

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département d'électronique

N° d'ordre: 081/Mag/2009

Série: 001/Elect/2009

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

En électronique

Option : Microélectronique

Par

BOUGHAROUAT Ali

Thème

**Modification de la sensibilité d'un QCM (Quartz Cristal
Microbalance) par le dépôt dessus de films minces
élaborés par plasma à partir de vapeurs de TEOS**

Soutenu: 22 / 04 / 2009

Devant le jury :

Président: S. SAHLI Prof. à l'université de Constantine

Rapporteur: A. BELLEL M. C. à l'université de Constantine

Examineurs : F. MANSOUR Prof. à l'université de Constantine

A. TELIA Prof. à l'université de Constantine

DEDICACE

Je dédie ce mémoire

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 garde

A mon, petit frère Azzuz

A mes très chères sœurs, Moufida, Meriem et

Nouha

A ma défunte soeur Karima et mon grand père Tahar

que le Bon dieu les accueille dans son vaste paradis



Agencia LUISA RICCIARINI—MILANO

ALI
ALI

Remerciements

Tout d'abord, nous rendons grâce à dieu tout puissante qui nous a aidé à terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à : **Mr A. BELLEL**, qui nous a énormément aidé pour que ce travail puisse s'achever, ainsi qu'à ses précieux conseils scientifiques qu'il nous a donné pendant ce travail.

Nous sommes très reconnaissant à **Mr SALAH SAHLI**, Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir accepté de nous accueillir dans son laboratoire et pour sa grande contribution dans la caractérisation par spectroscopie FTIR.

Nous remercions également les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à adresser nos très sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidé à accomplir ce travail.

SOMMAIRE

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

Chapitre I

Généralités sur les biocapteurs

1.1 Introduction.....	3
1.2 Les capteurs.....	3
1.2.1. Définition d'un capteur.....	3
1.2.2. Constitution d'un capteur.....	4
❖ Corps d'épreuve.....	4
❖ Transducteur.....	4
❖ Transmetteur.....	4
1.2.3 Paramètres caractéristiques des capteurs.....	4
a) Précision.....	4
b) Sensibilité.....	4
c) Sélectivité.....	4
d) Linéarité.....	5
e) Réversibilité.....	5
f) Temps de réponse.....	5
g) Fiabilité.....	5
h) Autonomes.....	5
1.3 Capteurs chimiques et biochimiques.....	5
1.3.1 Définition.....	5
1.3.2 Type des biorécepteurs.....	5
a- Les enzymes (biocapteur enzymatique).....	6
b- Les cellules (microorganisme).....	7

c- Les anticorps (biocapteur hummunologique).....	8
d- ADN (capteur d'ADN ou biopuce).....	8
1.3.3 Matériaux utilisés pour l'élaboration d'une couche chimiosélective ou biosélective	10
a- Les oxydes métalliques.....	10
b- Les matériaux polymères.....	10
1.3.4 Les procédés d'immobilisation dans le cas du biorécepteur.....	11
a-L'adsorbions physique.....	12
b-L'inclusion physique.....	12
c-Couplage covalent.....	12
d- réticulation.....	12
e-Langmuir-Boldgett.....	12
1.4 Les types de transducteur.....	12
1.4.1 Les transducteurs électrochimiques.....	13
a- Transducteurs ampérométriques.....	13
b- Transducteurs potentiométriques.....	13
c- Transducteur conductimétriques.....	14
1.4.2 Transducteur optique.....	14
1.4.3 Transducteurs mécaniques.....	15
a- Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW.....	15
b- Microleviers.....	16
c- Microbalance à quartz (QCM).....	17
1.5 Principe de la microbalance à quartz (QCM).....	18
1.5.1 Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant.....	18
1.5.2 Modèle électrique de la microbalance.....	19
1.5.3 Les unités de mesures ppm, ppb, ppt, ppq.....	20

1.6 Dépôt de couches minces par la technique PECVD.....	21
1.6.1 Introduction.....	21
1.6.2 Mécanisme de polymérisation.....	22
1.6.3 Dépôt d'une couche mince à partir de vapeur de tetraethylorthosilicate (TEOS) pure	23
a- Définition de la molécule TEOS.....	23
b- Propriétés physico-chimiques des films déposés à partir de vapeur de TEOS pure	24
1.7 Principe de l'adsorption moléculaire.....	25
1.7.2 Différents phénomènes d'adsorption.....	25
a- Adsorption physique (Physisorption).....	25
b- Adsorption chimique (Chimisorption).....	25
1.7.3 Isothermes d'adsorption.....	26
1.8 Conclusion.....	26

Chapitre II

Dispositif expérimental

2.1 Introduction.....	29
2.2 Description du réacteur de dépôt par plasma.....	29
2.2.1 Enceinte de dépôt.....	31
2.2.2 Groupe de pompage.....	31
2.2.3 L'entrée de gaz.....	32
2.2.4 Systèmes d'excitation plasma.....	32
2.3 Procédure de manipulation.....	32
2.3.1 Préparation des échantillons.....	32

a) Nettoyage.....	32
2.3.2 Dépôt des films.....	33
2.3.3 Calibrage des paramètres de décharge.....	33
2.4 Procédure expérimentale pour la mesure de l'absorption.....	36
2.4.1 Description de l'enceinte de mesure.....	36
2.4.4 Procédure de manipulation.....	38
2.5 Analyse physico-chimique.....	39
2.5.1 Principe.....	40
2.5.2 Banc de caractérisation par FTIR.....	41
2.5.3 Les différents modes de vibrations.....	42
a) Mode de l'élongation.....	43
b) Les déformations angulaires dans le plan.....	43
c) Les déformations angulaires hors du plan.....	44
2.6 Mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction.....	44
2.6.1 Principe.....	44
a. Mode cinétique.....	44
b. Mode spectroscopique.....	44
2.7 Conclusion.....	46

Chapitre III

Etude de la sensibilité des couches déposées à la présence de la vapeur organique

3.1 Introduction.....	46
3.2 Réponse caractéristique du quartz vierge.....	47

3.3 Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du QCM	50
3.3.1 Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps de décharge.....	50
3.3.2 Evolution de la réponse du QCM en fonction de l'épaisseur des couches déposées	51
a) Détection de la vapeur du méthanol.....	51
b) Détection de la vapeur d'éthanol.....	52
c) Détection de la vapeur d'acétone.....	53
d) Détection de la vapeur du chloroforme.....	54
3.3.3 Evolution de la sensibilité du QCM pour différentes valeurs de l'épaisseur des couches déposées.....	55
3.4 Etude de la sélectivité du QCM.....	58
3.4.1 Concentration des molécules introduites dans l'enceinte en ppm.....	60
3.5 Caractérisation physico-chimique des couches déposées.....	63
3.5.1 Effet de l'épaisseur sur la composition des films élaborés à partir de vapeurs de TEOS pur.....	63
3.5.2 Effet des groupements hydroxyles sur la valeur de la sensibilité du QCM.....	66
3.6 Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur la réponse du QCM.....	67
3.6.1 Evolution de la réponse du QCM en fonction du taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O ₂	68
a) Détection de la vapeur du méthanol.....	68
b) Détection de la vapeur d'éthanol.....	69
c) Détection de la vapeur d'acétone.....	70

d) Détection de la vapeur du chloroforme.....	70
3.6.2 Effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère TEOS pendant la polymérisation plasma sur la sensibilité du QCM.....	71
3.6.3 Analyse physico-chimiques des couches déposées.....	73
3.7 Conclusion.....	76
CONCLUSION GENERALE.....	78
BIBLIOGRAPHIE	

***Introduction
Générale***

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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. De plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation et d'exploitation des résultats augmentent souvent la durée totale d'analyse. Depuis une trentaine d'années, ils font face à l'avènement des capteurs (Bio)chimiques appelés plus couramment biocapteurs [2]. Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal (bio) chimique en un signal électrique facilement exploitable. Les biocapteurs sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers de recherche scientifique (fondamentale et appliquée). Des besoins très importants sont apparus récemment dans l'ensemble des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine et agroalimentaire) et de l'environnement (pollution).

Les biocapteurs sont pour la plupart issus des techniques de la microélectronique. L'utilisation des techniques de la microélectronique dans le domaine des biocapteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût. Ils sont en général constitués d'une couche chimiosensible (biorécepteur) et d'un transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment le traitement électrique des signaux. Le type de transducteur est choisi en fonction des modifications biochimiques se produisant au niveau du biorécepteur.

Les films déposés par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ont été généralement utilisés comme films de protection et d'isolation dans le domaine de la microélectronique. Cependant, ils ne sont pas largement 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 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 but de ce projet de recherche consiste à étudier l'effet des paramètres de la décharge plasma basse fréquence (temps de décharge, pression totale du gaz et proportion de l'oxygène dans le gaz) sur la sensibilité et la sélectivité des couches déposées à la présence des différents

molécules organiques. Les couches minces ont été déposées par la technique PECVD à partir de vapeurs de TEOS pures ou en mélange avec de l'oxygène, sur un quartz en cristal pour l'étude de la détection des molécules organiques à l'aide d'une microbalance à quartz QCM (Quartz Crystal Microbalance) et sur des substrats en silicium pour une analyse physico-chimiques et une observations morphologiques des couches élaborées.

Le mémoire est structuré en trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre a été consacré à des rappels sur les capteurs chimiques et biologiques ainsi que leurs différents types. 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 ainsi qu'une description du précurseur utilisé (TEOS) et les propriétés physico-chimiques des films élaborés ont été présentées. En fin, le phénomène d'adsorption de molécule de gaz par une surface solide a été brièvement introduit.

Dans le second chapitre, on commence par décrire le réacteur de dépôt plasma basse fréquence utilisé pour le dépôt de couches minces. Ensuite on présente le banc utilisé pour la mesure de l'absorption pour évaluer la sensibilité de la couche à la présence de molécules de gaz organique. La technique FTIR pour l'analyse physico-chimique ainsi que la technique d'ellipsométrie pour la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches élaborées a été introduite à la fin du chapitre.

Dans le troisième chapitre, on présente les résultats concernant la réponse en décalage de fréquence des couches déposées à des variations de la pression partielle des différentes molécules organiques. L'effet des paramètres de dépôt sur la sensibilité et la sélectivité des capteurs élaborés a été présenté. En fin de chapitre, l'analyse physico-chimique des couches sensibles a été également présentée afin d'établir une corrélation avec la réponse du capteur élaboré.

En conclusion, nous mettons en évidence les approches de différentes méthodes de diagnostics pour avoir les conditions optimales de l'absorption sur nos films élaborées. Nous terminons par donner des perspectives.

Chapitre I

Généralités sur les biocapteurs

1.1 Introduction

La détection d'une espèce chimique ou biologique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou sa concentration ont été l'objet de nombreuses recherches ces dernières années du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés (biologie, biochimie, médecine, sécurité, agriculture et environnement) [1]. 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 biocapteurs 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 font des biocapteurs des outils particulièrement intéressants [2].

Dans ce chapitre nous présentons des généralités sur les biocapteurs ainsi que les différentes méthodes de transduction utilisées dans la conception des biocapteurs en particulier le transducteur mécanique basé sur la microbalance à quartz. Nous présentons également en fin de chapitre la technique de PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) utilisée pour le dépôt d'une couche sensible utilisée pour l'amélioration de la sensibilité du quartz.

1.2 Généralités sur les capteurs

1.2.1 Définition d'un capteur

Un capteur est un dispositif qui transforme une grandeur physique (mesurande) en une grandeur exploitable, souvent de nature électrique (charge, tension, courant ou impédance) [3].

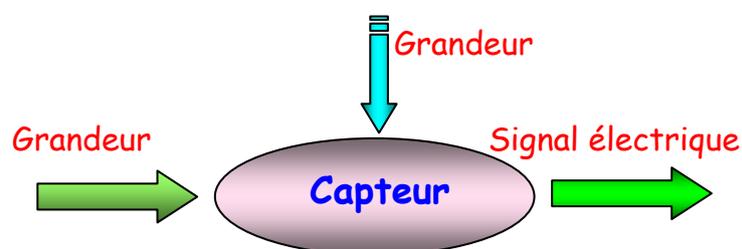


Figure I-1 : Schéma synoptique d'un capteur.

1.2.2 Constitution d'un capteur

Les principaux éléments d'un capteur sont [4]:

- a) **Corps d'épreuve** : élément qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. Il transforme la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique mesurable.
- b) **Transducteur** : il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.
- c) **Transmetteur** : élément d'amplification, de filtrage et de mise à niveau du signal de sortie pour sa transmission à distance. Il peut être incorporé ou non au capteur.

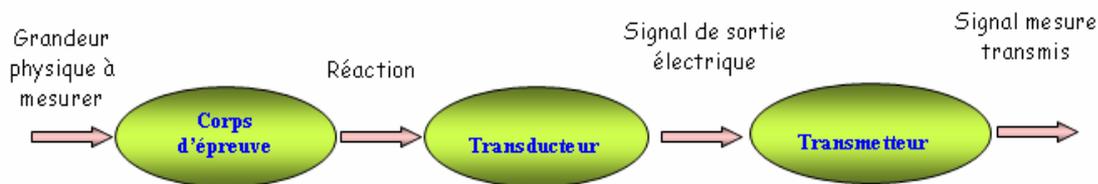


Figure I-2 : Constitution d'un capteur

1.2.3 Paramètres caractéristiques des capteurs

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné.

- a) **Précision** : L'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée est la précision. Celle-ci, exprimée en pourcentage est l'incertitude absolue obtenue sur la grandeur électrique. Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer [5].
- b) **Sensibilité** : Correspond à l'importance de la modification du signal de sortie entraînée par une variation de la grandeur à mesurer. Elle dépend du corps d'épreuve et du transducteur
- c) **Sélectivité** : Correspond à sa capacité à détecter une substance parmi d'autres. Elle dépend de la partie sensible du capteur [6].

d) Linéarité : Un capteur est dit linéaire s'il présente la même sensibilité sur toute l'étendue de sa plage d'emploi. [7].

e) Réversibilité : Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation [8].

f) Temps de réponse : Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée [8].

g) Fiabilité : La fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est-à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée [7].

h) Autonomes : c'est-à-dire sa durée maximale de fonctionnement continu sans intervention humaine et sa capacité d'autoentretien [6].

Un capteur doit être rapide, il doit donner une réponse en temps réel, chaque essai doit être reproductible et facile à calibrer, il doit être robuste et résiste aux changements de température, pH, force ionique. De plus son utilisation doit être simple, requérant un minimum de technicité.

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 chimiosélective ou biosélective (figure I-3) 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 entre le biorécepteur et la substance cible en un signal électrique ou optique [1].

1.3.2 Type des biorécepteurs

Plusieurs entités biologiques ont été utilisées pour l'élaboration d'une grande variété de capteurs biologiques. Parmi ces capteurs, on trouve les capteurs enzymatiques, les

capteurs immunologiques, les capteurs 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).

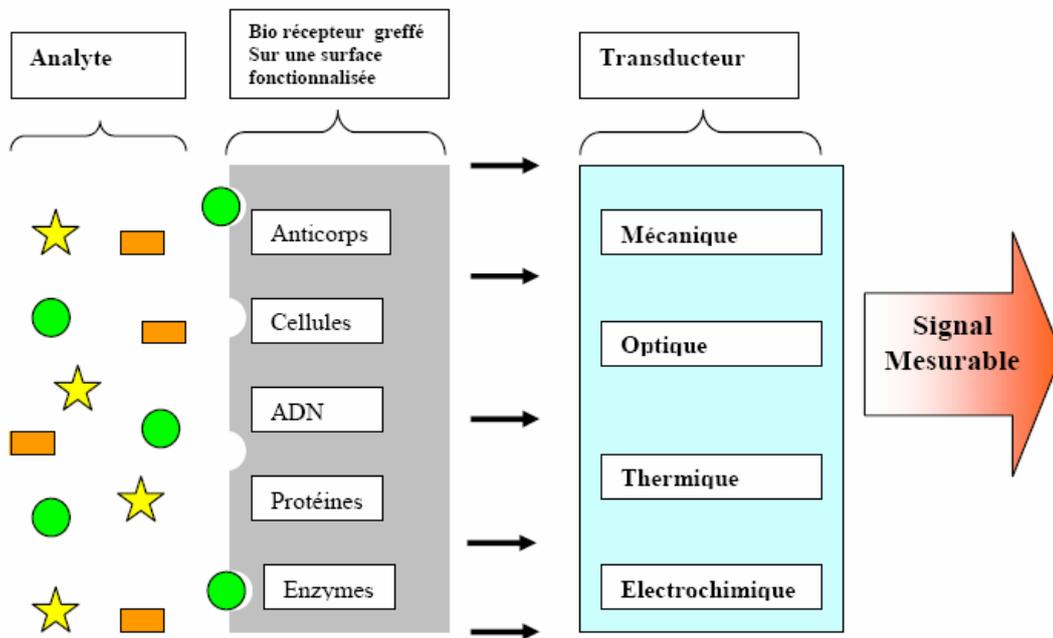


Figure I-3 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [9]

a- Les enzymes (biocapteur enzymatique)

Les enzymes sont des protéines présentes dans les cellules de tous les êtres vivants. Elles ont pour fonction de faciliter les réactions chimiques qui s'y produisent naturellement. Par exemple, lors de la digestion, ce sont des enzymes qui accélèrent la décomposition et la transformation des aliments. Dans le cas du biocapteur, les enzymes jouent un rôle très important dans la catalyse des réactions se déroulant au sein de la couche chimiosélective. Leurs propriétés fondamentales et leurs spécificités les rendent bien adaptées à la conception de biocapteurs sélectifs. Les enzymes sont capables d'augmenter la vitesse d'une réaction jusqu'à dix millions de fois sans être consommées ou altérées [10]. De façon extrêmement simplifiée, le mécanisme d'action d'une enzyme est le suivant (figure I-4). Une fois arrivée à proximité il se produit les phénomènes suivants : le substrat se positionne dans la cavité, l'enzyme le fixe, la réaction se produit et finalement le substrat transformé est relâché.

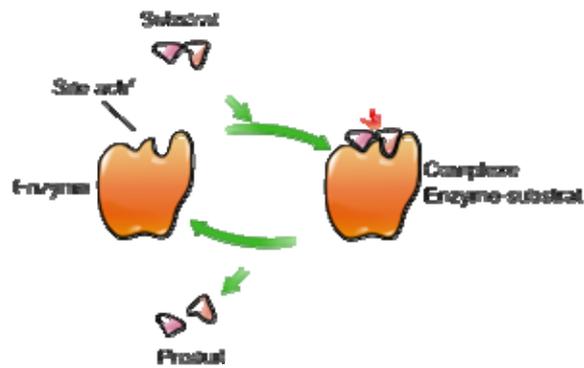


Figure I-4 : Principe de détection dans les biocapteurs

Les enzymes pures restent largement utilisées pour la mise au point de biocapteur, néanmoins, elles sont relativement coûteuses et souffrent d'un manque de stabilité de leur activité au cours du temps [11].

b- Les cellules (microorganisme)

La cellule est l'unité structurale, fonctionnelle et reproductrice constituant tout ou partie d'un être vivant. Pour remédier aux problèmes posés par les enzymes, la solution est d'utiliser directement le tissu ou le microorganisme contenant l'enzyme dans un environnement déjà optimisé par la nature. La stabilité et l'activité de ces enzymes dans la cellule sont plus grandes que celle des enzymes purifiées [11].

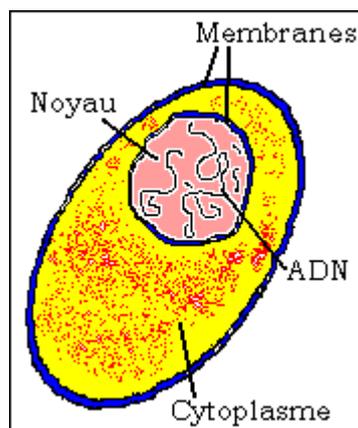


Figure I-5 : Microorganisme (cellule)

c- Les anticorps (biocapteur hummunologique)

Les anticorps ou hummunoglobulines sont des protéines qui possèdent des sites capables de reconnaître spécifiquement une substance cible, qui constitue l'antigène correspondant. La détection actuelle des anticorps est basée sur des méthodes de marquage permettant de suivre l'interaction anticorps-antigène (figure I-6).

