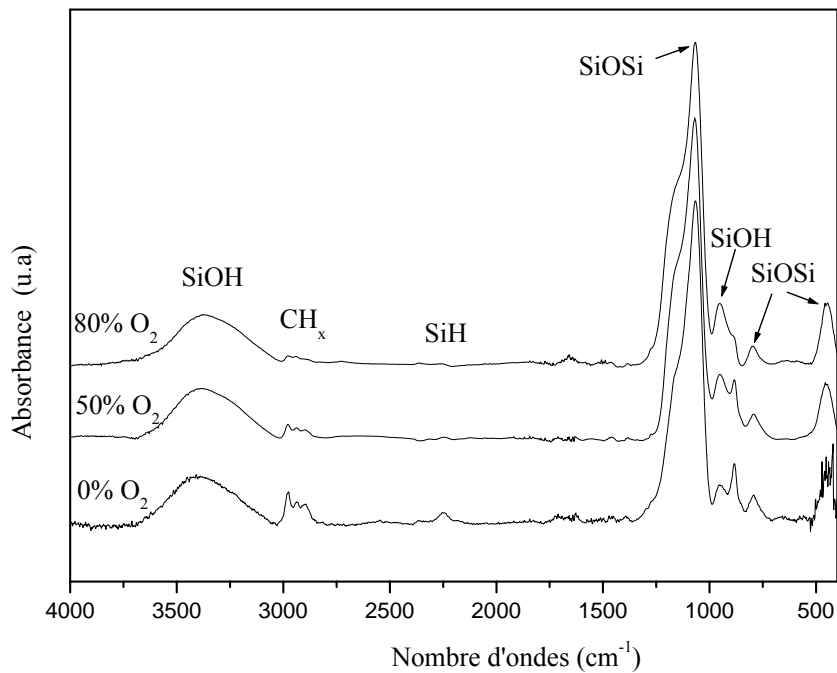


Figure 3.21: Evolution des spectres infrarouges de couches élaborées à partir du mélange TEOS/O<sub>2</sub>, avec une puissance de décharge de 8 Watts, pression totale de 0.4 mbar et une durée de dépôt de 10 min.

Nous remarquons que pour des fortes proportions d'oxygène (80%) le spectre infrarouge enregistré devient proche de celui de la silice thermique avec ses trois principaux pics attribués aux liaisons Si-O-Si situés autour de 400, 800 et 1070 cm<sup>-1</sup> [39]. En effet, nous observons une disparition totale des pics assignés à l'élément carbone. Pour le film déposé avec une proportion de 50% d'oxygène, la liaison CH<sub>x</sub> (2962 cm<sup>-1</sup>) apparaît faiblement et en même temps nous observons une disparition totale de la liaison SiH (2250 cm<sup>-1</sup>). Pour mieux illustrer l'influence de l'ajout de l'oxygène à un plasma de TEOS sur la composition chimique des films élaborés, nous avons reporté à partir de ces spectres l'évolution de l'intensité de certains pics en fonction du taux d'oxygène ajouté dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub> sur les figures 3.22 et 3.23 suivantes.

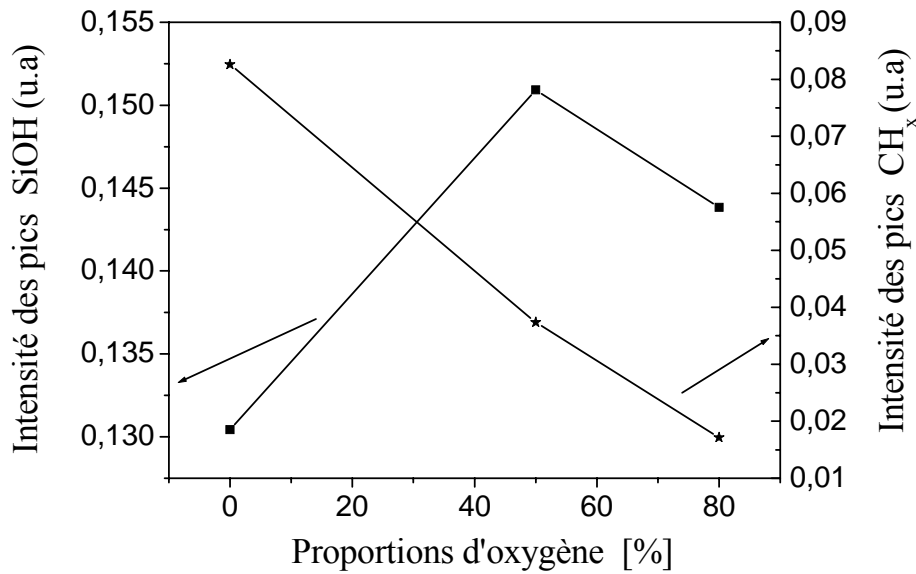


Figure 3.22: Effet de l'addition de l'oxygène sur l'intensité des pics CH<sub>x</sub> et SiOH.

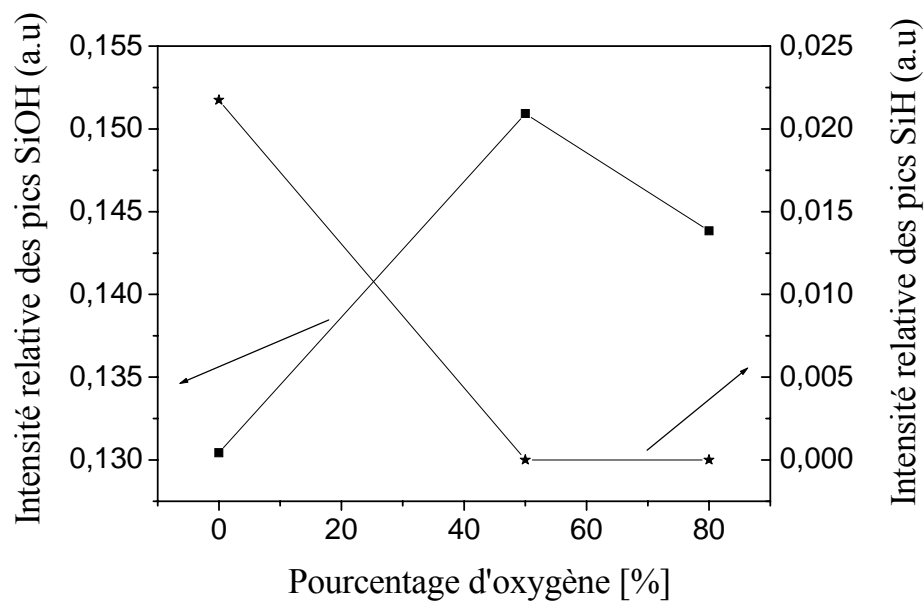
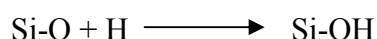
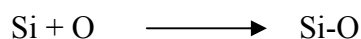
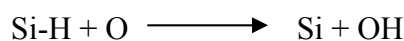
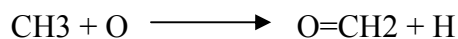


Figure 3.23: Effet de l'addition de l'oxygène sur l'intensité des pics SiH et SiOH.

Nous remarquons que lorsque le taux d'oxygène varie de 0 à 50%, les intensités des pics CH<sub>x</sub> et SiH enregistrés décroît, une décroissance accompagnée par une augmentation du pic SiOH en fonction du taux d'oxygène additif. La diminution du groupement CH<sub>x</sub> et la disparition du pic SiH pour un taux d'oxygène de 50%, peut être expliquée par la formation

des liaisons SiOH. Cela est confirmé par la réaction de l'hydrogène avec de l'oxygène en formant par conséquent des liaisons SiOH comme suit [26]:



La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin d'identifier la nature des liaisons présentes dans les couches minces et de suivre l'évolution de certaines d'entre elles en fonction des paramètres de dépôt. En effet, les liaisons Si-H sont des liaisons peu stables qui sont des sites préférentiels d'oxydation en surface, tandis que les liaisons Si-OH sont considérées comme favorisant les diffusions des molécules de gaz à travers les couches [12]. Delfino et al [27] ont prouvé que la formation des liaisons Si-H empêche l'incorporation de molécules organiques dans les couches. Au-delà de 50% du taux d'oxygène additif, nous remarquons une décroissance dans l'intensité du pic SiOH et le pic  $\text{CH}_x$  continue à diminuer. Les groupements  $\text{CH}_x$  peuvent produire des nano pores dans la couche [19]. Selon Arup Jyoti Choudhury et al [28], la diminution dans l'intensité du pic  $\text{CH}_x$  peut indiquer une structure du film réticulé (cross linking). Benissad et al [29] 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. La diminution des groupements SiOH peut être expliquée par la contribution pour la formation des groupements Si-O-Si. Pour des fortes proportions d'oxygène (80%) la structure est proche de silice thermique et par conséquent la couche déposée devient imperméable au vapeur organique.

### 3.6. Etude de la Stabilité du capteur (vieillessement)

Un capteur est dit stable quand, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. Le vieillissement sur la sensibilité des capteurs élaborés à base de films organosiliciés élaborés par polymérisation plasma a été évalué sur une durée de 6 mois. Les échantillons ont été stockés dans des boîtes à pression atmosphérique et une température ambiante. La figure 3.24 a et b illustre l'effet de la durée du stockage sur la variation d'un

cycle d'absorption et de désorption d'un QCM recouvert d'une couche sensible élaborée à partir d'un monomère de TEOS pure d'épaisseur 690 nm. Le capteur exposé aux deux types de molécules, la première, petite et polaire (méthanol), et le deuxième grosses et peu polaires (chloroforme) à une concentration d'environ 300 ppm.

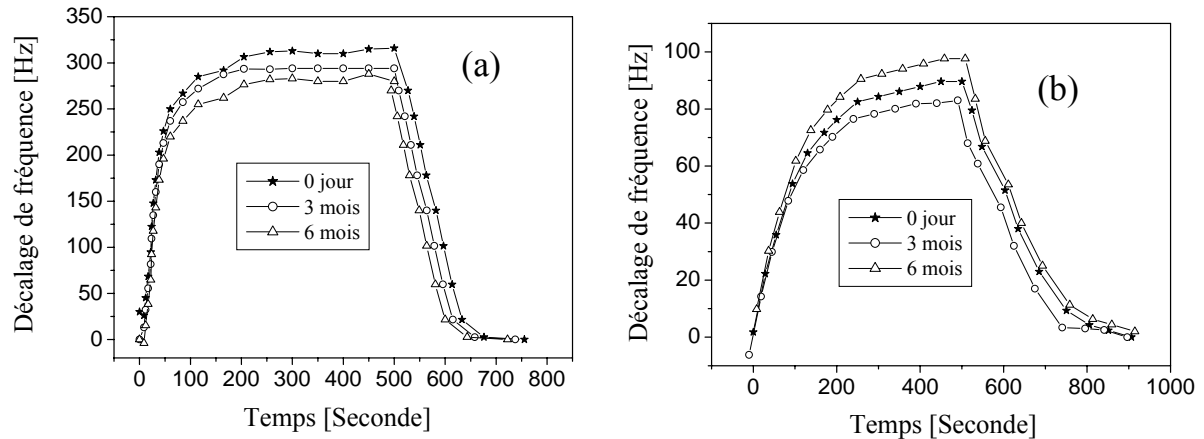


Figure 3.24: Effet de la durée de stockage sur la réponse du QCM recouvert d'un film d'épaisseur 690 nm élaboré à partir de pur vapeur de TEOS : (a) méthanol, (b) chloroforme

On observe clairement que la réponse du capteur n'est pas affectée par la durée de stockage (même pour une durée de stockage allant jusqu'à 6 mois) indiquant ainsi une fiabilité raisonnable du capteur.

