



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE CONSTANTINE 1

FACULTE DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE

Département d'électronique

جامعة قسنطينة 1

كلية علوم التكنولوجيا

قسم الإلكترونيك

Ordre N°: 31/D3C/2023

Série N°: 02/Elec/2023

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme
Doctorat 3^{ème} Cycle LMD en **Électronique**

Filière: Génie Biomédical

Spécialité: Procèdes des dispositifs pour le biomédical

Présentée par

Dallah Khalid

THÈME

**Etude d'un capteur chimique à base d'un
transducteur à électrodes interdigitées**

Soutenue le : 09/07/2023

Devant le jury composé de:

President :	Bouchemat Mohamed	Prof.	Université Constantine 1
Rapporteur :	Bellel Azzedine	Prof.	Université Constantine 1
Examineurs :	Ziari Zehira	Prof.	Université Constantine 1
	Guermat Noubel	Prof.	Université Mohamed Boudiaf M'sila
	Boulsina Fayçal	MCA.	Université 8 Mai 1945 Guelma

Remerciement

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

*Ce travail de recherche a été effectué au sein Laboratoire d'étude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales (**LEMEAMed**) de l'Université Constantine 1 sous la direction de Monsieur **AZZEDINE BELLEL**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Constantine 1.*

*J'aimerais en premier lieu exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **AZZEDINE BELLEL** qui m'a encadré au cours de ces années de thèse. Je tiens à le remercier chaleureusement pour sa gentillesse, son soutien et pour l'ensemble de ces encouragements et les conseils précieux qu'il m'a promulgués tout au long des années de ma formation.*

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

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **Bouchemat Mohamed**, Professeur au Département d'Électronique, de l'Université Constantine 1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du Jury de soutenance de ma thèse.*

*Mes remerciements vont également à M^{elle} **Ziari Zahira**, Professeur au Département d'Électronique, de l'Université de Constantine 1, je la remercie grandement pour son soutien, ses conseils et pour ses encouragements qui m'ont permis de traverser des moments difficiles et pour ses idées et suggestions au cours de ce travail et de bénéficier de ses compétences scientifiques et pour avoir acceptée de faire partie de mon jury de thèse.*

Remerciements

*Je remercie également Monsieur le Professeur **Guermat Noubel**, de l'Université Mohamed Boudiaf M'sila , Monsieur **Boulsina Fayçal** , Maitre de conférences classe A, de l'Université 8 Mais Guelma .pour avoir acceptés de faire partie de mon jury de thèse*

*Mes remerciements et ma gratitude s'adressent à tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail, de près ou de loin, et particulièrement à tous les membres du laboratoire Microsystèmes et Instrumentations **LMI** et à mes amis qui ont contribué à remonter le moral et les exhortent à être patients et à continuer.*

Dédicaces

Je dédie ce Travail :

A mes parents

A mes frères et ma sœur

A mes amis.

﴿وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا﴾

[سورة طه آية: 114]

Liste des figures

Figure I-1: Structure moléculaire de : (a) méthanol, (b) éthanol et (c) acétone	10
Figure I-2:Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse [10]	11
Figure I-3 : Schéma de la structure d'un spectromètre de masse	12
Figure I-4 : Schéma du principe de la spectrométrie d'absorption	13
Figure I-5 : Schéma du principe de la méthode calorimétrique	13
Figure I-6 : Structure d'un capteur chimique ou biologique	14
Figure I-7 : Structure d'un capteur à onde acoustique de surface	16
Figure I-8 : Capteur à onde acoustique de volume QCM.....	18
Figure I-9 : Modes d'oscillations du quartz	19
Figure I-10 : Excitation des plasmon de surface à l'aide d'un prisme	20
Figure I-11 : Dispositif pour l'observation de la résonance de plasmon de surface.....	21
Figure I-12 : Capteurs à résonance plasmonique de surface	21
Figure I-13 : Capteurs SPR à base de fibre optique	22
Figure I-14 : Différents types de transductions dans les capteurs électrochimiques	23
Figure I-15 : schéma du principe de l'ampèremètre.....	23
Figure I-16 : Capteur potentiométrique à base d'un transistor ISFET	25
Figure I-17 : mécanismes de réaction dans un capteur de proton à base d'ISFET.....	25
Figure I-18 : Caractéristiques de sortie du transistor ISFET pour deux valeurs de pH.....	27
Figure I-19 : (a) Schéma d'une cellule électrochimique et (b) circuit électrique équivalent	28
Figure I-20 : Diagramme de Bode et Nyquist	28
Figure I-21 : Instrumentation utilisée pour la spectroscopie d'impédance.....	29
Figure I-22 : Capacité à peignes (Interdigital capacitance IDC)	30
Figure I-23 : Principe de l'adsorption, (a) physisorption et (b) chimisorption.....	32
Figure I-24 : Principe de l'absorption	32
Figure I-25 : Processus de désorption d'une molécule de la surface d'un matériau	33
Figure I-26 : Structure d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique	34
Figure I-27 : Principe de détection avec gaz (a) oxydant et (b) réducteur [40].....	34
Figure I-28 : Polymère synthétique	35
Figure I-29 : Interaction polymère gaz	36
Figure I-30 : Couche mince sur un substrat.....	37
Figure I-31 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.....	38
Figure I-32 : Schéma conventionnel d'un évaporateur	39
Figure I-33 : Différentes étapes dans la méthode de dépôt sol-gel	39
Figure I-34 : Les étapes séquentielles de la méthode de revêtement dip-coating	40
Figure I-35 : Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating.....	41
Figure I-36 : Exemple de procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	42
Figure I-37 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	42
Figure I-38 : Schéma représentant les différents mécanismes de dépôt PECVD.....	44
Figure I-39 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique	48
Figure II-1 : Différentes étapes dans le processus lift-off	55
Figure II-2 : Schéma du réacteur PECVD utilisé pour le dépôt de couches minces	57
Figure II-3 : Représentation schématique de la chambre d'essai.....	58
Figure II-4 : Cinétique de réponse typique d'un capteur	59
Figure II-5 : Photo du dispositif d'évaluation de la réponse du capteur.....	60
Figure II-6 : Structure MLP du réseau de neurones	63

Liste des figures

Figure II-7 : Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon	65
Figure II-8 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB	66
Figure II-9 : Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL-Jed 2300.....	66
Figure II-10 : Spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360.....	67
Figure II-11 : Image d'une goutte de liquide sur une surface solide	69
Figure II-12 : Dispositif de mesure de l'angle de contact	69
Figure II-13 : Ellipsomètre SpecEL2000-VIS.....	70
Figure II-14 : Schéma de principe du microscope à force atomique.....	72
Figure II-15 : Atomic Force Microscope AA2000.....	72
Figure III-1 : Géométrie d'un condensateur à électrodes interdigités.....	76
Figure III-2 : Section transversale d'un capteur à base de structure IDC.....	78
Figure III-3 : Circuit équivalent pour l'évaluation de la capacité d'une couche semi-infinie [6]	78
Figure III-4: Conception 3D des capteurs à base de la structure IDC	80
Figure III-5:Un zoom illustrant notre maillage de triangles libres.....	81
Figure III-6 : Distribution du potentiel électrique sur le domaine et frontières de la structure IDC	82
Figure III-7 : Variation de la capacité en fonction du gap pour différent nombres de doigts N	83
Figure III-8 : Variation de la capacité en fonction de N pour différentes largeurs du gap W	84
Figure III-9 : Variation de la capacité en fonction de la permittivité pour différents N.....	85
Figure III-10 : Variation de la capacité en fonction de l'épaisseur de la couche sensible.....	86
Figure IV-1 : Schématique représentation de la cellule de test de la réponse des capteurs.....	91
Figure IV-2 : Image d'une goutte d'eau déposée sur de couches élaborées à partir d'HMDSO avec différentes pression.....	92
Figure IV-3 : Variation de l'angle de contact avec la pression du monomère	92
Figure IV-4 : Spectres FTIR des films élaborés par plasma avec différentes pression d'HMDSO	93
Figure IV-5 : Images AFM des films HMDSO élaborés à différente pression du monomère : (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa et (d) 50 Pa	95
Figure IV-6 : Image SEM du film déposé avec une pression de 50 Pa.....	96
Figure IV-7 : Réponses dynamiques des capteurs à base de structures IDC à une pression d'HMDSO de : (a) 20 Pa , (b) 30 Pa , (c) 40 Pa , (d) 50 Pa	98
Figure IV-8 Courbes de calibrations de la réponse des capteurs fabriqués à pression d'HMDSO de : (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa et (d) 50 Pa	100
Figure IV-9 : Réponses dynamiques des capteurs à base de structures IDC réalisées avec différents espacements entre électrodes W :(a) 36 μm , (b) 80 μm , (c) 200 μm et (d) 400 μm	104
Figure IV-10 : Courbes de calibrations de réponses des capteurs fabriqués avec différents espacements entre électrodes W :(a) 36 μm , (b) 80 μm , (c) 200 μm et (d) 400 μm	105
Figure IV-11 : Structure d'un réseau de neurones artificiels.....	109
Figure IV-12 : Classification avec l'ACP des VOCs en utilisant un système de multi capteurs à base de structures IDC élaborées avec différents gaps.....	110
Figure IV-13 : Architecture du RNA utilisé pour l'identification d'une molécule de gaz dans un mélange	111

Liste des tableaux

Tableau I-1: Caractéristiques d'analytes utilisés pour l'évaluation de la réponse des capteurs.....	10
Tableau I-2 : Différents types de transducteur	15
Tableau III-1 : Notation et équation des différents paramètres physiques et géométriques.....	77
Tableau IV-1 : Rugosité des films déposés à différentes pression d'HMDSO	95
Tableau IV-2: Sensibilité et limite de détection des capteurs à base d'IDC recouverts de couches minces élaborées à différentes pressions de monomère	102
Tableau IV-3 : Propriétés des capteurs à base de structures IDCs pour différents gaps	106
Tableau IV-4 : Base de données utilisées pour la classification et la quantification des VOC	108
Tableau IV-5 : Paramètres de configuration du RNA utilisé pour l'identification des VOCs	111
Tableau IV-6 : Identification des échantillons avec RNA en associant tous les capteurs.....	112