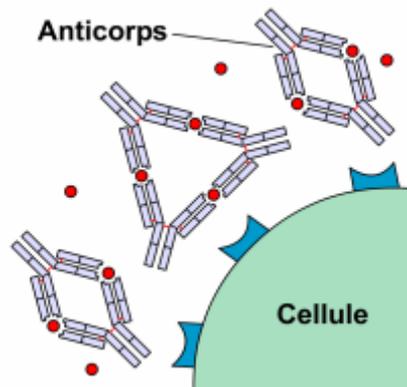


Figure I-6 : Principe de détection dans les biocapteurs

d- ADN (capteur d'ADN ou biopuce)

L'ADN (acide désoxyribonucléique) est une macromolécule présente dans les cellules de tous les êtres vivants, dont sa fonction principale est de stocker l'information génétique, information qui détermine le développement et le fonctionnement d'un organisme. Cette information est contenue dans l'enchaînement non-aléatoire des gènes. Une autre fonction essentielle de l'ADN est la transmission de cette information de génération en génération. Une molécule d'ADN se présente sous la forme d'une double hélice (figure I-7) enroulée. C'est en fait un motif identique tout le temps répété. On distingue trois motifs: des phosphates, des sucres (désoxyribose), et des bases azotées. Le sucre et le phosphate sont identiques. Ce qui différencie un motif d'un autre est la nature de la base azotée qui sont au nombre de quatre : Adénine (A), Cytosine (C), Guanine (G), et Tyrosine (T).

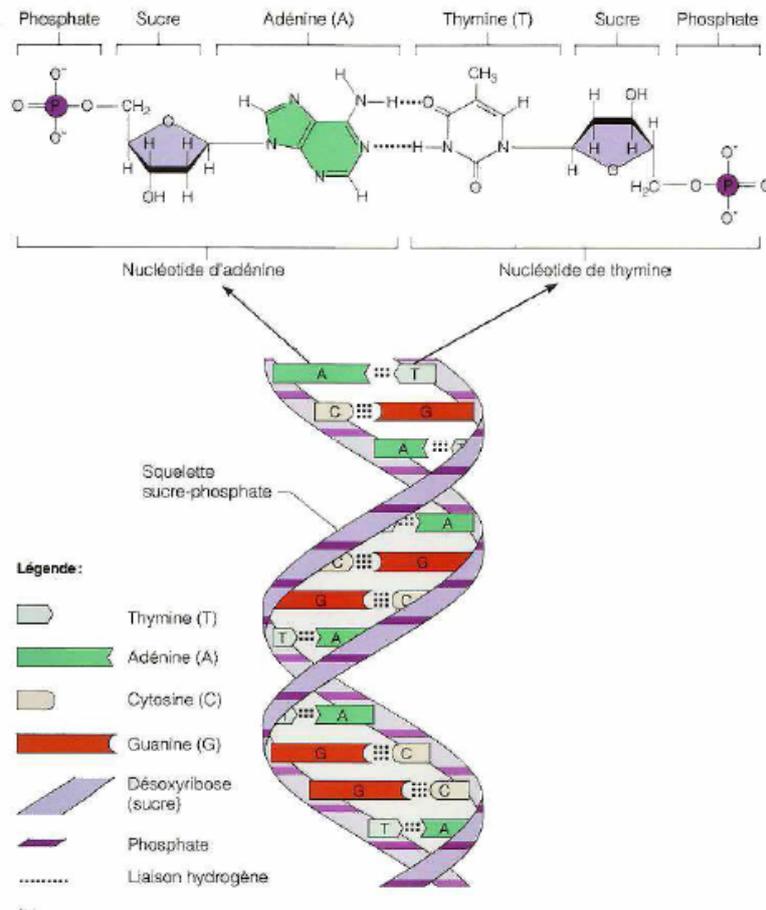


Figure I-7 : Schéma de l'ADN et du couplage entre deux bases

L'utilisation de séquences d'ADN comme biorécepteurs sur des puces à ADN suscite aujourd'hui un intérêt croissant. Les puces à ADN permettent à la fois le séquençage, l'étude des mutations et de l'expression des gènes. Le principe repose sur l'hybridation de sondes nucléiques généralement courtes et fixées sur une surface, avec un acide nucléique cible. L'hybridation moléculaire désigne l'association qui peut avoir lieu entre deux acides nucléiques simples brins de séquences complémentaires et qui conduit à la formation d'un double brin ou duplex. Cette association s'effectue par l'établissement de liaisons hydrogènes spécifiques : deux liaisons entre l'adénine (A) et la thymine (T) (ou l'uracile U) et trois entre la cytosine (C) et la guanine (G) (Figure12) [28].

1.3.3 Matériaux utilisés pour l'élaboration d'une couche chimiosélective ou biosélective

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 [12].

a- Les oxydes métalliques

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 [13]. Les oxydes métalliques tels que ZnO, WO₃, et SnO₂ sont des matériaux semi-conducteurs de type n utilisés en tant que couche active de capteurs. 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. Le film d'oxyde métallique peut être déposé par deux grandes technologies qui sont les films à base de couches épaisses ou couches minces [14]. Dans le cas de couches minces, différentes méthodes de préparation peuvent être mises en œuvre tel que la pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur (CVD classique) et dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD). Les capteurs industriels disponibles permettent de détecter la présence de quelques dizaines ou centaines de ppm à quelques ppb de gaz suivant le matériau utilisé

b- Les matériaux polymères

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 [15]. Des études ont démontré que la sensibilité et la sélectivité sont directement reliées à la taille de grain, la morphologie de la surface et à la porosité du film déposé, donc à la technique de dépôt [16]. Nombreuses techniques existent 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 confronter à ce problème, on a recours à un autre principe de dépôt, qui est la technique PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma) [17]. La polymérisation plasma permet également de déposer un film mince sans altérer le volume du substrat. Le principe de cette technique sera présenté en détail en fin de chapitre.

1.3.4 Les procédés d'immobilisation dans le cas du biorécepteur.

Dans la conception d'un biocapteur, l'immobilisation du biorécepteur sur la surface du transducteur est une étape cruciale. En effet, le but principal de fixer un biorecepteur est de rendre la couche sensible déposée sur le transducteur spécifique à un seul type d'analyte. Les techniques d'immobilisation peuvent être divisées en cinq classes principales, à savoir : l'adsorption physique, l'inclusion, le confinement, le couplage covalent, la réticulation et la technique de Langmuir-Boldgett (figure I-8) [10].

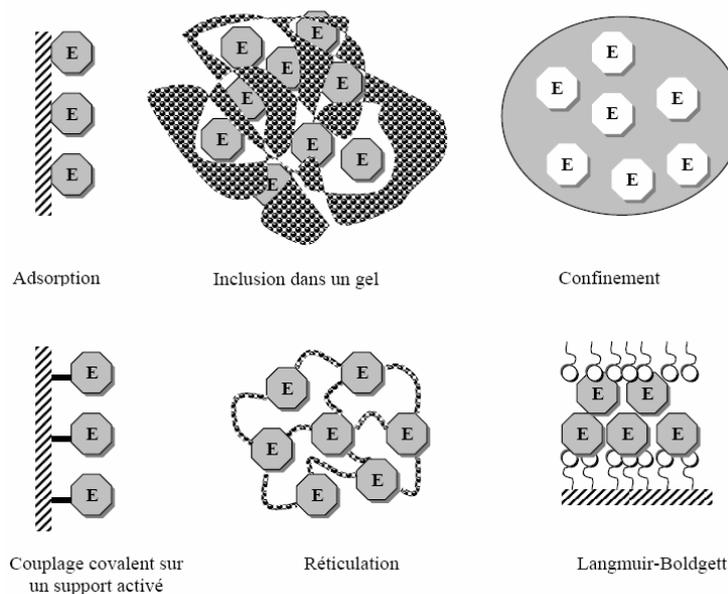


Figure I-8 : Schéma des principales techniques d'immobilisation des biorécepteurs

a- L'adsorption physique [10]

L'adhésion de l'entité biologique à la surface du transducteur est basée sur des interactions électrostatiques multiples : électrostatique, hydrophobe, van-Waals ou des liaisons hydrogènes.

b- L'inclusion physique [10]

Cette technique consiste à incorporer la molécule biologique dans les pores d'un gel organique (polymère) ou inorganique (argile). Les pores doivent être assez grands pour permettre la diffusion libre des substrats et des produits.

c- Couplage covalent [19]

Le couplage covalent conduit à des liaisons fortes entre la biomolécule et la surface du transducteur. Cette technique d'immobilisation exige la présence des groupements fonctionnels sur la surface du transducteur. Ces groupements sont en général du type carboxylique (-COOH), amine (-NH₂), hydroxyle (-OH) ou thiol (-SH).

d- La réticulation [10]

Cette méthode de couplage est basée sur la réaction des groupements fonctionnels de l'agent réticulant avec les groupements amine de la biomolécule pour former des pontages covalents (cross-linking). Cependant, on distingue deux modes de réticulation des biomolécules ; soit entre elle, soit en faisant intervenir d'autres protéines inactives.

e- Langmuir-Boldgett [18]

Cette technique consiste à emprisonner la molécule biologique entre deux monocouches. Les films sont constitués d'une à plusieurs monocouches assemblées en un arrangement ordonné de molécules amphiphiles. Ces films ordonnés créent une matrice inerte dans laquelle, la biomolécule peut être immobilisée.

1.4 Les types de transducteur

Tous les capteurs (bio) chimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique ou biologique en signal détectable, le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérée ou consommée.

1.4.1 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 [20]. 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) [21]. 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 [2].



a- Transducteurs ampérométriques

Les transducteurs ampérométrique consistent à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives autour d'un potentiel donné. Ce courant circule entre les deux électrodes et est fonction de la tension appliquée 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 [23]. La plupart de ces transducteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène O₂, les sucres, les alcools, le phénol. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité [22].

b- 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 [24]. Les transducteurs potentiométriques ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO₃, pNH₄, pF, pPO₄, silice) dans de larges gammes de concentration. Depuis les années 70 une autre génération des capteurs potentiométriques a été proposée par P.Bergveld [25], 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).

c- Transducteur conductimétriques

Ces capteurs mesurent la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes [23]. 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 les espèces chimiques à détecter et le matériau utilisé. En général, des électrodes interdiguées 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 [18].

1.4.2 Transducteur optique

L'utilisation de transducteurs optiques est de plus en plus répandue notamment pour les milieux biologiques et environnementaux [2]. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques (réflexion, absorption, ...). Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée. Dans le cas de la fibre optique, la détection par ondes évanescentes via les fibres optiques est de plus en plus utilisée. Les capteurs à fibres optiques, grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Le principe de la détection par capteur à fibre optique se base sur des changements de la fréquence ou de l'intensité du rayonnement électromagnétique (par exemple le visible, l'infrarouge) pour détecter et identifier la présence de produits chimiques [26]:

1.4.3 Transducteurs mécaniques

Ce type de transducteurs modifiés leurs caractéristiques mécaniques par une interaction moléculaire (changement de masse). Il s'agit d'une méthode de mesure originellement développée pour mesurer de très petites masses, de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes déposés sur un matériau piézoélectrique.

Le phénomène de piézoélectricité se manifeste par l'apparition d'une polarisation électrique dans certains matériaux diélectriques anisotropes lorsqu'ils sont déformés sous l'effet d'une force de direction convenable [1]. Mais l'effet piézo-électrique est réversible, si l'on applique une tension électrique sur la lamelle de quartz, on observe une déformation mécanique. Si le signal d'excitation est généré par un potentiel alternatif, il se produit la propagation d'une onde acoustique dans le matériau. Il existe trois types de transducteur mécanique [27] :

a- Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW

Ces transducteurs sont constitués de deux paires d'électrodes interdigitées déposées sur un matériau piézo-électrique (figure I-9). L'une pour l'excitation de l'onde (émetteur), l'autre pour leur détection après propagation (récepteur). Le dispositif est complété par le dépôt d'une couche sensible sur la trajectoire de l'onde entre les deux électrodes qui permet l'adsorption sélective de l'analyte. Ici, on utilise des ondes acoustiques de surface progressives (SAW Surface Acoustic Wave). Des électrodes interdigitées excitent un matériau piézoélectrique créant une onde de surface (par exemple de Rayleigh ou de Love). Cette onde se propage à la surface du matériau, elle est ensuite détectée par de nouvelles électrodes interdigitées en forme de peigne. Dans le cadre des biocapteurs, on regardera comment la propagation de l'onde de surface sera atténuée selon des paramètres sensibles aux caractéristiques mécaniques de la surface, entre autres la masse ajoutée sur cette surface de propagation. Les fréquences des ondes utilisées sont dans la bande (30-500MHz) [2-28].

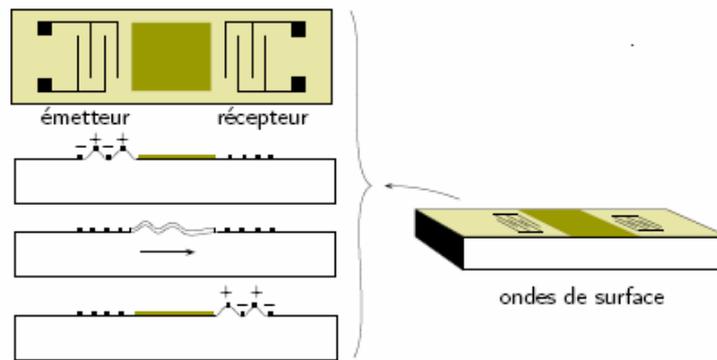


Figure I-9 : Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface SAW [28].

b- Microleviers

Les microleviers sont des microstructures très polyvalentes à deux modes de détection en déformation statique ou en mode résonance en suivant la variation de la fréquence de résonance. Dans le mode statique on mesure la déflexion des microleviers qui permet d'extraire la contrainte générée en surface par des molécules. Dans le second mode, la variation de fréquence de résonance peut être due à une variation de raideur, comme dans l'exemple d'un levier enduit de gélatine captant l'humidité. Dans ce cas, le levier voit sa fréquence de résonance augmenter alors que sa masse aussi augmente. Les mesures à la résonance peuvent aussi donner accès à la viscosité ou à la densité du fluide dans lequel il oscille. Ce type de capteur est très sensible (jusqu'à des concentrations de 10^{-18} mole. La (figure I-10) présente les différents modes d'utilisation des microleviers [30-29].

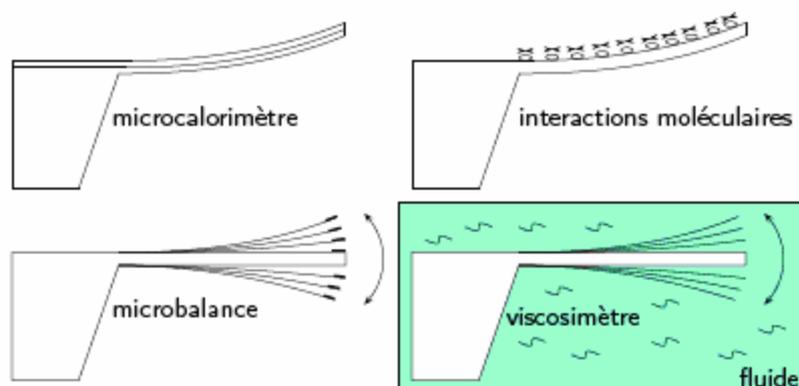


Figure I-10 : Différents modes d'utilisation des microleviers.

c- Microbalance à quartz (QCM)

Les microbalances à quartz sont constituées d'une fine pastille de quelques millimètres d'épaisseur et de quelques centimètres de diamètre d'un matériau piézoélectrique dont la résonance est excitée par l'application d'une tension alternative [2]. Celle-ci est transmise par l'intermédiaire d'électrodes circulaires en or déposées en couche mince sur le matériau (figure I-11). 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 [31]. La microbalance à quartz a été utilisée depuis longtemps pour suivre le dépôt sous vide de couches minces en microélectronique ou en optique en insérant un résonateur à quartz dans la chambre d'évaporation [32]. La microbalance à quartz a été également utilisée pour la détection de gaz organique et toxique [33]. 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 [34]. A titre indicatif, une monocouche de protéines adsorbée sur une électrode de 1 cm^2 surface ajoute une masse de quelques centaines de nanogrammes.

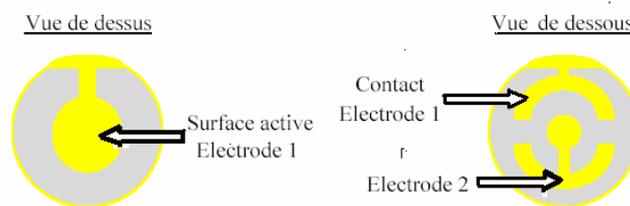


Figure I-11 : descriptions du cristal à quartz

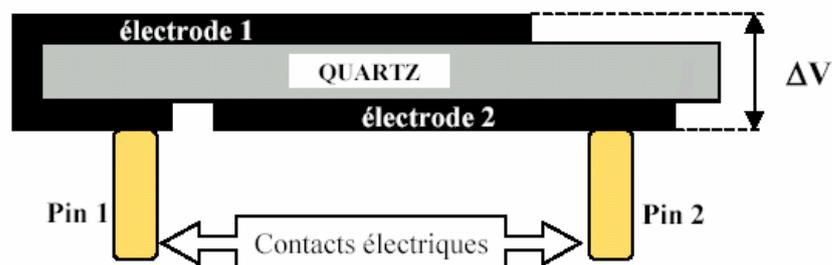


Figure I-12 : Vue d'une coupe transversale d'un quartz.

1.5 Principe de la microbalance à quartz (QCM)

15.1 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 [31] pour aboutir à une équation qui porte désormais son nom. Elle lie la variation de masse ΔM sur les électrodes avec la variation Δf 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 [32].

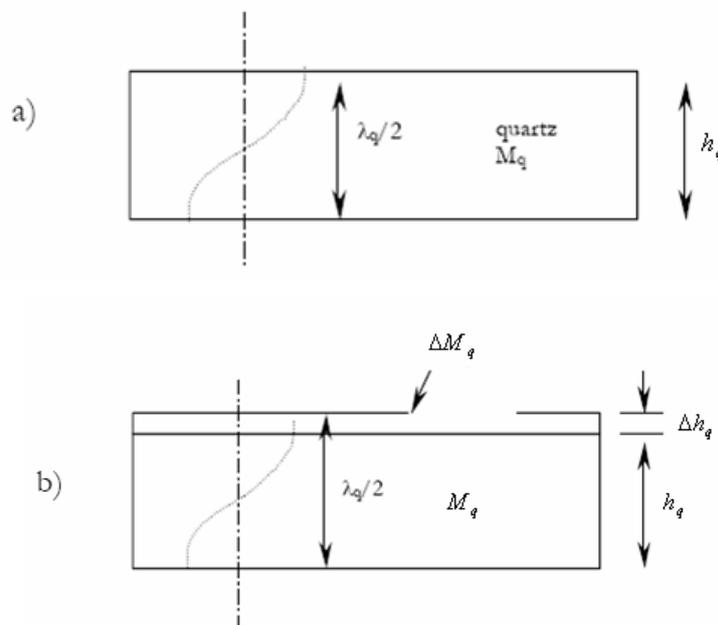


Figure I-13: Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant, a : avant l'addition de masse, et b : après l'addition de masse.

La figure I-13.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 :

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

Où λ_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 Δh qui cause un changement dans la fréquence de résonance du QCM de Δf_q . Donc une augmentation de l'épaisseur et la masse induit une diminution dans la fréquence conformément aux équations (1.2) et (1.3).

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = -\frac{\Delta h_q}{h_q} \dots\dots\dots (1.2)$$

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = -\frac{\Delta M_q}{M_q} \dots\dots\dots (1.3)$$

En combinant les équations (1.1) et (1.3) en obtiens l'équation (1.4)

$$\Delta f_q = -\frac{2f_q^2}{A\rho v_q} \Delta M_q \dots\dots\dots (1.4)$$

$$\Delta f_q = -c_f \Delta M_q \dots\dots\dots (1.5)$$

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

Pour un quartz de fréquence de résonance de 5MHz la constante d'étalonnage est $c_f = 5.65 \text{ MHz} \cdot m^2 \cdot Kg^{-1}$. Une variation de fréquence de 1 Hz permet de détecter la présence d'un dépôt de masse $M_f = 17,7 \text{ ng} \cdot cm^{-2}$ [35].

1.5.2 Modèle électrique de la microbalance

Le schéma électrique équivalent d'un quartz (figure I-14) 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 [27]. 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 stockée pendant l'oscillation due à l'élasticité et C_0 est la capacité statique du quartz et ses électrodes [36].

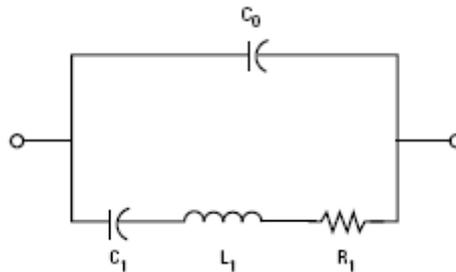


Figure I-14 : schéma électrique équivalent

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 [37] :

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

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 [38].