La figure 3.25 a et b représente également l'évolution de la réponse en termes de décalage de fréquence d'un cycle d'absorption et de désorption d'un quartz recouvert par un film d'épaisseur 690 nm, élaborée avec une proportion de 50% TEOS et 50% O<sub>2</sub>. Le capteur a été exposé aux molécules de méthanol et de chloroforme à une concentration d'environ 300 ppm.

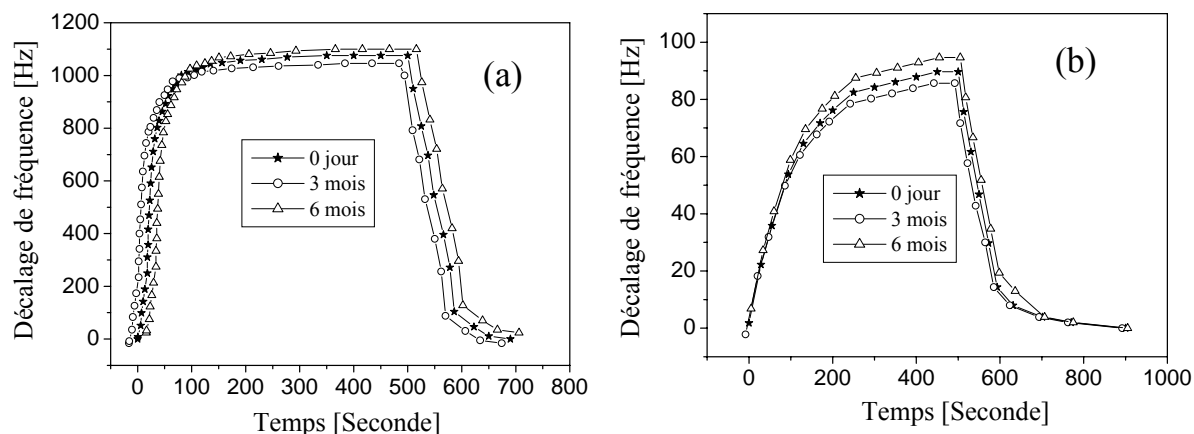


Figure 3.25: Effet de la durée de stockage sur la réponse du QCM recouvert d'un film d'épaisseur 690 nm élaboré à partir de 50% TEOS et 50% O<sub>2</sub> : (a) méthanol, (b) chloroforme

Nous remarquons que les réponses du capteur gardent presque la même allure, indiquant ainsi que le capteur possède une stabilité raisonnable. Ces résultats confirment que les capteurs élaborés à partir des films organosiliciés possèdent de bonne stabilité à long terme.

### 3.7. Conclusion

Dans cette partie, nous sommes intéressé à l'élaboration d'un capteur chimique sensible aux composés organiques volatils (COV) à base d'une microbalance à quartz (QCM). La détection a été évaluée par la mesure de la réponse en termes de décalage de fréquence du (QCM) en fonction de la concentration de l'analyte (méthanol, éthanol, acétone et chloroforme). Dans un premier temps, nous avons étudié la réponse en décalage de fréquence d'un quartz vierge. Les résultats de la détection ont montré que le décalage de fréquence était très faible et que la valeur de ce dernier augmente avec le poids molaire de l'analyte. Le décalage de fréquence dans le cas du chloroforme était plus grand que celle des autres gaz organique indiquant ainsi l'absence de l'effet du volume dans le cas d'un quartz vierge.

Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à base de vapeur de TEOS pure, l'évolution de la réponse en termes de décalage de fréquence du QCM fonctionnalisés ont montré une nette amélioration de la sensibilité du QCM pour les quatre

types d'analyte. Cependant, les variations de la sensibilité avec l'épaisseur de la couche déposée on montré une augmentation de la sensibilité avec l'épaisseur suivie d'une diminution pour un film épais. Les courbes de sensibilités pour le cycle d'adsorption et de désorption est suffisamment reproductible présentant une bonne propriété de réversibilité. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de (90 et 112 s), (102 et 118 s), (168 et 192 s), (225 et 250 s) pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Concernant la sélectivité, les résultats de la détection ont montré une bonne affinité de la couche sensible aux molécules de faible poids molaire indiquant ainsi la contribution du volume de la couche sensible dans le mécanisme de détection. Le décalage de fréquence était plus prononcé pour les molécules du méthanol. L'analyse physico-chimique des films déposés on révélé que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés et une croissance des liaisons  $\text{CH}_x$  et  $\text{SiH}$  qui empêchent la formation des liaisons  $\text{SiOH}$  conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir d'absorption.

Dans le cas de couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, les courbes caractéristiques de la réponse du capteur ont montré une augmentation significatif de la sensibilité du capteur avec l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange suivie d'une diminution pour un film élaboré avec un fort taux d'oxygène. Avec 50% TEOS et 50%  $\text{O}_2$  la sensibilité a été multipliée par facteur de 3.68, 3.80, 3.05, 2.28 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Les films élaborés à faible taux d'oxygène TEOS/ $\text{O}_2$  (< 50%) gardent toujours un caractère organique et par conséquence la formation de la liaison  $\text{SiOH}$  avec une diminution des liaisons  $\text{SiH}$  et  $\text{CH}_x$  conduit à un film hydrophile. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de (64 et 85 s), (89 et 104 s), (160 et 199 s), (200 et 260 s) pour les méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Au-delà de 50% d' $\text{O}_2$ , les films déposée possèdent un caractère inorganique dont la composition peut être de type  $\text{SiO}_x$ , de structure se rapprochant de la silice thermique (vitreux, plus rigides, moins perméable).

L'étude de la fiabilité du capteur a montré que les capteurs élaborés à partir des films organosiliciés possèdent une stabilité raisonnable à long terme.



## Références

- [1] Kieu An Ngo, “*Etude d’un système multicapteur pour la détection sélective des gaz*”, Thèse de Doctorat, université Paul Cézanne Aix-Marseille iii, (2006).
- [2] M.Penza, G.Cassano, P.Aversa, F.Antolini, A. cusano, M.Consales, M.Giordano, L.Nicolais, “*Carbon nanotubes-coated multi-transducing sensors for VOC<sub>s</sub> detection*”, Sensors and Actuators B., Vol. 111-112, (2005), pp. 171-180.
- [3] <http://www.ChapitreXII.htm/>
- [4] Erisela Nikaj, “*Etude sur les propriétés d’adsorption des films d’organosiliciés déposés par plasma*”, rapport de stage 2A, Laboratoire De Génie Electrique, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- [5] Marie Angélique Languille, Francisco José Cadete Santos Aires, Cyrile Deranlot, AgnèsPiednoir, Laurent Piccolo, Yvette Jugnet, Jean-Claude Bertolini, “*Adsorption de l’oxygène et du monoxyde de carbone sur au(111)-(22x√3) : étude in situ par STM*”, Institut de Recherches sur la Catalyse (UPR 5401 – CNRS). 2, Avenue Albert Einstein. 69626 – Villeurbanne cedex.
- [6] Gaétan Couderc, “*Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*”, Thèse de Doctorat, Université de LYONI, (2002).
- [7] G. Sarerbrey, “*Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*”, Z. Phys, Vol. 155, (1990), p. 206.
- [8] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad , “*Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons*”, Sensors and Actuators B., Vol. 134, (2008), pp. 887-894.
- [9] C.P.L. Rubinger, C.R. Martins, M.-A. De Paoli, R.M. Rubinger, “*Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization*”, Sensors and Actuators B., Vol. 123, (2007), pp. 42–49.
- [10] Wei Fen Jiang, Min Jia, Yu ShengWang, Long Yu Li, Xin Jian Li, “*Accelerated resistive humidity sensing properties of silicon nanoporous pillar array*”, Thin Solid Films., Vol. 517, (2009), pp. 2994–2996.
- [11] 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., Vol. 115, (2006), pp. 589–595.

- [12] Jennifer Ubrig, “Encapsulation de dispositifs sensibles à l’atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD”, Thèse de doctorat de l’Ecole Polytechnique, 28 novembre 2007.
- [13] fr.wikipedia.org/wiki/ Indice de réfraction.
- [14] 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, Laboratoire De Génie Electrique, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1999).
- [15] H. Lin, J. Shin, “*Fullerene C60-cryptand coated surface acoustic wave quartz crystal sensor for organic vapors*”, Sensors and Actuators B., Vol. 92, (2003), pp.243–254.
- [16] L. Xu, X. Hu, Y. T. Lim, V. S. Subramanian, “*Organic vapor adsorption behavior of poly (3-butoxythiophene) LB films on quartz crystal microbalance*”, Thin solid films., Vol. 417, (2002), pp.90–94.
- [17] R.A.M. Carvalho , R.R. Lima, A.P. Nascimento Filho , M.L.P. Silva , N.R.Demarquette, “*Plasma polymerized TEOS films for nanochannels formation and sensor development*”, Sensors and Actuators B., Vol. 108, (2005), pp. 955–963.
- [18] K. Takizawa \*, Y. Mori, N. Miyatake, K. Murata, “*Characteristics of monopole antenna plasmas for TEOS PECVD*”, Thin Solid Films., Vol. 516, (2008), pp. 3605–3609.
- [19] Chia-Hao Lo, Wei-Song Hung, Shu-Hsien Huang, Manuel De Guzman, V. Rouessac, Kueir-Rarn Lee, Juin-Yih Lai , “*Plasma deposition of tetraethoxysilane on polycarbonate membrane for pervaporation of tetrafluoropropanol aqueous solution*”, Journal of Membrane Science., Vol. 329, (2009), pp. 138–145.
- [20] K. Yamaoka, Y. Yoshizako, H. Kato, D. Tsukiyama, Y. Terai, Y. Fujiwara, “*Room-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiOCH films using tetraethoxysilane*”, Physica B., Vol. 376–377, (2006), pp. 399–402.
- [21] I. S. Bae, S. J. Cho, W. S. Choi, B. Hong, H. D. Jeong, J. H. Boo, “*Characterization on polymerized thin films for low-k insulator using PECVD*”, Vol. 61, (2008), pp. 245.
- [22] Bordes Guilhem, “*Élaboration et caractérisation d’un solide hydrophobe pour l’étude de la condition de glissement hydrodynamique à l’interface solide-liquide*”, Master des Sciences de la Matière, Stage 2005-2006.
- [23] Yang Li, Mujie Yang, “*Humidity sensitive properties of substituted polyacetylenes*”, Synthetic Metals., Vol. 129, (2002), pp. 285–290.