Tables des matières

Tables des matières	IV
Introduction Générale.....	1
Introduction generale.....	1
Références	5
Chapitre I : Généralités sur les capteurs chimiques.....	7
I.1 Introduction.....	8
I.2 Généralités sur les VOCs et leurs impacts sur la santé	8
a. Le méthanol.....	9
b. L'éthanol.....	9
c. L'acétone	9
I.3 Méthodes classiques pour la détection des VOCs	11
I.3.1 Chromatographie en phase gazeuse	11
I.3.2 Spectrométrie de masse.....	11
I.3.3 Spectrométrie d'absorption	12
I.3.4 Méthodes colorimétriques.....	13
I.4 Généralités sur les capteurs chimiques.....	14
I.4.1 Différents types de transductions	14
I.4.1.1 Les transducteurs piézoélectriques.....	15
a. Capteurs à ondes acoustique de surface (surface acoustic waves SAW).....	15
b. Capteur à ondes acoustique de volume (BAW) (QCM : Quartz Crystal Microbalance)	17
I.4.1.2 Les transducteurs optiques (Capteurs à résonance de plasmon de surface SPR)	19
I.4.1.3 Les transducteurs électrochimiques.....	22
a. Transduction ampérométrique	23
b. Transducteurs potentiométriques	24
c. Transducteurs impédancemétriques (conductimétrique)	27
I.4.1.4 Capacité à peignes (Interdigital capacitance IDC)	29
I.4.2 Les couches sensibles	30
I.4.2.1 Mécanismes d'interactions gaz/couche sensible	31
a. Adsorption	31
b. L'absorption.....	32
c. La désorption.....	32
I.4.2.2 Les oxydes métalliques.....	33
I.4.2.3 Les matériaux polymères	35
I.4.2.4 Méthodes de synthèse de couches mince	36

a. Les méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur).....	37
i. La pulvérisation cathodique	37
ii. Evaporation sous vide	38
b. Les méthodes chimiques en phase liquide (sol-gel).....	39
i. Méthode 'dip-coating'	40
ii. Spin coating	40
c. Les méthodes CVD dépôt chimique en phase vapeur.....	41
i. Spray pyrolyse	42
ii. La polymérisation assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD)	43
• Grandeurs caractéristiques du plasma	44
a. Grandeur interne	44
i. Densité électronique	44
ii. Température électronique	44
iii. Potentiel plasma	45
iv. Longueur de Debye - Fréquence plasma	45
b. Grandeur externes	45
i. La puissance.....	45
ii. La température du substrat.....	45
iii. La pression totale.....	45
iv. Les débits de précurseurs	46
v. La géométrie du réacteur	46
vi. La nature de la décharge électrique	46
I.4.3 Principales caractéristiques des capteurs de gaz	46
I.4.3.1 Sensibilité	47
I.4.3.2 Sélectivité	47
I.4.3.3 Stabilité.....	47
I.4.3.4 Réversibilité	48
I.4.3.5 Reproductibilité	48
I.4.3.6 Limite de détection.....	48
I.4.3.7 Temps de réponse et de recouvrement	48
Conclusion	49
Référence bibliographiques du chapitre I	50
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux	54
II.1 Introduction.....	55
II.2 Fabrication des électrodes interdigitées par la méthode 'Lift-off'	55

Tables des matières

II.3	Recouvrement des électrodes par la technique PECVD.....	56
II.4	Dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation la réponse des capteurs	58
II.5	Analyse multivariable	60
II.5.1	Analyse en composantes principales (ACP).....	60
II.5.1.1	Description mathématique de l'ACP :	61
II.5.2	Réseaux de neurones artificiels (RNA)	62
II.6	Technique de caractérisation structurale et morphologique de couches déposées	64
II.6.1	Le microscope électronique à balayage (MEB)	64
II.6.2	Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (FTIR).....	67
II.6.3	Mesure de l'angle de contact	68
II.6.4	Spectroscopie ellipsométrique	70
II.6.5	Le microscope à force atomique (AFM)	71
	Conclusion	73
	Référence bibliographiques du chapitre II	74
Chapitre III : Simulation de la variation de la capacité du capteur en fonction des paramètres géométriques de la structure interdigitée et physiques de la couche sensible		75
III.1	Introduction.....	76
III.2	Modèle analytique	77
III.3	Simulation numérique.....	79
III.3.1	Géométrie de l'étude	80
III.3.2	Maillage	80
III.3.3	Conditions aux limites	81
III.3.4	Résultats de simulations numériques	82
III.3.4.1	Variations de la capacité de la structure IDC en fonction du gap G pour différents nombres de peignes N.....	82
III.3.4.2	Variations de la capacité en fonction de la constante diélectrique de la couche qui couvre la structure IDC.....	84
III.3.4.3	Variations de la capacité en fonction de l'épaisseur de la couche sensible.....	85
	Conclusion	86
	Référence bibliographiques du chapitre III	87
Chapitre IV : Détection des composés organiques volatiles, résultats et discussion.....		88
IV.1	Introduction.....	89
IV.2	Etude des propriétés structurales et morphologique de la couche sensible.....	91
IV.2.1	Caractérisation structurale.....	91
IV.2.2	Caractérisation morphologique.....	94
IV.3	Etude de la réponse des capteurs fabriqués avec différentes couches sensibles	96

Tables des matières

IV.3.1	Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs	97
IV.3.2	Courbes de calibrations de la réponse des capteurs.....	99
IV.3.3	Mécanismes de détection des capteurs à base de structures IDC.....	101
IV.3.4	Propriétés des capteurs étudiés.....	101
IV.4	Etude de la réponse des capteurs fabriqués avec différents gap des structures IDCs	102
IV.4.1	Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs	103
IV.4.2	Courbes de calibrations de la réponse des capteurs.....	104
IV.4.3	Propriétés des capteurs étudiés.....	105
IV.5	Identification des VOCs par les méthodes de classifications	106
IV.5.1	Analyse en composantes principale (ACP)	107
IV.5.2	Réseaux de neurones artificiels (RNA)	108
IV.5.3	Résultats de l'Analyse en Composantes Principales	109
IV.5.4	Résultats de l'Analyse par réseau de neurones artificiels.....	110
Conclusion		112
Référence bibliographiques du chapitre IV		113
Conclusion générale		115
Résumé		118
Abstract		119
ملخص.....		120
Productions scientifiques.....		121
Texte intégrale de l'article.....		123

Introduction Générale

Introduction generale

Les composés organiques volatils (VOCs) sont un groupe de composés chimiques sous forme liquide qui s'évaporent facilement à température ambiante. La détection des VOCs a suscité une attention croissante de la part des chercheurs au cours des dernières décennies, en raison des préoccupations liées à la protection de l'environnement, à la santé humaine, au traitement industriel et au contrôle de la qualité de l'air [1]. L'exposition à de fortes concentrations de certains VOCs à court ou à long terme peut provoquer des maladies ou des effets irréversibles graves. Chaque VOC a sa propre toxicité et ses propres potentiels effets sur la santé [2-4]. Plusieurs grandes agences de sécurité environnementale ont établi des directives visant à limiter l'exposition humaine aux VOCs en raison de leurs effets nocifs sur la santé, même à de faibles concentrations [5]. Les VOCs ne nuisent pas seulement à la santé humaine, mais polluent également l'environnement. Selon l'Organisation mondiale de la santé, la pollution de l'air provoque chaque année plus de 4,2 millions de décès [6]. Par conséquent, l'identification et la surveillance des VOCs sont devenues des tâches sérieuses dans de nombreux pays du monde et sont importantes pour le contrôle précoce de la pollution environnementale. La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique présente dans les milieux biologiques ou dans l'environnement, nécessite de disposer des moyens d'analyses très performants et souvent coûteux. Une alternative consiste à concevoir des dispositifs possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, simplicité, rapidité, sélectivité ceci à moindre coût. Parmi ceux-ci, les capteurs chimiques et biologiques, issus des techniques de la microélectronique permettent d'envisager des productions massives pouvant ainsi constituer une alternative prometteuse. Ce sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal chimique en signal électrique facilement exploitable. Ils sont en général constitués d'une partie sélective et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physico-chimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Pour atteindre l'objectif d'un capteur chimique avec une sensibilité satisfaisante, une réponse rapide, une bonne stabilité et fiabilité, plusieurs techniques de transduction ont été rapportées dans la littérature, telles que la transduction résistive [7], capacitive [8], gravimétrique [9] et la résonance plasmonique de surface [10]. Ces approches ont donné de très bons résultats en termes de sensibilité et affinité pour différents types de molécules de VOCs, mais les capteurs à transductions capacitatives ont suscité un intérêt considérable pour la recherche en termes de faisabilité, car ils ont un faible coût de fabrication,

peuvent fonctionner à température ambiante (ce qui simplifie leur fonctionnement), consomment une très faible quantité d'énergie et peuvent être facilement intégrés à l'électronique associé. Les capteurs de gaz de types capacitifs se composent de transducteurs à électrodes interdigitales (Interdigital capacitance IDC structure) recouverts d'une couche de détection appropriée (principalement des polymères) agissant comme des récepteurs d'analytes. Lors de l'interaction avec les vapeurs d'analyte, les propriétés géométriques (volume) et électriques (constante diélectrique) de la couche sensible changent, induisant une modification proportionnelle de la capacité du capteur [11]. À l'heure actuelle, une grande variété de couches de polymères ont été utilisées comme revêtement sensible, notamment pour la surveillance des polluants environnementaux, car elles ont un processus d'adsorption et de désorption rapide à température ambiante [12, 13]. Différentes technologies pour la synthèse des films sensibles ont été rapportés, incluant des méthodes basées sur le sol-gel [14], le dip coating [15] et le dépôt électrochimique [16], mais il y a très peu de travaux rapportés dans la littérature sur les propriétés de détection des VOCs des films déposés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Il existe un intérêt pour l'utilisation de films polymérisés par plasma comme couches sensibles, car ils peuvent être déposés sur n'importe quel substrat et présentent une excellente stabilité mécanique, thermique et chimique [17]. Les propriétés de détection des couches élaborées par plasma sont fortement liées à leurs propriétés chimiques et physiques [18], qui dépendent directement de la nature du précurseur et des conditions de la décharge plasma, y compris la puissance plasma et la pression du monomère [19]. En plus des propriétés physico-chimiques de la couche sensible, la géométrie des électrodes de la structure IDC ont une influence cruciale sur la réponse des capteurs capacitifs et joue un rôle important dans la performance et l'affinité du capteur envers un analyte spécifique [20].

Dans le cadre de cette thèse, la technique PECVD a été utilisée pour déposer des couches sensibles aux molécules VOCs sur des substrats en verre avec des électrodes interdigitées à partir de la polymérisation de l'hexaméthylsiloxane (HMDSO). Ce monomère, liquide dans les conditions ambiantes, a une pression de vapeur de 2000 Pa à 20 °C, ce qui favorise son application dans le processus PECVD. Parmi les nombreux paramètres qui ont une influence sur la structure des films élaborés par plasma, le débit du monomère est fondamental. En effet, ce paramètre est lié au degré de fragmentation du précurseur et à la concentration en radicaux dans le réacteur à plasma [21].

Pour un capteur de type capacitif, la capacité peut être exprimée par $C = \epsilon_0 \epsilon_{\text{layer}} A / w$ (A est la surface des électrodes, w est l'espace entre les électrodes et ϵ_{layer} est la constante

diélectrique du film polymère). Le mécanisme de détection est basé sur le changement relatif des propriétés diélectriques de la couche chimio-sensible lors de la physisorption de la vapeur d'analyte. La sensibilité de ce type de capteur dépend de la concentration des molécules cibles physisorbées en conjonction avec la différence des constantes diélectriques entre le polymère et l'analyte. Dans ce travail, les couches déposées par plasma d'HMDSO ont une constante diélectrique d'environ 3,1 [22] et les molécules cibles ont des constantes diélectriques de 32,8, 24,5 et 21 pour le méthanol, l'éthanol et l'acétone, respectivement. Ainsi, en raison de la forte constante diélectrique des VOC comparée à la faible constante diélectrique de la couche chimio-sensible, les capteurs de type capacitif basés sur les films d'HMDSO peuvent convenir à la détection des VOC. En outre, les films poreux sont très utiles pour le développement des capteurs chimiques et ont fait l'objet de recherches au cours de la dernière décennie. Récemment, la polymérisation plasma des films minces d'HMDSO a permis d'obtenir des structures poreuses à faible indice de réfraction [23]. Des structures poreuses avec de faibles constantes diélectriques peuvent constituer une solution technologique en termes de mesures précises et fiables de la capacité du capteur, en particulier à des faibles concentrations de gaz.

Les propriétés chimiques des couches sensibles ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La microscopie à force atomique (AFM) et le microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour étudier les propriétés morphologiques de la surface du capteur. Les réponses des capteurs à base d'IDC ont été évaluées envers différentes concentrations d'éthanol, de méthanol et d'acétone allant de 100 ppm à 400 ppm.