1.5.3 Les unités de mesures ppm, ppb, ppt, ppq.

La ppm (Partie par million) est une unité de mesure exprimant les petites concentrations d'une molécule dans un milieu liquide ou gazeux. La concentration peut être

exprimée en différentes unités de mesure. La proportion moléculaire en ppm est souvent utilisée car cette unité est indépendante de la pression et de la température. Au sens strict, une ppm correspond à un rapport de 10^{-6} , soit, par exemple, un milligramme par kilogramme ; au sens large, une ppm correspond à **milligramme par litre**. Exemple : pour une solution contenant (3,17 g/litre) du chlore actif, soit (0,317 %), la concentration du chlore actif dans cette solution est égale à (3170 ppm).

Pour des concentrations encore plus petites, on utilise les termes suivants :

- ppb : *part per billion* (10^{-9})
- ppt : *part per trillion* (10^{-12})
- ppq : *part per quintillion* (10^{-15}) [39]

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, hexaméthylsiloxane 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 [17] :

- ❖ d'être facilement élaborés pour des épaisseurs allant de quelque angstrœm à quelques micromètres
- ❖ 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 [40].

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, radicauxetc.). 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 [41]. La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure. La Figure I-15 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.

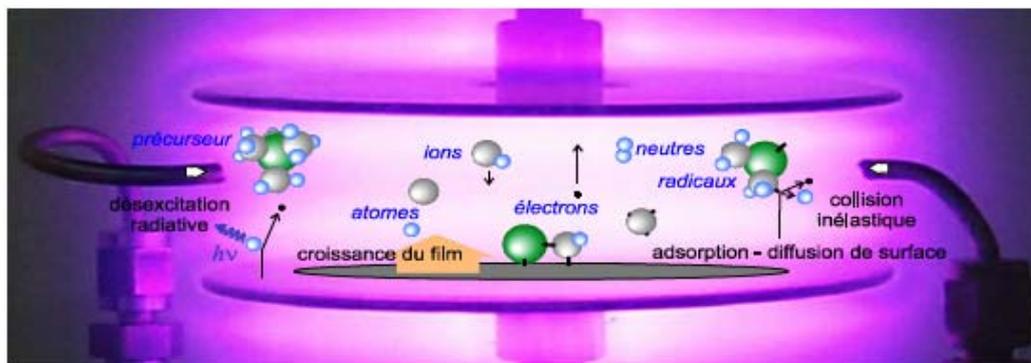


Figure I-15 : Etapes d'un procédé de dépôt hétérogène phase gazeuse – surface solide [42].

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 Dépôt d'une couche mince 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 I-16 suivante :

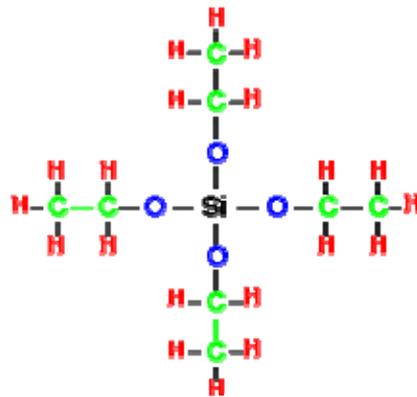


Figure I-16 : Formule chimique du tetraethylorthosilicate (TEOS)

Le TEOS est un 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 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 présente quelques caractéristiques de la molécule de TEOS [43].

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

Tableau I-1 : Propriétés physique de la molécule de TEOS

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) a montré la présence d'une large bande d'adsorption située entre 3700 et 3200 cm⁻¹ caractéristique de la vibration de groupements hydroxyle OH. On retrouve également son correspondant autour de 960 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 cm⁻¹, apparaissent les pics caractéristiques des vibrations des groupements Si-H et C=O [44]. Le spectre montre que le pic d'absorption le plus intense autour de 1070 cm⁻¹ est un pic correspondant aux liaisons Si-O-Si. [43].

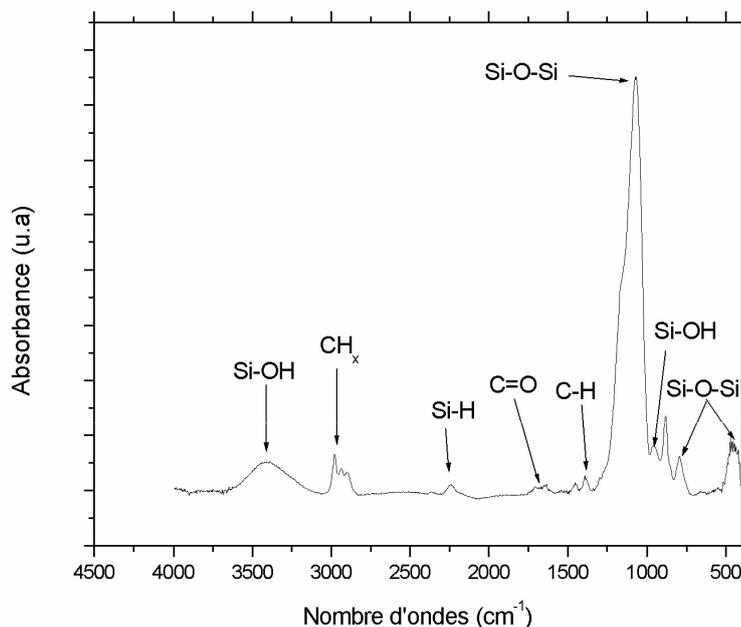


Figure I-17 : Spectre FTIR d'un film élaboré à partir de pure vapeur de TEOS [44].

1.7 Principe de l'adsorption moléculaire

1.7.1 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 [45].

1.7.2 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). 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 [45-53].

b- Adsorption chimique (Chimisorption)

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.

1.7.3 Isothermes d'adsorption

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. L'isotherme d'adsorption, d'équation $V_{ads} = f(p/p_0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par p/p_0 , p étant la pression d'équilibre et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le phénomène d'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz à la surface du solide. Ces forces d'adsorption peuvent être d'origine physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la classification de «Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller » [46] appelée couramment classification de "BDDT" (figure I-18). Ces différentes formes d'isothermes fournit des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide.

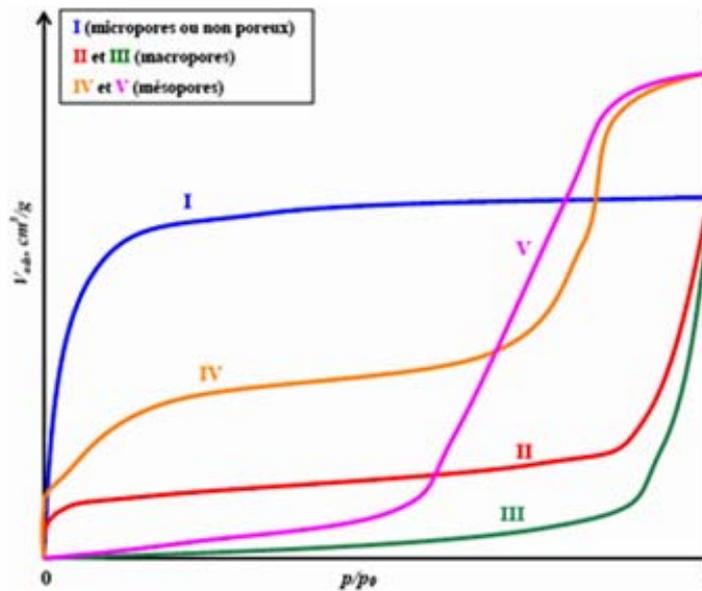


Figure I-18 : Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 \AA . En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 \AA (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 \AA (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V [45].

La qualité d'un adsorbant dépend de ses caractéristiques physico-chimiques, qui sont :

- la surface spécifique, directement reliée à la capacité d'adsorption du matériau,
- le volume poreux et la taille des pores, directement fonction de la taille des molécules à piéger,
- les sites d'adsorption, qui sont des radicaux oxygénés liés à la structure carbonée du charbon provenant soit d'une carbonisation incomplète soit d'une oxydation du matériau,
- la densité apparente,

- la taille des grains, qui conditionnent la vitesse d'adsorption et la perte de charge dans le lit d'adsorption,
- la dureté du matériau, qui permet d'apprécier le risque d'attrition [45].

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les capteurs chimiques et biologiques ainsi que leurs différents types. 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 ainsi qu'une description du précurseur utilisé (TEOS) et les propriétés physico-chimiques des films élaborés ont été présentées. En fin, le phénomène d'adsorption de molécule de gaz par une surface solide a été brièvement introduit.

Chapitre II

Dispositif expérimental

2.1 Introduction

Le but de ce travail de recherche est l'élaboration d'une couche sensible à la présence de molécules de gaz organique. Ce chapitre est consacré aux dispositifs expérimentaux mis en oeuvre pour le dépôt et la caractérisation de cette couche chimiosensible. En premier lieu, 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. En suite, nous présentons le transducteur mécanique basé sur la microbalance à quartz (QCM) utilisé pour évaluer le pouvoir d'absorption de la couche déposée des molécules de gaz organique (méthanol, éthanol, acétone et chloroforme). En fin de chapitre, les techniques de caractérisation physico-chimique seront présentées.

2.2 Description du réacteur de dépôt par plasma

La figure II-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.

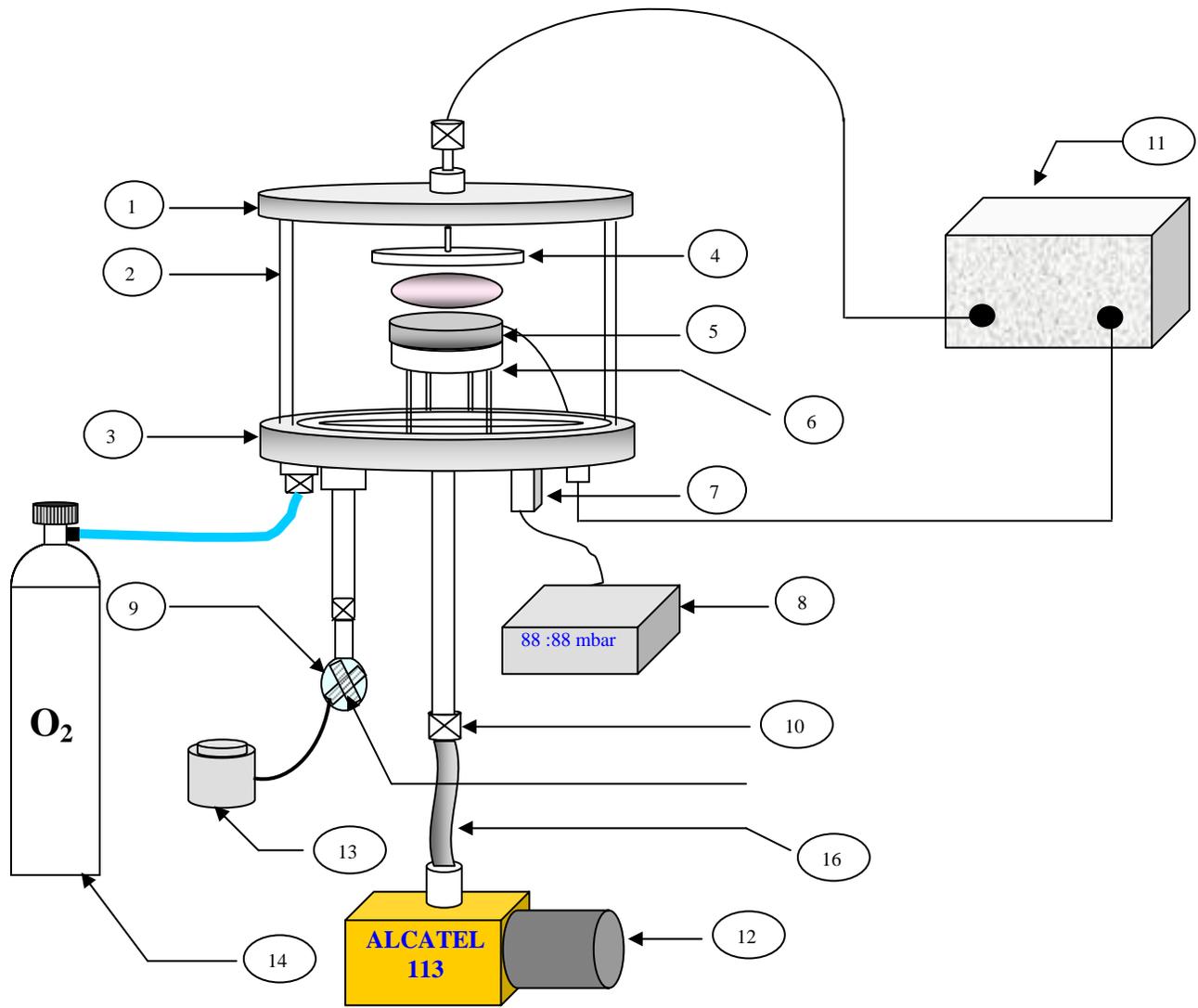


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma

Le dispositif est constitué de :

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1- plateaux supérieurs | 10- Vannes |
| 2- Cylindres en pyrex | 9- Bouteille de (TEOS) |
| 3- plateaux inférieurs | 11- Générateur plasma BF |
| 4- Electrode supérieure | 12- Pompe |
| 5- Electrode inférieure | 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 |

2.2.1 Enceinte de dépôt

L'enceinte est en verre pyrex d'épaisseur 4.5 mm de forme cylindrique de 260mm de hauteur et de 310mm de diamètre. Le cylindre est déposé sur un plateau métallique de 340mm de diamètre et couvert par un autre plateau métallique de 320mm 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.

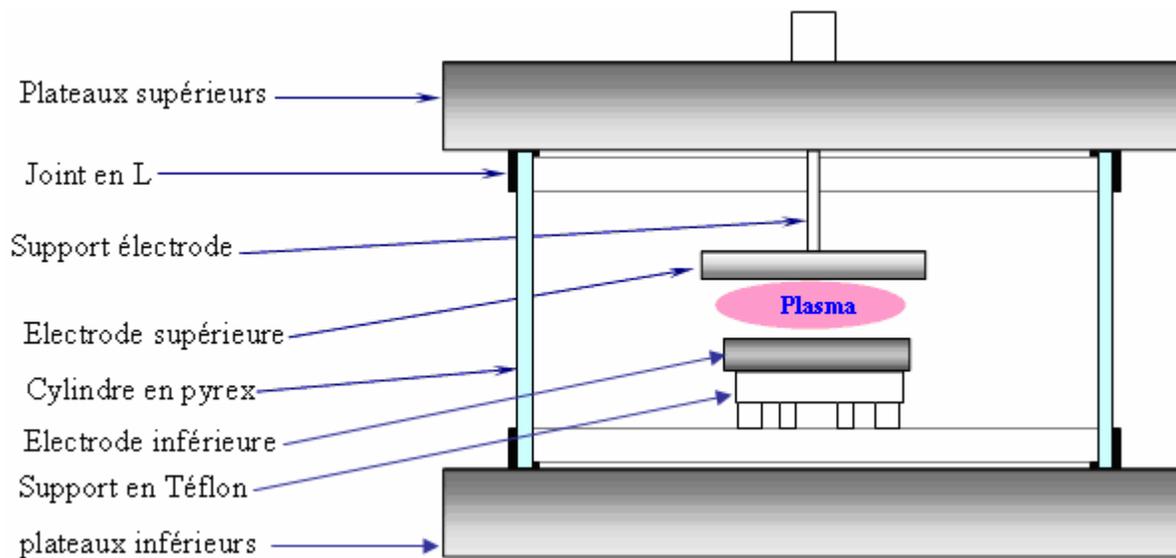


Figure II.1.d : Coupe transversale des deux enceintes à vide

2.2.2 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 et pour la mesure de réponse du capteur à gaz sous pression contrôlée, le vide est assuré par une autre pompe à palette de type 2010 CP ALCATEL (Figure II-1 et II-3). 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.

2.2.3 L'entrée de gaz

Le monomère TEOS sous forme liquide à pression atmosphérique est contenu dans une bouteille en pyrex. Lorsque le vide est établi, une partie du liquide se transforme en un gaz puis introduit dans le réacteur à travers une canalisation. Le chauffage de cette canalisation était nécessaire afin d'éviter toute condensation. Le gaz d'oxygène est placé dans une bouteille qui est raccordée directement au plateau inférieur de l'enceinte avec du tube flexible en plastique. Le réglage du débit des gaz rentrant se fait à l'aide d'une microvanne.

2.2.4 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, ce 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.

2.3 Procédure de manipulation

La procédure expérimentale de dépôt des films est représentée sur l'organigramme de la figure 1.1

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 ;
- quartz en cristal pour l'étude de l'absorption.

2.3.1 Préparation des échantillons

a) Nettoyage

La propreté de la surface du substrat est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface. La première étape consiste à un nettoyage chimique 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, dans l'eau

distillée pendant 10 min pour le rinçage, dans l'acétone pour le lavage pendant 10 min et dans l'eau distillée pendant 5 min pour le rinçage. Concernant les quartz, on utilise seulement l'acétone pour enlever les contaminants organiques et éliminer toute pollution (oxyde natif, pollution atmosphérique, impuretés de surface) qui peuvent s'accumuler à la surface dorée du quartz.

2.3.2 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/O₂ 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 lumineuse 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.

2.3.3 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 [47].

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 [47].

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

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

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

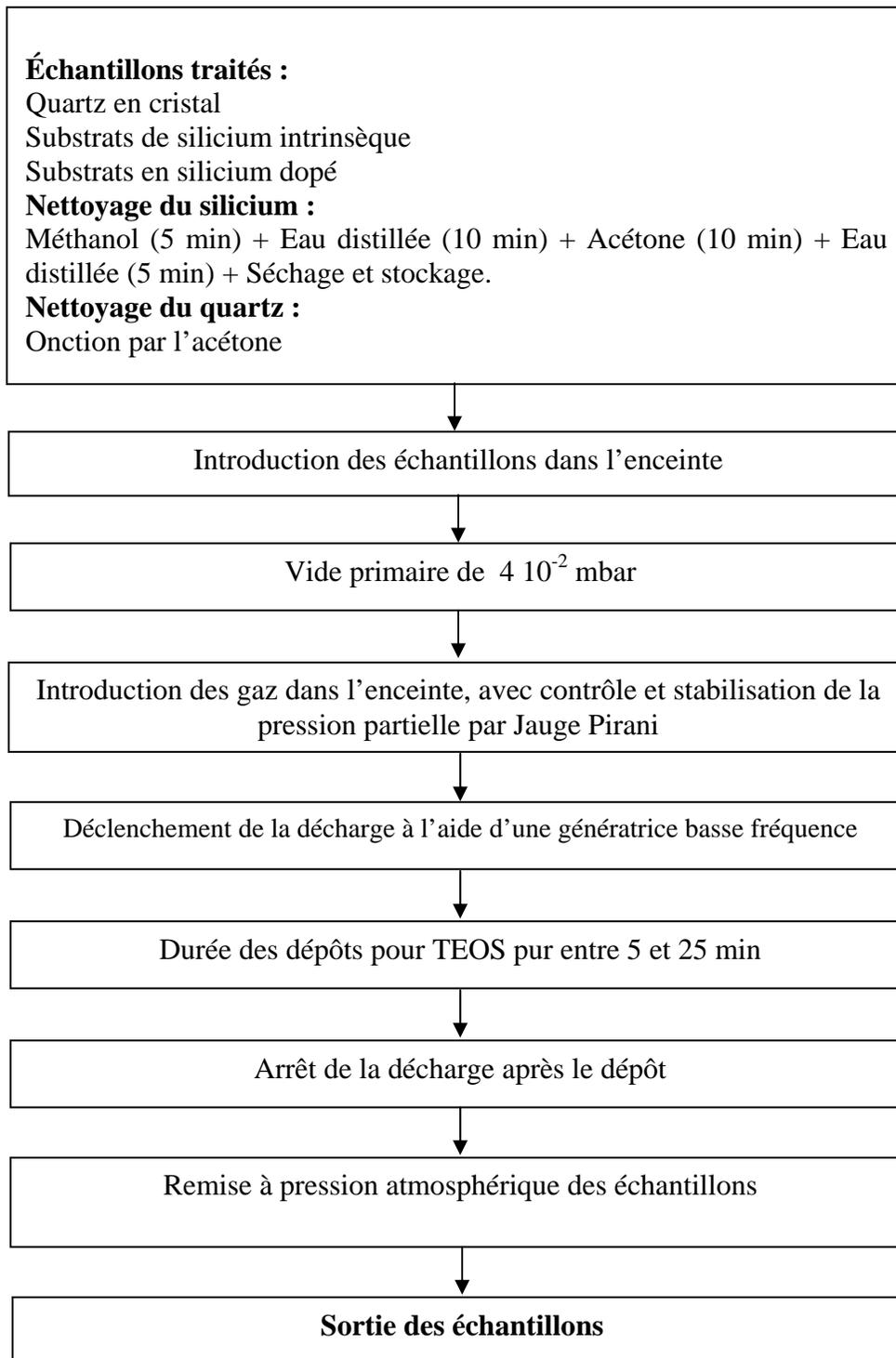


Figure II-2 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film

2.4 Procédure expérimentale pour la mesure de l'absorption

2.4.1 Description de l'enceinte de mesure

Le dispositif utilisé pour la mesure de l'absorption des différents gaz organiques est schématisé sur la figure II-3. Il est constitué essentiellement de :

a- Une **enceinte en verre** pyrex de forme d'une cloche de volume 28.6 dm^3 dont laquelle on peut contrôler la pression et la température.

b- L'enceinte est déposée sur un **plateau en aluminium** inoxydable de 340mm de diamètre, et 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 la mesure de l'absorption.

c- L'absorption est évaluée grâce à un **quartz** recouvert par le film déposé par plasma et monté dans un support à l'intérieure de l'enceinte. Le support est relié directement à une microbalance qui permet de mesurer l'absorption des gaz organiques par la mesure du décalage de fréquence engendré. Afin d'éviter la condensation des gaz test, la canalisation et les parois de l'enceinte sont également chauffés par l'intermédiaire des **rubans chauffant**.

d- Les mesures de l'absorption ont été réalisées à l'aide d'une **microbalance** modèle IL 150. La microbalance affiche directement le décalage de fréquence lié directement au poids (nombre) des molécules de gaz adsorbées.

e- Une **pompe primaire** « série CP 2010 à l'huile ALCATEL 200 » utilisée pour créer le vide dans l'enceinte. La lecture et le contrôle de la pression se font grâce à une **jauge Pirani**.

