

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Bouira
Akli Mohand Oulhadj



جامعة البويرة
أكلي محمد أولحاج

Présenté au département de Génie Electrique

Faculté des Sciences et Sciences Appliquées

Pour obtenir le diplôme

De Master

Option:

Conversion et Gestion de l'énergie électrique

Présenter par :

M. CHOUDANI Iaid

Thème

*Etude et simulation de la réponse d'une
capture microbalance à quartz*

Soutenu :le 17/09/2015.devantle jury composé de :

M. BOUGHAROUAT ALI

M.C. à l'université de Bouira

Encadreur

M. FELLAG SID ALI

Prof. à l'université de Bouira

Président

M. ISSAOUNI SALIM

M.A à l'université de Bouira

Examineur

2015

Remerciements

Je remercier dieu qui nous a donné le courage et la patience de mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincers remerciements et notre profonde gratitude à Mr BOUGHAROUT ALI pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à

diriger cette recherche .J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des document que je lui ai adressés .Enfin ,j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute de compréhension tout au long ce travail

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

Dédicace :

Ce modeste travail je le dédie à toutes les personnes qui me sont chères, en particulier ma famille :

- Mon père choudan, ma mère OURIDA ,Ma sœur Adidi, Mes frères, Arezki et Rabah, nourdine ,abass et athmane.
- Toute la famille choudani petit et grand ainsi tout mes amis surtout farid et redoune

Je tiens à remercier particulièrement :

tous mes enseignants

tout ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

introduction generale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur les composés organiques volatils et les capteurs chimiques

1.1. Introduction.....	3
1.2 Composés organiques volatils (COV)	3
1.2.1. Les impacts des COV	4
a- Sur la santé.....	4
b- Sur l'environnement.....	4
1.3. Capteurs chimiques et biochimiques.....	5
1.3.1. Définition.....	5
1.3.2. Les couches sensibles.....	5
a- Les oxydes métalliques.....	6
b- Matériel biologique (biorécepteurs).....	7
c- Les matériaux polymères	7
1.3.3. Méthodes de transduction.....	8
a- Les transducteurs électrochimiques.....	8
b- Transducteur optique.....	9
c- Transducteurs mécaniques.....	9
1.3.4. Capteurs résonnants (piezo-électriques) : SAW (Surface acoustic wave), QCM (Quartz cristal microbalance)	9
a- Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW.....	10
b- Microbalance à quartz (QCM).....	11
➤ Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant.....	12
1.4. Principes d'adsorption moléculaire.....	13

1.4.1. Définition de l'adsorption moléculaire.....	13
1.4.2. Différents phénomènes d'adsorption	14
a- Adsorption physique (Physisorption)	14
b- Adsorption chimique (Chimisorption).....	14
c- La désorption.....	15
1.5. Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz.....	16
a- Sensibilité.....	16
b-Sélectivité.....	16
c-Stabilité – Fidélité.....	17
d- Reproductibilité.....	17
e-Temps de réponse et de recouvrement.....	17
1.6.Dépôt de couches minces par la technique pecvd(plasma enhancedchemical vapor Deposition).....	18
1.6.1. Introduction.....	18
1.6.2. Mécanisme de polymérisation.....	18
1.7. Conclusion.....	19

Chapitre II

Etude théorique de la diffusion

2.1. Introduction.....	21
2.2. . Les lois de diffusion de Fick	21
2.3. Diffusion Fickienne	26
2.4. Diffusion non Fickienne.....	26
2.5. Mesure du coefficient de diffusion (D) d'un film déposé sur quartz microbalance	27

2.6. Conclusion.....	32
----------------------	----

Chapitre III

Etude de la diffusion des composés organiques volatils COV

3.1. Introduction.....	30
3.2. Etude de la diffusion des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS.	30
3.3. Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur le processus de diffusion des COV	33
3.4. Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur le processus de diffusion des COV.....	36
3.5. Simulation des processus de diffusion.....	39
3.6. Conclusion.....	41
Conclusion générale.....	42
Références bibliographiques	

Introduction générale

La détection des composés organiques volatils (COV) dans la protection de l'environnement, la santé et l'application industrielle a été un sujet de recherche et de développement pendant les dernières décennies. La surveillance des composés organiques volatils est devenue une tâche sérieuse due au règlement dans beaucoup de pays dans le monde moderne. Des alcools tels que le méthanol et l'éthanol sont employés dans beaucoup de lieux de travail tel que les laboratoires, la médecine et l'industrie agroalimentaire. La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules [1]. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique [2]. La première considération importante dans cette étude est la détermination et l'interprétation des cinétiques de diffusion des composés organiques volatils (COV) à l'intérieure de la couche sensible matériau, dans différentes conditions. La diffusion se définit ainsi comme un phénomène de transport moléculaire du à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère [3]. Les cinétiques d'absorption de fluide dans les polymères ont été étudiées depuis environ 150 ans, commençant certainement avec Fick (1855), qui a établi ses équations par analogie entre phénomènes de transfert de chaleur par conduction et transfert de masse [2]. La loi de Fick reste la plus couramment utilisée car c'est la plus simple et elle décrit relativement bien un grand nombre de courbes de sorption [3]. La diffusion dépend fortement de la taille, de la rigidité et de la forme de la molécule diffusante, aussi des facteurs externes (température, concentration du soluté, épaisseur du film, la pression...) [4]. Le transport des petites molécules, tels que les gaz ou la vapeur d'eau, dans des films de polymère s'effectue par un mécanisme de dissolution-diffusion et peut être décomposé en trois étapes :

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

La première étape d'adsorption et celle de désorption étant admise comme quasi instantanées, seule la seconde étape est déterminante dans le processus de transport. Dans le cas

d'une diffusion pure, le gradient de concentration en molécules diffusantes est la seule force motrice [5].

Dans ce travail nous nous intéressons à une approche expérimentale qui devrait nous permettre de mesurer aisément les coefficients de diffusion. Nous utilisons des modèles décrits dans la littérature qui sont basés sur la connaissance expérimentale des phénomènes de diffusion. Les paramètres de ces processus, tels que la concentration, la capacité d'adsorption, la géométrie et la température doivent être connus pour permettre la simulation. Pour cela, nous avons regroupé les résultats expérimentaux qui ont permis de cerner le phénomène de diffusion, c'est à dire les cinétiques de diffusion des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS ou diluées dans de l'oxygène. Nous avons ensuite appliqué le modèle de Fick 1D sur les cinétiques d'absorption expérimentales afin de décrire les processus de diffusion et évaluer les coefficients de diffusion (D) des différents vapeurs.

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

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

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). Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique ou biologique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Les capteurs sont considérés comme une solution alternative particulièrement intéressante, aux techniques analytiques traditionnelles telle que la chromatographie ou la spectrométrie. De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site fait des biocapteurs des outils particulièrement intéressants.

Le premier chapitre de cette étude fait le point sur les définitions des composés organiques volatils, leurs familles, leurs impacts sur la santé et l'environnement. Nous présentons ensuite des généralités sur les capteurs chimiques ainsi que les différentes méthodes de transduction utilisées dans la conception des capteurs chimiques.

1.2. Composés organiques volatils (COV)

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

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

Actuellement, plus de 300 types de COV ont été répertoriés dans l'air. Le méthane (CH_4) qui est un COV particulièrement présent dans l'air ne participe pas à la pollution photochimique que les autres COV non méthaniques (COVNM) [1].

Les COV qui reviennent le plus souvent dans la littérature sont [6]:

- Les aliphatiques (heptane, hexane, pentane, ...)
- Les aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène appelé aussi famille des BTEX)

- Les alcools (éthanol, méthanol, butanol, IPA : Isopropanol ...)
- Les cétones (acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone...)
- Les esters (acétates: d'éthyle, de butyle, d'isopropyle...)
- Les chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène, dichlorométhane)
- Les composés azotés (amines, nitriles...)
- Les composés soufrés (mercaptans, diméthylsulfure...)
- Les éthers (1,4-Dioxane)
- Les aldéhydes (formaldéhyde)

1.2.1. Impacts des COV

a)- Sur la santé

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

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

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

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

b)- Sur l'environnement

L'atmosphère est en permanence l'objet d'une importante contamination par de nombreux polluants d'origines naturelles ou anthropiques, présents à l'état gazeux ou sous forme particulaire. Parmi ceux-ci, les COV tiennent une place remarquable du fait des quantités

présentes, de la diversité de leurs origines, de leurs structures et de leurs caractéristiques vis à vis des écosystèmes. L'impact environnemental des COV est lié à leur réactivité chimique avec les autres composés gazeux de l'atmosphère. Différents phénomènes induits par les COV se produisent dans les deux couches les moins élevées de l'atmosphère et conduisent à un bouleversement des phénomènes naturels et à une pollution environnementale : la pollution photochimique observée dans la troposphère par production excédentaire de composés oxydants (Ozone), la destruction de la couche d'Ozone stratosphérique, dans le cas des composés chlorés, et l'effet de serre dû à une classe particulière de COV, les chlorofluorocarbures (CFC) [7].

1.3. Capteurs chimiques et biochimiques

1.3.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective (figure 1.1) chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable [8]. Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant). Outre ces trois fonctions : *Reconnaissance*, *Transduction* et *Analyse*, nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction d'amplification est utile pour accroître la sensibilité du capteur.