Les différentes étapes du travail de thèse entrepris sont articulées autour de quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre sous forme d'une recherche bibliographique s'intéresse sur les capteurs chimiques à base de couches minces. Il contient également une synthèse sur les méthodes de transductions avec leurs avantages et limites afin de démontrer l'intérêt des capteurs capacitifs à électrodes interdigités. Cette partie met également l'accent sur le grand potentiel des polymères déposés par la technique PECVD dans le développement de capteurs de gaz, en particulier les capteurs de VOCs.

Le deuxième chapitre décrit en détails la méthode de synthèse de couches sensibles d'HMDSO pour la réalisation pratique des capteurs de molécules organiques. Il explique également les techniques de caractérisations structural et morphologique des films élaborés par PECVD. On y présente ensuite les bancs expérimentaux et les protocoles suivis pour la quantification de la sensibilité et l'affinité des capteurs envers les le méthanol, l'éthanol et

Introduction Générale

l'acétone. Les méthodes d'analyse en composante principale (ACP) et les réseaux de neurones artificiels utilisées pour l'amélioration de la sélectivité des capteurs envers un analyte septiques ont été également décrites dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre on présente les résultats de simulation via COMSOL Multiphysics d'effets des paramètres géométriques de la structure IDC et des paramètres physiques de la couche sensible sur les réponses des capteurs.

Le quatrième chapitre rassemble les principaux résultats obtenus et les interprétations associées lors de l'étude de la réponse des capteurs fabriqués envers différentes concentrations de méthanol, éthanol et acétone. Nous y concluons sur la capacité des capteurs à mesurer des faibles concentrations avec des faibles temps de réponse et de recouvrement.

Enfin, le manuscrit est clos par une conclusion générale sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives suggérées pour les travaux à venir afin d'améliorer davantage les performances de ce type de capteur.

Références

- [1] W.-T. Tsai, "Toxic volatile organic compounds (VOCs) in the atmospheric environment: regulatory aspects and monitoring in Japan and Korea," *Environments*, vol. 3, no. 3, p. 23, 2016.
- [2] H. Onthath et al., "Development and Fabrication of Carbon Nanotube (CNT)/CuO Nanocomposite for Volatile Organic Compounds (VOCs) Gas Sensor Application," in *Macromolecular Symposia*, 2021, vol. 400, no. 1, p. 2100202: Wiley Online Library.
- [3] S. Khan, S. Le Calvé, and D. Newport, "A review of optical interferometry techniques for VOC detection," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 302, p. 111782, 2020.
- [4] V. Soni, P. Singh, V. Shree, and V. Goel, "Effects of VOCs on human health," *Air pollution and control*, pp. 119-142, 2018.
- [5] S. K. Ayyala, J. H. Tsang, C. Blackman, and J. A. VOCington, "Comparative study of spin-coated and vapour deposited nickel oxides for detecting VOCs," in *2020 IEEE SENSORS*, 2020, pp. 1-4: IEEE.
- [6] G. Korotcenkov, "Handbook of gas sensor materials," *Conventional approaches*, vol. 1, 2013.
- [7] C. Li, P. G. Choi, K. Kim, and Y. Masuda, "High performance acetone gas sensor based on ultrathin porous NiO nanosheet," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 367, p. 132143, 2022.
- [8] R. Blue and D. Uttamchandani, "Chemical capacitors as a versatile platform for miniature gas and vapor sensors," *Measurement Science and Technology*, vol. 28, no. 2, p. 022001, 2016.
- [9] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors," *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 196-203, 2014.
- [10] J. Zhao et al., "Surface plasmon resonance refractive sensor based on silver-coated side-polished fiber," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 230, pp. 206-211, 2016.
- [11] K. Mc Gee, P. Anandarajah, and D. Collins, "A review of chipless remote sensing solutions based on RFID technology," *Sensors*, vol. 19, no. 22, p. 4829, 2019.
- [12] A. Botsialas, P. Oikonomou, D. Goustouridis, T. Ganetsos, I. Raptis, and M. Sanopoulou, "A miniaturized chemocapacitor system for the detection of volatile organic compounds," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 776-784, 2013.
- [13] Z. Wang et al., "Ultra miniaturized InterDigitated electrodes platform for sensing applications," *Microelectronic Engineering*, vol. 225, p. 111253, 2020.
- [14] M. Hjiri, "Highly sensitive NO₂ gas sensor based on hematite nanoparticles synthesized by sol-gel technique," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 6, pp. 5025-5031, 2020.
- [15] P. B. Koli, K. H. Kapadnis, U. G. Deshpande, U. J. Tupe, S. G. Shinde, and R. S. Ingale, "Fabrication of thin film sensors by spin coating using sol-gel LaCrO₃ Perovskite material modified with transition metals for sensing environmental pollutants, greenhouse gases and relative humidity," *Environmental Challenges*, vol. 3, p. 100043, 2021.
- [16] M. Babaei and N. Alizadeh, "Methanol selective gas sensor based on nano-structured conducting polypyrrole prepared by electrochemically on interdigital electrodes for biodiesel analysis," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 183, pp. 617-626, 2013.
- [17] V. Jousseume, L. Favennec, A. Zenasni, and O. Gourhant, "Porous ultra low k deposited by PECVD: From deposition to material properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 22-23, pp. 9248-9251, 2007.

- [18] V. Jousseume et al., "Filament Assisted Chemical Vapor Deposited organosilicate as chemical layer for nanometric hydrocarbon gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 271, pp. 271-279, 2018.
- [19] F. Fanelli, S. Lovascio, R. d'Agostino, and F. Fracassi, "Insights into the Atmospheric Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Thin Films from Methylidisiloxane Precursors," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 11-12, pp. 1132-1143, 2012.
- [20] B. J. Brownlee, J. C. Claussen, and B. D. Iverson, "3D Interdigitated vertically aligned carbon nanotube electrodes for electrochemical impedimetric biosensing," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 10166-10175, 2020.
- [21] T. Santra, T. Bhattacharyya, F. Tseng, and T. Barik, "Influence of flow rate on different properties of diamond-like nanocomposite thin films grown by PECVD," *AIP Advances*, vol. 2, no. 2, p. 022132, 2012.
- [22] G. Borvon, A. Goullet, X. Mellhaoui, N. Charrouf, and A. Granier, "Electrical properties of low-dielectric-constant films prepared by PECVD in O₂/CH₄/HMDSO," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 5, no. 2-3, pp. 279-284, 2002.
- [23] J. El Sabahy, F. Ricoul, and V. Jousseume, "Porous SiOCH thin films for gravimetric gas sensors," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 330, p. 111560, 2022

Chapitre I : Généralités sur les capteurs chimiques

I.1 Introduction

Les Composés organiques volatils (VOCs) constituent une famille de substances très vaste, s'évaporent facilement dans des conditions normales de température et de pression et se trouvent par conséquent souvent à l'état de gaz. Ce sont, en majeure partie, des hydrocarbures, des solvants et des composés organiques divers d'origine naturelle ou humaine (industrielle ou agricole). L'extrême volatilité des VOCs leur confère l'aptitude à diffuser à distance de leur source d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les écosystèmes et la santé humaine. Les impacts directs des VOCs sur la santé font principalement suite à leur inhalation. La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique présente dans l'environnement, nécessite de disposer des moyens d'analyses très performants et souvent coûteux telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse. Une alternative consiste à concevoir des dispositifs possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, simplicité, rapidité, sélectivité ceci à moindre coût. La convergence de différentes disciplines telles que la chimie, la physique et la microélectronique, a mis en valeur un nouvel espace scientifique en plein essor ces dernières années, c'est le domaine des capteurs chimiques [1]. C'est un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée. Les capteurs chimiques, issus des techniques de la microélectronique permettent d'envisager des productions massives pouvant ainsi constituer une alternative prometteuse.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les composés organiques volatils, leurs effets sur la santé humaine et l'environnement. Nous décrirons ensuite les différents types de capteurs chimiques, en particulier le capteur capacitif à base de structures à électrodes interdigitées (Interdigital capacitance IDC). Un état de l'art sur les films minces utilisés comme couche chimio-sensible avec leurs méthodes d'élaborations sera également présenté dans ce chapitre.

I.2 Généralités sur les VOCs et leurs impacts sur la santé

Les Composés Organiques Volatils (VOCs), font partie des principaux polluants atmosphériques. Ils regroupent une multitude de substances qui peuvent être d'origine naturelle ou induite par l'activité humaine. Ils constituent une famille de produits très large et sont toujours composés d'un atome ou d'une chaîne d'atomes de carbone et d'autres atomes

(O, C, N...). Le caractère volatil des VOCs leur permet de se propager autour de la source de pollution. Ils ont souvent des effets nocifs sur l'environnement [2]. Des études ont démontré que les VOCs ont un impact direct sur la santé et sont soumis à plusieurs normes de la qualité de l'air [3]. Ces composés chimiques sont toxiques et peuvent être très dangereux pour la santé de l'homme [4-6]. De nombreuses études ont permis d'évaluer les effets des VOCs sur la santé. Dans le cadre de cette thèse nous avons évalué la réponse des capteurs étudiés envers le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Dans cette partie et pour chaque composé, nous allons répertorier leurs sources et leurs effets sur la santé. La figure I.1 (a), (b) et (c) présente le modèle moléculaire du méthanol, d'éthanol et d'acétone, respectivement.

a. Le méthanol

Le méthanol est un composé organique de formule CH_3OH . Il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique ayant une odeur caractéristique. A température ambiante, ce liquide polaire sert d'antigel (pour liquide de refroidissement par exemple), de solvant, de carburant et comme dénaturant de l'alcool éthylique. Le méthanol est toxique par deux mécanismes :

- s'il pénètre dans l'organisme par ingestion, inhalation, absorption cutanée, il peut provoquer la mort en raison de ses propriétés de déprimeur du système nerveux central.
- il devient toxique après avoir été métabolisé dans le foie par l'alcool déshydrogénase qui le transforme en formaldéhyde, lequel est ensuite métabolisé en acide formique. Ces deux composés sont à l'origine de l'acidose métabolique, de la cécité par destruction du nerf optique.

b. L'éthanol

L'éthanol est un alcool de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. C'est un liquide, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. L'éthanol est utilisé dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique ainsi qu'en biocarburant. Un des tous premiers signes de la toxicité d'éthanol est l'affectation du système nerveux. Les symptômes peuvent comprendre des maux de tête, des nausées, des étourdissements, de la somnolence et de la confusion [7].

c. L'acétone

L'acétone de formule chimique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ est liquide, volatil et inflammable d'odeur caractéristique. L'acétone est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire car il a l'avantage de solubiliser de manière particulièrement rapide de nombreuses espèces organiques. C'est également un composé à la base de la fabrication de plastiques, de médicaments, et autres

produits issus de l'industrie de synthèse. L'acétone est un produit toxique, inflammable et irritant pour la peau, les muqueuses, les yeux et l'appareil respiratoire [8, 9].

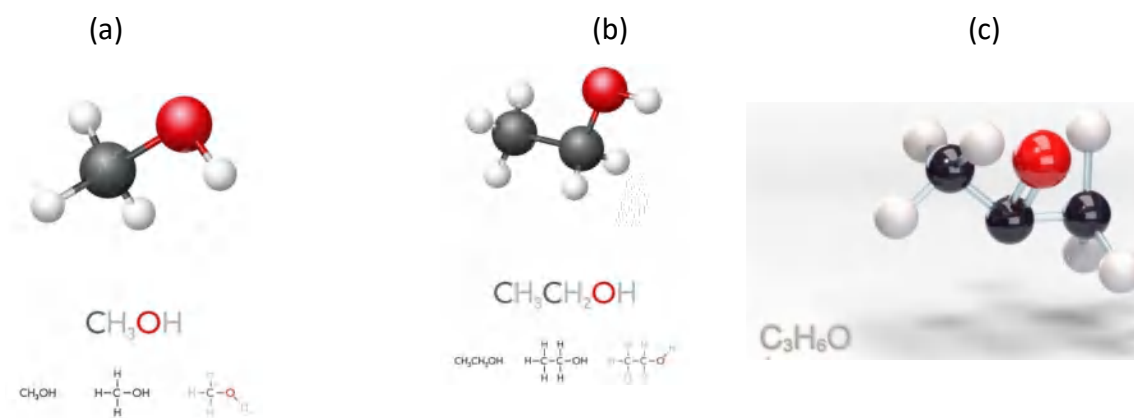


Figure I-1: Structure moléculaire de : (a) méthanol, (b) éthanol et (c) acétone

Tableau I-1: Caractéristiques d'analytes utilisés pour l'évaluation de la réponse des capteurs.