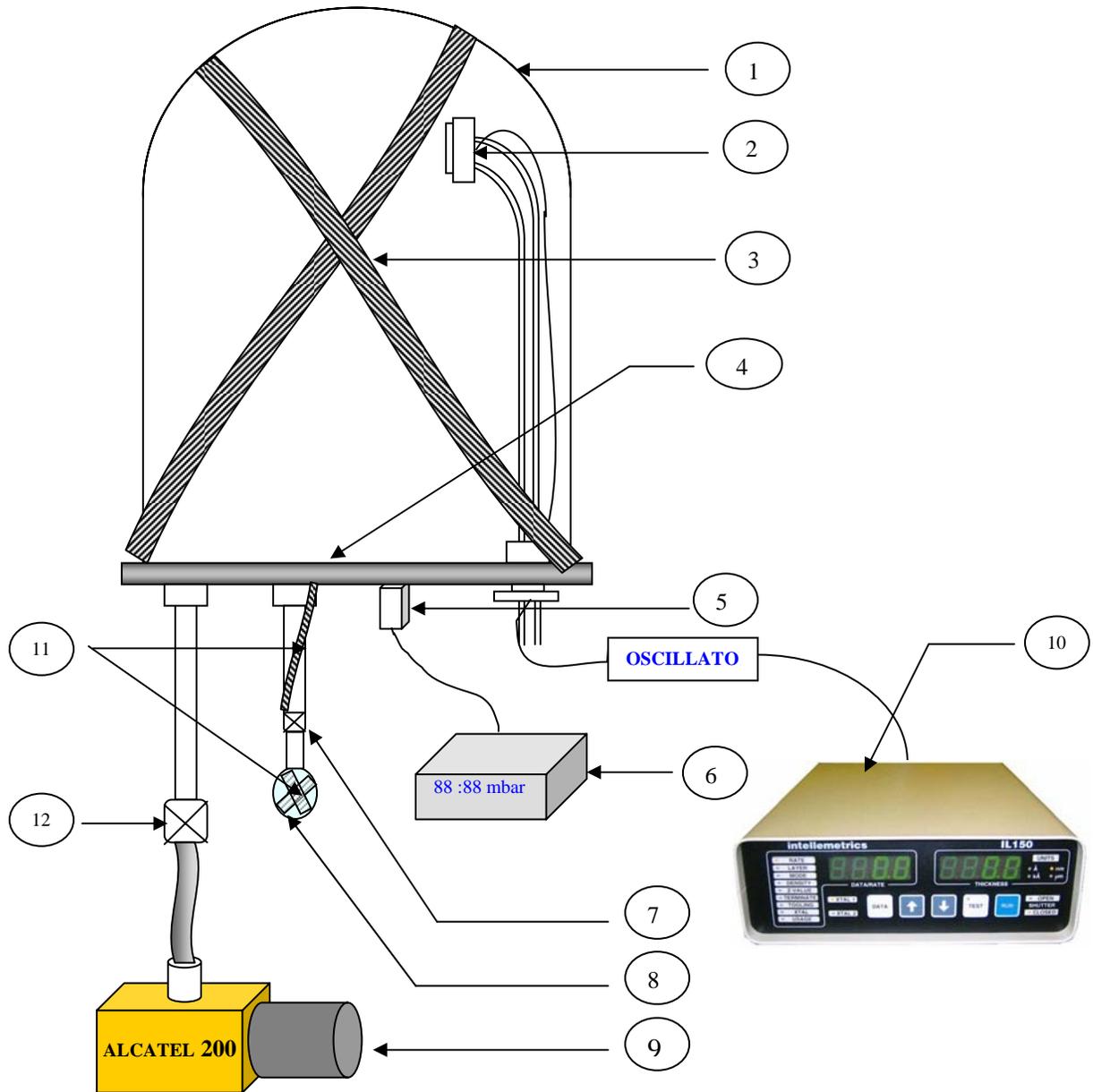


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'absorption

- | | |
|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1- Enceinte de vide sou forme d'une cloche | 7-Microvanne |
| 2- Support de quartz | 8- Bouteille de gaz |
| 3- Rebande chauffant | 9- Pompe |
| 4- plateaux inférieurs | 10- Microbalance de quartz modèle IL 150 |
| 5- Jauge pour mesurer le vide | 11- Ruban chauffant |
| 6- Lecteur du vide | 12-vanne |

2.4.4 Procédure de manipulation

Avant l'opération de mesure, on procède d'abord au nettoyage de l'enceinte des joint et le plateau métallique avec afin de minimiser l'interaction de notre capteur avec d'autre types d'analytes. Après chargement du quartz dans le support, on procède à l'initiation de la microbalance et la vérification de la fréquence d'oscillation du quartz avant adsorption. Ensuite, on enclenche le chauffage entre 70 et 100°C de l'enceinte, de la canalisation et de la bouteille contenant le gaz organique 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 $9.6 \cdot 10^{-2}$ mbar. A l'aide de la microvanne on introduit progressivement le gaz à détecter (le méthanol, l'éthanol, acétone ou le chloroforme) afin d'enregistrer les variations du décalage de fréquence de résonance du quartz en fonction du nombre de molécules de gaz adsorbé par la couche élaborée. Au fur et à mesure que la pression de l'enceinte augmente, le décalage de fréquence, due à l'adsorption de la vapeur introduite est enregistré en mettant la microbalance sur le mode usage. Avant la remise à pression atmosphérique, on procède à un pompage afin d'évacuer le gaz présent dans l'enceinte et d'atteindre la désorption totale des molécules adsorbées par la couche sensible déposée sur le quartz.

La procédure expérimentale suivie pour étudier l'adsorption est représentée sur l'organigramme suivant :

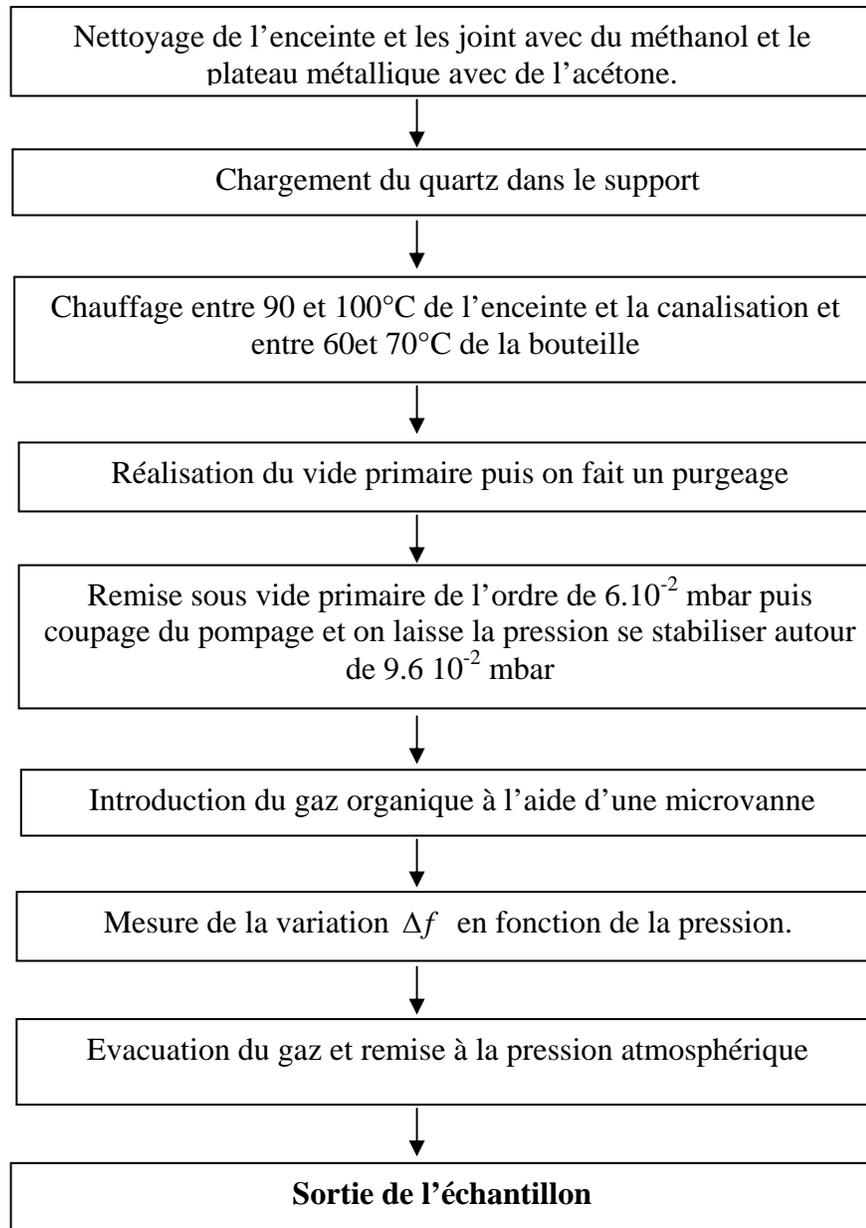


Figure II-4 : Organigramme de la procédure de mesure l'adsorption

2.5 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 élaboré. 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 oeuvre 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.

2.5.1 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 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 auxquelles [49]. 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 [48].

La figure I-1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

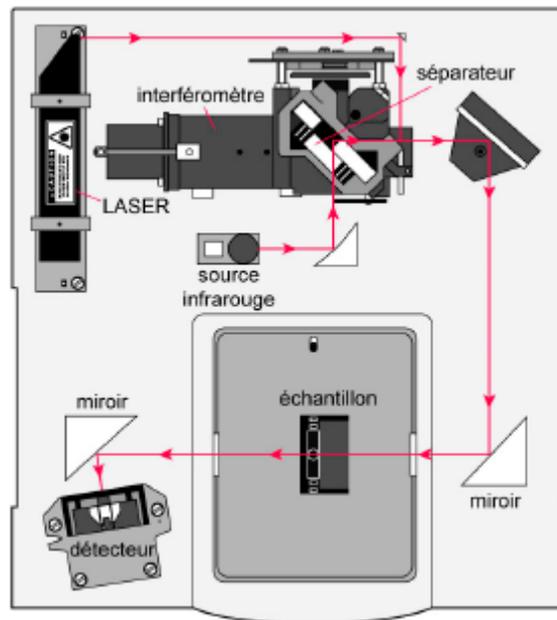


Figure II-5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [48].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes

a) 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 [49].

b) 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-Lambert) [48].

2.5.2 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 cm^{-1} , caractérisé par un simple faisceau à transformée de Fourier et une résolution de 4 cm^{-1} .



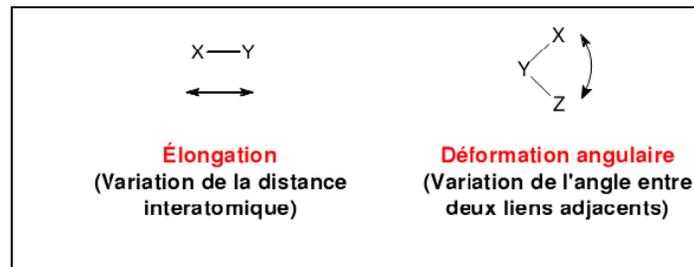
Figure II-6 : spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360

L'enregistrement du spectre a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000 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.

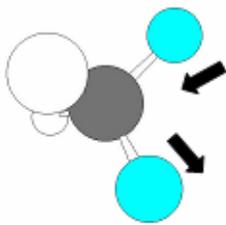
2.5.3 Les différents modes de vibrations

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 ν 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 [65]:

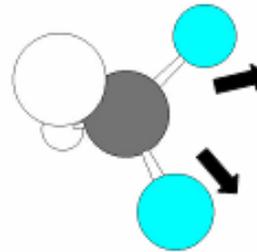


a) Mode de l'élongation.

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

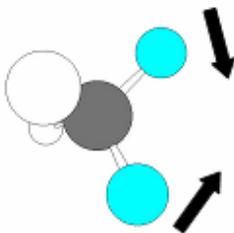


Elongation asymétrique

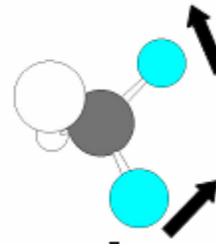


Elongation symétrique

b) Les déformations angulaires dans le plan.

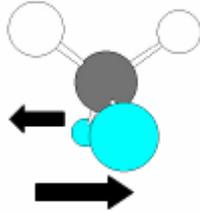


Cisaillement (symétrique)

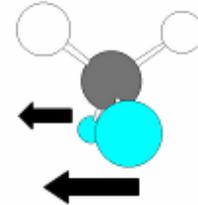


Balancement (asymétrique)

c) Les déformations angulaires hors du plan.



Torsion (symétrique)



Hochement (asymétrique)

2.6 Mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche déposée ont été estimés par la méthode spectroscopique de l'ellipsométrie.

2.6.1 Principe

L'ellipsométrie spectroscopique 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. Les deux paramètres obtenus lors d'une mesure par ellipsométrie sont les deux angles ellipso métriques ψ et Δ . Selon le mode d'acquisition de ψ et Δ , cinétique ou spectroscopique, des informations différentes mais complémentaires sont obtenues.

1. Mode cinétique: il est utilisé lorsque l'échantillon est en cours d'élaboration. L'enregistrement consiste en la dépendance temporelle des angles ellipso métriques ψ et Δ pour une longueur d'onde fixe. La mesure cinétique permet d'estimer la vitesse de dépôt.

2. Mode spectroscopique: il est employé lorsque l'échantillon est en équilibre, c'est à dire avant ou après une étape de dépôt. Il repose sur la mesure de la dépendance spectrale des angles ellipso métrique ψ et Δ . L'ellipsométrie spectroscopique permet d'évaluer l'épaisseur, l'indice optique, le coefficient d'extinction et la composition de la couche.

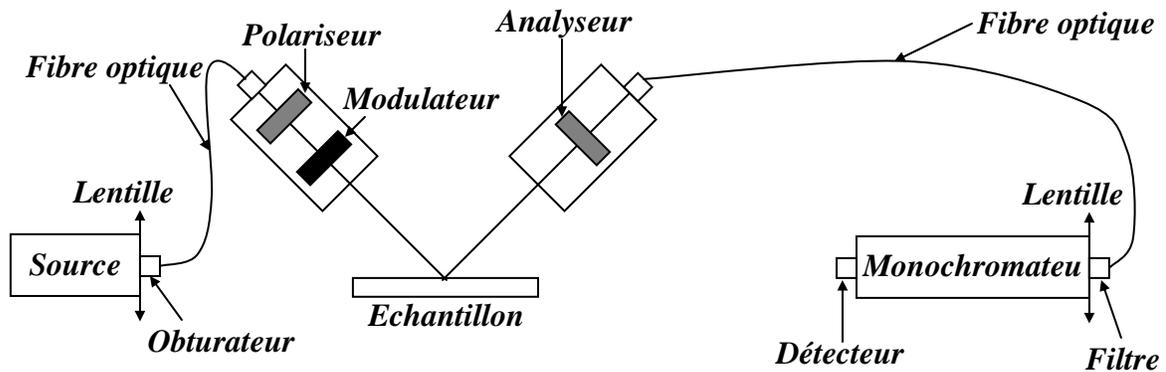


Figure II.7. Schéma d'un ellipsomètre

Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, un outil optique très sensible, rapide, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres) qui permet d'accéder aux propriétés physiques d'un échantillon à partir des grandeurs de mesure optique [42].

2.7 Conclusion

La procédure de dépôt de couches sensibles à la présence de vapeurs organiques, utilisant la technique PECVD, a été décrite en détails. Ensuite on présente le banc utilisé pour la mesure de l'absorption destiné pour l'évaluation du pouvoir d'absorption des différents gaz organiques des couches déposées. La technique FTIR pour l'analyse physico-chimique, ainsi que la technique ellipsométrique pour la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches élaborées a été introduite à la fin du chapitre.

Chapitre III

*Etude de la sensibilité des couches
déposées à la présence de la vapeur
organique*

3.1 Introduction:

L'objectif principal de cette étude est d'obtenir des conditions optimales qui permettent de vérifier les caractéristiques principales d'un capteur chimique (la linéarité, la sélectivité, et la stabilité). Dans ce troisième chapitre, nous sommes intéressés à étudier la sensibilité et la sélectivité des couches élaborées par la mesure de la réponse du capteur élaboré pour différentes variations du taux de molécules de gaz organique (méthanol, éthanol, acétone, chloroforme) et l'étude de l'influence des paramètres de décharge plasma (l'épaisseur de la couche sensible, proportion de l'oxygène dans le mélange et la pression totale du gaz) sur les propriétés du capteur élaboré à base des films TEOS.

La structure permettant de détecter la présence des molécules de gaz organique est schématisée sur la figure III-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 du quartz d'épaisseur 2000\AA . La fréquence de résonance (quartz + électrodes en or) est d'environ 6MHz .

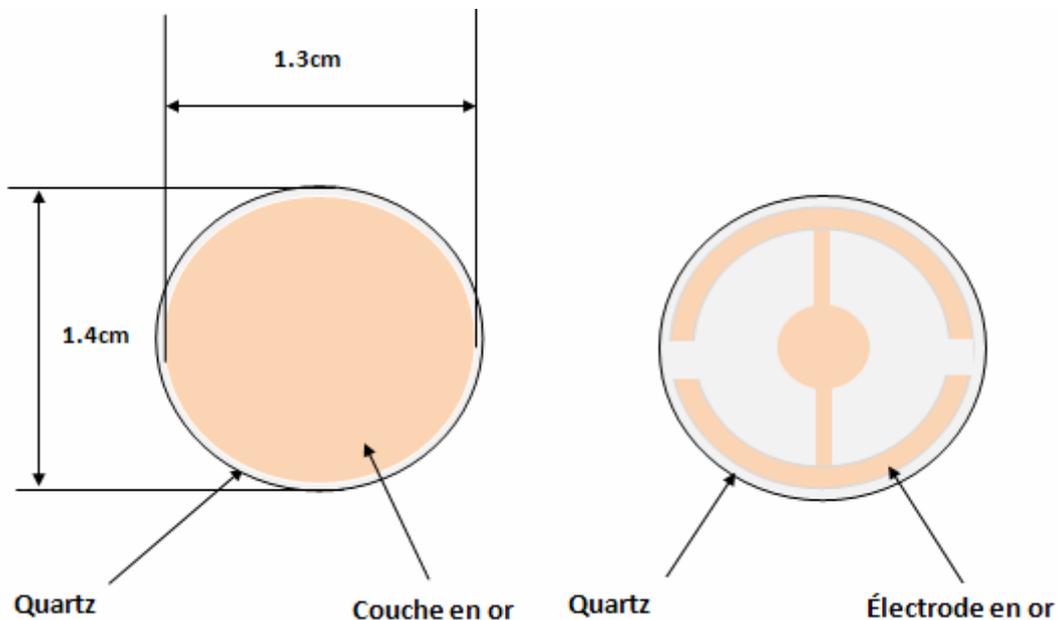


Figure III-1: Structure d'un cristal du quartz

3.2 Réponse caractéristique du quartz vierge

Sur la figure III-2 nous avons représenté la variation du décalage de fréquence d'un quartz vierge en fonction de la pression partielle 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 variable de 0 à 9 mbar.