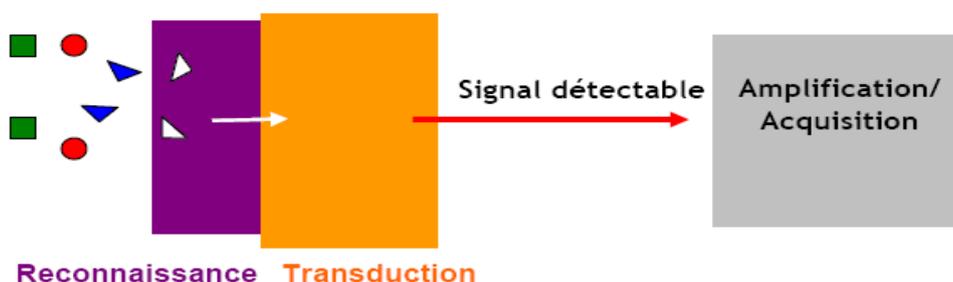


Figure 1.1: Schéma de principe d'un capteur chimique.

1.3.2. Les couches sensibles

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.

a)- Les oxydes métalliques [9]

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. Une couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité en présence d'une atmosphère oxydante. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité de gaz adsorbable présent. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Les oxydes métalliques de types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les oxydes métalliques de types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils bien que peu sélectifs et très dépendants de l'humidité ambiante, les capteurs à base de SnO₂ sont reconnus comme ayant une bonne sensibilité aux gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, hydrogène, ...) et une bonne stabilité pendant le fonctionnement en atmosphère réductrice. Ils représentent le meilleur compromis pour détecter les gaz réducteurs et oxydants (NO_x, ...). Pour toutes ces raisons, le SnO₂ est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés pour les capteurs de gaz à base de semi-conducteur. Les oxydes métalliques peuvent être obtenus sous forme de poudre, de couches minces (entre 1 et 1000 nm) ou épais (supérieure à 1 μm), de grains, de nanoparticules,

Oxydes métalliques types n	Oxydes métalliques types p
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃
Ga ₂ O ₃	

Tableau 1 : Liste des principaux oxydes métalliques.

b)- Matériel biologique (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).

c)- Les matériaux polymères

La diversité des matériaux polymères (nature, homopolymère ou copolymère, formulations, polymère à architecture contrôlée, organosilicium ...), ainsi que les possibilités de transduction (optique, mécanique, électrique...) [10, 11, 12], ont entraîné le développement des capteurs chimiques basés sur ce type de couche sensible. Les films minces élaborés à base des matériaux polymères sont avantageux parce qu'ils ont [13] : une faible constante diélectrique, bonne stabilité thermique, bonne adhérence sur divers substrats, bonne polarisabilité et facile à mettre en œuvre. Les propriétés d'une couche mince de polymère sont fortement perturbées par un environnement gazeux ou liquide. Suivant leur taille, leur forme et leur polarité, les molécules

d'une phase gazeuse peuvent diffuser dans le film de polymère. Suivant la quantité de gaz en présence, cette diffusion conduit à un changement de la densité, de la polarisabilité, de l'anisotropie de l'indice de réfraction et de la conductivité dans le cas de polymères conducteurs [14]. 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 [15]. Il existe de nombreuses techniques qui permettent d'élaborer des couches minces sur une grande variété de substrats. Certaines comme la technique CVD (Chemical Vapor Deposition), nécessitent des hautes températures de ce dernier. Pour ne pas se confronter à ce problème, on a fait recours à un autre principe de dépôt, qui est la technique PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma) [16]. Ce procédé trouve des applications dans les domaines de la microélectronique (cellules solaires, écrans plats, transistors...), du biomédical (matériaux biocompatibles, stérilisation...), du revêtement de protection (barrière anticorrosion, couche dure, isolant thermique...). La polymérisation plasma permet également de déposer un film mince sans altérer le volume du substrat.

1.3.3. Méthodes de transduction

Même si la capacité de reconnaissance spécifique d'analytes est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées.

a)- Les transducteurs électrochimiques

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [17]. 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). 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.



b)- Transducteur optique

L'utilisation de transducteurs optiques est de plus en plus répandue notamment pour les milieux biologiques et environnementaux [18]. 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 [19].

c)- Transducteurs mécaniques

Ce type de transducteurs modifie leurs caractéristiques mécaniques par une interaction moléculaire (changement de masse).

1.3.4. Capteurs résonnants (piezo-électriques) : SAW (Surface acoustic wave), QCM (Quartz crystal microbalance)

Il s'agit de dispositifs résonnants à base d'un cristal de quartz soumis à une oscillation rapide (typiquement de 500 kHz à 3 GHz). Depuis la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie en 1880, l'intérêt pour ce phénomène physique n'a cessé de croître. Un des avantages principaux de la piézoélectricité provient de la réversibilité du phénomène [20]. Le phénomène de piézoélectricité se manifeste par l'apparition d'une polarisation électrique dans certains matériaux diélectriques anisotropes (absence de centre de symétrie dans la maille cristalline) lorsqu'il est déformé sous l'effet d'une force de direction convenable. Si l'on constitue un condensateur en déposant une paire d'armatures sur les faces opposées d'une lame piézoélectrique, il apparaît, sous l'influence d'une force, des charges électriques de signes opposés sur les armatures et donc une différence de potentiel, proportionnelle à la force appliquée. Un tel dispositif permet la mesure des forces et de toute grandeur physique en décrivant : pression, accélération, vibration. L'effet piézoélectrique est réversible : soumis à un champ électrique, de direction convenable, un matériau piézoélectrique se déforme ; il peut en

particulier être excité à sa résonance mécanique. Cette propriété trouve application dans des capteurs piézoélectriques utilisant le quartz dont la résonance se produit à une fréquence sensible à différentes grandeurs physiques (température, pression) qui peuvent ainsi être mesurées [21]. Cette technique est à la base de deux types de dispositifs principaux : les capteurs à onde de volume, qui servent à la microbalance à quartz, et les capteurs à onde de surface comportant des électrodes interdigitées.

a- Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW [22].

La figure 1.2 représente la disposition de ces capteurs : sur un matériau piezo-électrique, sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées, l'une pour l'excitation des ondes, l'autre pour leur détection après propagation. Les fréquences sont beaucoup plus élevées que dans les dispositifs à onde de volume. Les fréquences des ondes utilisées sont dans la bande (30-500MHz). Les ondes de surface sont issues de déformations mécaniques à l'interface solide-air. L'onde la plus étudiée est celle de Rayleigh car elle a une polarisation elliptique due à la présence de deux composantes de déplacement : normal et parallèle à la surface. Le dispositif est complété par le dépôt d'une couche spécifique sur le trajet de l'onde entre les deux électrodes, qui permet l'adsorption de composés particuliers. Comme dans les microbalances à quartz, cette adsorption provoque une variation de la propagation de l'onde et donc de la fréquence de résonance. Les systèmes sont éventuellement doubles : un couple d'électrodes possède la couche spécifique, un autre n'en possède pas et sert de cellule de référence. Dans l'application gravimétrique, à la fréquence de 200 MHz, la limite de détection est de 10 pg/cm^2 .

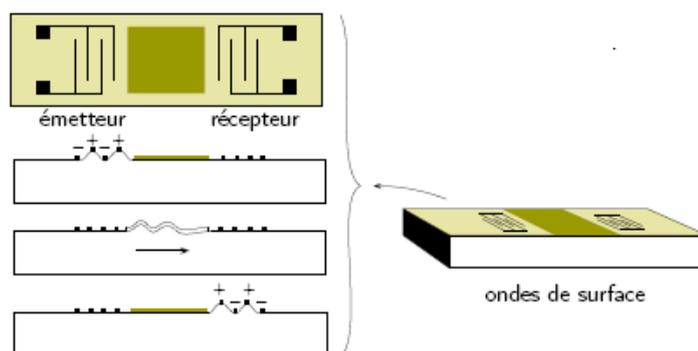


Figure 1.2: Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface SAW

b- Microbalance à quartz (QCM)

La microbalance à cristal de quartz, également appelée QCM (Quartz Crystal Microbalance), est une technique de mesure de masse très sensible puisqu'elle peut mesurer des masses de l'ordre de quelques nanogrammes. Elle est basée sur la mesure du changement de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz lors d'une adsorption. Un résonateur à quartz est constitué d'un fin disque de quartz dont les deux faces planes sont couvertes par des électrodes (figure 1.3). Soumis à un champ électrique, le résonateur entre en mouvement. Si le champ est alternatif, une onde acoustique va être créée et se propager. Nous mesurons alors les modes et la fréquence de résonance [23]. 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 [24]. Plusieurs matériaux possèdent ces propriétés de piezorésistance mais le quartz est privilégié pour plusieurs raisons. Il offre une faible résistance à la propagation des ondes, il est assez aisé d'en obtenir des cristaux très purs et il est stable chimiquement, notamment au contact des solutions. Connaissant la densité du film adsorbé et la surface d'adsorption, il est aussi possible de connaître l'épaisseur du film adsorbé à partir de la masse calculée. La microbalance à quartz a été utilisée depuis longtemps pour suivre le dépôt sous vide de couches mince en microélectronique ou en optique en insérant un résonateur à quartz dans la chambre d'évaporation [25]. La microbalance à quartz a été également utilisée pour la détection de gaz organique et toxique [26]. 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 [27]. En 1982, Nomura et Hattori [28] ont montré que le cristal de quartz pouvait aussi être mis en oscillation dans un liquide de manière stable. La QCM a alors pu être utilisée en solution et exploitée dans des disciplines diverses telles que l'électrochimie, la physico-chimie ou la biologie notamment pour caractériser l'adsorption de protéines. A titre indicatif, une monocouche de protéines adsorbée sur une électrode de 1 cm² surface ajoute une masse de quelques centaines de nanogrammes. En effet, l'équation de Sauerbrey résulte de l'approximation que la masse déposée peut être assimilée au quartz lui-même. Cette approximation n'est valable que dans le cas d'une couche, rigide, homogène, sans glissement et avec une faible masse. Dans le cas contraire, il faut appliquer un modèle viscoélastique.