VOC	Formule chimique	Masse molaire g/mol	T° ébullition °C	Volume A ³	permittivité
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	65	200,53	32,8
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,06	79	298,57	24,5
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	56	366,55	21

Le tableau I.1 récapitule quelques caractéristiques des molécules cibles utilisées dans le cadre de cette thèse pour l'évaluation de réponses des capteurs à base de structures IDCs. On remarque que lorsque le volume de la molécule augmente, la permittivité diminue. Le méthanol par exemple possède un faible volume moléculaire mais une grande valeur de la permittivité, par contre, l'acétone possède un volume moléculaire supérieur mais la faible valeur de la permittivité. Un faible volume moléculaire permet la diffusion facile de la molécule du gaz à l'intérieure de la couche sensible (physisorption) et une grande valeur de permittivité permet de changer significativement la valeur de la constante diélectrique de la couche (selon les lois de mélange), donc augmenter la valeur de la réponse du capteur (changement de capacité de la structure IDC).

I.3 Méthodes classiques pour la détection des VOCs

I.3.1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation d'un mélange de molécules volatiles, appelées analytes. Cette technique a été développée par A.J.P MARTIN et R.L.M. SYNGE, récipiendaires du Prix Nobel de chimie 1952 pour l'invention de la chromatographie de partage. Elle est utilisée dans des domaines très variés, tels que la parfumerie, l'industrie pétrolière, la biologie, la chimie et l'industrie des matières plastiques. La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux. Elle repose sur l'équilibre de partage des analytes entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés

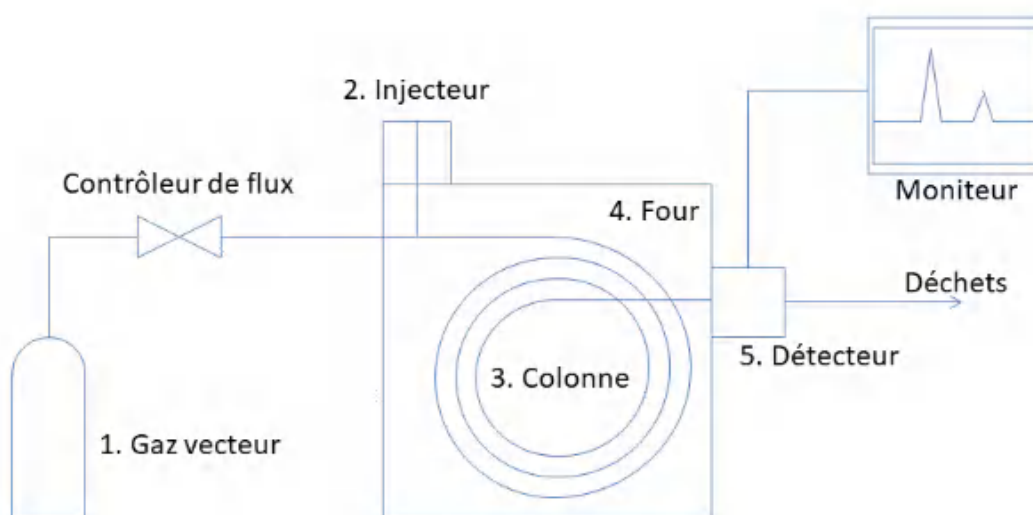


Figure I-2:Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse [10]

pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à travers une colonne renfermant une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé « gaz vecteur », qui constitue la phase mobile [10]

I.3.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge. La spectrométrie de masse est d'abord une méthode

d'analyse spectrale capable de fournir la masse moléculaire et des renseignements structuraux sur les molécules [11]. Par spectrométrie de masse, on peut réaliser des analyses qualitatives et quantitatives. Des limites de détection inférieures au nanogramme et même au picogramme (10^{-12} g) sont souvent atteintes. La spectrométrie de masse joue aujourd'hui un rôle important dans les études de pollution de l'environnement et de dopage grâce à sa sensibilité, sa sélectivité et sa possibilité de faire des analyses quantitatives rapides.



Figure I-3 : Schéma de la structure d'un spectromètre de masse

I.3.3 Spectrométrie d'absorption

La spectrométrie d'absorption est une méthode de spectroscopie électromagnétique utilisée pour déterminer la concentration et la structure d'une substance en mesurant l'intensité du rayonnement électromagnétique qu'elle absorbe à des longueurs d'onde différentes. La technique d'analyse repose sur les propriétés optiques du gaz à analyser (figure I.4). La relation entre l'intensité du rayonnement traversant le gaz à analyser et la concentration optique de celui-ci est décrite par la loi de Beer-Lambert. L'absorption dans l'infrarouge (IR), dans le visible ou dans l'ultraviolet (UV) est en général utilisée [12]. Les propriétés des substances chimiques en fonction de la concentration de différentes espèces (analyse quantitative) et/ou de l'environnement chimique de l'échantillon (analyse qualitative) peuvent être étudiées avec cette méthode.

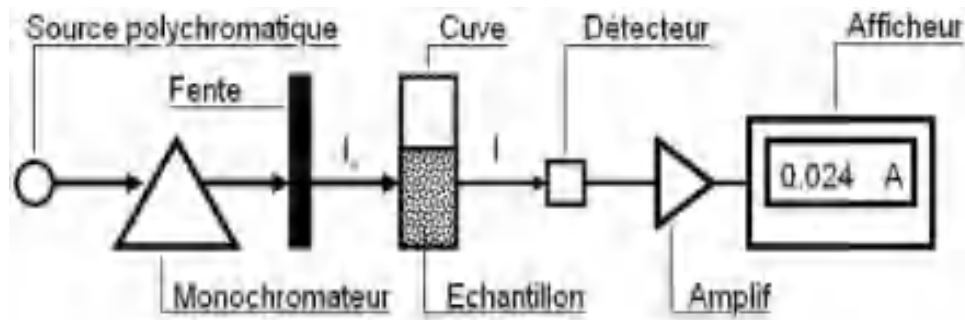


Figure I-4 : Schéma du principe de la spectrométrie d'absorption

I.3.4 Méthodes colorimétriques

Cette méthode (figure I.5), utilisée dans les premiers détecteurs, est basée sur la réaction chimique entre le gaz à détecter et le réactif contenu dans un tube. Le tube détecteur contient une quantité bien précise d'un ou plusieurs réactifs. Le gaz est introduit dans le tube et le réactif change de couleur. La concentration du gaz est proportionnelle à la longueur de la coloration. Les avantages de cette méthode sont sa simplicité de mise en œuvre grâce à un équipement peu encombrant et peu coûteux. L'utilisation de cette méthode est assez répandue dans les applications de surveillances de la qualité de l'air dans les postes de travail et les mesures relatives à la pollution [13].

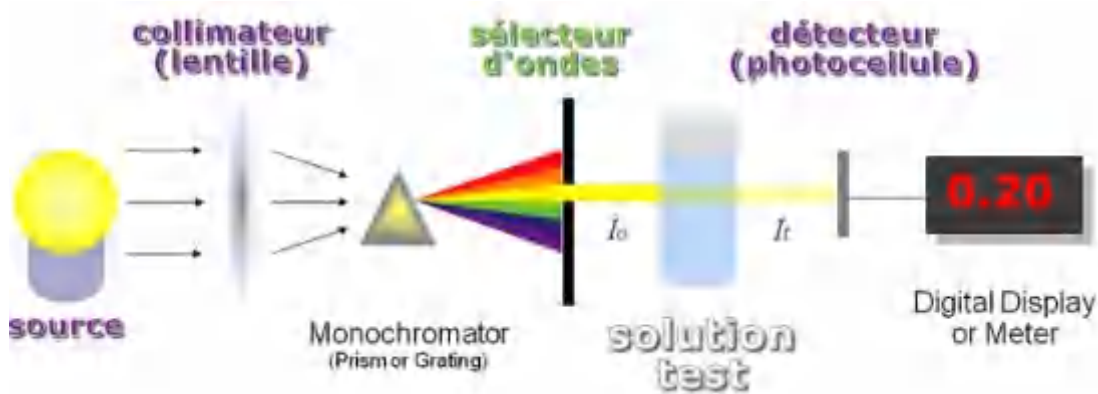


Figure I-5 : Schéma du principe de la méthode colorimétrique

Les méthodes d'analyse des gaz citées ci-dessus sont très précises pour l'identification des gaz du point de sensibilité et sélectivité, cependant, elles sont volumineuses, très coûteuses, nécessitent la collection des échantillons et ne peuvent pas être placées in situ. Une alternative consiste à

concevoir des dispositifs possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, simplicité, rapidité, sélectivité ceci à moindre coût. Parmi ceux-ci les capteurs chimiques, issus des techniques de la microélectronique permettent d'envisager des productions massives pouvant ainsi constituer une alternative prometteuse. Les capteurs chimiques peuvent être placés in situ, (ne nécessitent pas la collecte des échantillons) et donnent l'information (la réponse) en temps réel.

I.4 Généralités sur les capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont généralement des dispositifs qui reçoivent un stimulus et le transforment en une grandeur mesurable. Un capteur de gaz est constitué de deux principales parties (figure I.6) : une couche chimio-sensible appelée également élément de reconnaissance moléculaire. Il s'agit de la partie permettant la reconnaissance d'une façon sélective et réversible un gaz cible. Le transducteur permet la conversion du résultat final de la réaction entre l'analyte et l'élément sensible en un signal facilement mesurable souvent sous forme d'un signal électrique, optique ou acoustique selon le type de transduction.

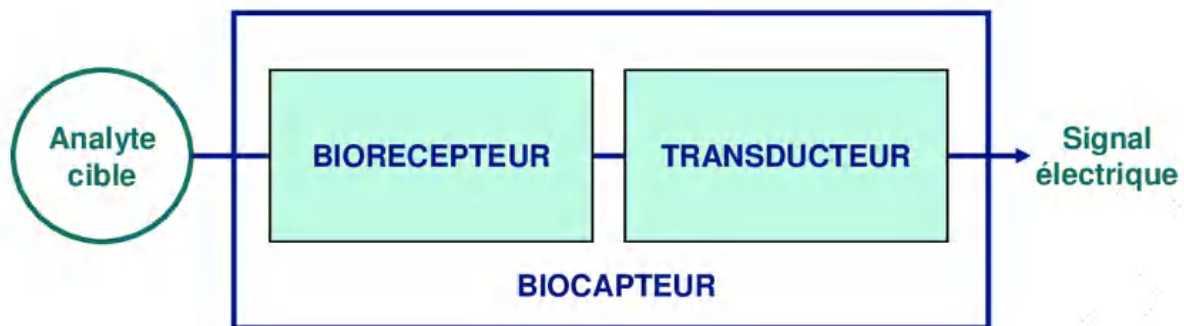


Figure I-6 : Structure d'un capteur chimique ou biologique

I.4.1 Différents types de transductions

Le transducteur est l'élément physique qui sert à exploiter la modification biochimique issue d'une interaction entre un analyte et le biorécepteur pour la transformer en signal électrique. Le type de transducteur est choisi en fonction des modifications biochimiques se produisant au niveau du biorécepteur [14]. Le transducteur permettra d'obtenir un signal sensible, facilement exploitable. Les principaux types de transducteurs susceptibles d'être utilisés sont mentionnés dans le tableau I.2.