- [24] Mikko Björkqvist, Jarno Salonen, Jaani Paski, Ensio Laine, “*Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor*”, *Sensors and Actuators A.*, Vol. 112, (2004), pp. 244–247.
- [25] T.H. Chung , M.S. Kang, C.J. Chung, Y. Kim, “Effects of process parameters on the properties of silicon oxide films using plasma enhanced chemical vapor deposition with tetramethoxysilane.
- [26] N. Benissad, K. Aumaille, A. Granier, A. Goulet, “*Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*”, *Thin Solid Films.*, Vol. 384, (2001), pp. 230-235.
- [27] M. Delfino, W. Tsai, G. Reynolds, M.E. Day, “*Hydrogenating silicon dioxide in an electron cyclotron plasma*”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, (1993), pp. 3426.
- [28] Arup Jyoti Choudhury, Joyanti Chutia, Hemen Kakati, Shruti A. Barve, Arup Ratan Pal, Neelotpal Sen Sarma, Devasish Chowdhury, Dinkar S. Patil, “*Studies of radiofrequency plasma deposition of hexamethyldisiloxane films and their thermal stability and corrosion resistance behavior*”, *Vacuum.*, Vol. 84, (2010), pp. 1327-1333.
- [29] N. Benissad, K. Aumaille, A. Granier, A. Goulet, “*Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*”, *Thin Solid Films.*, Vol. 384, (2001), pp. 230–235.
- [30] A. Pecora, L. Maiolo , G. Fortunato , C. Caligiore , “*A comparative analysis of silicon dioxide films deposited by ECR-PECVD, TEOS-PECVD and Vapox-APCVD*”, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, Vol. 352, (2006), pp. 1430–1433.
- [31] Cyril 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).
- [32] Yi-Lu Sun, Ren-Jang Wu , Yu-Ching Huang, Pi-Guey Su , Murthy Chavali, Yi-Zhen Chen, Chu-Chieh Lin, “*In situ prepared polypyrrole for low humidity QCM sensor and related theoretical calculation*”, *Talanta .*, Vol. 73, (2007), pp. 857–861.
- [33] Jia Huang, Yadong Jiang, Xiaosong Du, Juan Bi, “*A new siloxane polymer for chemical vapor sensor*”, *Sensors and Actuators B.*, Vol. 146, (2010), pp. 388–394.
- [34] Guermat Noubel, “*Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d’eau par polymérisation plasma*”, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, N° d’ordre 131/TS/2011, (2011).

- [35] Juncal Estella, Jesu' s C. Echeverri'a, Mariano Laguna, Julia'n J. Garrido, “*Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties*”, *Journal of Non-Crystalline Solids.*, Vol. 353, (2007), pp. 286–294.
- [36] Bartosz Wyszynski, Agustin Gutierrez Galvez, Takamichi Nakamoto, “*Improvement of ultrasonic atomizer method for deposition of gas-sensing film on QCM*”, *Sensors and Actuators B.*, Vol. 127, (2007), pp. 253–259.
- [37] Pengchao Si, John Mortensen, Alexei Komolov, Jens Denborg, Preben Juul Møller, “*Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures*”, *Analytica Chimica Acta .*, Vol. 597, (2007), pp. 223–230.
- [38] Masashi Kikuchi, Seimei Shiratori “*Quartz crystal microbalance (QCM) sensor for CH<sub>3</sub>SH gas by using polyelectrolyte-coated sol-gel film*”, *Sensors and Actuators B.*, Vol. 108, (2005), pp. 564–571.
- [39] K. KIM, D. KWON, G.S.LEE, “*properties of low dielectric constant fluorinated silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition* ”, *Thin Solid Films.*, Vol. 332, (1998), pp. 369-374.
- [40] Isabelle Savin de Larclause, “*Dépôt organosilicic par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrats microstructures*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2008).
- [41] Xiuming Xua , Huaiwen Cang, Changzhi Li , Zongbao K. Zhao, Haiyang Li , “*Quartz crystal microbalance sensor array for the detection of volatile organic compounds*”, *Talanta.*, Vol. 78, (2009), pp. 711-716.
- [42] 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
- [43] Cyril 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).

- [44] E. Redava, xx, “Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for plasma treatment of deposited organosilicon thin films”, *Thin Solid Films.*, Vol. xx, (xxxx), pp. xxx–xxx.
- [45] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance*”, *Talanta.*, Vol. 78, (2009), pp. 1280–1285.
- [46] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*A sensor of alcohol vapours based on thin polyaniline base film and quartz crystal microbalance*”, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 168, (2009), pp. 85–88.

*Chapitre IV*

---

*Etude de la diffusion des composés  
organiques volatils COV*

## Chapitre 4 : Etude de la diffusion des composés organiques volatils COV

### 4.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrivons le processus de transfert de matière régit uniquement par un processus moléculaire, c.-à-d. par la diffusion moléculaire. Une large palette de descriptions de la diffusion est disponible dans la littérature. La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules [1]. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique [2]. La première considération importante dans cette étude est la détermination et l'interprétation des cinétiques de diffusion des composés organiques volatils (COV) à l'intérieure de la couche sensible matériau, dans différentes conditions. La diffusion se définit ainsi comme un phénomène de transport moléculaire du à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère [29]. Les cinétiques d'absorption de fluide dans les polymères ont été étudiées depuis environ 150 ans, commençant certainement avec Fick (1855), qui a établi ses équations par analogie entre phénomènes de transfert de chaleur par conduction et transfert de masse [2]. La loi de Fick reste la plus couramment utilisée car c'est la plus simple et elle décrit relativement bien un grand nombre de courbes de sorption [29]. La diffusion dépend fortement de la taille, de la rigidité et de la forme de la molécule diffusante, aussi des facteurs externes (température, concentration du soluté, épaisseur du film, la pression...) [3]. Le transport des petites molécules, tels que les gaz ou la vapeur d'eau, dans des films de polymère s'effectue par un mécanisme de dissolution-diffusion et peut être décomposé en trois étapes :

- Adsorption du gaz sur la face amont du film,
- Diffusion du gaz à travers la membrane,
- Désorption du gaz de la face aval du film.

La première étape d'adsorption et celle de désorption étant admise comme quasi instantanées, seule la seconde étape est déterminante dans le processus de transport. Dans le cas d'une diffusion pure, le gradient de concentration en molécules diffusantes est la seule force motrice [4].

Dans ce travail nous nous intéressons à une approche expérimentale qui devrait nous permettre de mesurer aisément les coefficients de diffusion. Nous utilisons des modèles décrits dans la littérature qui sont basés sur la connaissance expérimentale des phénomènes de diffusion. Les paramètres de ces processus, tels que la concentration, la capacité d'adsorption, la géométrie et la température doivent être connus pour permettre la simulation.

#### 4.2. Les lois de diffusion de Fick

On considère un film polymérique d'épaisseur  $L$  de surface  $A$  soumise à un fluide et  $Q$  la quantité totale de pénétrant qui passe à travers le film pendant un temps  $t$ .

La quantité de pénétrant, qui traverse le polymère pendant une unité de temps et par unité de surface, est  $J$ , le flux diffusif de la molécule pénétrante, donné par :

$$j = \frac{Q}{At} \quad (1.4)$$

La première loi de Fick établit une relation proportionnelle entre le flux de substance à travers le film et le gradient de concentration entre les deux côtés de film :

$$j = -D\Delta C \quad (2.4)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Cette première loi est applicable à l'état d'équilibre qui est atteint quand la concentration ne varie plus et que le flux est constant. Quand la diffusion se passe seulement dans une direction  $x$  (unidirectionnelle), la relation se réduit à

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.4)$$

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.

En dynamique, le transfert de matière par diffusion est lié à la concentration du pénétrant qui est fonction de la position du pénétrant dans le film et du temps. La seconde loi de diffusion de Fick décrit cet état de non-équilibre et est donné (dans le cas unidirectionnelle) par :



$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial Jx}{\partial x} = \frac{\partial(D\nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.4)$$

$C(x, t)$  est la concentration locale de pénétrant à une position  $x$  et à un temps  $t$ .

Cette équation différentielle peut être intégrée, en tenant compte de la condition initiale ( $t=0$ ) et des conditions limites ( $x=0, l$ ) et constitue la référence théorique pour de nombreux problèmes communs de diffusion.

La résolution de cette équation donne le profil de concentration dans la zone de diffusion à différents intervalle de temps. Pour de nombreux systèmes polymère/ pénétrant, et dans des conditions définis,  $D$  peut être considéré comme constant dans toute l'épaisseur de film. L'équation précédent se réduit alors à :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (5.4)$$

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. Crank a présenté des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites variées [5]. Les solutions de cette équation différentielle peuvent être calculées pour des paramètres géométriques et des conditions aux limites bien définies. Cependant, la diffusion dans des films minces est plus simple est moins lente. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à la diffusion dans des films minces, d'autant plus qu'en pratique, les matériaux composites sont élaborés le plus souvent sous forme de films [6]. Pour un film mince d'épaisseur  $L$ , négligeable devant la surface,  $C$  et la concentration des COV à l'intérieur de film,  $D$  le coefficient de diffusion des COV. Avec les conditions aux limites suivantes :  $C(x, 0) = 0$  (concentration initiale des COV à l'intérieur de l'échantillon, dans le cas d'un échantillon sec),  $C(L, t) = C_s$ , avec  $C_s$  et la concentration des COV à la surface d'échantillon (figure 4.1), alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration des COV est donnée par l'équation suivant :

$$C(x, t) = C_s + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{n} C_s (\cos(n\pi) - 1) \sin\left(\frac{n\pi(x-L)}{2L}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{4L^2} Dt\right) \right] \quad (6.4)$$

Des équations similaires peuvent être obtenues pour d'autres géométries, sphériques ou cylindriques. La variable  $Dt/L^2$  appelé le nombre de Fick. Cette grandeur définit le « degré d'avancement » du processus de diffusion :

$Fi=Dt/L^2 \ll 1$  —————> début du processus de diffusion

$Fi=Dt/L^2 \gg 1$  —————> fin du processus de diffusion

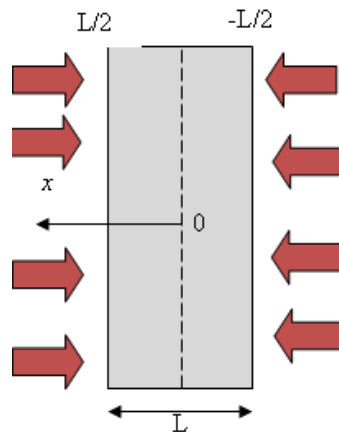


Figure 4.1: Diffusion dans un film mince

La masse totale des COV  $M_t$  dans le matériau à un instant  $t$  est obtenue par intégration de la variable  $C$  sur l'épaisseur du matériau, et sur une aire  $A$  soumise au flux :

$$M_t = \int_{-L/2}^{L/2} A \cdot C(x, t) dx \quad (7.4)$$

Si l'on note  $M_\infty$  la masse des COV absorbée après un temps infini, l'équation (7) s'écrit alors :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{L^2} \pi^2 t\right) \quad (8.4)$$