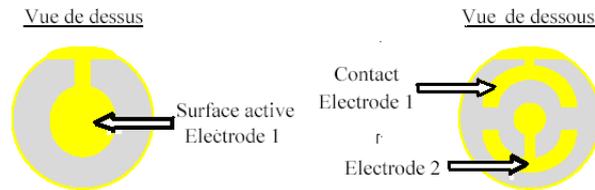


Figure 1.3 : descriptions du cristal à quartz

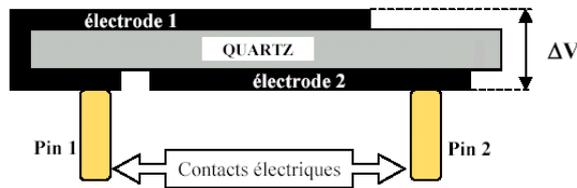


Figure 1.4 : Vue d'une coupe transversale d'un quartz.

➤ Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant

La variation légère de masse d'une des électrodes induit une légère baisse de fréquence de résonance du quartz. Cet effet a été modélisé par Sauerbrey en 1959 [24] 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 [25].

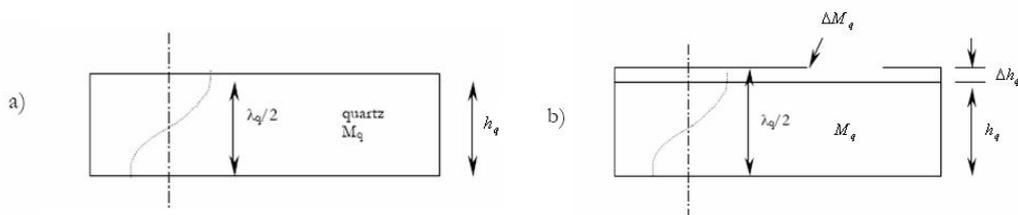


Figure 1.5 : Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant (a) : avant l'addition de masse et (b) : après l'addition de masse.

La figure 1.5 .a représente un QCM oscillant à l'état vierge avec une masse M_q et d'épaisseur h

La fréquence de résonance (f_q) de ce QCM est alors simplement :

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

Où 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 ($v_q = \lambda_q \cdot f_q$).

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 (2) et (3).

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

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

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

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

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

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

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 $M_f = 17,7 \text{ ng} \cdot cm^{-2}$ [29].

1.4. Principe de l'adsorption moléculaire

1.4.1. Définition de l'adsorption moléculaire

L'adsorption correspond à une interaction entre une molécule gazeuse et une surface solide. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption), exothermique et limitée

par la saturation de la surface solide. Elle est fonction des propriétés chimiques (acidité, et affinité pour les composés polaires) et physiques (porosité et surface spécifique) de la surface solide, appelé adsorbant et de la nature de la molécule adsorbée, appelée adsorbat [30].

1.4.2. Différents phénomènes d'adsorption

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

a- Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (entre atomes ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz). Ces derniers sont fixés sur le solide par des forces électrostatiques (forces de Van der Waals). Les liaisons entre le solide et le gaz sont de faible énergie (0 à 40 kJ/mol) comme le montre la figure 1.6. 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 [30,31,32].

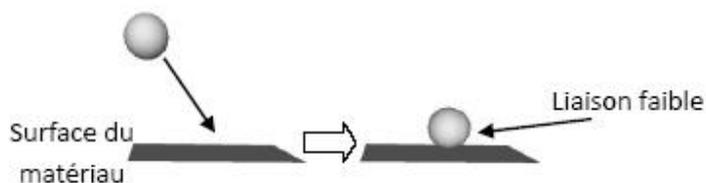


Figure 1.6 : Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface.

b- Adsorption chimique (Chimisorption) [33]

Le second type d'adsorption est la chimisorption. Le principe est illustré sur la figure 1.7. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption. Dans le cas de l'adsorption chimique, les énergies d'interaction sont élevées, généralement supérieure à 40 kJ/mol par rapport à quelque kilojoule par mole pour la physisorption. Ces énergies s'accompagnent par la formation des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. La

chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

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

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

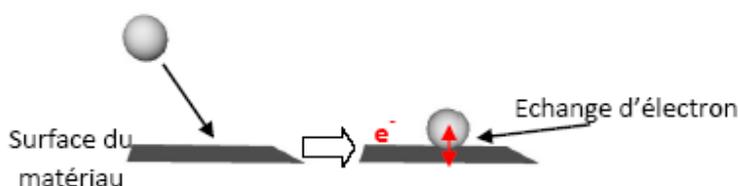


Figure 1.7: Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface.

La chimisorption est déclinée en deux mécanismes différents : avec ou sans la dissociation de la molécule chimisorbée (figure 1.8). Pour une température assez importante, une molécule chimisorbée peut se dissocier à la surface du matériau. Elle se trouve alors sous forme ionique en surface. C'est la chimisorption dissociative (ou Ionosorption).



Figure 1.8 : Différence entre la chimisorption moléculaire et

c- La désorption [33,31]

Une molécule adsorbée peut se libérer de la surface s'il y a un apport d'énergie assez important : c'est la désorption (figure 1.9).

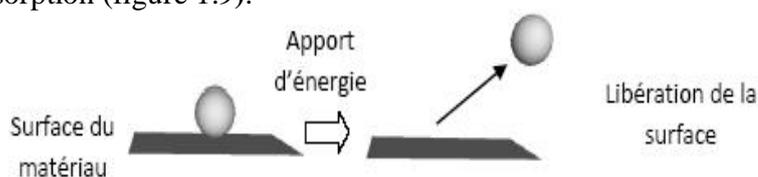


Figure 1.9 : Phénomène de désorption d'une molécule

Pour une molécule physisorbée, une faible énergie suffit à sa désorption. On dit que la physisorption est parfaitement réversible car la molécule peut très facilement briser sa liaison avec la surface. Une molécule chimisorbée, fortement liée à la surface, va nécessiter une énergie importante pour se libérer. Suivant la température de fonctionnement du système, la chimisorption de certaines molécules peut être irréversible car l'énergie de désorption ne peut pas être atteinte : c'est l'empoisonnement de surface.

1.5. Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz [32].

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

a)- Sensibilité

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

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

Avec S_i , la sensibilité au gaz i

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

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

b)- Sélectivité

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

c)- Stabilité – Fidélité

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

d)- Reproductibilité

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

e)- 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 (figure 1.10). La réponse suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps. Dans le cas des capteurs de gaz, cette valeur dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu.

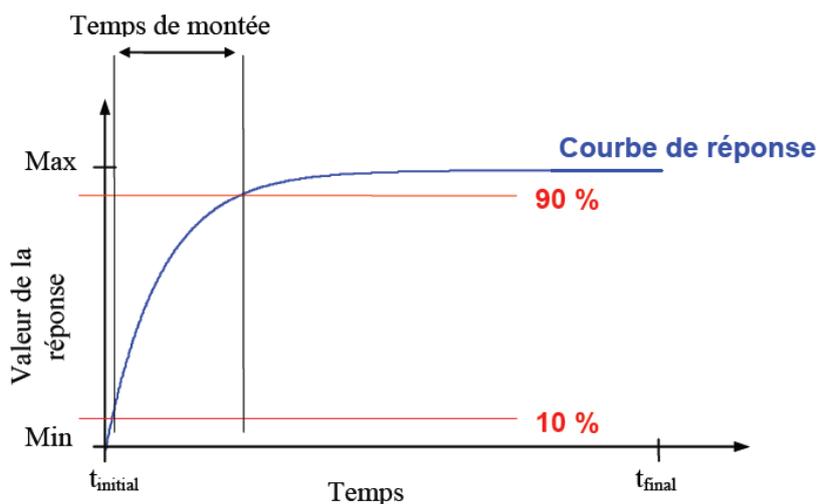


Figure 1.10: Représentation du temps de montée d'un capteur chimique.

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

1.6.1. Introduction

La polymérisation plasma est analogue au dépôt PECVD (Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition, en français : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) où les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. La seule différence porte sur le gaz réactif appelé monomère. Celui-ci peut être un hydrocarbure (alcane C_nH_{2n+2} , alcène C_nH_{2n} , acétylène : C_2H_2 et molécules cyclique), un fluorocarbure (C_nF_{2n+2} , C_nF_{2n}), un organométallique (triméthylaluminium TMA, tétraméthyltin TMT) ou organosilicié (tétraéthylorthosilicate TEOS, hexaméthylidisiloxane HMDSO, tétraméthylsilane TMS). La polymérisation plasma permet de modifier la surface de différents matériaux, entre autre des polymères, sans altérer le volume de ceux-ci, en déposant un film mince. Ces films regroupent plusieurs avantages comme [16] :

- ❖ d'être facilement élaborés pour des épaisseurs allant de quelque angström à quelque micromètre
- ❖ de présenter une grande cohérence et une bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques.
- ❖ d'être exempts de trous et fortement réticulés
- ❖ d'avoir une grande résistance aux agents chimiques et une bonne stabilité thermique.

La haute température utilisée dans la plupart des techniques pour élaborer des couches minces est un inconvénient majeur, surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats [35].

1.6.2. Mécanisme de polymérisation

L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicaux ...etc.). Ces espèces réactives vont être générées à travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de

la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres [36]. La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure. La figure 1.11 schématise le procédé plasma dans le cas d'un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymère à partir d'une vapeur d'organométallique.

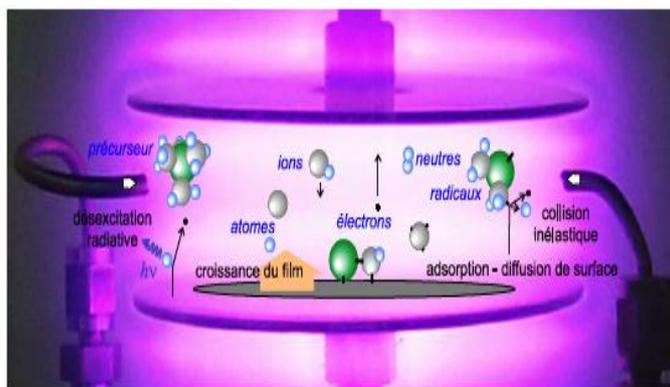


Figure 1.11 : Etapes d'un procédé de dépôt hétérogène phase gazeuse – surface solide [35].