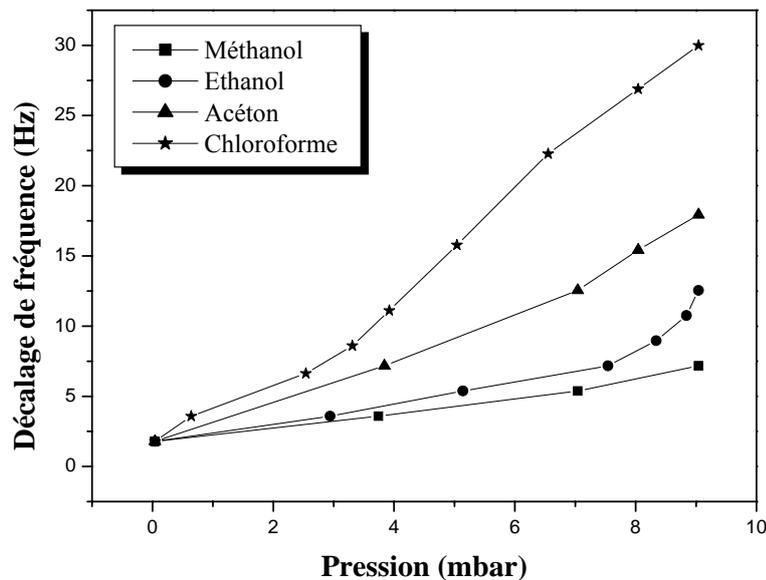


Figure III-2: Variations du décalage de fréquence d'un quartz vierge en fonction de la pression partielle du méthanol, éthanol, acétone et chloroforme.

La détection du quartz est visible par des décalages de la fréquence de résonance correspondant au changement de pression de l'analyte. Nous remarquons une évolution pratiquement linéaire pour le cas du méthanol et l'acétone. Pour l'éthanol l'évolution montre une allure presque linéaire entre 0 et 7.5 mbar suivie d'une augmentation légère du décalage de fréquence. Dans le cas du chloroforme, le décalage de fréquence augmente linéairement et lentement avec la pression partielle du gaz entre 0 et 3.3 mbar puis on observe une évolution plus rapide entre 3.3 et 9 mbar. Cependant la vitesse de la sorption change avec le type l'analyte et pour une même pression nous avons enregistré des décalages de fréquences différents. Par exemple, pour une pression de 8 mbar le décalage de fréquences engendré par la présence des molécules de méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme et de 5, 7, 13 et 24 Hz respectivement. Le décalage de fréquence engendré par les molécules de chloroforme était nettement supérieur à ceux engendrés par les molécules des autres analytes.

La sensibilité moyenne S_m du QCM peut être calculée par l'équation suivant [50] :

$$S_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta f_i}{p_i} (\text{Hz} / \text{mbar}) \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

Ou Δf_i le décalage de fréquence de résonance engendrée par la sorption des molécules.

p_i La pression du gaz à l'intérieure de l'enceint.

Les résultats de la sensibilité pour chaque gaz sont rassemblés dans le tableau suivant :

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 III-1: Valeurs de la sensibilité moyenne du QCM et le poids molaire des molécules organique.

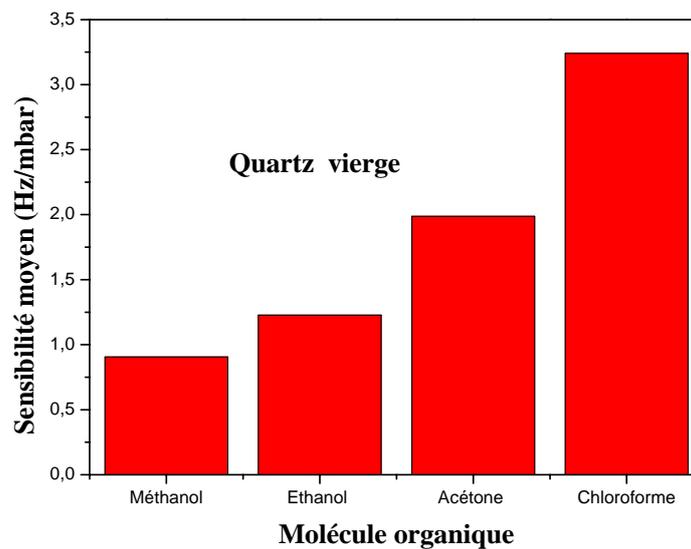


Figure III-3: variations de la sensibilité moyenne du QCM pour différents molécules organique

En remarque que la sensibilité du QCM augment avec l'augmentation du poids molaire de l'analyte. Nous pouvons constater que les molécules lourdes sont les plus détectables par rapport à celle de faible poids molaire. Cependant, le décalage de fréquence engendré par les quatre types d'analytes est pratiquement très faible pour avoir une bonne sensibilité du QCM.

La sorption des molécules peut se faire de deux manières différentes : soit les molécules s'empilent à la surface du film uniquement, en terme plus simple on dit adsorption, soit elles diffusent à l'intérieur du film et dans ce cas on parle de l'absorption [64]. La faible sensibilité du QCM peut être expliquée par l'adsorption des espèces seulement à la surface du quartz sans être dissociés sur la surface en Or, donc ne peut se chimisorber [51]. En chimisorption, les molécules sorbées sont modifiées chimiquement en créent des nouvelles molécules. Soit l'exemple de la décomposition catalytique de l'éthanol sur divers substrats métalliques [64].

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 carbone, son rôle reste mal compris et les sites actifs ne sont pas clairement identifiés pour activer les réactions catalytique du méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme [52].

Dans certains cas, L'adsorption physique peut résulter de la présence des forces de liaison faibles, du type Van der Waals entre les molécules de gaz et le solide [53], par conséquent les molécules lourds vont engendrer des décalages de fréquences plus élevé par rapport à celle de faible poids en suivant la loi de Sauerbrey [31]. Or s'il y avait diffusion à l'intérieur du quartz, l'adsorption serait plus prononcée pour le cas de la molécule de faible poids molaire (faible volume). Donc il serait plus juste dans le cas du quartz vierge de parler d'absorption [51]. 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.

3.3 Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du QCM

3.3.1 Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps de décharge

Dans cette partie nous allons étudier la sensibilité ainsi que le pouvoir d'absorption des couches élaborées à la présence de molécules 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. Les épaisseurs des couches déposées ont été estimées par profilomètre et par la spectroscopie ellipsométrique. L'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt est reportée sur la figure III-4.

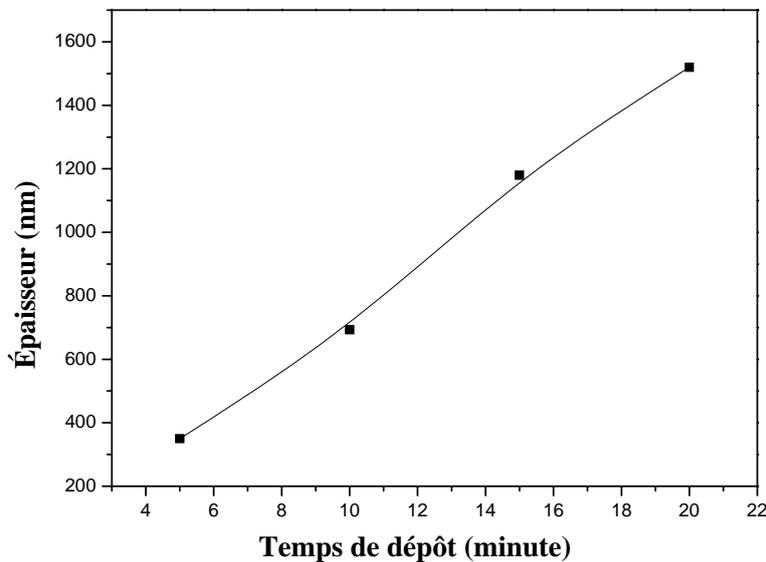


Figure III-4: Variation de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt

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 importantes de l'ordre de micromètre (μm) pour les temps supérieurs ou égaux à 15 minutes.

3.3.2 Evolution du décalage de fréquence du QCM en fonction de l'épaisseur des couches déposées

a) Détection de la vapeur du méthanol.

La figure III-5 présente les variations de la réponse en décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle de vapeur du méthanol pour différentes valeurs de l'épaisseur des films élaborés.

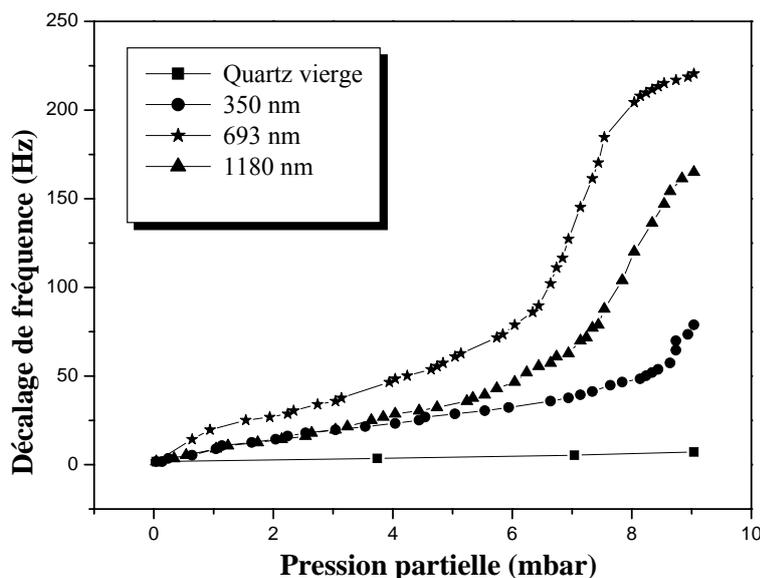


Figure III-5: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du méthanol.

Les résultats montrent que les réponses du QCM pour différentes épaisseurs de la couche sensible suivent pratiquement la même allure. Nous remarquons que le décalage de fréquence pour les trois épaisseurs augmente avec l'augmentation de la pression partielle du méthanol jusqu'à atteindre une valeur maximale (78, 220 et 164 Hz pour des épaisseurs de 350, 693 et 1180 nm respectivement). L'évolution de la réponse du QCM a révélé la présence de deux domaines principaux de variation du décalage de fréquence en fonction de la pression des molécules de gaz organique pour les films d'épaisseurs 693 et 1180 nm. Le premier domaine concernant les faibles pressions partielles allant de 0 à 6 mbar, le décalage de fréquence varie linéairement avec la pression partielle du méthanol. Par contre, dans le deuxième domaine, au-delà de 6 mbar de la pression partielle, nous remarquons une forte évolution du décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle. Pour la

couche d'épaisseur 693 nm et à partir d'une pression partielle de 8 mbar, on observe un début d'un état de saturation. Concernant la couche d'épaisseur 350 nm, l'évolution reste presque linéaire entre 0 et 8 mbar puis on observe une légère augmentation du décalage de fréquence.

En ce qui concerne l'amélioration de la sensibilité du QCM, les résultats montrent une nette augmentation de la sensibilité par rapport à la caractéristique d'un quartz vierge. Cependant, les mesures montrent que lorsque l'épaisseur augmente, la détection augmente puis décroît lorsque l'épaisseur de la couche déposée devient importante (film épais). Les résultats montrent également que lorsque l'épaisseur augmente, la détection décroît. Par exemple, pour une même pression partielle de 9 mbar, le décalage de fréquence diminue de 204 Hz pour un capteur élaboré avec une couche d'épaisseur 693 nm à 120 Hz pour une autre couche d'épaisseur 1180 nm.

b) Détection de la vapeur d'éthanol.

La figure III-6 représente l'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse du QCM en présence de la vapeur d'éthanol.

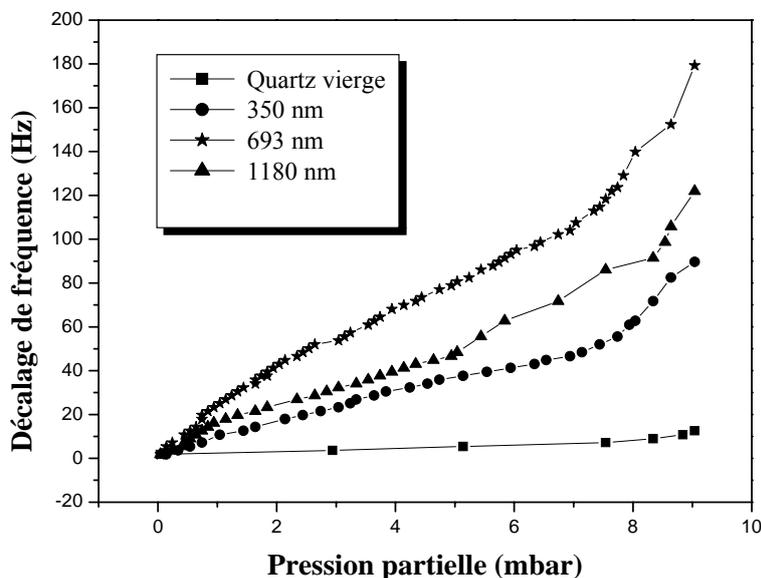


Figure III-6: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle d'éthanol.

Nous remarquons que la réponse du QCM en décalage de fréquence augmente avec l'augmentation de la pression partielle de l'éthanol pour différentes valeurs de l'épaisseur et suivent pratiquement la même allure que celle du méthanol. Nous observons également une

évolution quasi linéaire du décalage de fréquence pour les trois épaisseurs de la couche sensible le long du domaine de pression partielle variant entre 0 et 8 mbar. Au-delà de 8 mbar le décalage de fréquence augmente également rapidement et peut atteindre des valeurs maximales de 89, 179 et 121 Hz pour les épaisseurs de 350, 693 et 1180 nm respectivement.

c) Détection de la vapeur d'acétone.

Sur la figure III-7 nous avons représenté la variation en décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle engendré par la présence de vapeur d'acétone pour différentes valeurs de l'épaisseur des couches sensibles.

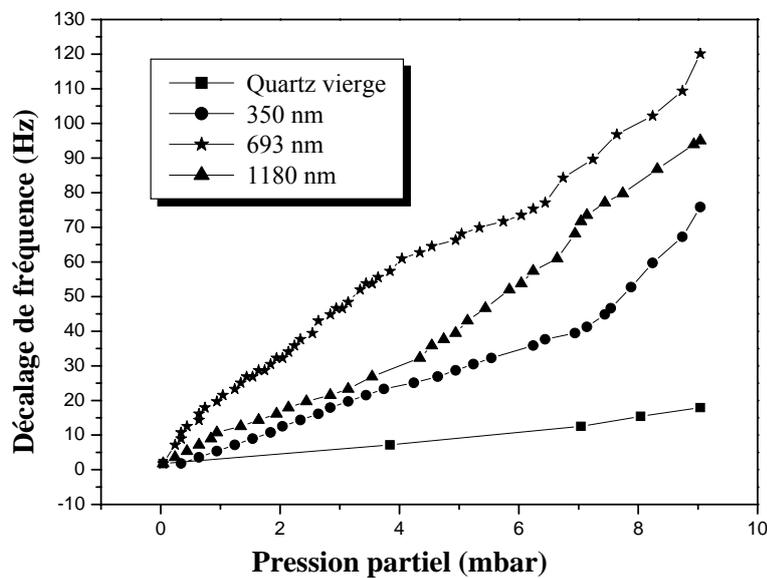


Figure III-7: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle de l'acétone.

Pour l'acétone, l'augmentation de la sensibilité du QCM est claire. La valeur du décalage de fréquence augmente avec l'augmentation de la pression et peut atteindre environ 75, 120 et 95 Hz pour des épaisseurs de 350, 693 et 1180 nm respectivement, pour une pression partielle égale 9 mbar. Cependant, dans le cas de l'acétone, les courbes caractéristiques de détections montrent une évolution pratiquement linéaire sur tout le domaine de pression exploré.

d) Détection de la vapeur du chloroforme.

L'effet de l'épaisseur de couche sensible sur la réponse du QCM en présence de la vapeur de chloroforme est reporté sur la figure III-8.

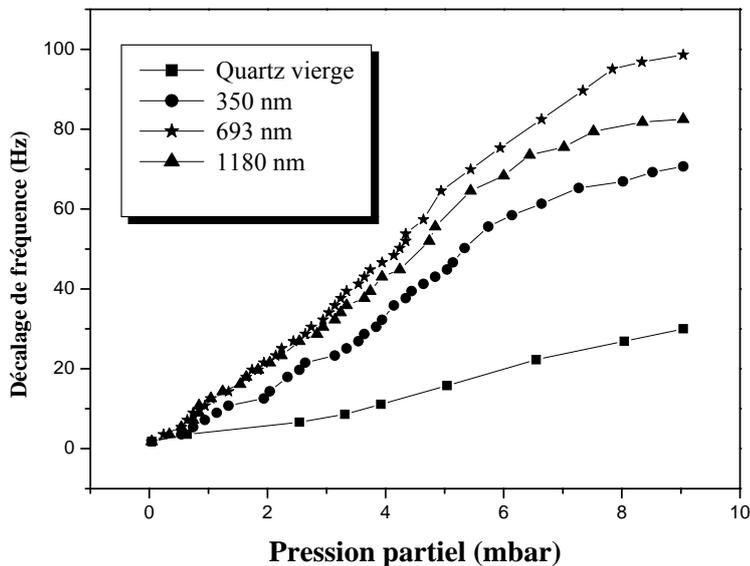


Figure III-8: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du chloroforme.

Nous remarquons que les réponses du QCM en présence de vapeur du chloroforme pour différentes épaisseurs suivent pratiquement la même évolution. Cependant, l'évolution montre la présence de deux domaines. Le premier domaine pour les pressions partielles variant de 0 à 6 mbar où l'évolution est pratiquement linéaire. Le deuxième domaine au-delà de 6 mbar où la réponse du QCM tend vers un état de saturation. Les valeurs maximales du décalage de fréquence pour les épaisseurs de 350, 693 et 1180 nm sont de 70, 98 et 82 Hz respectivement.

Pour les quatre types de gaz, nous remarquons que la sensibilité du quartz est nettement améliorée avec la présence de la couche sensible déposée par plasma à partir de vapeur de TEOS pure sur un quartz vierge. Les résultats de détection montrent également que la sensibilité augmente avec l'épaisseur de la couche sensible puis diminue pour un film épais

3.3.3 Evolution de la sensibilité du QCM pour différentes valeurs de l'épaisseur des couches déposées

Les variations de la sensibilité calculée par la relation 3.1 en fonction de l'épaisseur pour chaque type d'analyte sont sur la figure III-9.

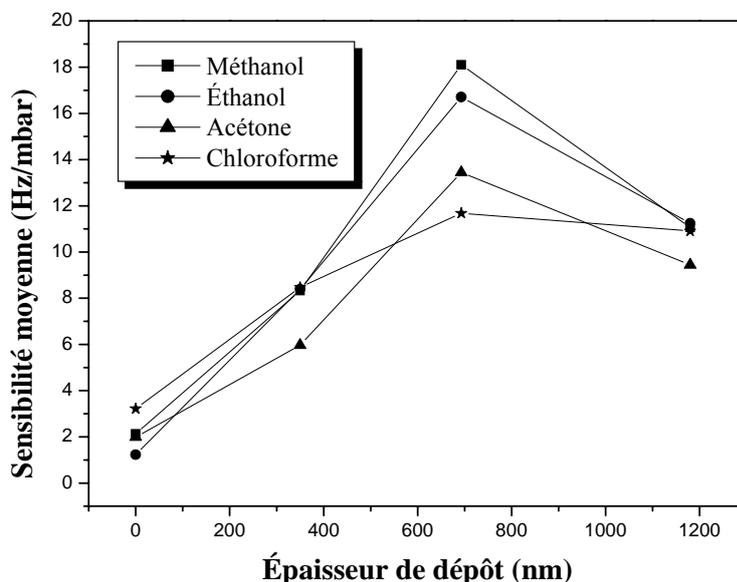


Figure III-9: Variation de la sensibilité moyenne du QCM en fonction de l'épaisseur des couches élaborées pour la détection de l'analyte.