C'est généralement cette équation qui est la base des modèles de cinétique de diffusion. Plusieurs auteurs dont Shen et Springer, De Nève et Shanahan et Zheng et Morgan, supposent que la cinétique d'absorption d'eau dans les réseaux époxy suit un processus de diffusion fickien indépendant de la concentration [7, 8, 9]. La considération du paramètre  $M_t$  est intéressante puisque ce dernier correspond à la masse des COV absorbée à un instant donné, et donc c'est

une mesure accessible expérimentalement. Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique. Il est parfois utile, notamment pour la détermination des paramètres de diffusion, de considérer des expressions simplifiées aux temps courts ou aux temps longs :

- Lorsque  $M_t/M_\infty < 0.5$  (temps courts), l'équation (8.4) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (9.4)$$

- Lorsque  $M_t/M_\infty > 0.6$  (temps longs), l'équation (8.4) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (10.4)$$

Il faut cependant noter qu'il existe des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer qui proposent une expression simplifiée de  $M_t/M_\infty$  de l'équation (8.4) [10].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left(-7.3\left(\frac{Dt}{4L^2}\right)^{0.75}\right) \quad (11.4)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell qui cherche à modéliser les phénomènes de vieillissement des composites epoxy-fibres de carbone [11].

Une représentation schématique de la courbe  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  est donnée en figure 4.2, c'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement.

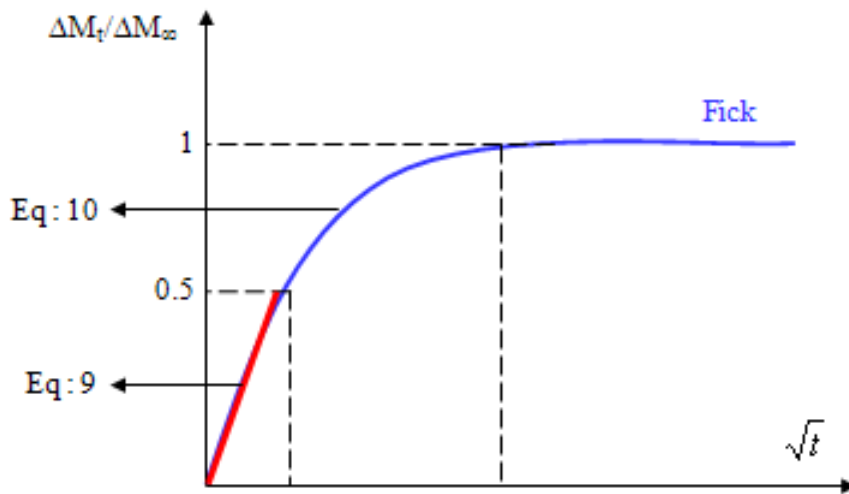


Figure 4.2: Courbe de diffusion de type Fick.

Des essais expérimentaux permettent de tracer des courbes similaires de cette figure. Il est alors possible de connaître  $M_\infty$  et d'accéder facilement au coefficient de diffusion  $D$ .

Tous les auteurs confirment l'influence de la température sur les cinétiques d'absorption. D'une part, la pente initiale des courbes d'absorption augmente avec la température. Ainsi, le coefficient de diffusion  $D$  est extrêmement sensible à la température ; il peut augmenter de deux ordres de grandeur pour une augmentation de température de  $100^\circ\text{C}$  [12, 13]. La vitesse de diffusion dépend de la température et le coefficient de diffusion  $D$  varie suivant la loi d'Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (12.4)$$

Avec,

$D_0$  : facteur pré exponentiel ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$E_a$  : énergie d'activation apparente pour le processus de diffusion ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

$T$  : température (K).

### 4.3. Diffusion Fickienne

La diffusion Fickienne est ainsi caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion  $D$  indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration des molécules, puisque nous nous plaçons dans le cas de phénomènes physiques réversibles.
- Un seuil d'absorption des COV asymptotique  $M_\infty$  atteint pour un temps infini correspondant à l'équilibre et caractérisé par la valeur correspondante du gain de masse généralement exprimé en pourcentage.

### 4.4. Diffusion non Fickienne

Pour certains polymères, la diffusion ne peut être décrite correctement par les lois de Fick.

Deux anomalies peuvent survenir :

- Le coefficient de diffusion dépend du temps,
- La cinétique dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

Il faut alors considérer d'autres modèles cinétiques, faisant intervenir des modes d'interaction entre le gaz et le polymère, plus complexes que ceux proposés par les lois de Fick. Les courbes schématiques données sur la figure 4.3 sont représentatives des différents cas rencontrés dans la littérature.

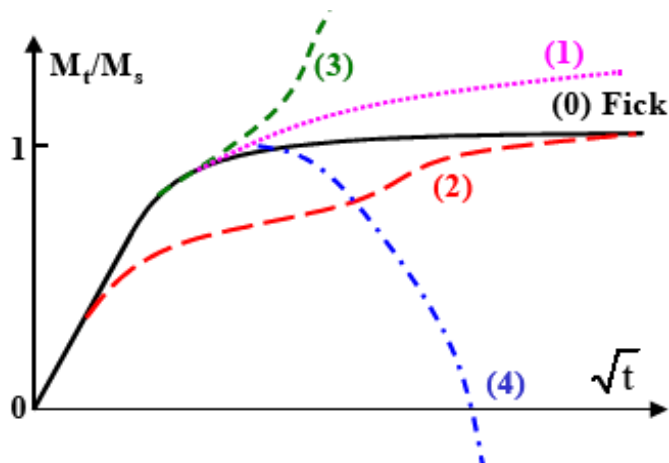


Figure 4.3: Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption non Fickienne [14].

- La courbe (0) correspond au comportement fickien.
- La courbe (1), qui est caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré, l'équilibre n'est jamais atteint [15].
- La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir [16, 17, 18].
- Le cas (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption des COV, qui est généralement accompagnée de déformations importantes, d'endommagements au sein du matériau [19, 20].
- Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau, après une certaine durée de vieillissement [18, 15, 12]. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes polymères et être évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption des COV.

#### 4.5. Mesure du coefficient de diffusion ( $D$ ) d'un film déposé sur quartz microbalance (QCM)

Supposant que  $\Delta F_t$  est la variation de fréquence due à l'absorption de la vapeur des COV dans le film à tout instant  $t$  et  $\Delta F_\infty$  est la variation de fréquence à l'état d'équilibre à la fin du processus d'absorption (figure 4.5), on peut donner ces deux paramètres comme suit :

$$\Delta F_t = F_{\text{Film}} - F_t \quad \text{Et} \quad \Delta F_\infty = F_{\text{Film}} - F_\infty$$

Où  $F_t$  est la fréquence pendant le processus d'absorption à l'instant  $t$ ,  $F_\infty$  est la fréquence à l'état d'équilibre, et  $F_{\text{Film}}$  est la fréquence du film (figure 4.4).

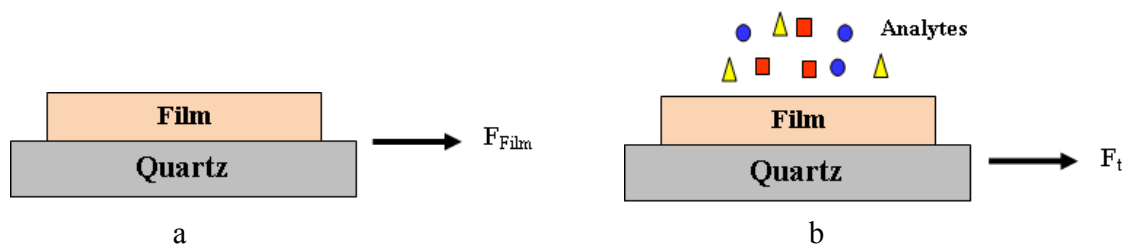


Figure 4.4: La fréquence de résonance du quartz avec film (a), et pendant le processus l'absorption à l'instant  $t$  (b)

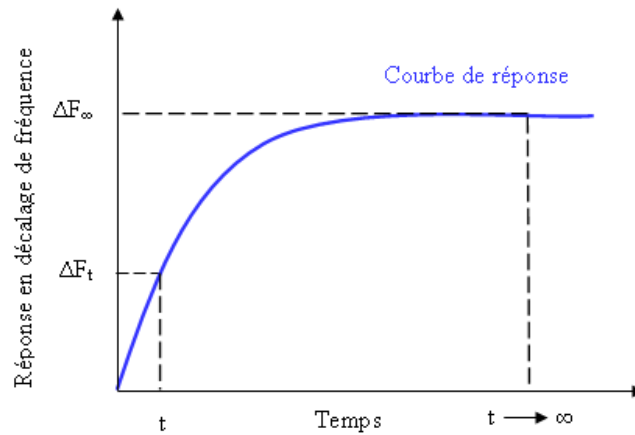


Figure 4.5: Evolution temporelle de la réponse d'un quartz

L'analyse des données expérimentales obtenues a été basée sur la résolution analytique de la seconde équation de Fick, qui a été révisé par Crank [5]. Comme on a vu dans le premier chapitre, l'additionnement d'une masse supplémentaire sur la surface du QCM induit une diminution dans la fréquence de résonance du quartz en suivant la loi de Sauerbrey.

$$\Delta F_q = -C_f \Delta M_q \quad (13.4)$$

Où  $\Delta F_q$  le changement dans la fréquence de résonance du quartz,  $\Delta M_q$  la masse supplémentaire sur la surface du QCM et  $C_f$  constante d'étalonnage. En combinant cette équation avec l'équation (9) on trouve :

$$\frac{\Delta F_t}{\Delta F_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{t^{1/2}}{L} \quad (14.4)$$

Le tracé de  $\Delta F_t / \Delta F_\infty$  en fonction de  $t^{1/2}/L$  peuvent être faites et donc  $D$  peut être calculé à partir de la première portion linéaire de la diffusion (figure 4.6).