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

1.7. Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les composés organiques volatils, Nous avons ensuite présenté des généralités sur les capteurs chimiques et biologiques ainsi que leurs différents types de transduction. Nous avons présenté également quelques notions sur les matériaux utilisés pour la détection des espèces chimiques ou biologiques. Des notions générales sur la méthode de dépôt par plasma froid en particulier la méthode (PECVD) ont été

également introduits. En fin, le phénomène d'adsorption de molécule de gaz par une surface solide a été brièvement introduit.

Chapitre 2 : Etude théorique de la diffusion

2.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrivons le processus de transfert de matière régit uniquement par un processus moléculaire, c.-à-d. par la diffusion moléculaire. Une large palette de descriptions de la diffusion est disponible dans la littérature. La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules [36]. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique [37]. La première considération importante dans cette étude est la détermination et l'interprétation des cinétiques de diffusion des composés organiques volatils (COV) à l'intérieure de la couche sensible matériau, dans différentes conditions.

2.2. Les lois de diffusion de Fick

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

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

$$j = \frac{Q}{At} \quad (1.2)$$

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

$$j = -D\Delta C \quad (2.2)$$

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

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.2)$$

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

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

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial(D\nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

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

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

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

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (5.2)$$

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. Crank a présenté des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites variées [38]. Les solutions de cette équation différentielle peuvent être calculées pour des paramètres géométriques et des conditions aux limites bien définies. Cependant, la diffusion dans des films minces est plus simple et moins lente. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à la diffusion dans des films minces, d'autant plus qu'en pratique, les matériaux composites sont élaborés le plus souvent sous forme de films [6]. Pour un film mince d'épaisseur L , négligeable devant la surface, C est la concentration des COV à l'intérieur de film, D le coefficient de diffusion des COV. Avec les conditions aux limites suivantes : $C(x, 0) = 0$ (concentration initiale des COV à l'intérieur de l'échantillon, dans le cas d'un échantillon sec), $C(L, t) = C_s$, avec C_s et la concentration des COV à la surface

d'échantillon (figure 4.1), alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration des COV est donnée par l'équation suivant :

$$C(x,t) = C_s + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n} C_s (\cos(n\pi) - 1) \sin\left(\frac{n\pi(x-L)}{2L}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{4L^2} Dt\right) \right] \quad (6.2)$$

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

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

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

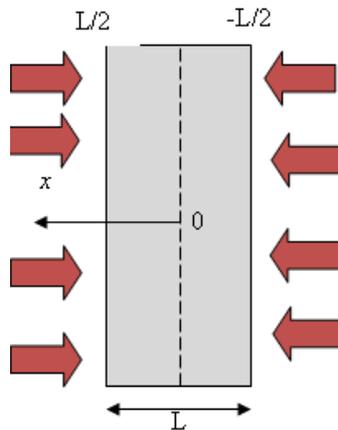


Figure 2.1: Diffusion dans un film mince

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

$$M_t = \int_{-L/2}^{L/2} A.C(x,t) dx \quad (7.2)$$

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

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{L^2} \pi^2 t\right) \quad (8.2)$$

C'est généralement cette équation qui est la base des modèles de cinétique de diffusion. Plusieurs auteurs dont Shen et Springer, De Nève et Shanahan et Zheng et Morgan, supposent que la cinétique d'absorption d'eau dans les réseaux époxy suit un processus de diffusion fickien indépendant de la concentration [39, 40, 41]. La considération du paramètre M_t est intéressante puisque ce dernier correspond à la masse des COV absorbée à un instant donné, et donc c'est une mesure accessible expérimentalement. Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique. Il est parfois utile, notamment pour la détermination des paramètres de diffusion, de considérer des expressions simplifiées aux temps courts ou aux temps longs :

- Lorsque $M_t/M_\infty < 0.5$ (temps courts), l'équation (8.2) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (9.2)$$

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

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (10.2)$$

Il faut cependant noter qu'il existe des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer qui proposent une expression simplifiée de M_t/M_∞ de l'équation (2.4) [41].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left(-7.3\left(\frac{Dt}{4L^2}\right)^{0.75}\right) \quad (11.2)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell qui cherche à modéliser les phénomènes de vieillissement des composites epoxy-fibres de carbone [42].

Une représentation schématique de la courbe $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$ est donnée en figure 2.2, c'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement.

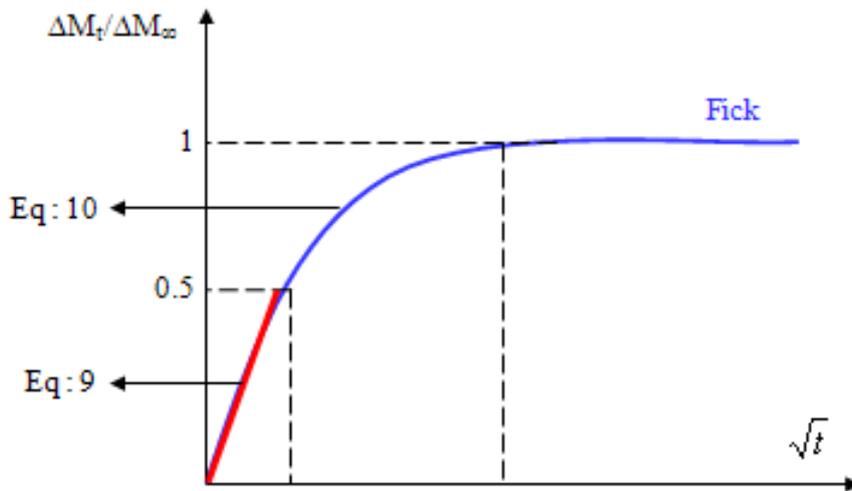


Figure 2.2: Courbe de diffusion de type Fick.

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

Tous les auteurs confirment l'influence de la température sur les cinétiques d'absorption. D'une part, la pente initiale des courbes d'absorption augmente avec la température. Ainsi, le coefficient de diffusion D est extrêmement sensible à la température ; il peut augmenter de deux ordres de grandeur pour une augmentation de température de 100°C [43, 44]. La vitesse de diffusion dépend de la température et le coefficient de diffusion D varie suivant la loi d'Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (12.2)$$

Avec,

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

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

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

T : température (K).

2.3. Diffusion Fickienne

La diffusion Fickienne est ainsi caractérisée par deux paramètres :

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

2.4. Diffusion non Fickienne

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

Deux anomalies peuvent survenir :

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

Il faut alors considérer d'autres modèles cinétiques, faisant intervenir des modes d'interaction entre le gaz et le polymère, plus complexes que ceux proposés par les lois de Fick. Les courbes schématiques données sur la figure 2.3 sont représentatives des différents cas rencontrés dans la littérature.

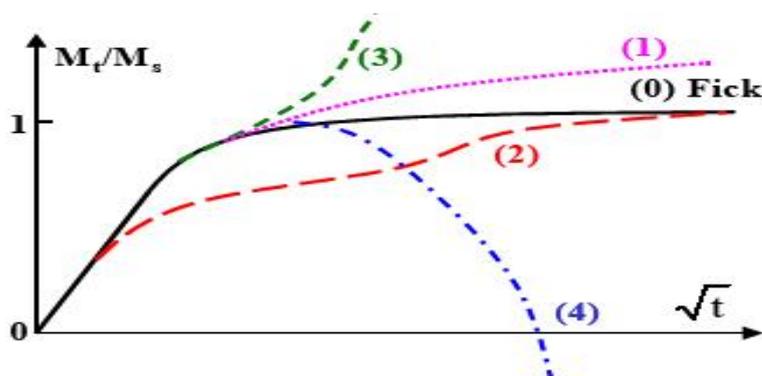


Figure 2.3: Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption non Fickienne [45].

- La courbe (0) correspond au comportement fickien.
- La courbe (1), qui est caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré, l'équilibre n'est jamais atteint [46].
- La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir [47, 48, 49].
- Le cas (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption des COV, qui est généralement accompagnée de déformations importantes, d'endommagements au sein du matériau [50, 51].
- Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau, après une certaine durée de vieillissement [49, 46, 44]. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes polymères et être évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption des COV.