Tableau I-2 : Différents types de transducteur

Type de transducteurs	Energie initiale	Energie finale
Electrochimique	Réaction chimique	Electrique (V, A ou Z)
Piézoélectrique	Masse	Electrique (Δf)
Optique	Lumière	Optique (indice de réfraction)

I.4.1.1 Les transducteurs piézoélectriques

Les transducteurs piézoélectriques ou mécaniques mesurent des variations de masse à leurs surfaces. Le principe de ces transducteurs repose sur les propriétés piézoélectriques des matériaux utilisés [15, 16]. L'effet piézoélectrique direct correspond au phénomène qui a lieu lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte mécanique appliquée sur ses faces: la déformation du cristal s'accompagne d'une polarisation électrique dont l'amplitude est proportionnelle à la contrainte appliquée. La piézoélectricité traduit donc l'interdépendance des propriétés électriques et mécaniques de certains matériaux. A l'inverse, si une différence de potentiel est appliquée entre les faces d'un matériau piézoélectrique, cela fait apparaître des contraintes au sein du matériau qui induit sa déformation: c'est l'effet piézoélectrique inverse, à la base du fonctionnement des transducteurs piézoélectriques. Il existe deux types de transducteur mécanique:

a. Capteurs à ondes acoustique de surface (surface acoustic waves SAW)

Les premières études sur les ondes acoustiques de surface ont été menées par Rayleigh dans les années 1885, décrivant les modes de propagation et les propriétés de l'onde [17]. Ce n'est qu'après un siècle plus tard que les premiers capteurs SAW ont vu le jour grâce aux travaux de Wohltjen et Dessy [18, 19]. Ils mettent ainsi en œuvre l'utilisation d'une membrane polymérique sensible pour la détection de gaz organique. Un nombre conséquent d'études a par la suite été mené pour différentes applications de détection de gaz [20]. Les capteurs SAW sont généralement fabriqués grâce à des techniques classiques de la microélectronique [21-23]. Ces transducteurs sont constitués de deux paires d'électrodes interdigitées déposées sur un matériau piézoélectrique (figure I.7). 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 progressive. 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.

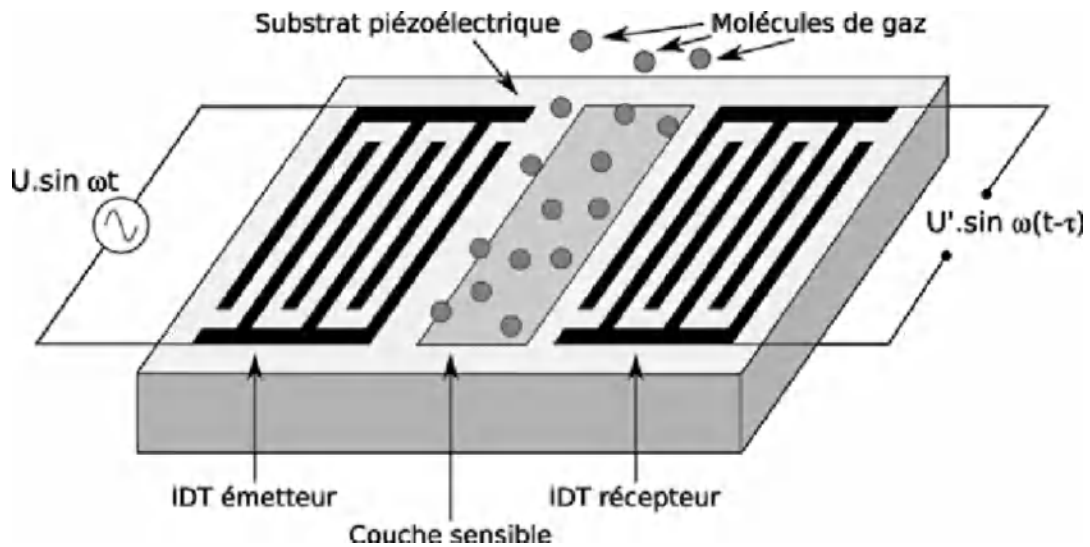


Figure I-7 : Structure d'un capteur à onde acoustique de surface

Les substrats sont généralement faits de matériaux comme le niobate de lithium LiNbO_3 , le quartz ou l'oxyde de zinc ZnO . La partie sensible est quant à elle située entre les deux transducteurs. Les membranes sont généralement faites de polymère ou cristal liquide et déposées selon les techniques de dépôt classiques. En appliquant un signal AC sur le transducteur émetteur, on génère une onde de surface haute fréquence (100 MHz – 400 MHz) qui se propage le long de la surface du cristal à une certaine longueur d'onde. L'interaction entre l'analyte présent dans le gaz à analyser et la surface sensible du capteur entraîne une variation de masse Δm de la partie sensible, et ainsi une variation de la fréquence de l'onde de surface. L'équation suivante permet de modéliser ce phénomène [24].

$$v \propto \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

Avec E est le module de Young et ρ est la densité.

La vitesse de phase peut être évaluée par :

$$v = \frac{L_{cs}}{\tau} \quad (2)$$

Avec τ est le retard et L_{cs} est la longueur de la couche sensible

Et le changement de masse peut être obtenu par :

$$\Delta m = \frac{A_{cs}}{c_m f_0 v_0} \Delta v \quad (3)$$

avec A_{cs} , C_m , f_0 , v_0 et Δv sont respectivement, l'aire de la couche sensible, le coefficient de couplage, la fréquence de résonance, la vitesse de phase initiale et le changement dans la vitesse.

La variation de la fréquence de résonance peut être obtenue par :

$$\Delta f = \frac{\Delta f_p * c_v * k_p}{\rho_p} \quad (4)$$

Avec :

Δf_p est la variation de fréquence causée par la couche sensible

c_v est la concentration de VOC

k_p est le coefficient de partition

ρ_p est la densité du polymère utilisé pour la membrane

b. Capteur à ondes acoustique de volume (BAW) (QCM : Quartz Crystal Microbalance)

La microbalance à quartz est constituée d'une fine pastille de quelques millimètres d'épaisseur et de quelques centimètres de diamètre d'un matériau piézoélectrique dont l'oscillation est excitée par l'application d'une tension alternative. Celle-ci est transmise par l'intermédiaire d'électrodes circulaires en or déposées en couche mince sur le matériau (figure I.8). 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. 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. La microbalance à quartz a été également utilisée pour la détection de gaz organique et toxique. 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. A titre indicatif, une monocouche de protéines adsorbée sur une électrode de 1 cm² surface ajoute une masse de quelques centaines de nano grammes.



Figure I-8 : Capteur à onde acoustique de volume
QCM

Le capteur se compose d'un disque en quartz recouvert de part et d'autre d'électrodes métallique (figure I.9). Si on applique une tension sur le 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. Les conditions aux limites et l'épaisseur h du disque de quartz ainsi que la célérité $c = 3340 \text{ m.s}^{-1}$ d'une onde transversale dans le quartz définissent les modes de résonance qui sont observés $f_{2n+1} = (2n + 1) \frac{c}{h}$. Ainsi, pour obtenir une fréquence de résonance du mode fondamental de l'ordre de quelques mégahertz, le disque de quartz est poli selon une direction bien déterminée (AT cut), à une épaisseur de quelques centaines de micromètres. Cet ordre de grandeur de l'épaisseur assure un bon compromis entre la solidité mécanique du résonateur et l'intensité du champ électrique dans le matériau. L'intérêt du résonateur à quartz peut se comprendre en termes de facteur de qualité Q défini comme étant le rapport de l'énergie emmagasinée dans le résonateur sur l'énergie dissipée par période. Un résonateur à quartz a un Q de l'ordre du million dans l'air, une telle valeur ne peut être atteinte avec des composants électroniques discrets dans un volume aussi réduit.

Une légère variation 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 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 [25]:

Donnée par :
$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_\rho \rho_q}} \quad (5)$$

Ou :

Δf : Changement de fréquence en Hz.

Δm : Changement de masse par unité de surface en g/cm².

f_0 : La fréquence fondamentale de résonance du quartz en Hz.

A : Surface active piézoélectrique.

ρ_q : La densité du quartz.

μ_ρ : Module de cisaillement du quartz.

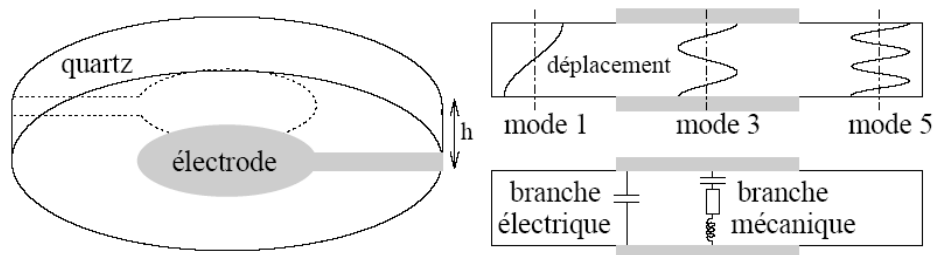


Figure I-9 : Modes d'oscillations du quartz

I.4.1.2 Les transducteurs optiques (Capteurs à résonance de plasmon de surface SPR)

Ce genre de transducteur utilise le principe physique de la résonance de plasmon de surface dont l'élément sensible est déposé sur une surface métallique recouvrant un support solide en verre. Ce dernier est fixé à la base d'un prisme (figure I.10). Lors du passage de la lumière à travers un prisme, si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique défini par la loi de Snell-Discartes, on observe une réflexion interne totale. L'onde réfractée alors ne peut plus se propager, il y a apparition d'un champ évanescent à l'interface prisme-milieu extérieur. Si une fine couche de métal, riche en électrons libres est déposée à l'interface entre les deux milieux, les électrons du métal vont être excités par les photons de l'onde évanescente. Il en résulte une onde particulière dite ondes plasma, qui correspondent à une oscillation de la densité de charge. Donc, le plasmon de surface peut-être décrit comme une oscillation collective des électrons libres d'un métal excité par une onde électromagnétique incidente. Le métal pouvant être assimilé à un plasma dans lequel les électrons de conduction se déplacent librement.

La constante diélectrique du le prisme est ϵ_p avec $n_p = \sqrt{\epsilon_p}$ l'indice de réfraction du prisme.

Le vecteur d'onde du champ incident devient : $K_L = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p}$ (6)

Sa projection sur la surface peut s'écrire : $K_{Lx} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin\theta$ (7)

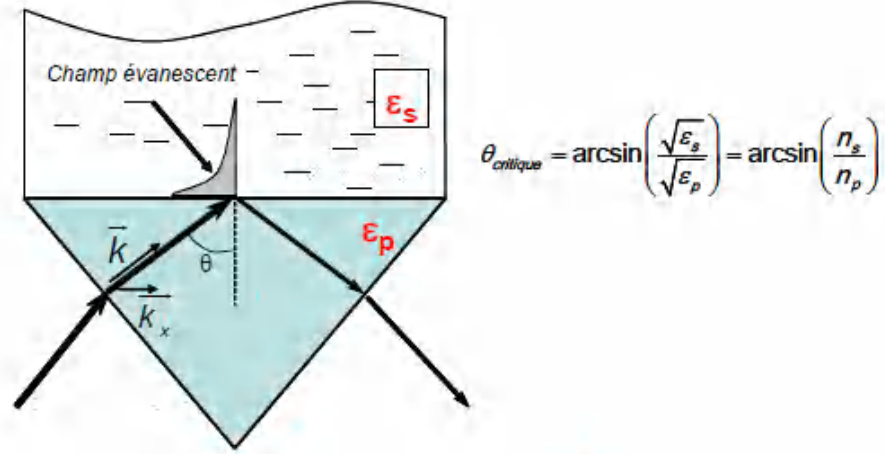


Figure I-10 : Excitation des plasmon de surface à l'aide d'un prisme

En utilisant les équations de maxwell et les conditions de conservation des composantes tangentielle des champs électrique et magnétique, le vecteur d'onde des plasmon de surface peut se mettre de la forma :

$$K_{ps} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_s \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Avec ϵ_s est la permittivité de la solution chimique ou biologique et ϵ_m est la permittivité de la couche métallique.