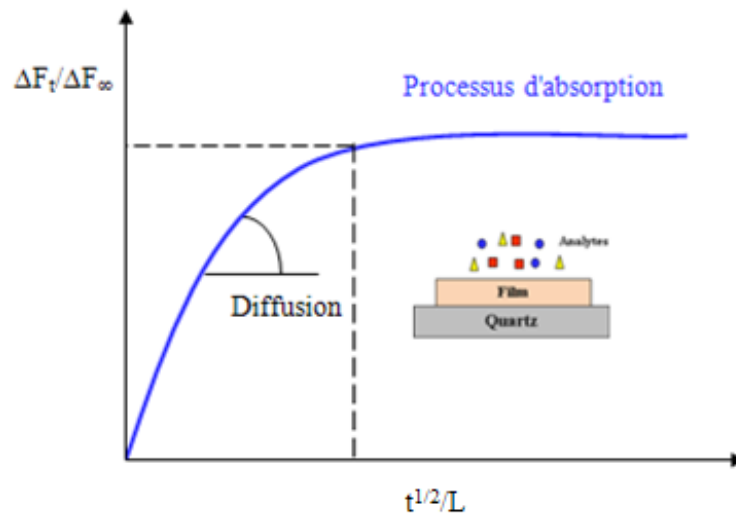


Figure 4.6: Cinétique l'absorption d'un quartz couvert avec un film

#### 4.6. Etude de la diffusion des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS

Il est important d'étudier le processus de diffusion des COV dans les polymères organosiliciés. Par exemple, la diffusivité dans des films polymères et les membranes [21,22] est important avec l'utilisation de polymères comme de couches barrière dans des applications d'emballage [23] et pour des applications des sciences de séparation [21,24]. Dans cette section, nous avons regroupé les résultats expérimentaux qui ont permis de cerner le phénomène de diffusion, c'est à dire les cinétiques d'absorption des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS. La diffusion des différents vapeurs des COV a été étudiée et les coefficients de diffusion ( $D$ ) ont été calculés. Pour cela le film de TEOS pure d'une épaisseur égale à 690 nm a été exposé à 300 ppm des vapeurs de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme les résultats sont illustrés dans la figure 4.7.



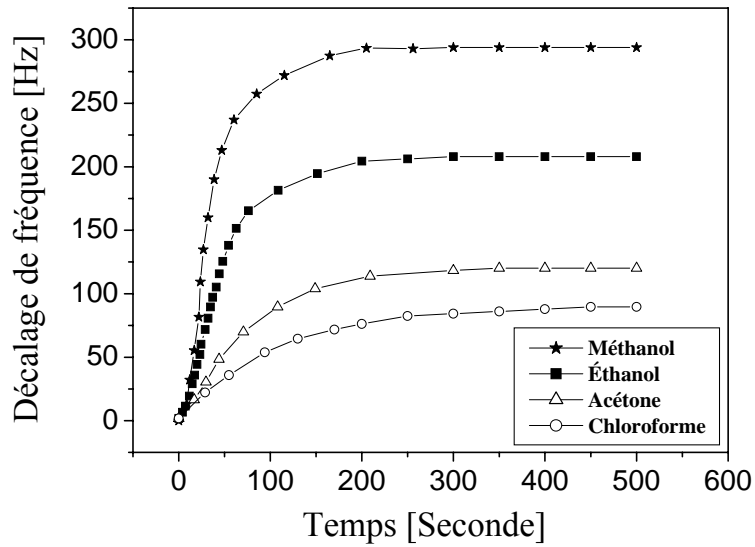


Figure 4.7: Cinétiques d'absorptions expérimentales pour un quartz couvert d'un film de TEOS pure d'épaisseur 690 nm, exposé à 300 ppm des vapeurs de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme.

On représente sur la figure 4.8 le rapport  $\Delta F_t / \Delta F_\infty$  en fonction de  $t^{1/2}/L$  afin d'être en cohérence avec les modèles classiques de diffusion. Le modèle de Fick 1D, (i.e. avec une diffusion unidirectionnelle) a été appliqué à chaque courbe de la figure 4.7. On constate que le modèle de Fick 1D permet de simuler convenablement les cinétiques expérimentales.

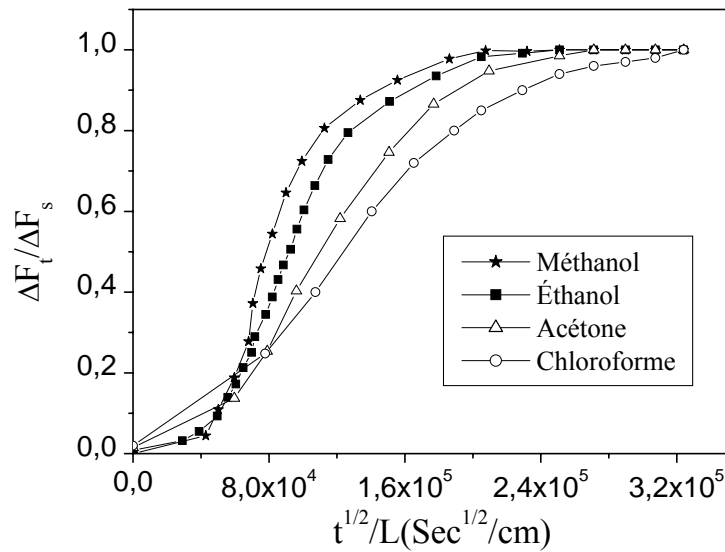


Figure 4.8: Tracé de  $\Delta F_t / \Delta F_s$  en fonction de  $t^{1/2}/L$  pour un quartz couvert d'un film de TEOS pure d'épaisseur 690 nm exposé à 300 ppm de vapeurs de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme.

Tout d'abord, il apparaît que toutes les courbes atteignent un seuil de saturation. Les cinétiques obtenues respectent les conditions du modèle de diffusion de Fick (détailé dans la partie 1). Il y a en effet une première partie linéaire pour les premiers temps de diffusion. La diffusion se ralentit ensuite pour atteindre un état de saturation pour le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Pour le chloroforme la cinétique d'absorption n'est pas purement Fickienne dans cet intervalle de temps, c'est une diffusion pseudo-Fickienne, dans la mesure où il n'y a pas de palier de saturation, qui est une des hypothèses du modèle de Fick. On peut cependant appliquer le modèle de Fick pour ce genre de diffusion. Si on considère un pseudo-palier de saturation, c'est à dire on considère que l'absorption est Fickienne jusqu'à un certain point où le matériau serait saturé. Cette constatation a également été faite par M. M. Ayad et al pour le même type de composite [25, 26, 27] et par de nombreux auteurs [15, 29, 28]. L'état des composés volatils transportés ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion [15]. Les valeurs calculées du coefficient de diffusion ( $D$ ) pour les analytes testés avec une concentration de 300 ppm sur une couche d'épaisseur égale 690 nm sont rapportées dans le tableau 4.1.

Composés organiques volatils COV	Coefficient de diffusion (D) (cm <sup>2</sup> /s)
Méthanol	3.28 x 10 <sup>-11</sup>
Ethanol	1.90 x 10 <sup>-11</sup>
Acétone	4.11 x 10 <sup>-12</sup>
Chloroforme	3.15 x 10 <sup>-12</sup>

Tableau 4.1 : Valeurs calculées du coefficient de diffusion (D) pour différent type de COV

Il est clair que la valeur de  $D$  suit l'ordre suivant: le méthanol > éthanol > Acétone > chloroforme. Ceci est dû aux différences de la nature hydrophile et la masse molaire de ces COV. La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante (c'est le cas du méthanol et l'éthanol). Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes liées. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par son constant diélectrique ( $\epsilon$ ) [15]. Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou le constant diélectrique ( $\epsilon$ ) du composé et du polymère sont proches. Les différences des valeurs de  $D$  peuvent être utilisées comme une base pour la détermination sélective de ces vapeurs toxiques [25].

#### 4.7. Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur le processus de diffusion des COV.

Comme pour le cas précédent, nous traçons le rapport  $\Delta F_t / \Delta F_\infty$  en fonction de  $t^{1/2}/L$ . Nous avons testé plusieurs épaisseurs afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la valeur de  $D$  et sur les cinétiques de diffusion des COV. Les courbes pour différentes épaisseurs sont représentées sur les figures 4.9 (a) et (b).

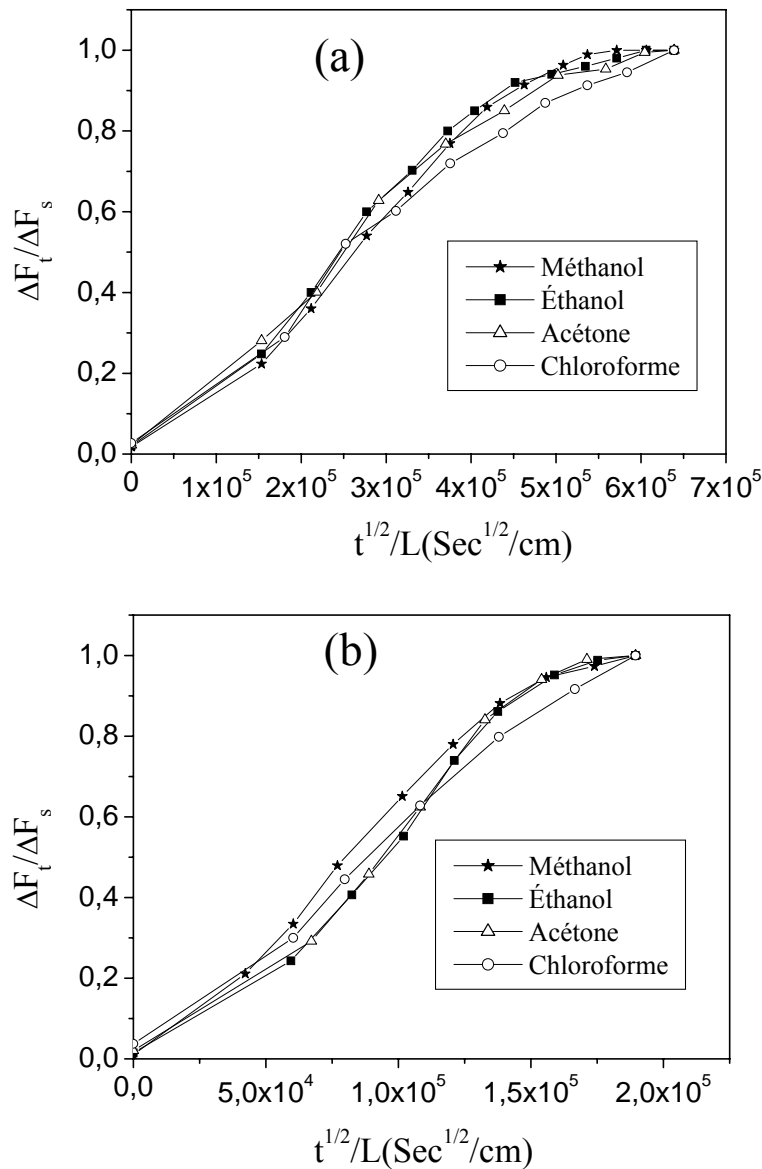


Figure 4.9: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur les cinétiques de diffusion expérimentales  $\Delta F_t / \Delta F_s = f(t^{1/2} / L)$ : (a) 350 nm, (b) 1180 nm.