Nous remarquons deux étapes dans la variation de la sensibilité moyenne du QCM pour les quatre molécules organiques : la première où la sensibilité moyenne augmente avec l'épaisseur de la couche sensible et tend vers une valeur maximale pour une épaisseur 693 nm de la couche sensible, dans la deuxième étape la sensibilité décroît fortement pour trois types de gaz (méthanol, éthanol et acétone) et lentement pour les molécules de chloroforme. Pour le méthanol, l'éthanol et l'acétone, la sensibilité du QCM augmente jusqu'à atteindre les valeurs de 18,11, 16,71 et 13,45 Hz/mbar respectivement, pour une épaisseur égale 693 nm de la couche sensible puis on observe une diminution brutale de la sensibilité jusqu'aux valeurs de 11,06, 11,25 et 9,44 Hz/mbar respectivement, pour une épaisseur de 1180 nm. Pour le chloroforme, la sensibilité moyenne du QCM augmente avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à atteindre 11,68 Hz/mbar pour une épaisseur de 693 nm, puis elle diminue lentement avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à atteindre une valeur minimale de 10,91 Hz/mbar pour une épaisseur de 1180 nm.

Les résultats montrent clairement l'avantage de la couche sensible déposée sur la surface du quartz par rapport au 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 nettement améliorée. Par exemple, pour la détection des molécules du méthanol, éthanol, acétone et le chloroforme, la sensibilité d'un quartz vierge est de 2,13, 1,23, 1,99 et 3,22 Hz/mbar respectivement, cependant pour une couche de 693 nm d'épaisseur, la sensibilité du QCM atteint les valeurs de 18,11, 16,71, 13,45 et 11,68 Hz/mbar respectivement. L'augmentation de la sensibilité du QCM peut être expliquée par la contribution du volume de la couche déposée [51]. Par conséquent, 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. Les polymères sont perméables aux vapeurs de gaz par un processus de dissolution diffusion. Après l'adsorption en amont de la couche (chimiosorption), les molécules diffusent au sein du matériau (physisorption) [64]. Nous avons pu voir que l'épaisseur du film possède une influence non négligeable sur la quantité de molécules absorbées. Les résultats obtenus précédemment ont montré que lorsque l'épaisseur du film augmente, le décalage de fréquence du QCM augmente due à l'absorption des molécules de l'analyte jusqu'à atteindre des valeurs maximale pour une épaisseur de 693 nm à une pression partielle de 9 mbar. Cependant lorsque l'épaisseur augmente au-delà de 693 nm, le décalage de fréquence du QCM décroît significativement pour une épaisseur de 1180 nm. Donc l'absorption est meilleure pour une épaisseur de 693 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 épaisse peut être attribué à la densification du film déposé due à la diminution de la proportion et/ou la section des pores à travers les quelles les molécules peuvent diffuser.

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de déterminer l'effet des conditions expérimentales de dépôt sur la morphologie de surface de la couche sensible. Pour cela, nous avons comparé les images MEB de deux échantillons d'épaisseur 693 nm et 1180 nm (figure III-10 a et b).

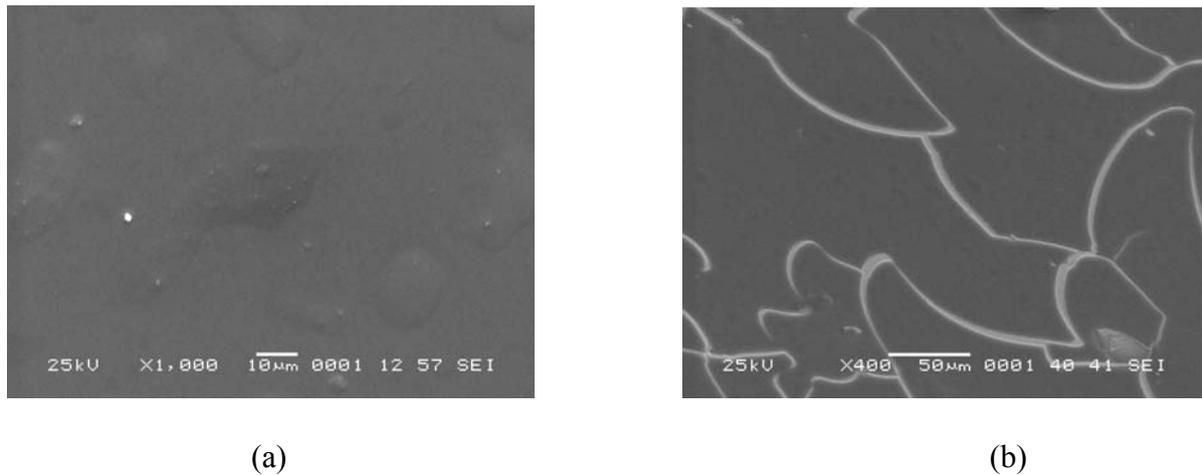


Figure III-10: Images MEB des films élaborés à partir de pure vapeur TEOS: a) d'épaisseur 693 nm, b) d'épaisseur 1180 nm.

Les figures III-10a et III-10b montrent clairement l'influence de l'épaisseur du film déposée sur la morphologie de la surface. Nous observons des craques dans le film d'épaisseur 1180 nm (image b), l'apparition des craques peut être liée à la densification du film déposé due à la création des forces de contrainte entre les atomes du film [54]. Les mesures de l'indice de réfraction pour les trois épaisseurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Epaisseur de film (nm)	Indice de réfraction
350	1.699483
693	1.28261
1180	1.57363

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 [55]. Donc la valeur de ce dernier peut donner une idée sur la densité de la couche déposée. En effet un matériau n'absorbant pas 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 693 nm possède la faible valeur de l'indice de réfraction, donc à une structure moins dense par rapport 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 une diminution de la sensibilité du QCM. Ces résultats sont en bon accord avec celles reportés par plusieurs auteurs dans la littérature [54-51-53-64-42].

3.4 Etude de la sélectivité du QCM

Le but est de voir l'influence de la taille et de la polarité des molécules sur les capacités d'absorption des couches sensibles. Nous avons étudié l'absorption de différentes molécules sur la couche qui possède la meilleure sensibilité. La figure III-11 représente l'évolution de la réponse en décalage de fréquence en fonction de la pression partielle du gaz organique (méthanol, éthanol, acétone et chloroforme), d'un quartz recouvert d'un film d'épaisseur 693 nm, déposée par plasma basse fréquence à partir de vapeur de TEOS pur, une pression totale de 0.4 mbar et une puissance de décharge de 8 Watts

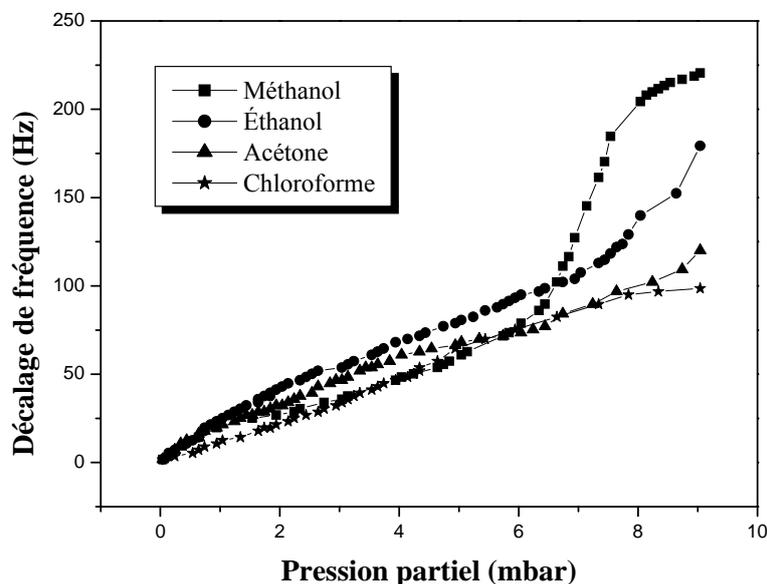


Figure III-11: variations du décalage de fréquence d'un quartz recouvert d'un film d'épaisseur 693 nm en fonction de la pression partielle de l'analyte

Ces courbes peuvent nous donner une idée erronée du processus d'absorption [51]. En effet en traduisant ces courbes en terme de nombre de molécules absorbées en fonction de la concentration des ces molécules. 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 est donnée par la relation (5) 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 [17].

$$e_d = \frac{N_q \cdot d_q}{d_d \cdot f_i^2} \cdot (f_i - f_f) \dots \dots \dots (3.2)$$

d_d : densité du quartz (2.648) ;

$N_q = f_q \cdot I_q$: constant 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 :

$$e_d (nm) = 0.12269 \cdot \frac{\Delta f (Hz)}{d_d} \quad (\text{Avec } f_q = 6 \text{ MHz}) \dots \dots \dots (3.3)$$

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

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

$$N = \frac{m}{M} = \frac{m}{32.041} = \frac{d \cdot e \cdot S}{32.041} \cdot N_A \dots \dots \dots (3.4)$$

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

$M = 32.041 \text{ g} / \text{mol}$ (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 autres 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**

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

3.4.1 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.

Δp_r (en pascal) : la pression à l'intérieur de l'enceinte

V (en mètre cube) : volume de l'enceinte ici V vaut 0.0286 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, $R = 8,314 \text{ 472 J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Par définition 1ppm égale 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, Δp_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 (g/l) = C_n (mol/l)*M, ou M la masse molaire de la molécule en (g/mole). Finalement la concentration des molécules en ppm : C_n (ppm) = C_n (g/l)*1000.

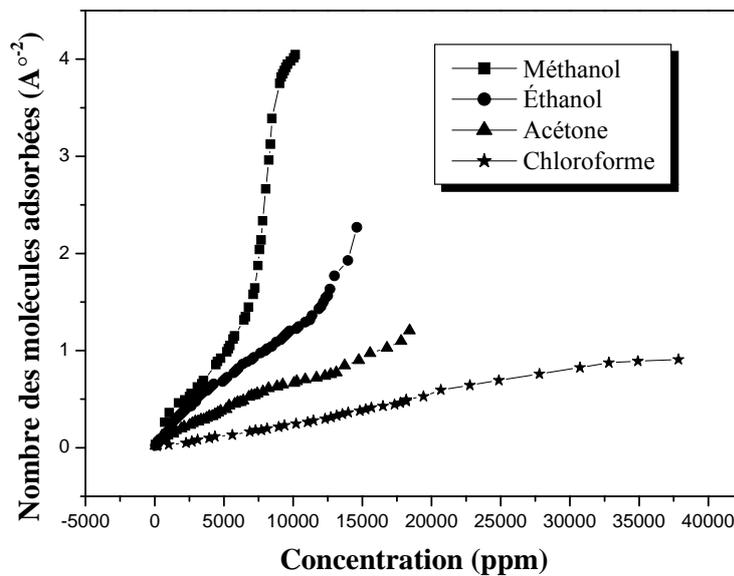


Figure III-12: variations du nombre de molécules adsorbées d'un quartz recouvert d'un film d'épaisseur 693 nm en fonction de la concentration de l'analyte

Les courbes caractéristiques de la réponse du capteur montrent 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 résultats montrent également la haute affinité de la couche déposée pour les molécules du méthanol. Le nombre des molécules du méthanol adsorbées sur le film est très important par rapport aux autres molécules.

Sur le tableau III-2 résume 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 ³
<i>méthanol</i>	<i>CH₄O</i>	32,04	5,1	18,10526	0,33806
<i>éthanol</i>	<i>C₂H₆O</i>	46,06	4,3	16,70752	0,15548
<i>acétone</i>	<i>C₃H₆O</i>	58,079	5,1	13,44691	0,08648
<i>chloroforme</i>	<i>CHCl₃</i>	119,3768	4,1	11,67917	0,0276

Tableau III-2: Valeurs de la sensibilité moyenne du QCM avec dépôt et le poids molaire ainsi la polarité pour des molécules organique.

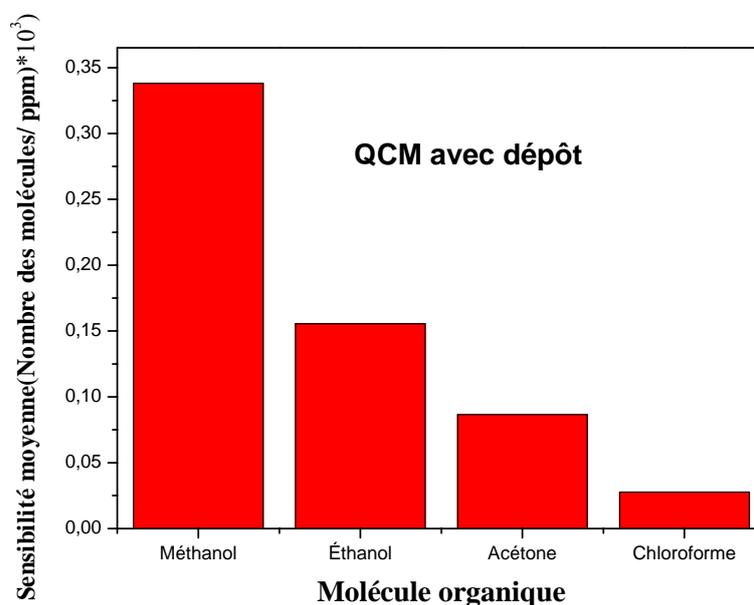


Figure III-13: variations de la sensibilité moyenne du QCM avec dépôt pour différents molécules organique

Contrairement au QCM à l'état vierge, on remarque que la sensibilité du QCM qui possède un dépôt est inversement proportionnelle au poids molaire de l'analyte pour la même unité de la sensibilité (Hz/mbar). Ce résultat confirme bien la contribution de l'épaisseur due à la diffusion des molécules à l'intérieur du film. Les résultats montrent également que les molécules de chloroforme (grosses et peu polaires) sont beaucoup moins absorbées que les molécules du méthanol (petite et polaire).

Dans le tableau III-3, on voit que la polarité de la molécule de l'acétone est supérieure à celle de l'éthanol mais le nombre des molécules absorbées de l'éthanol est supérieur au nombre de

molécules de l'acétone. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet du volume de la molécule. L'absorption des molécules se fait chimiquement et physiquement. La molécule de l'éthanol peu 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 de l'éthanol absorbées est largement supérieure à celle de l'acétone. Donc, la nature du gaz joue un rôle important dans le phénomène d'absorption.

3.5 Caractérisation physico-chimique des couches déposées

Cette partie a pour but d'étudier l'effet de certains paramètres de décharge sur les propriétés physico-chimiques des couches sensibles. Afin d'identifier les groupements chimiques affectant directement le pouvoir d'absorption des couches sensibles déposées, nous nous intéresserons dans cette étude à l'analyse des spectres infrarouge (FTIR) enregistrés sur des films élaborés par plasma pour différents paramètres de décharge,

3.5.1 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 III-14 les spectres FTIR des films élaborés dans un plasma de vapeur de TEOS pure avec différentes épaisseurs (350 nm, 693 nm et 1180 nm). La puissance de décharge injectée, la pression totale ainsi que la température ont été maintenues constantes égales à 8 Watts, 0.4 mbar et 25°C, respectivement.

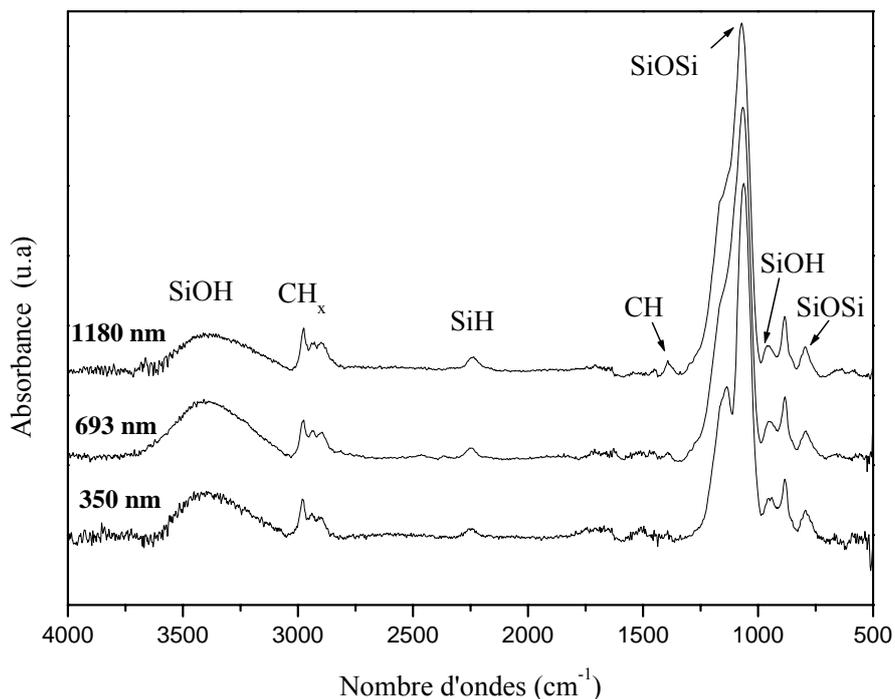


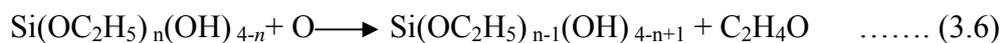
Figure III-14: Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de TEOS pures pour différentes épaisseurs

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 cm^{-1}) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés autour de 2250 cm^{-1} (Si-H) et 2962 cm^{-1} (CH_x).

Selon les travaux de Lieberman et Lichtenberg, le principal processus de dissociation de la molécule de TEOS est le suivant [56-63] :



avec $n = 1-4$,



avec $n = 1-4$,

La molécule de TEOS et les fragments réactifs produisent le radical C_2H_4 et l'alcool C_2H_4O par impact électronique et réaction avec l'oxygène, respectivement. En plus, les radicaux CH_3 , C_2H_5 et C_2H_5O sont également dissociés à une énergie relativement faible 3.6–5.2 eV. Nous avons reporté sur les figures III-15 et 16 l'évolution de l'intensité des pics en absorbance des liaisons CH_x (2962 cm^{-1}), SiH (2250 cm^{-1}) et Si-OH (3396 cm^{-1}) en fonction de l'épaisseur des films élaborés.

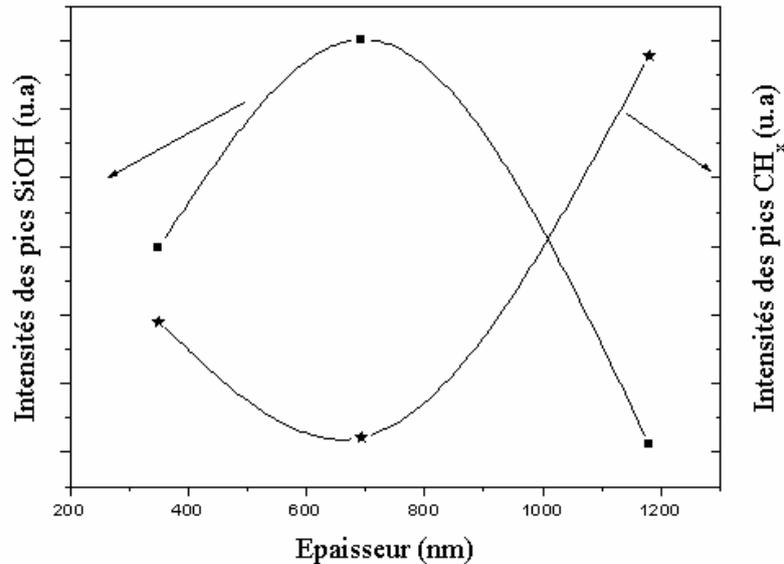


Figure III-15 : Effet de l'épaisseur sur l'intensité des pics CH_x et SiOH des films élaborés à partir de TEOS pur

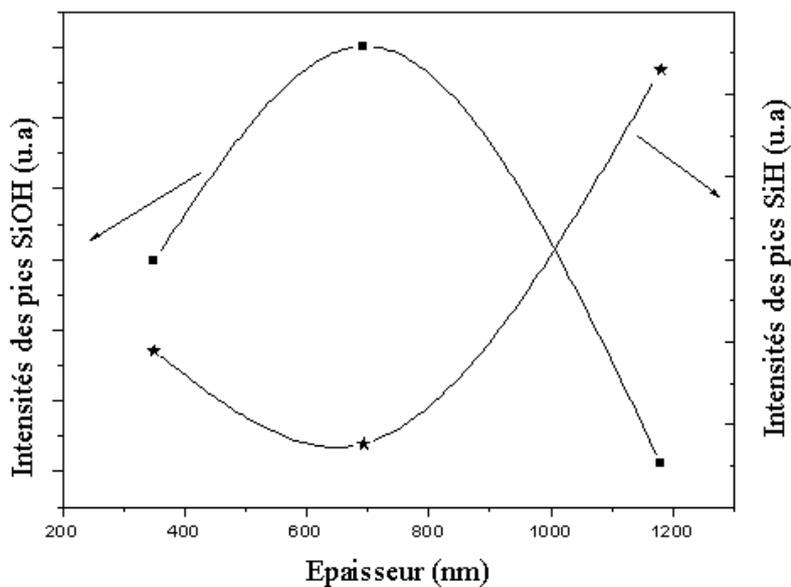


Figure III-16: Effet de l'épaisseur sur l'intensité des pics SiH et SiOH des films élaborés à partir de TEOS pur

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 693nm, puis il décroît fortement jusqu'à atteindre une valeur minimale pour une épaisseur de 1180 nm. Par contre, si on augmente l'épaisseur du film, l'intensité du pic d'absorption associé à la liaison CH_x et Si-H diminue lentement lorsque l'épaisseur augmente de 350 à 693 nm, puis augmente rapidement jusqu'à 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 CH_x et SiH. La diminution de l'intensité du pic SiOH et l'augmentation du pic CH_x et SiH en fonction de l'épaisseur sont probablement causées par la fragmentation de la molécule de TEOS en favorisant la création des groupements alkyl (CH_x) et le remplacement des bandes Si-OH (hydroxyle) par Si-H. La diminution des groupements hydroxyles en cours de croissance du film a été retenue pour une densification du film élaboré [57-62].