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

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

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

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

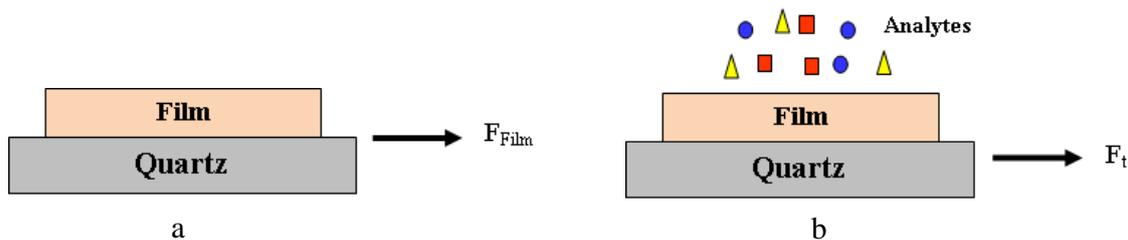


Figure 2.4: La fréquence de résonance du quartz avec film (a), et pendant le processus l'absorption à l'instant t (b)

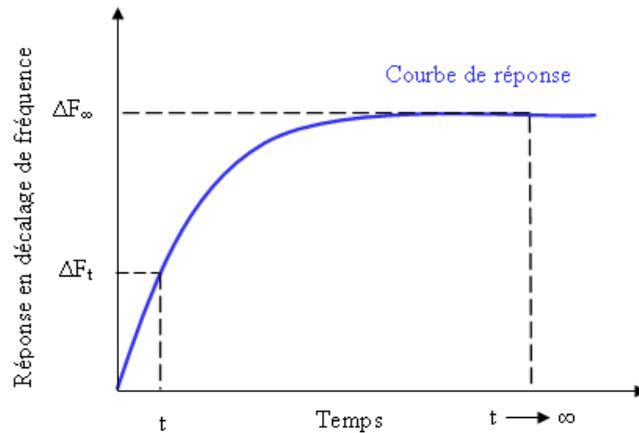


Figure 2.5: Evolution temporelle de la réponse d'un quartz

L'analyse des données expérimentales obtenues a été basée sur la résolution analytique de la seconde équation de Fick, qui a été révisé par Crank [38]. Comme on a vu dans le premier chapitre, l'additionnement d'une masse supplémentaire sur la surface du QCM induit une diminution dans la fréquence de résonance du quartz en suivant la loi de Sauerbrey.

$$\Delta F_q = -c_f \Delta M_q \quad (13.2)$$

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

$$\frac{\Delta F_t}{\Delta F_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{t^{1/2}}{L} \quad (14.2)$$

Le tracé de $\Delta F_t / \Delta F_\infty$ en fonction de $t^{1/2}/L$ peuvent être faites et donc D peut être calculé à partir de la première portion linéaire de la diffusion (figure 2.6).

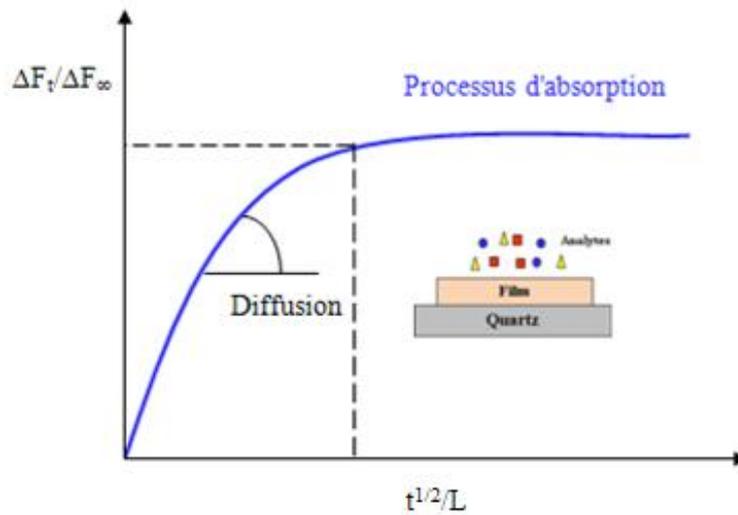


Figure 2.6: Cinétique l'absorption d'un quartz couvert avec un film

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait le point sur un rappel théorique sur le phénomène de diffusion, à partir de la description des différentes catégories des cinétiques de diffusion Fickienne et non Fickienne. Nous utilisons des modèles décrits dans la littérature qui sont basés sur la connaissance expérimentale des phénomènes de diffusion.

Chapitre 3 : Etude de la diffusion des composés organiques volatils COV

3.1. Introduction :

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

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

Il est important d'étudier le processus de diffusion des COV dans les polymères organosiliciés. Par exemple, la diffusivité dans des films polymères et les membranes [52,53] est important avec l'utilisation de polymères comme de couches barrière dans des applications d'emballage [54] et pour des applications des sciences de séparation [52,55]. Dans cette section, nous avons regroupé les résultats expérimentaux qui ont permis de cerner le phénomène de diffusion, c'est à dire les cinétiques d'absorption des COV au sein des films élaborés à partir de pure vapeur de TEOS. La diffusion des différents vapeurs des COV a été étudiée et les coefficients de diffusion (D) ont été calculés. Pour cela le film de TEOS pure d'une épaisseur égale à 690 nm a été exposé à 300 ppm des vapeurs de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme les résultats sont illustrés dans la figure 3.1

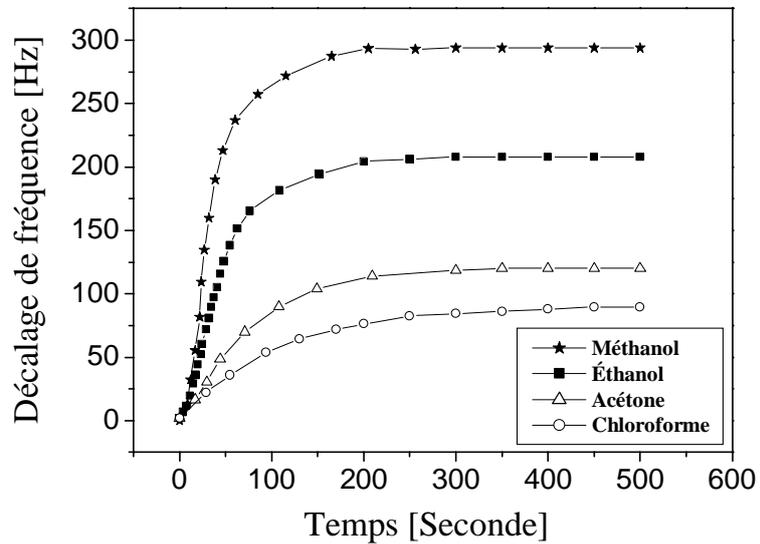


Figure 3.1: Cinétiques d'absorptions expérimentales pour un quartz couvert d'un film de TEOS pure d'épaisseur 690 nm, exposé à 300 ppm des vapeurs de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme.

On représente sur la figure 3.2 le rapport $\Delta F_t / \Delta F_\infty$ en fonction de $t^{1/2}/L$ afin d'être en cohérence avec les modèles classiques de diffusion. Le modèle de Fick 1D, (i.e. avec une diffusion unidirectionnelle) à été appliqué à chaque courbe de la figure 3.1. On constate que le modèle de Fick 1D permet de simuler convenablement les cinétiques expérimentales.

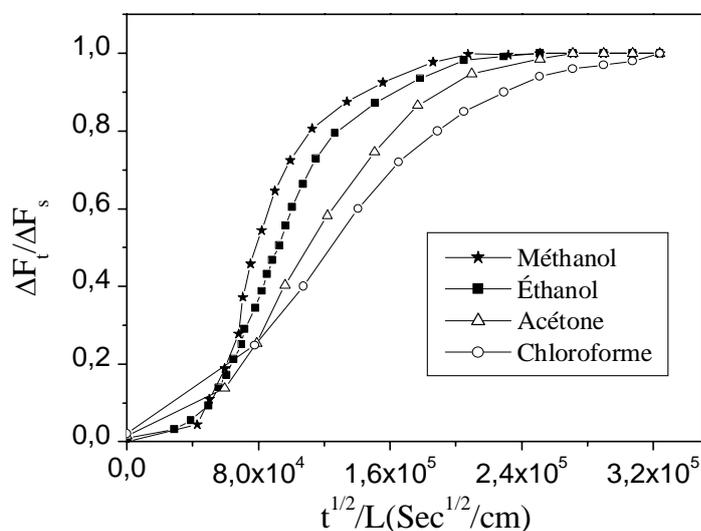


Figure 3.2: Tracé de $\Delta F_t / \Delta F_s$ en fonction de $t^{1/2}/L$ pour un quartz couvert d'un film de TEOS pure d'épaisseur 690 nm exposé à 300 ppm de vapeurs de méthanol, éthanol, acétone et chloroforme.

Tout d'abord, il apparaît que toutes les courbes atteignent un seuil de saturation, Les cinétiques obtenues respectent les conditions du modèle de diffusion de Fick (détailé dans la partie 1). Il y a en effet une première partie linéaire pour les premiers temps de diffusion. La diffusion se ralentit ensuite pour atteindre un état de saturation pour le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Pour le chloroforme la cinétique d'absorption n'est pas purement Fickienne dans cet intervalle de temps, c'est une diffusion pseudo-Fickienne, dans la mesure où il n'y a pas de palier de saturation, qui est une des hypothèses du modèle de Fick. On peut cependant appliquer le modèle de Fick pour ce genre de diffusion. Si on considère un pseudo-palier de saturation, c'est à dire on considère que l'absorption est Fickienne jusqu'à un certain point où le matériau serait saturé. Cette constatation a également été faite par M. M. Ayad et al pour le même type de composite [56, 57, 58] et par de nombreux auteurs [59, 61, 60]. L'état des composés volatils transportés ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion [59]. Les valeurs

calculées du coefficient de diffusion (D) pour les analytes testés avec une concentration de 300 ppm sur une couche d'épaisseur égale 690 nm sont rapportées dans le tableau 3.1 .

Composés organiques volatils COV	Coefficient de diffusion (D) (cm²/s)
Méthanol	3.28×10^{-11}
Ethanol	1.90×10^{-11}
Acétone	4.11×10^{-12}
Chloroforme	3.15×10^{-12}

Tableau 3.1 : Valeurs calculées du coefficient de diffusion (D) pour différent type de COV

Il est clair que la valeur de D suit l'ordre suivant: le méthanol > éthanol > Acétone > chloroforme. Ceci est dû aux différences de la nature hydrophile et la masse molaire de ces COV. La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante (c'est le cas du méthanol et l'éthanol). Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes liées. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par son constant diélectrique (ϵ) [59]. Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou le constant diélectrique (ϵ) du composé et du polymère sont proches. Les différences des valeurs de D peuvent être utilisées comme une base pour la détermination sélective de ces vapeurs toxiques [56].