L'effet de l'épaisseur est clairement visible, il apparaît que toutes les courbes n'atteint pas l'état de saturation, soit pour les grandes (1180 nm) ou les plus faibles épaisseurs (350 nm), la diffusion dans ce cas suit une évolution pseudo-Fickienne. Nous allons à nouveau supposer que la diffusion suit une loi de Fick, et essayer de déterminer les coefficients de diffusion ( $D$ ). Les valeurs calculées de ( $D$ ) des COV pour différentes épaisseurs est donnée dans le tableau 4.2.

Epaisseur (nm)	Composés organiques volatils COV	coefficient de diffusion (D) (cm <sup>2</sup> /s)
350	Méthanol	6.58 x 10 <sup>-13</sup>
	Ethanol	8.1 x 10 <sup>-13</sup>
	Acétone	7.92 x 10 <sup>-13</sup>
	Chloroforme	6.96 x 10 <sup>-13</sup>
690	Méthanol	3.28 x 10 <sup>-11</sup>
	Ethanol	1.90 x 10 <sup>-11</sup>
	Acétone	4.11 x 10 <sup>-12</sup>
	Chloroforme	3.15 x 10 <sup>-12</sup>
1180	Méthanol	7.96 x 10 <sup>-12</sup>
	Ethanol	5.16 x 10 <sup>-12</sup>
	Acétone	5.63 x 10 <sup>-12</sup>
	Chloroforme	5.71 x 10 <sup>-12</sup>

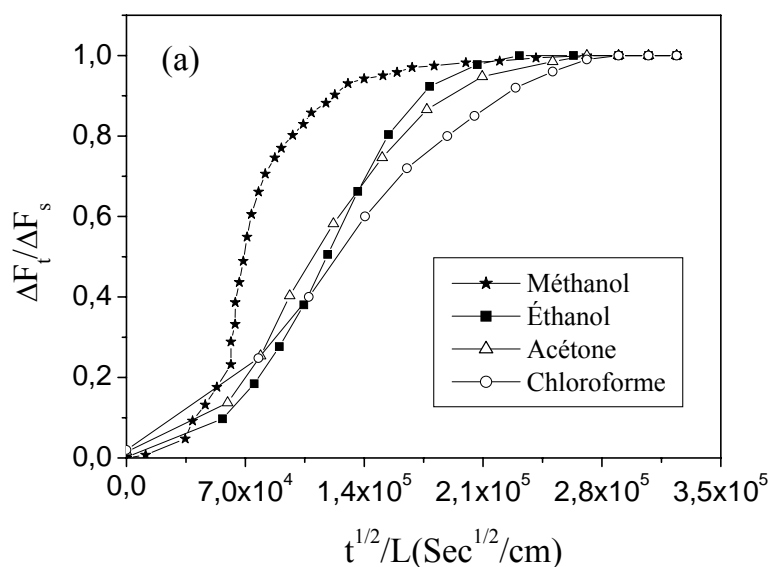
Tableau 4.2: Récapitulatif des coefficients de diffusion des COV dans les films de TEOS pure d'épaisseur 350, 690 et 1180 nm.

Si nous comparons les coefficients de diffusion correspondant à chaque épaisseur, nous constatons que ceux obtenus pour les épaisseurs de 350 et de 1180 nm, sont les plus faibles par rapport à ceux obtenus pour l'épaisseur 690 nm. Nous pouvons constater également qu'il existe, aussi dans ce cas, deux domaines distincts : Le premier domaine regroupe l'ensemble des valeurs de fort coefficient de diffusion ( $D > 1.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), ou la diffusion est parfaitement Fickienne c'est le cas de la diffusion du méthanol et l'éthanol dans le film d'épaisseur 690 nm. Le deuxième domaine correspondant aux coefficients de diffusion de faible valeur ( $D < 4.11 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) où la cinétique de diffusion suit une évolution pseudo-Fickienne, comme celle observée pour les épaisseurs de 350 et de 1180 nm. Cependant, ces résultats sont en bon corrélation avec les

résultats discutés en chapitre 3. En effet, les résultats ont montré que les couches d'épaisseurs 350 et 1180 nm présentaient une structure dense et hydrophobe menant vers une diminution du nombre ou de section des pores à travers les quelles les molécules peuvent diffuser, par conséquent, le coefficient de diffusion aura une faible valeur.

#### 4.8. Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur le processus de diffusion des COV.

Pour mieux illustrer l'influence de l'ajout de l'oxygène à un plasma de TEOS sur les valeurs du coefficient de diffusion ( $D$ ) et sur les cinétiques de diffusion des COV au sein de notre matériau, nous avons appliqué le modèle de Fick 1D sur les cinétiques d'absorption expérimentaux ( $\Delta F = f(t)$ ) pour des quartz couverts avec des couches obtenues par polymérisation plasma (ppTEOS) dont l'épaisseur est d'environ 690 nm. Les couches ont été élaborées avec une proportion d'oxygène allant de 50 à 80% dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>. Les capteurs ont été exposés aux vapeurs du méthanol, d'éthanol, d'acétone et de chloroforme à une concentration d'environ 300 ppm. Dans la (figure 4.10 (a), (b)) nous avons présenté le rapport  $\Delta F_t / \Delta F_\infty$  en fonction de  $t^{1/2}/L$  pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>.



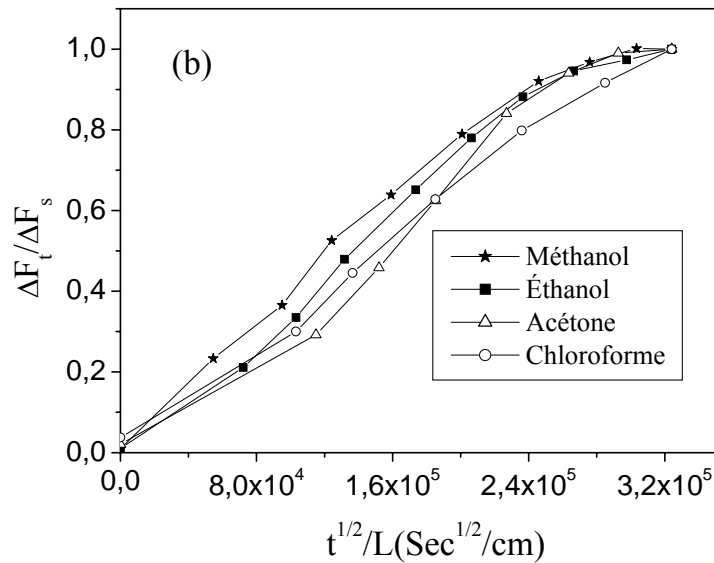


Figure 4.10 : Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur les cinétiques de diffusion expérimentales  $\Delta F_t / \Delta F_\infty = f(t^{1/2}/L)$ : (a) 50% O<sub>2</sub>/50% TEOS, (b) 80% O<sub>2</sub>/20% TEOS.

Le modèle Fickien que nous utilisons pourrait à nouveau se révéler satisfaisant pour décrire les phénomènes de diffusion que nous observons pour les couches élaborées avec de TEOS pure. Nous remarquons que la couche élaborée avec une proportion de 50% d'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>, présente une cinétique de diffusion nettement Fickienne. Toutes les courbes atteignent la saturation, ensuite, la diffusion se ralentit pour atteindre un plateau pour les quatre types d'analyte (figure 4.10 (a)). Par contre, les courbes n'atteignent pas l'état de saturation pour la couche élaborée avec une proportion de 80% d'oxygène dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>. La diffusion alors suit une évolution pseudo-Fickienne (figure 4.10 (b)). Cependant, soit pour les faibles ou les forts taux d'oxygène dans le mélange de TEOS/O<sub>2</sub>, les courbes ont en commun une partie linéaire dont la pente nous permet de déterminer le coefficient de diffusion  $D$ . Le tableau 4.3 récapitule les valeurs de  $D$  calculé pour différents taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>.

Proportions d'oxygène [%]	Composés organiques volatils COV	coefficient de diffusion (D) (cm <sup>2</sup> /s)
0	Méthanol	3.28 x 10 <sup>-11</sup>
	Ethanol	1.90 x 10 <sup>-11</sup>
	Acétone	4.11 x 10 <sup>-12</sup>
	Chloroforme	3.15 x 10 <sup>-12</sup>
50	Méthanol	1.263x10 <sup>-10</sup>
	Ethanol	2.2x 10 <sup>-11</sup>
	Acétone	4.7 x 10 <sup>-12</sup>
	Chloroforme	3.84 x 10 <sup>-12</sup>
80	Méthanol	3.18 x 10 <sup>-12</sup>
	Ethanol	2.71x10 <sup>-12</sup>
	Acétone	1.92x10 <sup>-12</sup>
	Chloroforme	1.88 x10 <sup>-12</sup>

Tableau 4.3 : Récapitulatif des coefficients de diffusion des COV obtenus sur des films élaborés avec un taux d'oxygène de 0%, 50% et 80%.

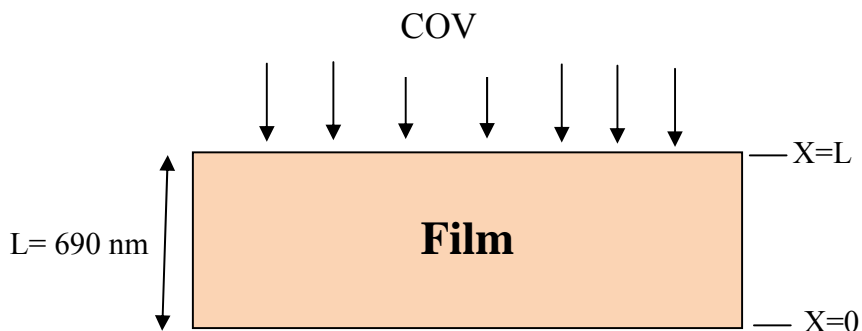
Si nous comparons les coefficients de diffusion en fonction de la proportion d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub>, nous constatons que les valeurs obtenus pour 0% et 80% de O<sub>2</sub> sont plus faible que la valeur obtenus pour 50% de O<sub>2</sub>. Ceci paraît normal, car nous savons que l'addition de l'oxygène en fortes proportions (>>50%) au plasma de TEOS provoque une densification du film. Pour des fortes proportions d'oxygène (80%) la structure et proche de silice thermique et par conséquence la couche déposée devient imperméable au vapeur organique. L'addition de l'oxygène avec un taux de 50% dans le mélange TEOS/O<sub>2</sub> pendant la décharge augmente sensiblement la vitesse de pénétration des COV. Les résultats obtenus précédemment ont montré que cette couche présente une structure poreuse à caractère hydrophile induisant une



diffusion facile des molécules dans le film polymère. D'après le tableau, il est clair que la diffusion du méthanol dans la couche élaborée avec 50% O<sub>2</sub>/50%TEOS, présente un fort coefficient de diffusion de l'ordre de 10<sup>-10</sup> due à la petite taille et la forte polarité de cette molécule.