3.5.2 Effet des groupements hydroxyles sur la valeur de la sensibilité du QCM.

La figure III-17 représente l'évolution en fonction de l'épaisseur de la sensibilité moyenne du QCM pour différents analytes avec l'évolution de l'intensité du pic SiOH situé autour de 3396 cm^{-1} en fonction également de l'épaisseur de la couche sensible.

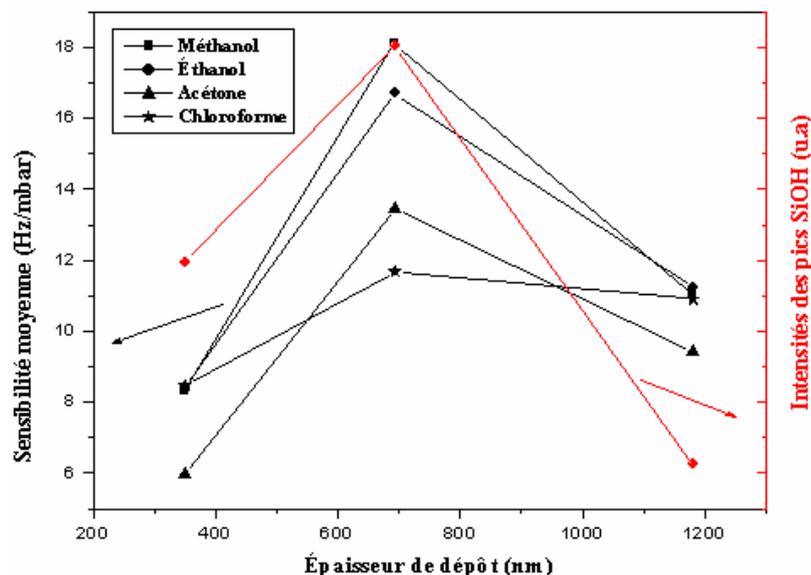


Figure III-17: Evolution de la sensibilité moyenne du QCM pour différent analyte et de l'intensité du pic SiOH en fonction de l'épaisseur du film.

Une similitude entre la variation de la sensibilité du QCM et des groupements hydroxyles est observée. La valeur de la sensibilité moyenne du QCM pour différents analytes ainsi que l'intensité du pic SiOH atteint un maximum pour la même épaisseur de 693 nm, puis nous remarquons une diminution brutale des valeurs de la sensibilité du QCM et l'intensité du pic SiOH. Les figures III-15 et 16 montrent également que la diminution de l'intensité du pic SiOH ou bien la sensibilité moyenne du QCM est accompagnée par une augmentations des pics carbonyle CH_x et SiH. La présence des groupes carbonyliques donne un caractère hydrophobe à la surface des films déposés. En effet, pour les faibles épaisseurs, l'augmentation des groupements hydroxyles et la diminution des groupements carbonyle rendent la couche sensible à caractère hydrophile sensible au vapeur polaire telle que l'eau ou les alcools. Le film présente dans ce cas une structure de réseau (figure III-18). Cependant, 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 présent une structure cage (figure III-18) dont les groupements alkyl recouvrent la surface du film [58-63].

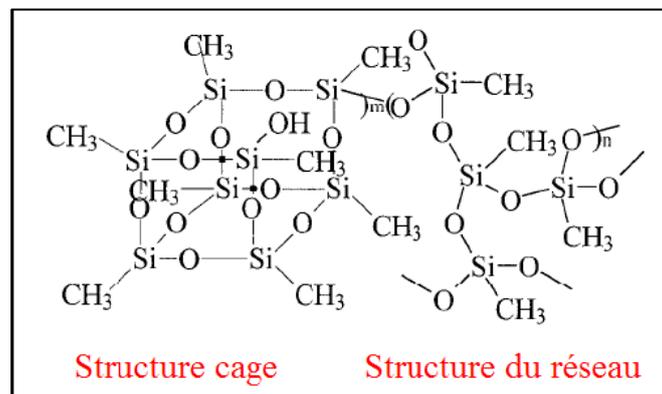


Figure III-18 : Structure cage et Réseau linéaire obtenus après polymérisation.

3.6 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%.

3.6.1 Evolution de la réponse du QCM en fonction du taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O₂

a) Détection de la vapeur du méthanol.

La figure III-19 présente les variations de la réponse en décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle du méthanol pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂.

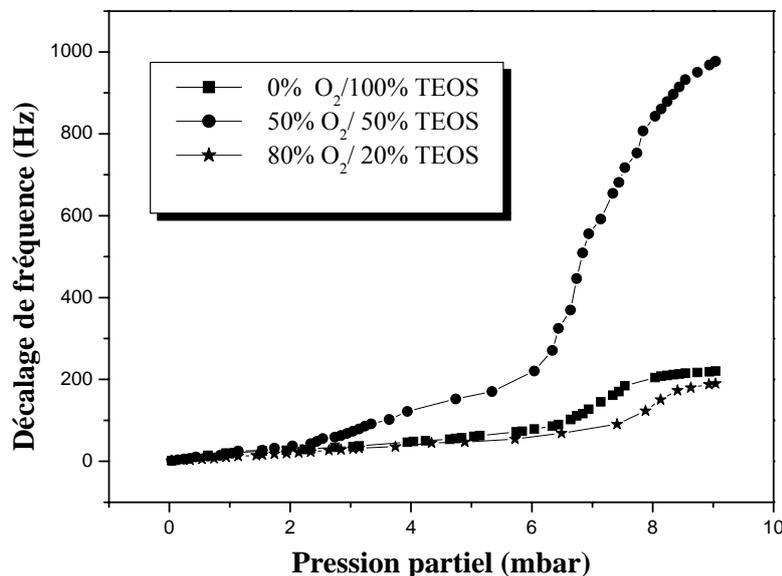


Figure III-19: Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du méthanol.

Nous remarquons que la couche élaborée avec une proportion de 50% d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂, présente une réponse nettement supérieure aux autres films. L'évolution de cette couche a révélé la présence de deux domaines dans la variation du décalage de fréquence en fonction de la pression partielle. La première entre 0 et 6 mbar où le décalage de fréquence varie linéairement en fonction de la pression. Par contre, dans le deuxième domaine, au-delà de 6 mbar de pression partielle, nous remarquons une forte évolution du décalage de fréquence du QCM en fonction de la pression partielle jusqu'à atteindre un maximum de 980 Hz. Nous remarquons également que la réponse du QCM pour le film préparé avec un taux d'oxygène de 80% et presque identique à celle préparé avec du TEOS

pure. L'évolution en décalage de fréquence est pratiquement linéaire le long du domaine de pression partielle variant entre 0 et 7 mbar. Au-delà de 7 on observe une légère augmentation du décalage de fréquence qui tend vers la saturation. Pour un film élaboré avec du TEOS pur, le décalage de fréquence ne dépasse pas les 100 Hz à une pression partielle de 9 mbar, cependant, le décalage de fréquence peut atteindre les 1000 Hz pour un film élaboré avec 50% d'oxygène et une même pression partielle du méthanol, induisant ainsi une très grande amélioration de la sensibilité.

b) Détection de la vapeur d'éthanol.

La figure III-20 représente l'effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en présence de la vapeur d'éthanol.

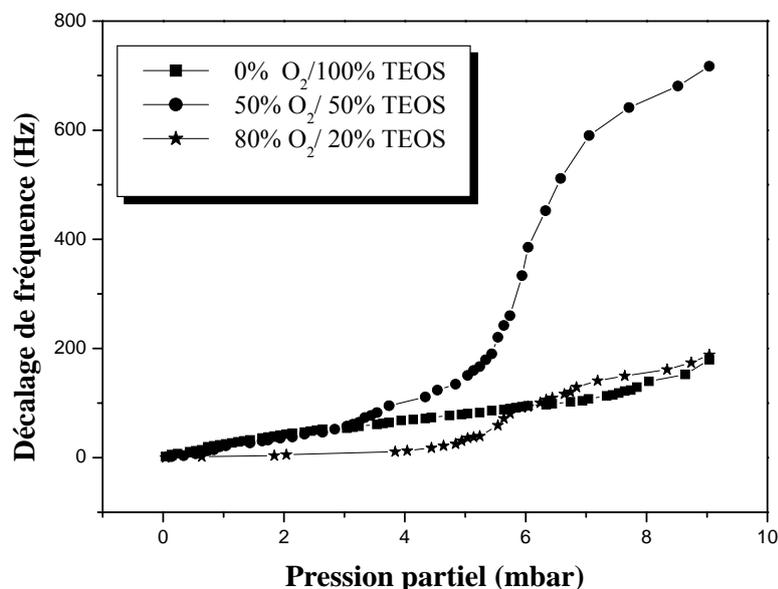


Figure III-20: Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du l'éthanol.

On remarque également pour un mélange de 50% O₂, la variation fréquentielle du QCM présente deux zones : une variation quasi linéaire dans une plage variant entre 0 à 5 mbar de pression partielle puis, une augmentation brutale au-delà de 5 mbar où la réponse peut atteindre une valeur maximale de 716 Hz à une pression de 9 mbar. Concernant le film déposé avec de pure vapeur de TEOS, l'évolution reste pratiquement linéaire sur tout le domaine de pression exploré et le décalage de fréquence atteint uniquement la valeur 180 Hz pour une pression partielle de 9 mbar.

c) Détection de la vapeur d'acétone.

La variation fréquentielle du QCM en présence de la vapeur d'acétone pour différents taux d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂ est représentée sur la figure III-21.

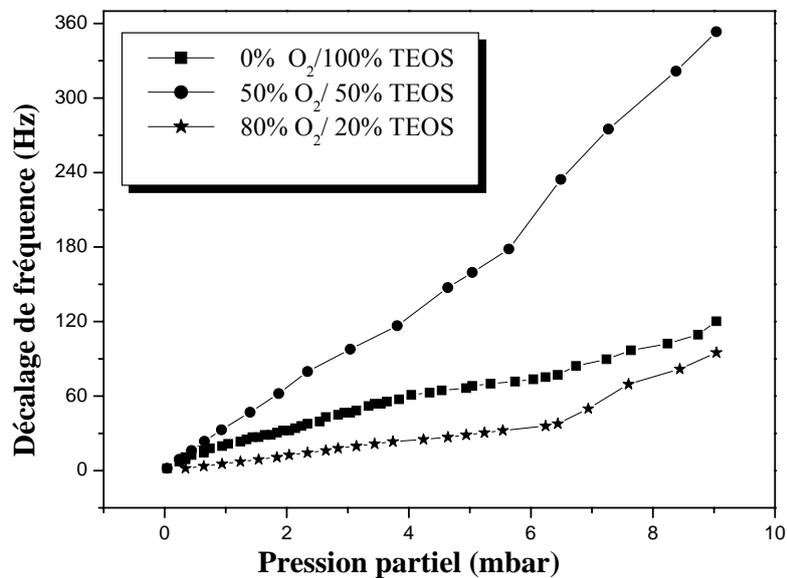


Figure III-21: Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle de l'acétone.

Dans ce cas, nous observons une évolution quasi linéaire du décalage de fréquence pour les couches sensibles déposées avec ou sans ajout d'oxygène le long du domaine de pression partielle exploré. La réponse du QCM en décalage de fréquence peut atteindre une valeur d'environ 360 Hz pour une couche élaborée avec 50% d'oxygène.

d) Détection de la vapeur du chloroforme.

La figure III-22 représente l'effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en présence de la vapeur chloroforme.

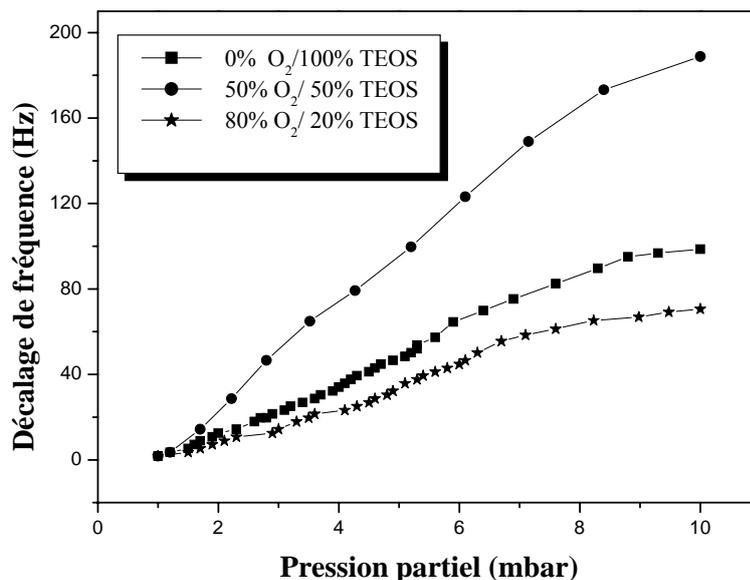


Figure III-22: Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse du QCM en fonction de la pression partielle du chloroforme.

Nous remarquons que les réponses du QCM en présence de la vapeur du chloroforme pour différents taux d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂ suivent pratiquement la même évolution que celle de l'acétone. Cependant, dans ce cas, le décalage de fréquence engendré est moins prononcé. Les résultats montrent également que la réponse en décalage de fréquence du QCM tend vers un état de saturation quelque soit le taux d'oxygène dans le mélange.

Pour les quatre types d'analytes, les résultats de la détection montrent une amélioration importante de la sensibilité pour la couche déposée avec un mélange de 50% O₂ et 50% TEOS, comparés aux résultats obtenus sur une couche déposée avec du TEOS pur. Cependant, les résultats montrent également une chute forte de la réponse du capteur en décalage de fréquence pour les couches déposées avec un taux d'oxygène élevé.

3.6.2 Effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère TEOS pendant la polymérisation plasma sur la sensibilité du QCM

Sur la figure III-23 nous avons représenté les variations de la sensibilité moyenne pour la détection de différentes molécules organiques en fonction du taux d'oxygène additif dans le mélange

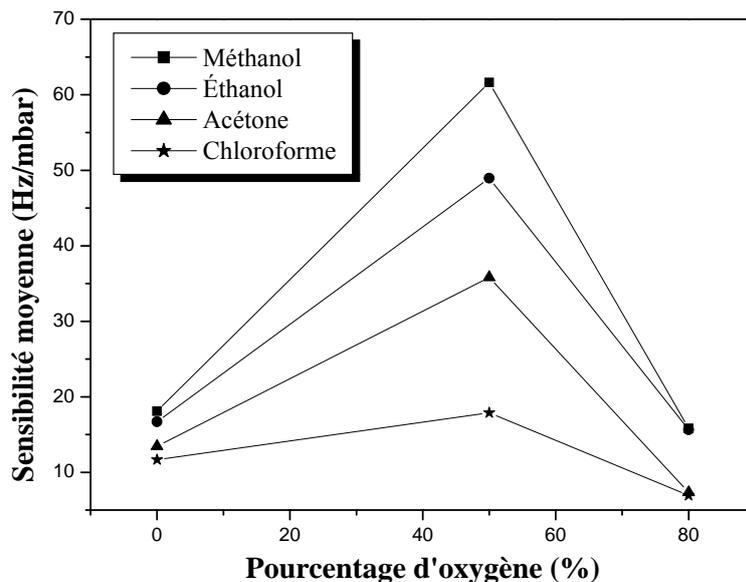


Figure III-23: Variation de la sensibilité moyenne du QCM en fonction du taux d'oxygène additif .

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 la sensibilité du QCM avec l'augmentation de la proportion de l'oxygène dans le mélange TEOS/O₂ et atteint un minimum pour un fort taux d'oxygène égal à 80%.

La mixture du monomère avec un de l'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 18,11, 16,71, 13,45 et 11,68 respectivement, cependant, pour une couche déposée avec un mélange de 50% O₂ et 50%TEOS, la sensibilité du QCM atteint les valeurs de 61,64, 48,95, 35,83 et 17,89 Hz/mbar respectivement. La sensibilité de la couche a été multipliée par un facteur de 3.40, 2.92, 2.62, 1.53 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme respectivement. Ce résultat montre la grande affinité de la couche élaborée 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/O₂ donne un caractère inorganique aux films et par conséquent le film est de type SiO_x, leur structure rapprochent celle de la silice thermique (SiO₂), donc des couche vitreux, plus rigides et moins perméables [59-58].

3.6.3 Analyse physico-chimiques des couches déposées.

Les spectres infrarouges obtenus pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂ sont présentés sur la figure III-24 pour des films élaborés avec une puissance de décharge de 8Watts, une pression totale du gaz de 0.4 mbar, et une durée de dépôt de 10min

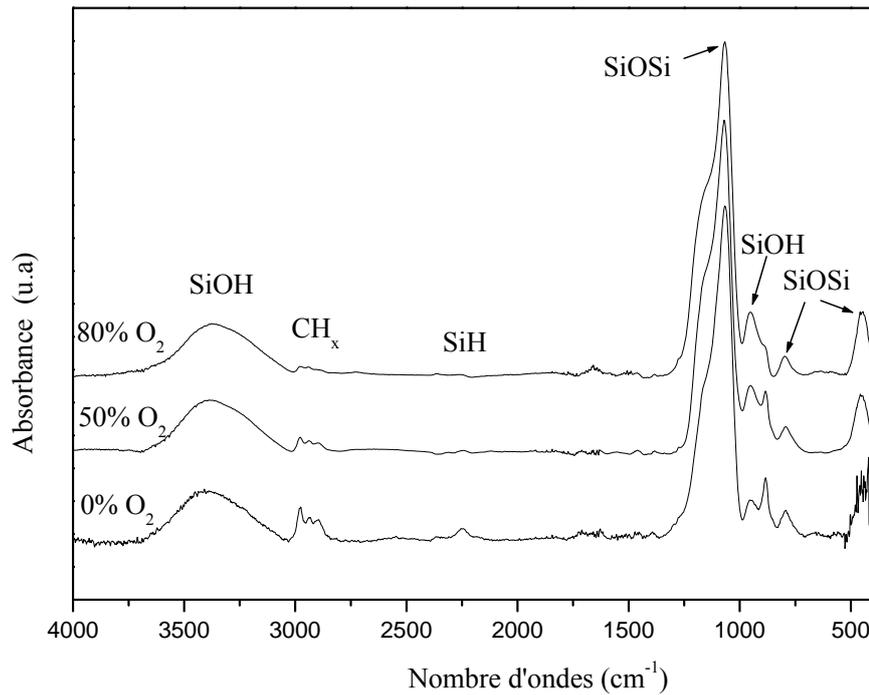


Figure III-24 : Evolution des spectres infrarouges des films élaborés avec différent taux d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂.

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⁻¹ [60]. 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_x (2962 cm⁻¹) apparaît faiblement et en même temps nous observons une disparition totale de la liaison SiH. (2250 cm⁻¹). Pour mieux illustrer l'influence de l'ajout de l'oxygène à un plasma de TEOS sur la composition 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/O₂ sur les figures III-25 et 26 suivantes.