Le mode mixte lumière/oscillation électron du métal est alors appelé plasmon. Le couplage entre l'onde plasma et la lumière, n'est efficace que lorsqu'il y a accord des vitesses de phase des deux ondes, c'est à dire égalité de leur vecteur d'onde le long de l'interface. Dans ces conditions, on a $K_{Lx} = K_{ps}$

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin\theta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_s \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Lorsque cette condition est réalisée, il y a couplage efficace vers le plasmon, ce qui se traduit par une chute brutale de la lumière réfléchi pour cet angle d'incidence. L'énergie transférée vers le plasmon est ensuite dissipée dans le métal. Cette dissipation, liée à la partie imaginaire de la constante diélectrique. Ce phénomène est appelé résonance de plasmon de surface. Une conséquence énergétique de cette résonance est visible dans le faisceau réfléchi qui, analysé

avec une barrette de photodiodes, présente une chute d'intensité à un angle défini (figure I.11). Cet angle d'intensité minimum est l'angle de résonance, ou angle de réflexion totale interne. Il varie en fonction de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du milieu présent dans le champ évanescent.

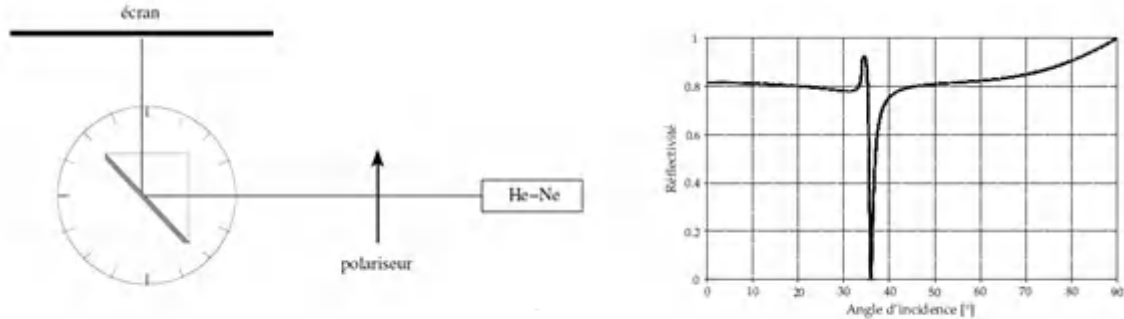


Figure I-11 : Dispositif pour l'observation de la résonance de plasmon de surface

L'application de la résonance de plasmon de surface dans le domaine des biocapteurs consiste à immobiliser les ligands sur la surface métallique, s'ils fixent leur complément (analyte), alors l'indice de réfraction sera perturbé modifiant l'angle de réflexion totale (figure I.12).

L'angle de résonance varie notamment en fonction de l'indice de réfraction, donc en fonction de la masse des molécules situées au voisinage de la surface. Par conséquent, un suivi de l'angle SPR en fonction du temps permet de suivre en temps réel l'association et la dissociation entre la sonde fixée sur la surface métallique et la cible. Le signal obtenu est un sensorgramme. Il permet de donner des informations sur la cinétique des interactions, l'épaisseur et la masse de la couche déposée sur la surface donc sur le nombre de molécules fixées [26].

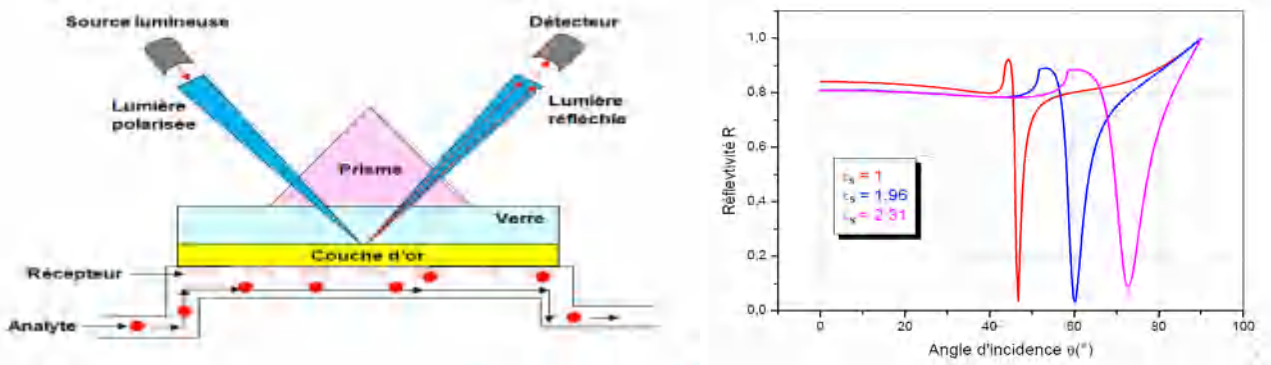


Figure I-12 : Capteurs à résonance plasmonique de surface

La configuration de Kreschmann basée sur l'utilisation d'un prisme pour exciter et détecter le phénomène SPR est volumineuse, couteuse et le capteur ne peut pas être placé sur le site de détection. Une configuration alternative consiste à utiliser une fibre optique pour réaliser le couplage entre la lumière incidente et l'onde plasmonique. Le capteur SPR à fibre optique présente un certain nombre d'avantages sur le système Kreschmann tels que sa faible taille, son faible coût et la possibilité de détection insitu. En effet, la propagation lumineuse dans une fibre optique est caractérisée par une onde se propageant dans le cœur de la fibre accompagnée d'une onde évanescente guidée dans la gaine. Un plasmon peut être observé lorsqu'une couche métallique est déposée sur la surface du cœur de la fibre. Pour réaliser cette condition une petite partie de la gaine est enlevée par procédé chimique puis remplacé par une couche métallique et l'environnement de détection (Figure I.13).

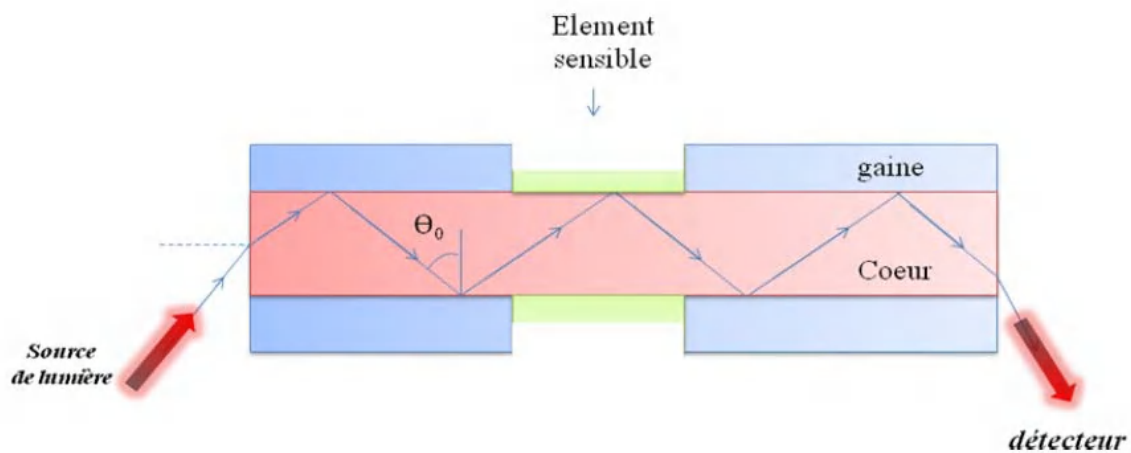


Figure I-13 : Capteurs SPR à base de fibre optique

I.4.1.3 Les transducteurs électrochimiques

Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique c'est l'oxydoréduction. Un capteur électrochimique traduit la réaction chimique qui a lieu entre l'espèce visée et la partie sensible du capteur par une variation électrique. Ces catégories sont en effet largement référencées dans la littérature concernant des analyses en milieu aqueux [27, 28]. Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction potentiométrique, impédancemétrique ou ampérométrique, comme illustré en figure I.14.

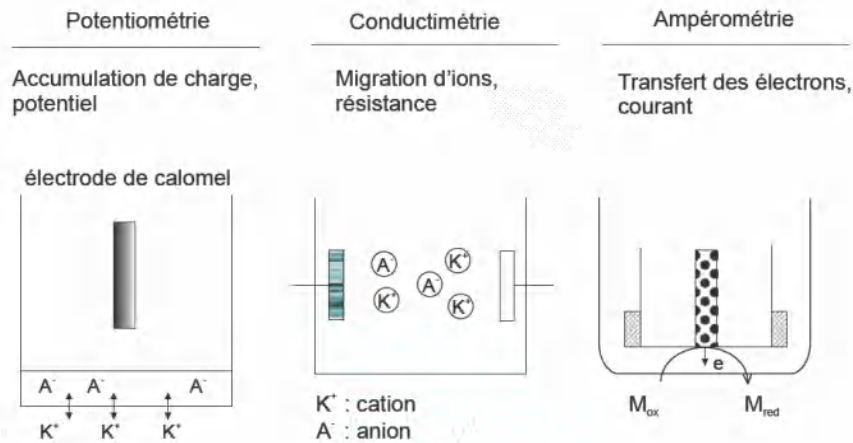


Figure I-14 : Différents types de transductions dans les capteurs électrochimiques

a. Transduction ampérométrique

Les biocapteurs ampérométriques mesurent des variations de courant à l'électrode de travail (figure I.15) provenant de l'oxydoréduction à potentiel constant d'espèces électro actives produites lors d'une réaction biochimique directe ou indirecte. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface de l'électrode, la miniaturisation des capteurs et leurs intégrations dans des systèmes fluidiques [29, 30].

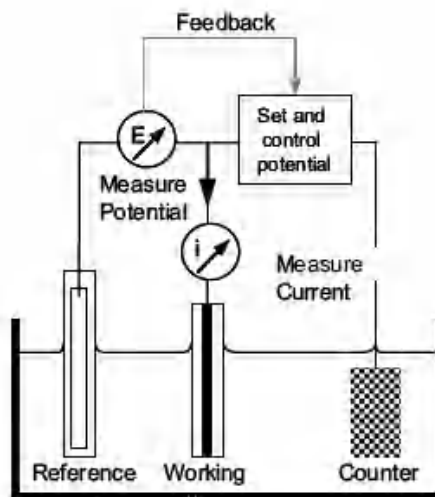
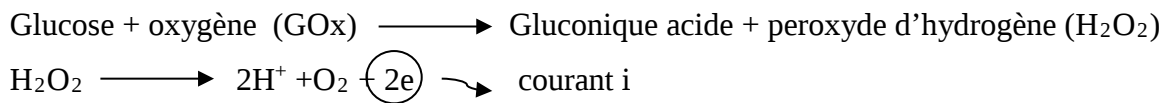


Figure I-15 : schéma du principe de l'ampèremètre

Un capteur ampérométrique contient essentiellement une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer, une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail et une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique (figure I.15).