#### 4.9. Simulation des processus de diffusion

Dans cette partie, nous allons simuler le processus de diffusion dans des couches sensibles élaborées avec du TEOS pur ou en mélange avec de l'oxygène (50%TEOS /50%O<sub>2</sub>). Les cinétiques d'absorption expérimentales ( $\Delta F=f(t)$ ) ont été également simulées en utilisant les valeurs des coefficients de diffusion ( $D$ ) issues du modèle de Fick 1D. La simulation est basée sur la programmation directe de l'équation 6 proposée par Crank en 1956 qui présente une solution analytique. Le programme prend en considération la géométrie et les conditions aux limites correspondant à notre structure.



Conditions aux limites :  $C_s = 300$  ppm est la concentration des COV à la surface de film, avec  $C(x, 0) = 0$  concentration initiale des COV à l'intérieur de l'échantillon, dans le cas d'un échantillon sec,  $C(L, t) = C_s$ ,  $L=690$  nm est l'épaisseur de film. Sur la figure 4.11 (a), (b) nous présentons une comparaison entre les cinétiques de sorption théorique avec celle obtenue expérimentalement pour différents types de COV.

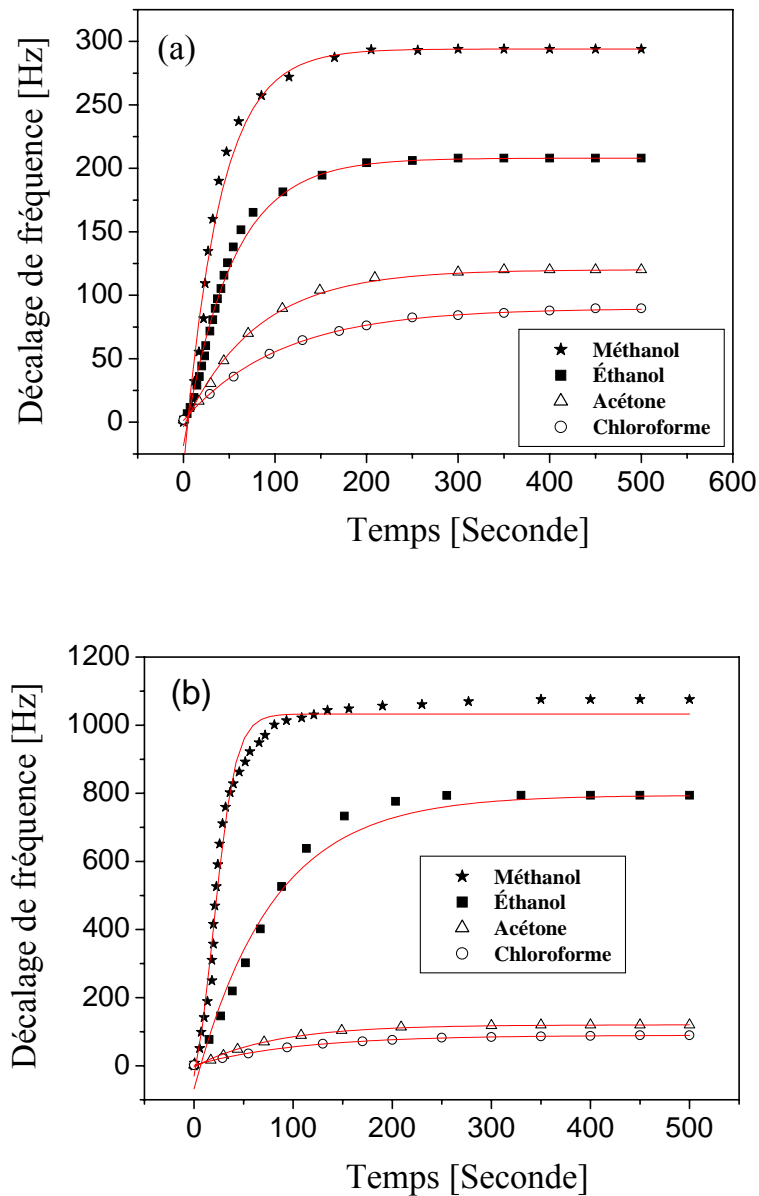


Figure 4.11: Comparaison entre les cinétiques de sorption théorique avec celle obtenus expérimentalement: (a) couche sensible élaboré avec de TEOS pure, (b) couche sensible élaboré avec 50%TEOS /50%O<sub>2</sub>.

Un bon accord à été obtenu entre le processus de diffusion théorique et la cinétique expérimentale de sorption de molécules de COV, les résultats de simulation confirme la fiabilité du modèle de Fick 1D utilisé pour décrire le processus de diffusion des COV au sein de notre

matériau, ainsi que la précision des valeurs des coefficients de diffusion ( $D$ ) calculé par ce modèle. Plusieurs auteurs obtiennent ce type de résultat sur ce type de matériau en utilisant des conditions semblables [25, 26, 27, 15].

#### 4.10. Conclusion

Ce chapitre, porte sur l'étude de la diffusion des composés organiques volatils (méthanol, éthanol, acétone, chloroforme) dans des couches sensibles élaborées, à partir des vapeurs de TEOS pures ou diluées dans de l'oxygène. On a d'abord rappelé les solutions analytiques qui s'appliquent au problème de la diffusion dans une couche mince. En suite, nous avons fait le point sur un rappel théorique sur le phénomène de diffusion, à partir de la description des différentes catégories des cinétiques de diffusion Fickienne et non Fickienne. Le modèle de Fick 1D a été appliqué sur les cinétiques d'absorptions expérimentales. Les coefficients de diffusion ( $D$ ) ont été déterminés à partir des cinétiques de diffusion (modèle de Fick 1D). L'ensemble des résultats montre l'influence de la nature de COV (poids moléculaire et le volume molaire des molécules). Plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à partir de vapeur de TEOS pure, les calculs du coefficient de diffusion montre que la couche d'épaisseur 690 nm, possédant la grande valeur de  $D$  et ce pour les quatre types de gaz par. Les résultats montrent également que tous les COV possédant des coefficients de diffusion  $D > 1.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  et leurs cinétiques de diffusion suivent une évolution Fickienne. Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, la diffusion de la molécule du méthanol dans la couche élaborée avec 50% O<sub>2</sub>/50%TEOS, présente un fort coefficient de diffusion ( $D$ ) de l'ordre de  $10^{-10}$ . Finalement les résultats de simulation montrent un bon accord entre les courbes théoriques avec celles de l'expérience, ce qui confirme la fiabilité du modèle de Fick 1D.

## Références

- [1] Delphine Mazens, “*Etude du transfert diffusionnel de solutés macromoléculaires dans les hydrogels d’alginate de calcium*”, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de lorraine, (2005).
- [2] Michel Moutounet, “*interaction vin/emballage/ environnement : application au Bag-in-Box*”, Thèse de Doctorat, Centre international d’études supérieures en sciences agronomiques, (2009).
- [3] Djelouah Radhia, “*Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l’acide sulfurique*”, Mémoire de magister, Université M’Hamed Bougara de Boumerdes, (2009).
- [4] Benoît DIDIER, “*Synthèse d’un Matériau Hybride Polyimide/Silice Etude Structure-Propriétés*”, Thèse de Doctorat, Université de Savoie, (2005).
- [5] J. Crank, “*The Mathematics of diffusion*”, Oxford University Press, 2nd edition reprinted, (1983).
- [6] Khedouja Laoubi, “*Etude du vieillissement d’un matériau composite en verre/ polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance*”, Mémoire de magister, Université M’Hamed Bougara de Boumerdes, (2009).
- [7] C.H. Shen, G.S. Springer, “*Moisture absorption and desorption of composite materials*”, Journal Composite Materials., Vol. 10, (1976), pp. 2.
- [8] B. De Neve, M.E.R. Shanahan, “*A Study of Water Induced Degradation in an Epoxy Resin*”, Polymer., Vol. 34, (1993), pp. 5099.
- [9] Q. Zheng, R.J.Morgan, “*Synergistic Thermal Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and their Carbon Fibers*”, Journal of Composite Materials., Vol. 27, (1993), pp. 1456.
- [10] C.H. Shen, G.S. Springer, “*Moisture absorption and desorption of Composite Materials*”, Environmental effects on composites materials, ed. G.S. Springer, Technomic p15, (1981)
- [11] B. Dewimille, A.R. Bunsell, “*The modelling of hygrothermal ageing in glass fibre reinforced epoxy composites*”, Journal of Physics D: Applied. Physics., Vol. 15, (1982), pp. 2079.

- [12] A.C. Loos, G.S. Springer, “*Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air*”, ed. G.S. Springer, Environmental effects of composite Materials, pp. 34-49.
- [13] Y. Weitsman, “*Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate*”, J. appl. Mech., Vol. 44, (1977), pp. 571-76.
- [14] Y.J. Weitsman, “*Moisture in composites, sorption and damage*”, fatigue of Composites Materials, Elsevier Science Pub., 1991, pp385-429.
- [15] Julien Mercier, “*Prise en compte du vieillissement et de l’endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*”, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [16] H. G. Carter and K. G. Kibler, “*Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins*”, Journal of Composite Materials., Vol. 12, (1978), pp. 118-131
- [17] N. Dewas, in *Le Modèle de Langmuir Applique a la Diffusion d'Eau dans les Matériaux Composites Type Carbone-Epoxy*, Suresnes (1982).
- [18] B. Dewimille, “*Vieillissement hygrothermique d’un matériau composite fibres de verre-résine époxyde*”, Thèse de doctorat ENSMP, (1981).
- [19] V. Gupta, J. Appl. Polym. Sci. 30, 4467.
- [20] A. Chateauminois, “*Effects of hydrothermal aging on the durability of glass/epoxy composites*”, Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM9), Madrid, 1993.
- [21] W.R. Veith, *Diffusion in and through Polymers: Principles and Application*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [22] J.E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics, New York, 1996.
- [23] G. Strandburg, P.T. DeLassus, B.A. Howell, in: W.J. Koros (Ed.), *American Chemical society, Symposium Series No. 423*, Washington, DC, 1990, p. 333.
- [24] R. Rangarajan, T. Matsuura, S. Sourirajan, *Reverse Osmosis and Ultra filtration*, ACS Symposium Series 281, American Chemical Society, Washington, 1985.

- [25] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*A sensor of alcohol vapours based on thin polyaniline base film and quartz crystal microbalance*”, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 168, (2009), pp. 85–88.
- [26] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons*”, *Sens. Actuators. B.*, Vol. 134, (2008), pp. 887-894.
- [27] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance*”, *Talanta.*, Vol. 78, (2009), pp. 1280–1285.
- [28] Sebastien Chauffaille, “*Durabilité des assemblages colles : aspects mécaniques et physico-chimiques*”, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2011).
- [29] Anne-Lise Durier, “*Contribution à l’étude de l’interaction contraintes-diffusion dans les polymères*”, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris, (2008).