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

Comme pour le cas précédent, nous traçons le rapport $\Delta F_t / \Delta F_\infty$ en fonction de $t^{1/2}/L$. Nous avons testé plusieurs épaisseurs afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la valeur de D et sur les cinétiques de diffusion des COV. Les courbes pour différentes épaisseurs sont représentées sur les figures 3.3 (a) et (b).

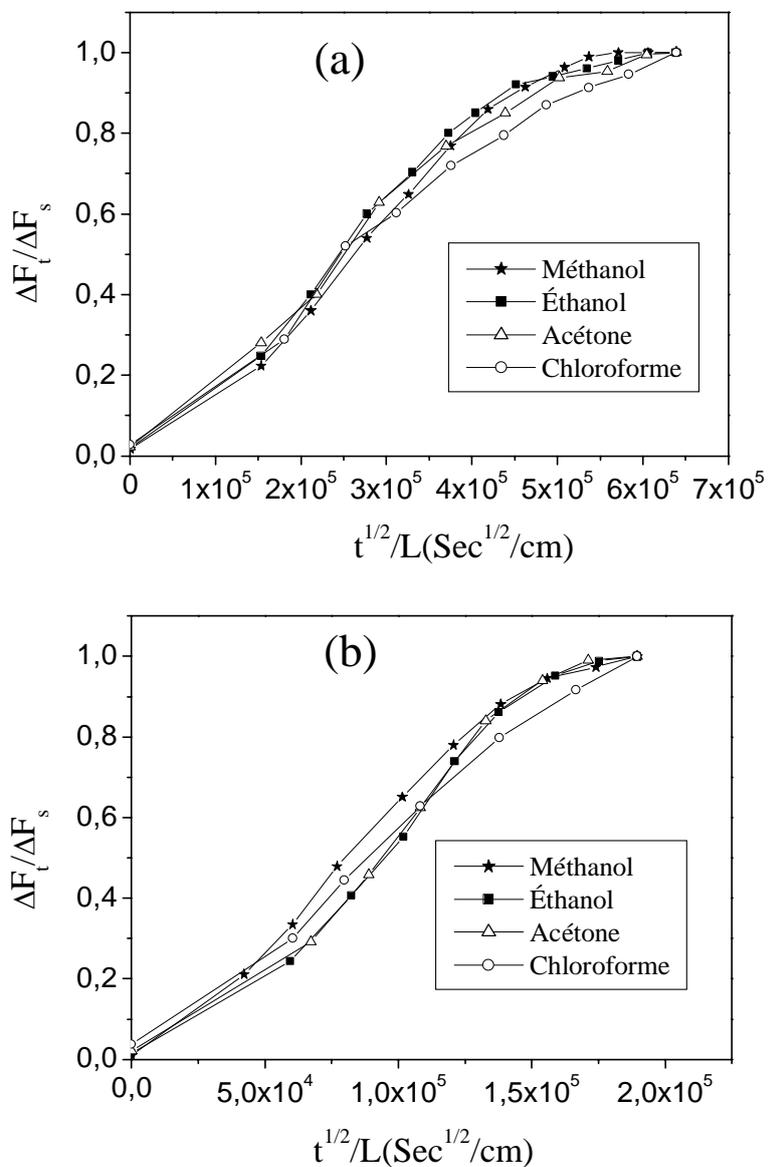


Figure 3.3: Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur les cinétiques de diffusion expérimentales $\Delta F_t / \Delta F_\infty = f(t^{1/2} / L)$: (a) 350 nm, (b) 1180 nm.

L'effet de l'épaisseur est clairement visible, il apparaît que toutes les courbes n'atteint pas l'état de saturation, soit pour les grandes (1180 nm) ou les plus faibles épaisseurs (350 nm), la

diffusion dans ce cas suit une évolution pseudo-Fickienne. Nous allons à nouveau supposer que la diffusion suit une loi de Fick, et essayer de déterminer les coefficients de diffusion (D). Les valeurs calculées de (D) des COV pour différentes épaisseurs est donnée dans le tableau 3.2.

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

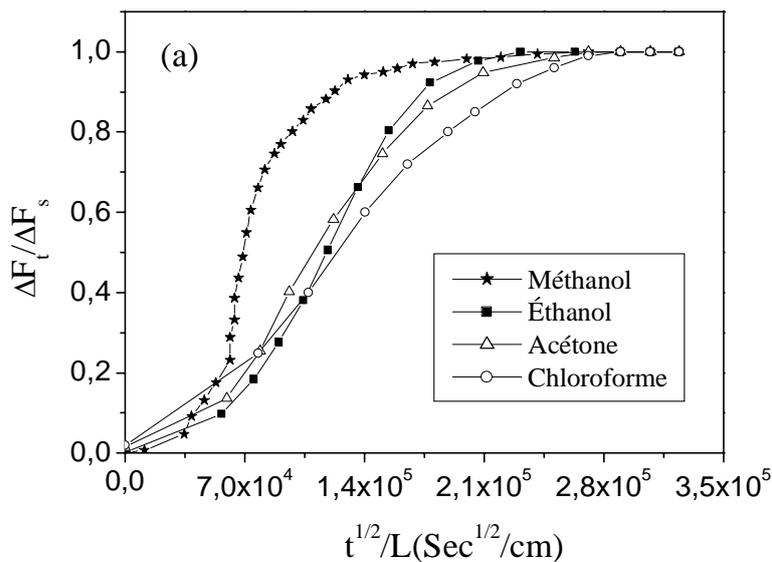
Tableau 3.2: Récapitulatif des coefficients de diffusion des COV dans les films de TEOS pure d'épaisseur 350, 690 et 1180 nm.

Si nous comparons les coefficients de diffusion correspondant à chaque épaisseur, nous constatons que ceux obtenus pour les épaisseurs de 350 et de 1180 nm, sont les plus faibles par rapport à ceux obtenus pour l'épaisseur 690 nm. Nous pouvons constater également qu'il existe, aussi dans ce cas, deux domaines distincts : Le premier domaine regroupe l'ensemble des valeurs de fort coefficient de diffusion ($D > 1.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$), ou la diffusion est parfaitement Fickienne c'est le cas de la diffusion du méthanol et l'éthanol dans le film d'épaisseur 690 nm. Le deuxième

domaine correspondant aux coefficients de diffusion de faible valeur ($D < 4.11 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) où la cinétique de diffusion suit une évolution pseudo-Fickienne, comme celle observée pour les épaisseurs de 350 et de 1180 nm. Cependant, ces résultats sont en bon corrélation avec les résultats discutés en chapitre 3. En effet, les résultats ont montré que les couches d'épaisseurs 350 et 1180 nm présentaient une structure dense et hydrophobe menant vers une diminution du nombre ou de section des pores à travers les quelles les molécules peuvent diffuser, par conséquent, le coefficient de diffusion aura une faible valeur.

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

Pour mieux illustrer l'influence de l'ajout de l'oxygène à un plasma de TEOS sur les valeurs du coefficient de diffusion (D) et sur les cinétiques de diffusion des COV au sein de notre matériau, nous avons appliqué le modèle de Fick 1D sur les cinétiques d'absorption expérimentaux ($\Delta F = f(t)$) pour des quartz couverts avec des couches obtenue par polymérisation plasma (ppTEOS) dont l'épaisseur est d'environ 690 nm. Les couches ont été élaborées avec une proportion d'oxygène allant de 50 à 80% dans le mélange TEOS/O₂. Les capteurs ont été exposés aux vapeurs du méthanol, d'éthanol, d'acétone et de chloroforme à une concentration d'environ 300 ppm. Dans la (figure 3.4 (a), (b)) nous avons présenté le rapport $\Delta F_t / \Delta F_\infty$ en fonction de $t^{1/2}/L$ pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange TEOS/O₂.



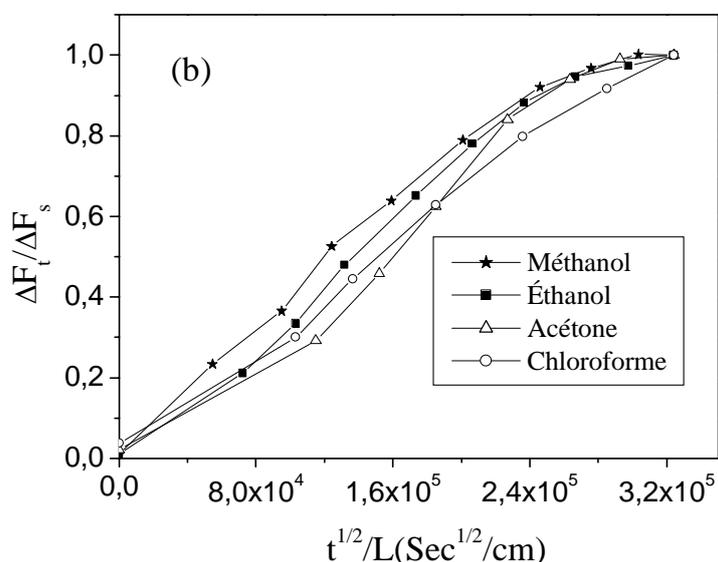


Figure 3.4 : Effet de l'addition de l'oxygène avec le TEOS sur les cinétiques de diffusion expérimentales $\Delta F_t / \Delta F_\infty = f(t^{1/2}/L)$: (a) 50% O_2 /50% TEOS, (b) 80% O_2 /20% TEOS.