Le 1er biocapteur ampérométrique développé par Clark et Lyons en 1962 pour la détection du glucose était constitué d'une enzyme appelée glucose oxydase (GOx) immobilisée à la surface de l'électrode de travail. La conversion du glucose en peroxyde d'hydrogène se fait selon la réaction chimique suivante :



Le biocapteur mesure soit la consommation d'oxygène, soit la production de peroxyde d'hydrogène. L'amplitude du courant mesuré (i) dépend de quatre facteurs:

- Cinétique de transfert de masse
- Cinétique enzymatique qui détermine la vitesse à laquelle le H_2O_2 est généré à l'intérieure de la couche enzymatique
- Cinétique de la réaction électrochimique qui détermine la vitesse à laquelle le H_2O_2 produit dans la réaction enzymatique est converti en O_2

Les réactions se produisent dans une mince couche à la surface du transducteur.

b. Transducteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec les couples red-ox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte [31, 32]. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration. Parmi les capteurs potentiométrique, il existe les transistors à effet de champ (ISFET Ion Sensitive Field Effect Transistor). Les capteurs de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf qu'ils sont utilisés en milieu liquide ou la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu à étudier (figure I.16).

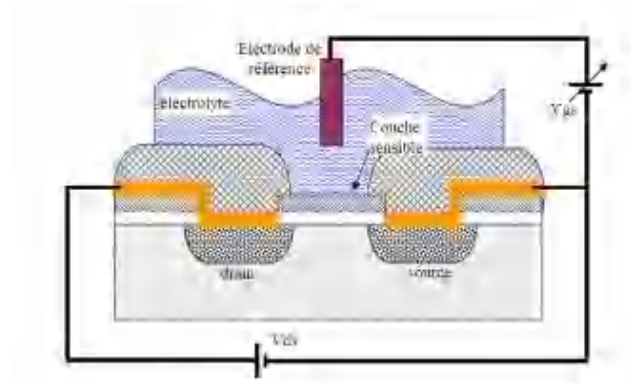


Figure I-16 : Capteur potentiométrique à base d'un transistor ISFET

Le mécanisme de détection de l'ISFET a été expliqué par la théorie de 'sites binding'. A titre d'exemple, on va prendre le cas d'un capteur de pH (capteur de protons) et avec une couche sensible en SiO₂. Selon cette théorie, la réponse de l'ISFET aux variations de pH est causée par un transfert de charge (proton) entre la solution et la couche sensible ou l'inverse selon la valeur du pH de la solution. En fait, il existe toujours des groupements OH à la surface de l'oxyde et ils agissent comme des sites amphotères (figure I.17) pour les réactions chimiques lorsqu'ils sont mis en contact avec un analyte. C'est-à-dire qu'ils peuvent être neutres, donneur de protons (propriété acide), ou accepteur de protons (basique).

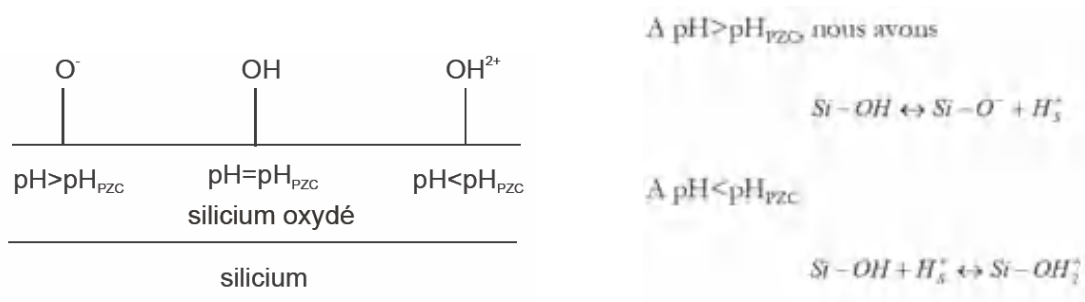


Figure I-17 : mécanismes de réaction dans un capteur de proton à base d'ISFET

La distribution des concentrations en protons à la surface de la couche sensible $[H_s^+]$ et en solution $[H^+]$ obéit à la statistique de Boltzmann :

$$[H_s^+] = H^+ \exp\left(-\frac{q\varphi_0}{KT}\right) \quad (10)$$

Avec K la constante de Boltzman, T la température (°K) et φ_0 est le potentiel de surface de la couche sensible.

Dans ces conditions, la tension de seuil, dans le cas de l'ISFET, se calcule par l'équation suivante :

$$V_{th} = E_r - \varphi_0 + \chi_{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{\Phi_{SS} + \Phi_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_B}{C_{ox}} + 2\Phi_F \quad (11)$$

Avec :

E_r le potentiel de l'électrode de référence

χ_{sol} le potentiel du liquide

φ_0 le potentiel qui dépend du pH

Les autres paramètres sont des paramètres technologiques.

En reprenant l'expression de la tension de seuil de l'ISFET on peut écrire l'expression du courant de drain :

$$I_{DS} = \beta V_{DS} \left[V_{GS} - \left(E_r - \varphi_0 + \chi_{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{\Phi_{SS} + \Phi_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_B}{C_{ox}} + 2\Phi_F \right) - \frac{1}{2} V_{DS} \right] \quad (12)$$

Par rapport à l'équation classique d'un MOS, la tension de seuil du pH-ISFET tient compte du potentiel qui se développe à l'interface électrolyte/membrane et qui dépend de l'acidité de la solution. Tous les paramètres dans l'équation de I_{DS} peuvent être fixés à l'exception du potentiel électrostatique φ_0 et du potentiel de surface χ_{sol} . Néanmoins, le potentiel χ_{sol} ne dépend pas du pH et seule la variation du potentiel φ_0 influe sur le comportement du courant drain-source I_{DS} .

La valeur du courant de drain (I_{DS}) est maintenue constante à une valeur I_0 au moyen d'un asservissement électronique. Si la valeur du pH de la solution change, la tension de seuil de l'ISFET (V_{th}) change ainsi que le courant de drain. La rétroaction électronique rajuste la tension fixée par l'électrode de référence de telle manière que le courant de drain soit maintenu constant à la valeur I_0 . L'écart entre la nouvelle tension de grille (V_{pH2}) et l'ancienne (V_{pH1}) est proportionnel à la variation de pH (figure 1.18).

La nouvelle valeur du pH peut être calculée par l'expression suivante :

$$pH = pH_{init} - \left(\frac{V_{gs} - V_{gs0}}{S} \right) \quad (13)$$

Avec : S est la sensibilité du capteur ($S=30$ mV/pH pour SiO_2) et V_{gs0} et V_{gs} sont les tensions de grille source pour le pH initial et final, respectivement.

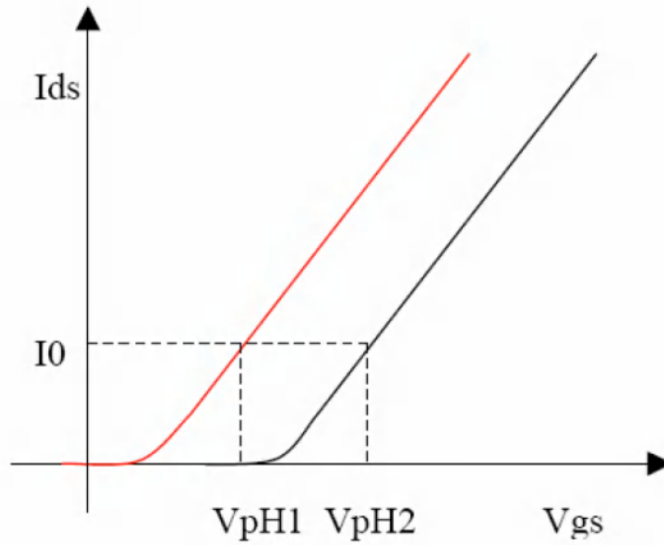


Figure I-18 : Caractéristiques de sortie du transistor ISFET pour deux valeurs de pH

c. Transducteurs impédancemétriques (conductimétrie)

La conductimétrie est une technique de mesure électrochimique alternative aux techniques potentiométriques et ampérométriques. La conductimétrie permet de mesurer la variation de l'impédance (ou conductivité) d'un milieu aqueux. Dans le domaine des biocapteurs, elle peut être appliquée à la mesure des réactions enzymatiques faisant intervenir la nature et/ou le nombre de porteurs de charges électriques en solution. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de différencier les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu dans une cellule électrochimique en fonction de la fréquence. Ainsi, les phénomènes rapides tels que les transferts d'électron se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents comme les transferts de masses et la diffusion se réalisent à basses fréquences (figure I.19 a).

La technique conductimétrique qui a été développée par Dzyadevich [33], est basée sur la mesure de l'impédance d'un milieu excité par un signal sinusoïdal. La tension sinusoïdale d'excitation E_{ex} appliquée à une électrode interdigitée peut être exprimée comme suit: $E_{ex} = E_m \sin \omega t$. L'électrode reçoit un courant d'une intensité I qui est exprimée par l'équation $I = I_m \sin(\omega t + \varphi)$ où φ est le décalage de phase entre la tension et le courant et qui dépend de la combinaison des éléments résistifs et capacitifs des composants du système.

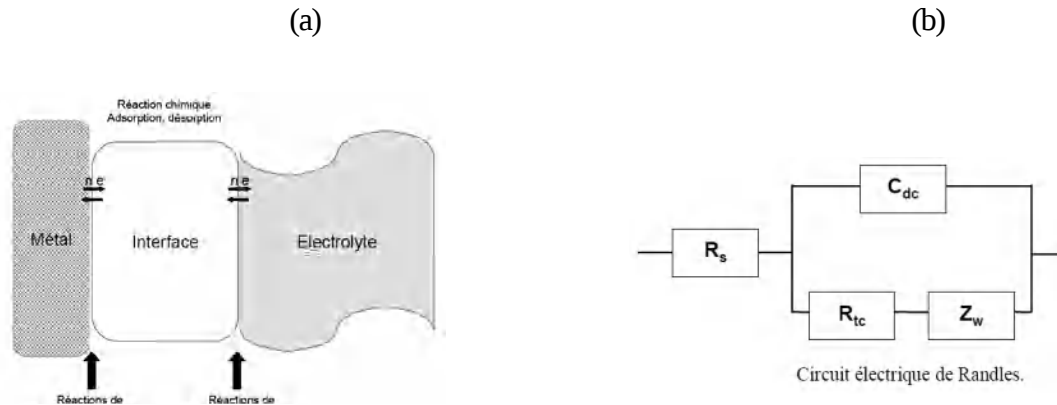


Figure I-19 : (a) Schéma d'une cellule électrochimique et (b) circuit électrique équivalent

La spectroscopie à impédance de la cellule électrochimique consiste à modéliser les phénomènes se produisant dans la cellule par un circuit électrique équivalent comprenant uniquement des résistances et des capacités. Le modèle de Randles est le circuit le plus couramment utilisé pour décrire une cellule électrochimique (figure I.19 b). R_s représente la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_{tc} correspond au transfert d'électron, C_{dc} caractérise l'interface métal/solution qui est une zone de séparation de charges et Z_w qui traduit le phénomène de diffusion pure reflète l'influence du transport de matière de l'espèce électro active (impédance de Warburg). Dans cette configuration, les diagrammes de Nyquist et de Bode permettent de remonter aux valeurs des différents composants du circuit électrique équivalent. Comme le montre le diagramme de Nyquist présenté dans la figure I.20, les valeurs de R_s et R_{tc} peuvent être déduites de la courbe tandis que C_{dc} nécessite un calcul. L'impédance de Warburg est elle calculée à partir du diagramme de Bode.