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion générale**

Le travail de recherche de notre thèse de doctorat concerne l'étude du pouvoir de sorption des différents composés organiques volatils (COV) des films minces élaborés dans un réacteur plasma basse fréquence à partir de monomère organosilicié. Les paramètres de la décharge tels que le temps de décharge, la pression totale du monomère et le taux d'oxygène dans le mélange ont été variés afin d'étudier leurs influences sur les caractéristiques essentielles d'un capteur chimique élaboré à base d'une microbalance à quartz et film organosilicié. La réponse du capteur élaboré a été évaluée en termes de décalage de fréquence ( $\Delta f$ ) par l'exposition de ce dernier à des concentrations différentes de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme. Les études structurales et morphologiques des couches sensibles ont été réalisées par spectroscopie infrarouge (FTIR) et microscopie à balayage (SEM), respectivement.

Les résultats de détection des VOC réalisés sur un quartz vierge ont montré une très faible sensibilité et le  $\Delta f$  augmente avec le poids molaire de l'analyte indiquant ainsi la nécessité de recouvrement de la surface du quartz par une couche poreuse et rugueuse.

Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à base de vapeur de TEOS pure, l'évolution de la réponse en termes de décalage de fréquence du capteur chimique à base de QCM fonctionnalisé ont montré une nette amélioration de la sensibilité envers les quatre types d'analyte. Cependant, les variations de la sensibilité avec l'épaisseur de la couche déposée ont montré une augmentation de la sensibilité avec l'épaisseur suivie d'une diminution pour un film épais. Les courbes de sensibilités pour le cycle d'adsorption et de désorption sont reproductibles présentant une bonne propriété de réversibilité. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de (90 et 112 s), (102 et 118 s), (168 et 192 s), (225 et 250 s) pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Concernant la sélectivité, les résultats de la détection ont montré une bonne affinité du capteur aux molécules de faible poids molaire indiquant ainsi la contribution du volume de la couche sensible dans le mécanisme de détection. L'analyse physico-chimique des films déposés ont révélé que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films.

Dans le cas de couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, les courbes caractéristiques de la réponse du capteur ont montré une augmentation significative de



la sensibilité du capteur avec l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange suivie d'une diminution pour un film élaboré avec un fort taux d'oxygène. Avec 50% TEOS et 50% O<sub>2</sub> la sensibilité a été multipliée par facteur de 3.68, 3.80, 3.05, 2.28 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Les films élaborés à faible taux d'oxygène TEOS/O<sub>2</sub> (< 50%) gardent toujours un caractère organique et par conséquent la formation de la liaison SiOH avec une diminution des liaisons SiH et CH<sub>x</sub> conduit à un film hydrophile. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de (64 et 85 s), (89 et 104 s), (160 et 199 s), (200 et 260 s) pour les méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme, respectivement. Au-delà de 50% d'O<sub>2</sub>, les films déposée possèdent un caractère inorganique dont la composition peut être de type SiO<sub>x</sub>, de structure se rapprochant de la silice thermique (vitreux, plus rigides, moins perméable).

L'étude de la fiabilité du capteur a montré que les capteurs élaborés à partir des films organosiliciés possèdent une stabilité raisonnable à long terme.

Dans ce travail, ont a également contribué à l'étude du processus de diffusion des COV. La diffusion des différents vapeurs des COV dans les couches sensibles élaborées avec du TEOS pure ou en mélange avec de l'oxygène a été étudiée et les coefficients de diffusion (D) ont été estimés. L'ensemble des résultats montrent l'influence de la nature de COV (poids moléculaire et volume molaire des molécules) sur le processus de diffusion. Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à base de vapeur de TEOS pure, l'étude théorique montre que la couche d'épaisseur 690 nm possède la plus grande valeur du coefficient de diffusion *D* comparée à ceux obtenus pour les couches d'épaisseur 350 et 1180 nm. Les résultats montrent également que les cinétiques de diffusion suivent une évolution Fickienne. Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, la diffusion de la molécule de méthanol dans la couche élaboré avec 50% O<sub>2</sub>/50%TEOS, présente un fort coefficient de diffusion (D) de l'ordre de 10<sup>-10</sup>. Les résultats de simulation montrent un bon accord entre les courbes théoriques avec celles obtenus par l'expérience confirmant la fiabilité du modèle de Fick 1D.

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 et Communications**

### **Publication Internationale:**

A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, "Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing". European Physical Journal - Applied Physics, Vol. 56, (2011), p. 24017.

### **Communications internationales et nationales:**

1- A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, "A study of volatile organic compounds diffusion in thin plasma polymerized TEOS thin film", The 24<sup>th</sup> International Conference on Microelectronic (ICM 2012), Algiers, Algeria, 17-19 December 2012.

2- A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, P. Raynaud "QCM coated with plasma polymerized TEOS/O<sub>2</sub> for the detection of volatile organic compounds", Nanoscale Science & Technology (NS&T'12), Hammamet, Tunisie, 17-19 Mars 2012.

3- A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, P. Raynaud "Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for the detection of volatile organic compounds", First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA'2011), Oum El-Bouaghi, Algérie, 23-25 Mai 2011.

4- A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, P. Raynaud "Volatile organic compound sensor based on thin plasma polymerization of TEOS and quartz crystal microbalance", 1er Séminaire National sur les Matériaux et leurs Applications (SENAMAP'09), U.S.T.H.B –Alger, 7- 9 Décembre 2009.

## ملخص

إن العمل المقدم في هذه الرسالة ، يهتم بدراسة تأثير بعض عوامل التفريغ بلازما ذات الترددات الدنيا (مدة التفريغ ، الضغط الكلي لجزيئه التفريغ ونسبة الأوكسجين مع جزيئه التفريغ) على الخصائص الأساسية لجهاز الاستشعار مثل الحساسية ، الانتقائية ، الخطية ، العكسية وزمن الاستجابة . إن تحليل الاستجابة لجهاز الاستشعار في نسق امتصاص و طرح المركبات العضوية يبين أن الجهاز له خصائص إعادة نفس الاستجابة بشكل جيد. إن دراسة زمن الاستجابة يبين أن الجهاز يملك زمن استجابة قصير مقارنة مع أجهزة الاستشعار الكيميائية من نفس النوع (QCM). إن دراسة حساسية الجهاز مع زيادة السمك يبين زيادة حساسية الجهاز مع زيادة سمك الطبقات المحضرة غير أن هذه الحساسية تنقص بالنسبة للطبقات السميكة . إن الدراسة الفيزيائية و الكيميائية للطبقات المحضرة يبين أن زيادة السمك يؤدي إلى طبقات كثيفة . بالنسبة للطبقات المحضرة بواسطة غاز TEOS ممزوجا بأوكسجين يبين تحسن ملحوظ في حساسية جهاز الاستشعار غير أن مزج الأوكسجين مع TEOS بنسبة كبيرة يؤدي إلى نزول كبير في حساسية الجهاز . إن مزج الأوكسجين بنسبة كبيرة مع TEOS يؤدي إلى تركيبة غير عضوية للطبقات المحضرة مما يكسب هذه الطبقات خصائص قريبة من السيليس الحراري  $SiO_x$  . إن دراسة وفاء دراسة الجهاز يبين أن الطبقات المحضرة ابتداءا من غازات **Organosiliciés** تملك خصائص ثبات معتبرة . إن دراسة انتشار مختلف المركبات العضوية المتطايرة داخل الطبقات المحضرة يبين أن الوزن المولي وحجم الجزيئات العضوية يؤثر بشكل مباشر على ظواهر و خصائص الانتشار داخل هذه الطبقات . النتائج المخبرية يبين أن المركبات العضوية التي تملك ثابت انتشار  $D$  أكبر من  $10^{-11}$  سم<sup>2</sup>/ثا تسلك نسق فيكياني .

## Abstract

The work presented in this thesis concerns the study of the effects of the low frequency plasma discharge parameters (discharge time, monomer total pressure, and the proportion of oxygen with the monomer) on the essential characteristics of the elaborated chemical sensor such as: sensitivity, selectivity, linearity, reversibility, response time and ageing. The analysis of sensor response in adsorption mode and desorption mode show a good reproducibility and reversibility. The study of the response and recovery time showed that these latter appeared extremely short compared to those usually obtained with the chemical sensors base on the QCM. The study of the variation of the sensitivity with deposited layer thickness showed an increase in the sensitivity with increasing film thickness followed by a decrease for a thicker film. Physical and chemical analysis of the deposited films revealed that the increase in the film thickness induces a densification of the elaborate layers. In the case of elaborate sensitive layers with TEOS in mixture with oxygen, the characteristic curves of the sensor response showed a significant increase in the sensor sensitivity with the increase of oxygen content in the mixture, followed by a reduction for a film elaborated with a high proportion of oxygen. Beyond 50% of  $O_2$  in the mixture, the films deposited have an inorganic character with a composition of  $SiO_x$  type, close to thermal silica structure (dense, more rigid and less permeable). The study of the reliability of the sensor shows that the sensors elaborated from organosilicon films have a reasonable stability. The theoretical study of the diffusion phenomenon of the organic molecules inside the deposited films revealed that the molecular weight and the molar volume of the molecules influence significantly the diffusion phenomenon of COV. The results also show that all types of VOC have diffusion coefficients of about  $D > 1.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  and their diffusion kinetics follow a Fickienne evolution.

## Résumé

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'étude de l'effet de certains paramètres de décharge plasma basse fréquence (temps de décharge, pression totale du monomère et proportion de l'oxygène avec le monomère) sur les caractéristiques essentielles d'un capteur tels que : la sensibilité, la sélectivité, la linéarité, la réversibilité, le temps de réponse et le vieillissement. L'analyse de réponse du capteur en mode d'adsorption et mode de désorption montre une bonne reproductibilité et réversibilité. L'étude du temps de réponse et de recouvrement a montré que ces derniers apparaissent extrêmement courts comparativement à ceux habituellement obtenus avec les capteurs chimiques a base d'un QCM. L'étude de la variation de la sensibilité avec l'épaisseur de la couche déposée ont montré une augmentation de la sensibilité avec l'épaisseur suivie d'une diminution pour un film épais. L'analyse physico-chimique des films déposés on révélé que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés. Dans le cas de couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, les courbes caractéristiques de la réponse du capteur ont montré une augmentation significatif de la sensibilité du capteur avec l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange suivie d'une diminution pour un film élaboré avec un fort taux d'oxygène. Au delà de 50% d' $O_2$ , les films déposée possèdent un caractère inorganique dont la composition peut être de type  $SiO_x$ , de structure se rapprochant de la silice thermique (vitreux, plus rigides, moins perméable). L'étude de la fiabilité du capteur montre que les capteurs élaborés à partir des films organosiliciés possèdent une stabilité raisonnable à long terme. L'étude théorique du phénomène de diffusion des molécules organiques à l'intérieur des films déposés a révélé que le poids moléculaire et le volume molaire des molécules influent significativement sur le phénomène de diffusion des COV. Les résultats montrent également que tous les COV possèdent des coefficients de diffusion  $D > 1.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  et leurs cinétiques de diffusion suivent une évolution Fickienne.