Le modèle Fickien que nous utilisons pourrait à nouveau se révéler satisfaisant pour décrire les phénomènes de diffusion que nous observons pour les couches élaborée avec de TEOS pure. Nous remarquons que la couche élaborée avec une proportion de 50% d'oxygène dans le mélange TEOS/ O_2 présente une cinétiques de diffusion nettement Fickienne. Toutes les courbes atteignent la saturation, ensuite, la diffusion se ralentit pour atteindre un plateau pour les quatre types d'analyte (figure 3.4 (a)). Par contre, les courbes n'atteignent pas l'état de saturation pour la couche élaborée avec une proportion de 80% d'oxygène dans le mélange TEOS/ O_2 . La diffusion alors suit une évolution pseudo-Fickienne (figure 3.4 (b)). Cependant, soit pour les faibles ou les fort taux d'oxygène dans le mélange de TEOS/ O_2 , les courbes ont en commun une partie linéaire dont la pente nous permet de déterminer le coefficient de diffusion D . Le tableau 4.3 récapitule les valeurs de D calculé pour différents taux d'oxygène additif dans le mélange TEOS/ O_2 .

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

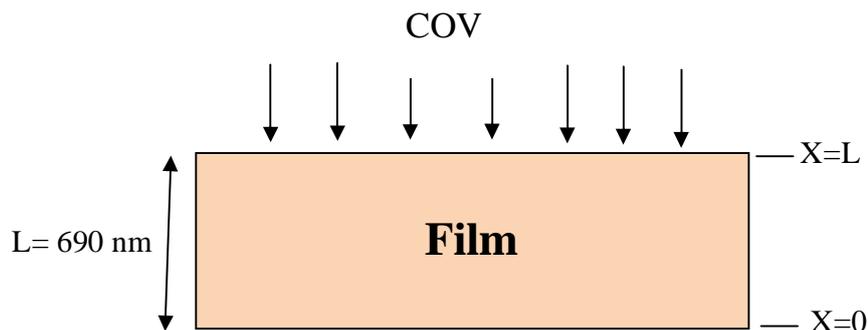
Tableau 3.3 : Récapitulatif des coefficients de diffusion des COV obtenus sur des films élaborés avec un taux d'oxygène de 0%, 50% et 80%.

Si nous comparons les coefficients de diffusion en fonction de la proportion d'oxygène additif dans le mélange TEOS/O₂, nous constatons que les valeurs obtenus pour 0% et 80% de O₂ sont plus faible que la valeur obtenus pour 50% de O₂. Ceci paraît normal, car nous savons que l'addition de l'oxygène en fortes proportions (>>50%) au plasma de TEOS provoque une densification du film. Pour des fortes proportions d'oxygène (80%) la structure et proche de silice thermique et par conséquence la couche déposée devient imperméable au vapeur organique. L'addition de l'oxygène avec un taux de 50% dans le mélange TEOS/O₂ pendant la décharge augmente sensiblement la vitesse de pénétration des COV. Les résultats obtenus précédemment

ont montré que cette couche présente une structure poreuse à caractère hydrophile induisant une diffusion facile des molécules dans le film polymère. D'après le tableau, il est clair que la diffusion du méthanol dans la couche élaborée avec 50% O₂/50%TEOS, présente un fort coefficient de diffusion de l'ordre de 10⁻¹⁰ due à la petite taille et la forte polarité de cette molécule.

3.5. Simulation des processus de diffusion

Dans cette partie, nous allons simuler le processus de diffusion dans des couches sensibles élaborées avec du TEOS pur ou en mélange avec de l'oxygène (50%TEOS /50%O₂). Les cinétiques d'absorptions expérimentales ($\Delta F=f(t)$) ont été également simulées en utilisant les valeurs des coefficients de diffusion (D) issues par le modèle de Fick 1D. La simulation est basée sur la programmation directe de l'équation 6 proposée par Crank en 1956 qui présente une solution analytique. Le programme prend en considération la géométrie et les conditions aux limites correspondant à notre structure.



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

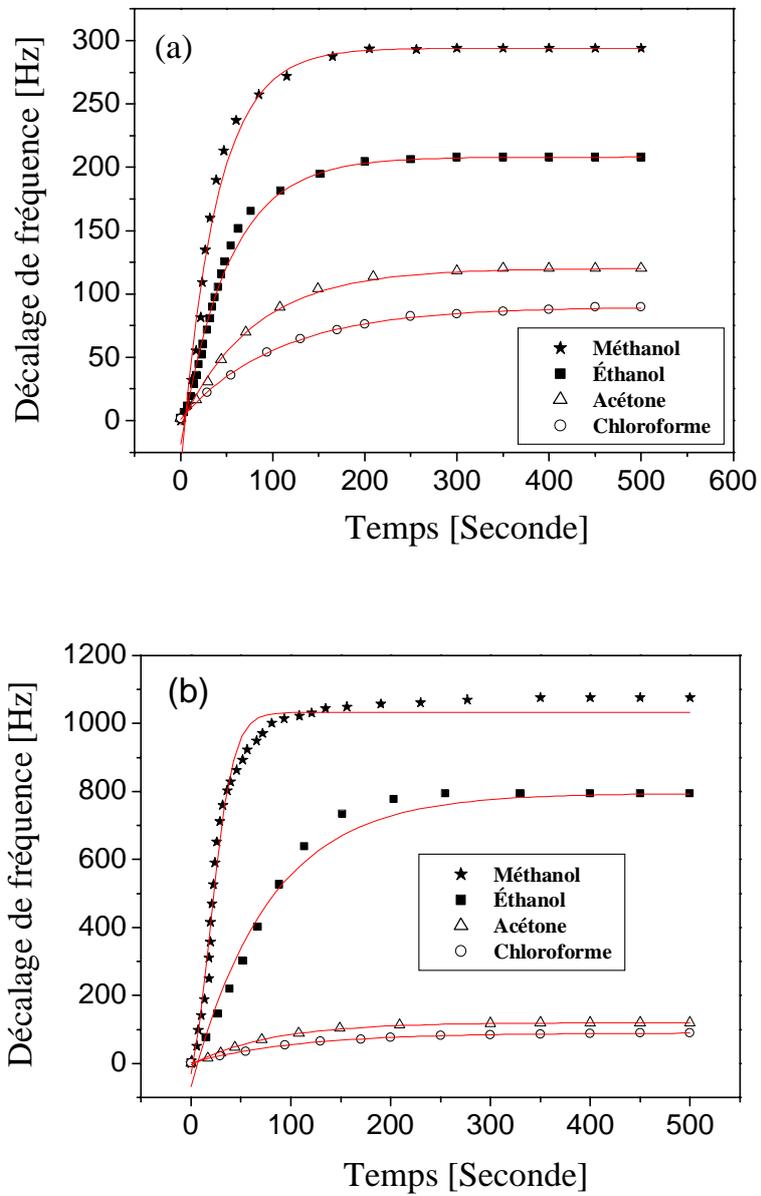


Figure 3.5: Comparaison entre les cinétiques de sorption théorique avec celle obtenus expérimentalement:(a) couche sensible élaboré avec de TEOS pure, (b) couche sensible élaboré avec 50%TEOS /50%O₂.

Un bon accord à été obtenu entre le processus de diffusion théorique et la cinétique expérimentale de sorption de molécules de COV, les résultats de simulation confirme la fiabilité

du modèle de Fick 1D utilisé pour décrire le processus de diffusion des COV ou sein de notre matériau, ainsi que la précision des valeurs des coefficients de diffusion (D) calculé par ce modèle. Plusieurs auteurs obtiennent ce type de résultat sur ce type de matériau en utilisant des conditions semblables [56, 57, 58, 59].

3.6. Conclusion

Ce chapitre, porte sur l'étude de la diffusion des composés organiques volatils (méthanol, éthanol, acétone, chloroforme) dans des couches sensibles élaborées, à partir des vapeurs de TEOS pures ou diluées dans de l'oxygène. On a d'abord rappelé les solutions analytiques qui s'appliquant au problème de la diffusion dans une couche mince. En suite, nous avons fait le point sur un rappel théorique sur le phénomène de diffusion, à partir de la description des différent catégories des cinétiques de diffusion Fickienne et non Fickienne. Le modèle de Fick 1D a été appliqué sur les cinétiques d'absorptions expérimentales. Les coefficients de diffusion (D) ont été déterminés à partir des cinétiques de diffusion (modèle de Fick 1D). L'ensemble des résultats montre l'influence de la nature de COV (poids moléculaire et le volume molaire des molécules). Plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à partir de vapeur de TEOS pure, les calculs du coefficient de diffusion montre que la couche d'épaisseur 690 nm, possédant la grande valeur de D et ce pour les quatre types de gaz par. Les résultats montrent également que tous les COV possédant des coefficients de diffusion $D > 1.90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ et leurs cinétiques de diffusion suivent une évolution Fickienne. Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, la diffusion de la molécule du méthanol dans la couche élaboré avec 50% O_2 /50%TEOS, présente un fort coefficient de diffusion (D) de l'ordre de 10^{-10} . Finalement les résultats de simulation montrent un bon accord entre les courbes théoriques avec celles de l'expérience, ce qui confirme la fiabilité du modèle de Fick 1D.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous concentrons sur l'étude du processus de diffusion des différents composés organiques volatils (COV) des films minces élaborés dans un réacteur plasma basse fréquence à partir de monomère organosilicié.

La diffusion des différents vapeurs des COV dans les couches sensibles élaborées avec du TEOS pure ou en mélange avec de l'oxygène a été étudiée et les coefficients de diffusion (D) ont été estimés. L'ensemble des résultats montrent l'influence de la nature de COV (poids moléculaire et volume molaire des molécules) sur le processus de diffusion. Dans le cas d'un quartz recouvert d'une couche sensible élaborée à base de vapeur de TEOS pure, l'étude théorique montre que la couche d'épaisseur 690 nm possède la plus grande valeur du coefficient de diffusion D comparée à ceux obtenus pour les couches d'épaisseur 350 et 1180 nm. Les résultats montrent également que les cinétiques de diffusion suivent une évolution Fickienne. Pour les couches sensibles élaborées avec du TEOS en mélange avec de l'oxygène, la diffusion de la molécule de méthanol dans la couche élaboré avec 50% O₂/50%TEOS, présente un fort coefficient de diffusion (D) de l'ordre de 10^{-10} . Les résultats de simulation montrent un bon accord entre les courbes théoriques avec celles obtenus par l'expérience confirmant la fiabilité du modèle de Fick 1D.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une étude sur l'identification et la quantification d'un gaz dans un mélange gazeux. C'est une approche de type *nez électronique* consistant à utiliser plusieurs capteurs.