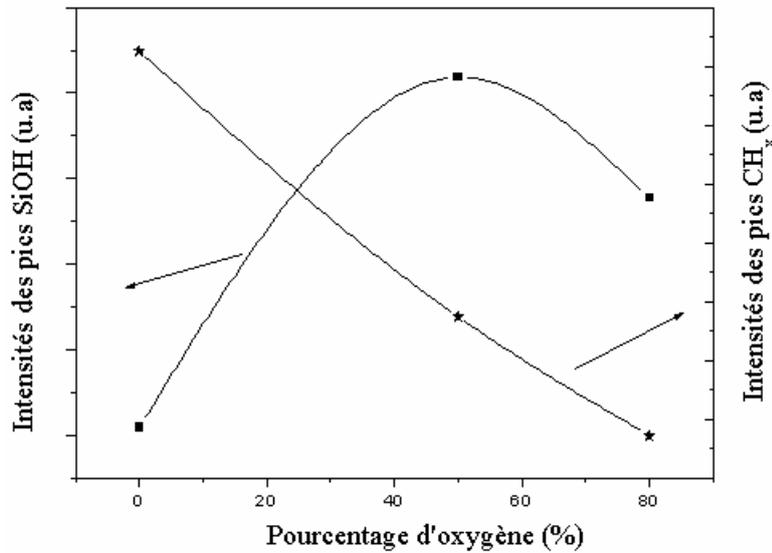


Figure III-25: Effet de l'addition de l'oxygène sur l'intensité des pics CH_x et SiOH .

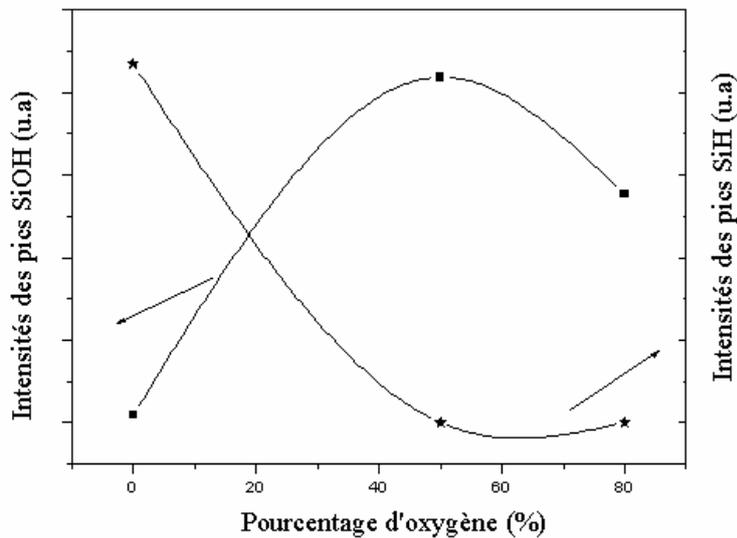
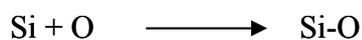


Figure III-25: Effet de l'addition de l'oxygène sur l'intensité des pics SiH et SiOH .

Nous remarquons que lorsque le taux d'oxygène varie de 0 à 50%, les intensités des pics CH_x 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_x 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 [61]:



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 [54]. Au-delà de 50% du taux d'oxygène additif, nous remarquons une décroissance dans l'intensité du pic SiOH et le pic CH_x . La diminution des groupements SiOH peut être expliquée par la contribution pour la formation des groupements Si-O-Si. Les groupements CH_x peuvent produire des nano pores dans la couche [57], donc la disparition de cette liaison n'est pas favorable pour créer une structure poreuse. Dans ce cas la structure est proche de silice thermique et par conséquent la couche déposée devient imperméable aux vapeurs organiques.

3.7 Conclusion

L'étude de la réponse d'un quartz vierge a montré que sensibilité était très faible due à l'absence de phénomène d'absorption lié au volume.

Pour un quartz recouvert avec une couche sensible élaborée à base de pure vapeur de TEOS, 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. Pour un film d'épaisseur 693 nm, la sensibilité a été multipliée par un facteur de 20.11, 13.68, 6.78, 3.60 dans le cas du méthanol, l'éthanol, acétone et le chloroforme respectivement. La sensibilité était plus prononcée pour les molécules du méthanol indiquant la grande affinité de la couche déposée aux molécules de méthanol. La sélectivité a été également améliorée. . L'analyse physico-chimique des couches déposées a révélé que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés et une croissance des liaisons CH_x et SiH qui empêchent la formation des liaisons SiOH conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir d'absorption.

Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, les courbes caractéristiques de la réponse du capteur on 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. Les films élaborés à faible taux d'oxygène TEOS/O₂ (< 50%) gardent toujours un caractère organique et par conséquent la formation de la liaison SiOH avec une diminution des liaisons SiH et CH_x conduit à un film hydrophile. Au-delà de 50% d'O₂, les films déposés 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).

***Conclusion
Générale***

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de ce travail consiste à étudier le pouvoir d'absorption des différentes molécules organiques des films minces déposés dans un réacteur plasma basse fréquence, à partir de vapeurs tetraéthylorthosilicate (TEOS) pures ou diluées dans de l'oxygène. Les paramètres de la décharge tels que l'épaisseur, la pression totale du gaz et le taux d'oxygène dans le mélange ont été variés afin d'étudier leurs influences sur le pouvoir d'absorption des films déposés. Cette possibilité d'absorption de molécules organiques a été évaluée par la mesure de la réponse en décalage de fréquence du capteur élaboré à partir de ces couches avec la variation de la pression partielle de vapeur de gaz organiques.

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 prononcé que celle des autres gaz organiques 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 pure vapeur de TEOS, l'évolution de la réponse en décalage de fréquence des capteurs élaborés a révélé une nette amélioration de la sensibilité du QCM quel que soit le type d'analyte. Cependant, les variations de la sensibilité avec l'épaisseur de la couche déposée ont révélé une augmentation de la sensibilité avec l'épaisseur suivie d'une diminution pour un film épais. Pour un film d'épaisseur 693 nm, la sensibilité a été multipliée par un facteur de 20.11, 13.68, 6.78, 3.60 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme respectivement. Concernant la sélectivité, les résultats de la détection ont montré une meilleure sensibilité de la couche aux molécules de faible poids molaire indiquant ainsi la contribution du volume. Le décalage de fréquence était plus prononcé pour les molécules du méthanol. L'analyse physico-chimique des films déposés a révélé que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés et une croissance des liaisons CH_x et SiH qui empêchent la formation des liaisons SiOH conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir d'absorption.

Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, les courbes caractéristiques de la réponse du capteur ont indiqué 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% O₂ la sensibilité a été multipliée par facteur de 3.35, 2.93, 2.66, 1.53 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme respectivement. Comparée à celle d'un quartz vierge, la sensibilité à été multipliée par un facteur de 67.37, 40.11, 18.09 et 5.52 pour le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme respectivement. Les films élaborés à faible taux d'oxygène TEOS/O₂ (< 50%) gardent toujours un caractère organique et par conséquence la formation de la liaison SiOH avec une diminution des liaisons SiH et CH_x conduit à un film hydrophile. Au-delà de 50% d'O₂, les films déposés 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).

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une analyse topographique de la surface des films déposés par la technique AFM (Atomic Force Microscopy) afin d'estimer la porosité du film.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

[1] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet “Capteurs chimiques et biochimiques”, Techniques de l’Ingénieur, Doc. R 420 ; P 360

[2] 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 De Toulouse, 21 novembre 2006.

[3] George. Ash et collaborateurs, “les capteurs en instrumentation industrielle”, BORDAS, Paris 1987, ISBN S2-04-016948-2.

[4] Gurmat Nobiel, “ effet des paramètres de la décharge plasma basse fréquence sur la sensibilité des couches déposées à la présence de la vapeur d’eau”, thèse de Magister en électronique, Université Méntouri-Constantine, 2006.

[5] Valentin Nicolas, “Construction d’un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d’eau potable”, Thèse présentée pour l’obtention du grade de Docteur de l’UTC, Spécialité : contrôle des systèmes, le 20 Décembre 2000.

[6] Lucile Barthet, “ Contribution a l’évaluation de l’impact sur les écosystèmes de la valorisation de résidus de procédés thermiques en BTP”, thèse de doctorat, L’institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.

[7] [http:// iul.cachan/module-2-capteur/s.poujouly](http://iul.cachan/module-2-capteur/s.poujouly)

[8] 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 de Toulouse, 23 Janvier 2006

[9] Ababsa Zine el abidine, “ Elaboration d’un biocapteur d’ADN à partir de monocouches auto-assemblées”, Rapport de Stage de M 2 Recherche de Chimie Bioorganique et Bioinorganique, 2007/2008

[10] Cosnier S., Nova A., Mousty., *et al.* 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.

[11] 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.

[12] 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, 21 septembre 2005.

[13] P. Leturcq et G. Rey “ Physique des composants actifs à semiconducteur”, Edition Dunod, Paris (Bordas), (1978).

[14] U. Hofer, J. Frank, and M. Fleischer, “High temperature Ga₂O₃-gas sensors and SnO₂-gas sensors: A comparison”, *Sensors and Actuators*, B78 (2001) 6-11

[15] G. Hanisch, R.P. Podgorsek, and H. Franke, “Origin of optical anisotropy in planar polymer waveguides”, *Sensors and Actuators*, B51 (1998) 348-354.

[16] A. Lopes, E. Fortunato, P. Nunes, P. Vilarinho, and R. Martins, “Correlation between the microscopic and macroscopic characteristics of SnO₂ thin film gas sensors”, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8) :1349_1351, December 2001.

[17] 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 de Toulouse, 14 septembre 1999.

[18] 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*, 424 (2003) 247-252.

- [19] http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/enzyme_electrode/Chapter1/Silane.htm
- [20] S. Sukanuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S. Wakabayashi, "SO₂ gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", *Solid State Ionics*, 126(1-2) :175-179, November 1999.
- [21] 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
- [22] Adam Heller, "Amperometric biosensors", *Current Opinon in Biotechnology*, 7, 1996, Pages 50–54.
- [23] 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 de Toulouse, 7 juillet 2005
- [24] Céline Chouteau, " Développement d'un biocapteur conductimétriques bi-enzymatique à cellules algales ", thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 5 novembre 2004.
- [25] H. H. van den Vlekkert and N. F. de RooijA. Van den Berg and A. Grisel, "Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET", *Sensors and Actuators B 1* (1990) 395-400.
- [26] Mohsen Erouel, "Etude sur les transistors organiques à vocation capteur de gaz: Application à la détection de gaz nitrés", thèse de doctorat, Institut des nanotechnologies de Lyon, 8 juillet2008.
- [27] www.scei-concours.fr/tipe/sujet_2002/si_tsi_2002.pdf
- [28] 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, 9 octobre 2003.

[29] M. Su, S. Li, V.P. Dravid. “Microcantilever resonance-based adn detection with nanoparticle probes”, Applied Physics Letters, 82(20), 2003, Pages 3562–3564.

[30] T. Thundat, E. A. Wachter, S. L. Sharp, et R. J. Warmack. “Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers”, Applied Physics Letters, 66(13):1695–1697, 1995.

[31] Sauerbrey, G. Z. Z. Phys. 1959, 206.

[32] Jean-Michel FRIEDT. “Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux”, IMEC - 3001 Leuven – Belgique.

[33] <http://www.q-sense.com/>

[34] WARD M.D. et BUTTRY D.A. “In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers”, Science, 31 août 1990, vol. 249, p.1000-1007.

[35] 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, December 2000.

[36] Hewlett-Packard Company, “Fundamentals of Quartz Oscillators”, Application Note 200-2, 1997

[37] Series Editor: O. S.Wolfbeis, “Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors”, Recently Published and Forthcoming Volumes

[38] [fr.wikipedia.org/wiki/Quartz_\(électronique\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Quartz_(électronique))

[39] fr.wikipedia.org/wiki/Partie_par_million

[40] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, K. Rakesh, “Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane”, Thin Solid Films, 462-463 (2004) 219-222.

[41] 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.

[42] Vincent Rouessac, “ Contribution à l’étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO_xC_y:H et autres membranes poreuses”, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 16 janvier 2007.

[43] Mme Boukehil-Merahi Souad, “ Contribution a l’étude des propretés électriques se films minces élaborés par plasma froids a partir de mélanges tetraethylorthosilicate- oxygène”,

[44] R. Delsol, “ Etude de la croissance et des propriétés des couches minces organosilicieées, obtenues dans un plasma multipolaire à résonance cyclotronique électronique repartie”, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1995)

[45] 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, 26 Novembre 2004

[46] Brunauer S., Deming L., Deming W., Teller E. J., *Journal of the American Chemical Society*, **62**, 1940, 1723-1732.

[47] Djouidi Med Abdou, “dépôt par P.E.C.V.D de films minces de polysiloxane”, thèse de Magister en électronique, Université de Constantine, 06 Octobre 1990.

[48] Jean- François Lelievre, “ Elaboration de SiN_x : H par PECVD optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïques”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 24 avril 2007

[49] “ spectroscopie infrarouge ”, [http: www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf)

[50] M.Penza^{a,*}, G.Cassano^a, P.Aversa^a, F.Antolini^a, A. cusano^b, M.Consales^b, M.Giordano^c, L.Nicolais^c, “Carbon nanotubes-coated multi-transducing sensors for VOS_s detection”, *Sensors and Actuators*, B 111-112 (2005) 171-180

[51] Erisela Nikaj, “ rapport de stage 2A’’, Université Paul Sabatier, Toulouse.

[52] Marie Angélique Languille, Francisco José Cadete Santos Aires, Cyrile Deranlot, Agnès Piednoir, Laurent Piccolo, Yvette Jugnet, Jean-Claude Bertolini, “ ADSORPTION DE L’OXYGENE ET DU MONOXYDE DE CARBONE SUR Au(111)-(22x√3) : ETUDE IN SITU PAR STM’’, Institut de Recherches sur la Catalyse (UPR 5401 – CNRS). 2, Avenue Albert Einstein. 69626 – Villeurbanne cedex

[53] Gaétan Couderc, “Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux’’, Chimiste diplômé de l’université de LYON pour l’obtention du grade de Docteur ès Sciences Chimie-Physique, 20 Décembre 2002.

[54] Jennifer UBRIG, “ Encapsulation de dispositifs sensibles a l’atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD’’, Thèse de doctorat de l’Ecole Polytechnique, 28 novembre 2007

[55] [fr.wikipedia.org/wiki/ Indice de réfraction](http://fr.wikipedia.org/wiki/Indice_de_réfraction)

[56] K. Takizawa ^{*}, Y. Mori, N. Miyatake, K. Murata, “Characteristics of monopole antenna plasmas for TEOS PECVD’’, Thin Solid Films, 516 (2008) 3605–3609

[57] Chia-Hao Lo^a, Wei-Song Hung^a, Shu-Hsien Huang^{a,b}, Manuel De Guzman^a, V. Rouessac^c, Kueir-Rarn Lee^{a,*}, Juin-Yih Lai^a, “Plasma deposition of tetraethoxysilane on polycarbonate membrane for pervaporation of tetrafluoropropanol aqueous solution’’, Journal of Membrane Science.

[58] 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.

[59] 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.

[60]: 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 332 (1998), p (369-374).

[61] N. Benissad, K. Aumaille, A. Granier, A. Gouillet, “Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor”, Thin Solid Films 384 (2001) 230-235.

[62] 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 376–377 (2006) 399–402

[63] R.A.M. Carvalho ^a, R.R. Lima^b, A.P. Nascimento Filho ^a, M.L.P. Silva ^{a,*}, N.R.Demarquette^c, “Plasma polymerized TEOS films for nanochannels formation and sensor development”, Sensors and Actuators B 108 (2005) 955–963

[64] <http://www.CHAPITRE.XII.htm/>

[65]: « Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm) .

Abstract

The capacity of absorbing organic molecules by thin film deposited by low frequency plasma from pure vapor of tetraethylorthosilicate (TEOS) or diluted with oxygen has been studied. The detection was evaluated by the measurement of the variation of the shift frequency with the variation of the partial pressure of the organic gas.

For a virgin quartz, the results showed that the shift of frequency was very weak and the value of this later increases with the molar weight of the analyte indicating the absence of the bulk effect.

In case of coated quartz with a sensitive layer elaborated from pure vapor of TEOS, the evolution of sensor response showed clearly an improvement of the QCM sensibility for the four types of analyte. However, variations of the sensitivity with the deposited layer thickness has shown an increase of the sensitivity with the thickness followed by a decrease for thicker film. Concerning the selectivity, the results revealed a good affinity of the layer to methanol molecules.

For elaborate sensitive layers with TEOS in mixture with oxygen, the characteristic curves of the sensor response have shown a significant increase in the sensitivity of the sensor with the increase in the oxygen rate followed by a decrease for a film deposited with a high oxygen rate. Compared with the sensitivity of a virgin quartz, the later was multiplied by a factor of 67.37, 40.11, 18.09 and 5.52 for methanol, ethanol, acetone and chloroform respectively. The deposited films with 50% of oxygen had an organic character and by consequence the formation of the SiOH bond with a reduction in SiH and CH_x bonds lead to the formation of hydrophile film. Beyond 50% of O₂, the films deposited have an inorganic character like SiO_x film.

ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة مختلف عوامل تفرغ البلازما على مستقبل امتصاص مختلف الغازات العضوية (ميثانون ، إيثانون ، أسيتون ، كلوروفوم) فوق سطح الطبقات الرقيقة الموضوعة بهذه التقنية.

الطبقات الرقيقة موضوعة انطلاقا من بخار TEOS وحيدا أو ممزوجا مع الأكسجين فوق سطح كوارتز من الكريستال متصل بميكروميزان.

النتائج المخبرية بينت تحسن في حساسية الميكروميزان بالنسبة للطبقات الموضوعة بـ TEOS وحيدا مقارنة مع ميكروميزان لا يحتوي على طبقة رقيقة فوق سطحه، غير أن النتائج بينت كذلك تراجع في الحساسية مع زيادة سماكة الطبقة الرقيقة و هذا راجع إلى زيادة في الروابط من نوع SiH و CH_x و نقصان الروابط SiOH .

إن مزج 50% TEOS مع 50% من الأكسجين أدى إلى تحسن كبير و ملحوظ في حساسية الميكروميزان مقارنة مع ميكروميزان خالي من طبقة موضوعة فوق سطحه أو بطبقة من TEOS وحيد و هذا راجع إلى زيادة كبيرة في من نوع SiOH مقترنا مع الروابط من نوع SiH و CH_x عند هذه النسبة من المزج، غير أن النتائج بينت كذلك تراجع ملحوظ في الحساسية عند مزج الأكسجين بنسب كبيرة 50% << مع TEOS أثناء عملية التفرغ، و هذا بسبب تحول طبيعة الطبقة الرقيقة من طبقة التقاط الى طبقة حماية.

Résumé

Le pouvoir d'absorption de molécules organiques des films minces déposés dans un réacteur plasma basse fréquence, à partir de vapeurs tetraethylorthosilicate (TEOS) pures ou diluées dans de l'oxygène a été étudiés. La détection a été évaluée par la mesure de la réponse en décalage de fréquence du capteur élaboré à partir de ces couches en fonction de la variation de la pression partielle de vapeur de gaz organiques.

Pour un quartz vierge, les résultats de la détection on montré que le décalage de fréquence était très faible et que la valeur de ce dernier augmente avec le poids molaire de l'analyte indiquant ainsi l'absence de l'effet du volume.

Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à base de vapeur de TEOS pure, l'évolutions de la réponse du capteurs ont motré 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 dimunition pour un film épais. Concernant la sélectivité, les resultatats de la détection on montré une bonne affinité de la couche sensible au molécules du méthanol. L'analyse physico-chimique des films déposés on révelé que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés.

Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, les courbes caractéristiques de la réponse du capteur on montré une augmentation significatif de la sensibilité du capteur avec l'augmentation du taux d'oxygène suivie d'une diminution pour un film élaboré avec un fort taux d'oxygène. Comparée à la sensibilité d'un quartz vièrge, cette dernière à été multipliée par un facteur de 67.37, 40.11, 18.09 et 5.52 pour le méthanol, l'éthanol, acétone et le chloroforme respectivement. Les films élaborés à faible taux d'oxygène TEOS/O₂ (< 50%) gardent toujours un caractère organique et par conséquence la formation de la liaisons SiOH avec une diminution des liaisons SiH et CH_x conduit à un film hydrophile. Au-delà de 50% d'O₂, 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).

Mots clés :

QCM, bio capteurs, plasma, PECVD, TEOS, adsorption, molécules organiques.