Références

- [1] G. Sarerbrey, “*Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*”, *Z. Phys*, Vol. 155, (1990), p. 206.
- [2] R. Chem, S. Semple, F. Dick, A. Seaton, “*Nasal, eye, and skin irritation in dockyard painters*”, *Occupational and Environmental Medicine.*, Vol. 58, (2001), p. 542-543.
- [3] Anne-Lise Durier, “*Contribution à l’étude de l’interaction contraintes-diffusion dans les polymères*”, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris, (2008).
- [4] Agence de l’Environnement et de la Maitrise de l’Energie (ADEME), “*Les impacts des COV*”, (20/12/2005)
- [5] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, “*Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing*”. *European Physical Journal - Applied Physics (EPJ-AP)*, Vol. 56, (2011), p. 24017.
- [6] Dorothée GRANGE, Sabine HOST, Isabelle GREMY, “*Les composés organiques volatils (COV) Etat des lieux : définition, sources d’émissions, exposition, effets sur la santé*”, Rapport d’étude réalisée à l’ORS d’Ile-de-France, Décembre 2007.
- [7] Marie-Hélène PARIS, “*L’analyse des composés organiques volatils (COV) et leur réglementation dans les produits cosmétiques*”, rapport de recherche bibliographique, École nationale supérieure des sciences de l’information et des bibliothèques (enssib), Lyon, mars 2003.
- [8] Jo Dewulf, Herman Van Langenhove*, Gyula Wittmann, “*Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography*”, *trends in analytical chemistry*, vol. 21, issu.9-10. (2002), pp.637-646.
- [9] Aurélie ROUVIERE, “*impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d’un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosol*”, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (2006).
- [10] Laurent Elisabeth, “*matériaux mésomorphes a empreinte moléculaire pour le développement d’un capteur de pesticides*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).
- [11] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, “*Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing*”. *European Physical Journal - Applied Physics (EPJ-AP)*, Vol. 56, (2011), p. 24017.

- [12] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, “*Thin plasmopolymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development*”, *Thin Solid Films*, Vol. 517, (2009), pp. 4455-4460.
- [13] GUERMAT Noubeil, “*Elaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d’eau par polymérisation plasma*”, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, N° d’ordre 131/TS/2011, (2011).
- [14] G. Hanisch, R.P. Podgorsek, and H. Franke, “*Origin of optical anisotropy in planar polymer waveguides*”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 51, (1998), pp. 348-354.
- [15] 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*, Vol. 3, (2001), pp. 1349-1351.
- [16] E. Bouvier, “*Etude de la nature de couches barrières à l’oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d’élaboration*”, thèse de doctorat, Laboratoire De Génie Electrique, Toulouse, (1999).
- [17] Sophie MOUKHTAR, “*impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique. Application a la région du fosse rhénan*”, Thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, N° d’ordre 2198, (2005).
- [18] 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.
- [19] 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 juillet 2008.
- [20] Cédric AYELA, “*Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2007).
- [21] Saloua HELALI, “*Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimétriques*”, thèse de doctorat, école centrale de Lyon et de la Faculté des sciences de Tunis, (2005).
- [22] Matthieu Guirardel, “*Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l’adsorption de nanoparticules d’or*”, thèse de doctorat, l’Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2003).

- [23] JEANNE-MARIE LAGLEIZE, “*Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux*”, thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, N° d’ordre 4175, (2010).
- [24] G. Sarerbrey, “*Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*”, Z. Phys, Vol. 155, (1990), p. 206.
- [25] Jean-Michel FRIEDT, “*Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux*”, IMEC - 3001 Leuven – Belgique, Vol. 97, (2003), pp. 429-440.
- [26] <http://www.q-sense.com/>
- [27] WARD M.D., BUTTRY D.A., “*In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers*”, Science, Vol. 249, (1990), pp. 1000-1007.
- [28] Nomura, T. & Hattori, O., “*Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector*”, Analytica Chimica Acta, Vol. 115, (1980), pp. 323-326.
- [29] Hamid M. Shirazi, “*Quartz Crystal Microbalance/ Heat Conduction Calorimetry (QCM/HCC), a new technology capable of isothermal, high sensitivity, mass and heat flow measurements at a solid/gas interface*”, thèse de doctorat en Philosophie, Université de Drexel, (2000).
- [30] Sophie LAUTRETTE, “*Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides*”, Thèse de doctorat, université de Limoges, (2004).
- [31] Gaétan Couderc, “*Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*”, thèse de doctorat, université de LYONI, (2002).
- [32] Francis Ménil, “*Microcapteurs de gaz*”, Lavoisier 75008, Paris, 2008.
- [33] Cyril TROPIS, “*Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2009).
- [34] Yoshiko Fukui, Paul V. Doskey, “*Identification of nonmethane organic compound emissions from grassland vegetation*”, Atmospheric Environment., Vol. 34, (2000), pp. 2947-2956.
- [32] E. Bouvier, “*Etude de la nature de couches barrières à l’oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d’élaboration*”, thèse de doctorat, Laboratoire De Génie Electrique, Toulouse, (1999).

- [35] 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 Films, Vol. 462-463 (2004), pp. 219-222.
- [36] Delphine Mazens, “*Etude du transfert diffusionnel de solutés macromoléculaires dans les hydrogels d’alginate de calcium*”, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de lorraine, (2005).
- [37] Michel Moutounet, “*interaction vin/emballage/ environnement : application au Bag-in-Box*”, Thèse de Doctorat, Centre international d’études supérieures en sciences agronomiques, (2009).
- [38] J. Crank, “*The Mathematics of diffusion*”, Oxford University Press, 2nd edition reprinted, (1983).
- [39] Khedouja Laoubi, “*Etude du vieillissement d’un matériau composite en verre/ polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance*”, Mémoire de magister, Université M’Hamed Bougara de Boumerdes, (2009).
- [40] C.H. Shen, G.S. Springer, “*Moisture absorption and desorption of composite materials*”, Journal Composite Materials., Vol. 10, (1976), pp. 2.
- [41] B. De Neve, M.E.R. Shanahan, “*A Study of Water Induced Degradation in an Epoxy Resin*”, Polymer., Vol. 34, (1993), pp. 5099.
- [42] Q. Zheng, R.J.Morgan, “*Synergistic Thermal Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and their Carbon Fibers*”, Journal of Composite Materials., Vol. 27, (1993), pp. 1456.
- [43] C.H. Shen, G.S. Springer, “*Moisture absorption and desorption of Composite Materials*”, Environmental effects on composites materials, ed. G.S. Springer, Technomic p15, (1981)
- [44] B. Dewimille, A.R. Bunsell, “*The modelling of hygrothermal ageing in glass fibre reinforced epoxy composites*”, Journal of Physics D: Applied. Physics., Vol. 15, (1982), pp. 2079.
- [45] A.C. Loos, G.S. Springer, “*Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air*”, ed. G.S. Springer, Environmental effects of composite Materials, pp. 34-49.
- [46] Y. Weitsman, “*Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate*”, J. appl. Mech., Vol. 44, (1977), pp. 571-76.
- [47] Y.J.Weitsman, “*Moisture in composites, sorption and damage*”, fatigue of Composites Materials, Elsevier Science Pub., 1991, pp385-429.

- [48] Julien Mercier, “*Prise en compte du vieillissement et de l’endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*”, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [49] H. G. Carter and K. G. Kibler, “*Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins*”, Journal of Composite Materials., Vol. 12, (1978), pp. 118-131
- [50] N. Dewas, in *Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d’Eau dans les Matériaux Composites Type Carbone-Epoxy*, Suresnes (1982).
- [51] B. Dewimille, “*Vieillessement hygrothermique d’un matériau composite fibres de verre-résine époxyde*”, Thèse de doctorat ENSMP, (1981).
- [52] V. Gupta, J. Appl. Polym. Sci. 30, 4467.
- [53] A. Chateauminois, “*Effects of hydrothermal aging on the durability of glass/epoxy composites*”, Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM9), Madrid, 1993.
- [52] W.R. Veith, *Diffusion in and through Polymers: Principles and Application*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [53] J.E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics, New York, 1996.
- [54] G. Strandburg, P.T. DeLassus, B.A. Howell, in: W.J. Koros (Ed.), *American Chemical Society, Symposium Series No. 423*, Washington, DC, 1990, p. 333.
- [55] R. Rangarajan, T. Matsuura, S. Sourirajan, *Reverse Osmosis and Ultra filtration*, ACS Symposium Series 281, American Chemical Society, Washington, 1985.
- [56] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*A sensor of alcohol vapours based on thin polyaniline base film and quartz crystal microbalance*”, Journal of Hazardous Materials., Vol. 168, (2009), pp. 85–88.
- [57] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons*”, Sens. Actuators. B., Vol. 134, (2008), pp. 887-894.
- [58] M. M. Ayad, G. El-Henawey, N. L. Torad, “*Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance*”, Talanta., Vol. 78, (2009), pp. 1280–1285.
- [59] Julien Mercier, “*Prise en compte du vieillissement et de l’endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*”, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).

[60] Sebastien Chauffaille, “ *Durabilité des assemblages colles : aspects mécaniques et physico-chimiques*”, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2011).

[61] Anne-Lise Durier, “*Contribution à l’étude de l’interaction contraintes-diffusion dans les polymères*”, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris, (2008).