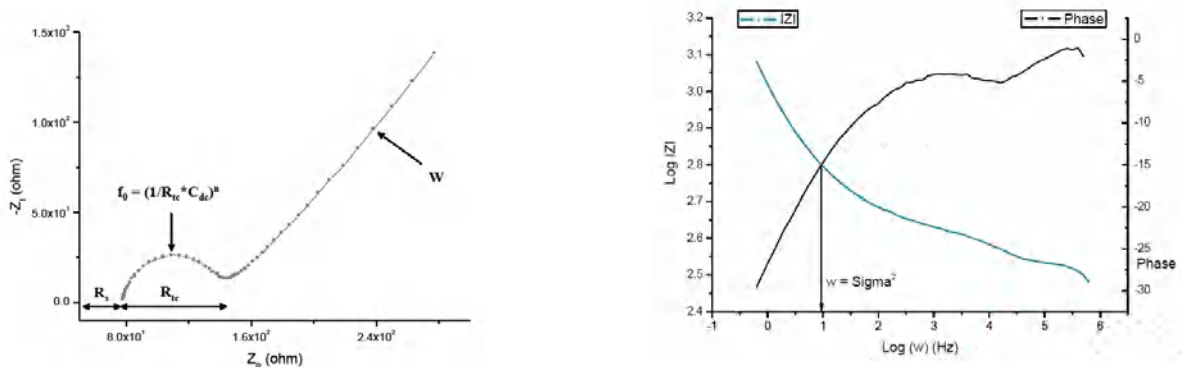


Figure I-20 : Diagramme de Bode et Nyquist

L'instrumentation utilisée pour enregistrer les variations de l'impédance de la cellule électrochimique en fonction de la fréquence du signal d'excitation est représentée en figure I.21. Les signaux recueillis sont transmis à la détection synchrone qui fait la différence des deux signaux (électrode de référence – électrode de travail), ce qui permet d'éliminer les signaux non spécifiques comme l'adsorption d'espèces sur les électrodes.

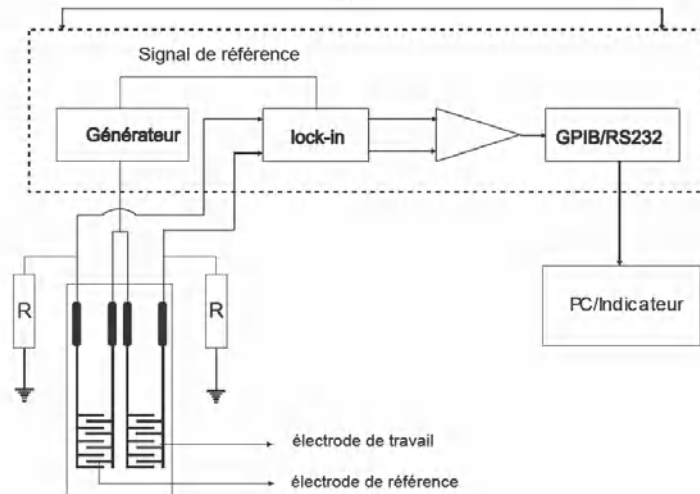


Figure I-21 : Instrumentation utilisée pour la spectroscopie d'impédance

I.4.1.4 Capacité à peignes (Interdigital capacitance IDC)

Les capacités à électrodes interdigitées (IDC) sont largement utilisées dans les systèmes électroniques. Ils sont généralement constitués d'une paire de microélectrodes interdigitées (Micro Interdigitated Electrodes μ IDEs) métalliques déposées sur un substrat isolant. Le terme interdigité est utilisé par analogie avec les doigts de la main entrelacés, appelés des digits. Lorsqu'ils sont utilisés comme capteur capacitif, la configuration IDC crée une combinaison de capacités parallèles qui augmente la capacité globale du dispositif. Le condensateur interdigité est une structure périodique à doigts multiples, présente un facteur de qualité plus élevé qu'un condensateur métal isolant métal (MIM). Les condensateurs interdigités utilisent la capacité qui se produit à travers un espace étroit entre les conducteurs. Ces espaces sont essentiellement très longs et pliés pour occuper une petite surface (figure I.22).

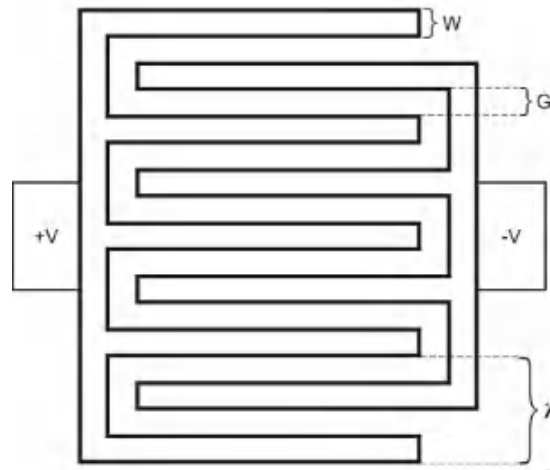


Figure I-22 : Capacité à peignes (Interdigital capacitance IDC)

Les caractéristiques géométriques d'un capteur à base de structure IDC sont la largeur nominale de chaque doigt W et la longueur L , la distance entre doigts adjacents (le gap) G , le taux de métallisation $\eta = W/(W + G)$ et la longueur d'onde spatiale $\lambda = 2(W + G)$. Les électrodes sont fabriquées grâce aux techniques de la microélectronique. Les propriétés de ce type de condensateur ont été étudiées par de nombreux auteurs [34, 35].

Afin d'être utilisées comme capteur de gaz, les structures IDC sont recouvertes de couches minces chimio sensible, tel que les polymères ou les oxydes métalliques. La résistance ou la capacité est mesurée en réponse à un stimulus gazeux, lorsque la structure est utilisée comme capteur résistif ou capacitive, respectivement. Dans le cas des capteurs de types résistive, la configuration IDC crée naturellement une combinaison de résistances qui abaissent la résistance globale du dispositif (c'est le cas de couche chimio sensible en oxyde métallique). Par contre, dans le cas des capteurs capacitifs, on observe généralement une augmentation de la valeur de la capacité du dispositif suite aux changements des propriétés diélectriques de la couche sensible (c'est le cas de couche chimio sensible en polymère).

I.4.2 Les couches sensibles

L'élaboration d'un revêtement sensible est une tâche cruciale dans la conception et la performance d'un capteur chimique. À l'heure actuelle, une grande variété de matériaux a été utilisée comme couche chimio sensible, en particulier pour la surveillance des polluants environnementaux. La couche sensible est l'élément essentiel des capteurs de gaz. En effet, toutes les réactions avec les gaz se produisent à la surface de celle-ci. La couche sensible peut être constituée d'un oxyde métallique ou d'un polymère. Dans le cas des oxydes métalliques,

ce sont essentiellement des modifications de conductivité qui interviennent lors du contact avec les gaz. On aura ainsi une augmentation de la conductivité en présence de gaz réducteurs et une diminution avec des gaz oxydants. Parmi les oxydes les plus utilisés pour ce type de dispositifs on retrouve l'oxyde d'étain (SnO_2) [36] et le trioxyde de tungstène (WO_3) [37]. En ce qui concerne les polymères [38], le phénomène mis en jeu lors de l'analyse sous gaz est principalement un effet de masse dû à l'adsorption et la diffusion des molécules dans la couche.

I.4.2.1 Mécanismes d'interactions gaz/couche sensible

La couche sensible transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal). Dans cette partie nous allons faire quelques rappels sur les notions physiques nécessaires à la compréhension du fonctionnement des capteurs étudiés.

a. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse. Le processus d'adsorption est donc basé sur l'interaction du gaz avec la surface de couche sensible. On distingue deux types d'adsorption selon les processus d'interactions: la physisorption et la chimisorption. Lors d'une physisorption, la molécule se lie à la surface avec des forces de type Van Der Waals ou des interactions électrostatiques de polarisation principalement (énergie de liaison inférieure à 25KJ/mol). Il n'y a pas de modification électronique de la surface comme le montre la Figure I.23 (a). Dans le cas de la chimisorption, la molécule gazeuse se lie à la surface du matériau chimiquement. Il y a un échange d'électrons entre la molécule et le matériau (figure I.23 (b)). Cela se traduit par une modification du nombre d'électrons et un changement de conductivité mesurable du matériau.

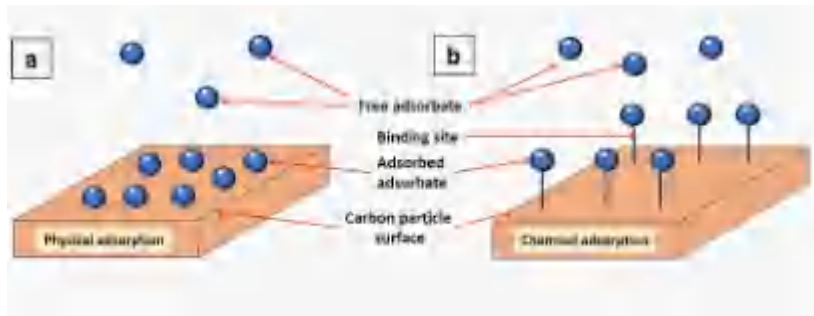


Figure I-23 : Principe de l'adsorption, (a) physisorption et (b) chimisorption

b. L'absorption

En physique et en chimie, l'absorption, est le processus par lequel des molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide s'incorporent dans la totalité de son volume (figure I.24).

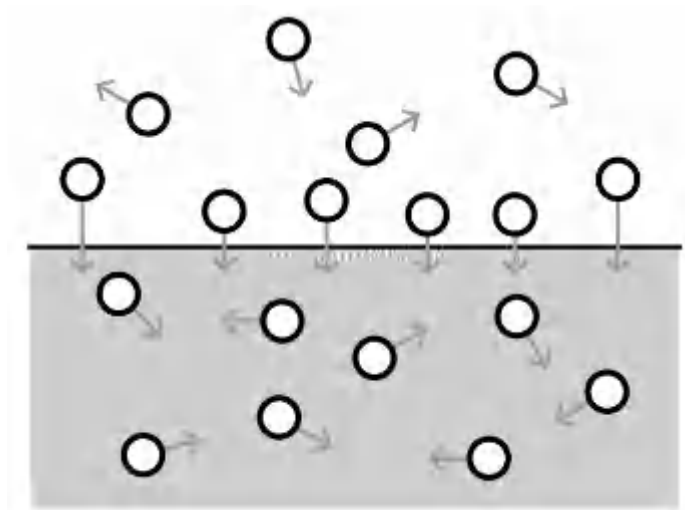


Figure I-24 : Principe de l'absorption

c. La désorption

Une molécule adsorbée peut se libérer de la surface s'il y a un apport d'énergie assez important : c'est la désorption (Figure I.25). Pour une molécule physisorbée, une faible énergie ou changement de pression suffit à sa désorption. On dit que la physisorption est parfaitement réversible car la molécule peut très facilement briser sa liaison avec la surface. Par contre, 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.

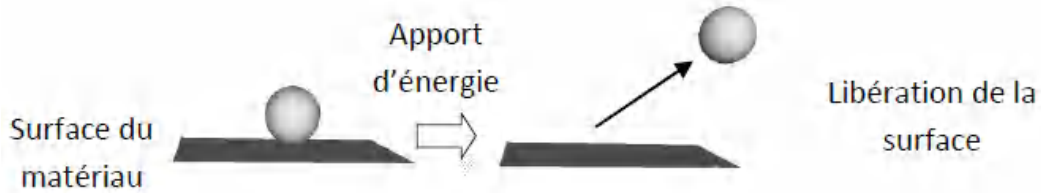


Figure I-25 : Processus de désorption d'une molécule de la surface d'un matériau

I.4.2.2 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux semi-conducteurs composés d'anions oxyde et de cations métalliques. Le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont des exemples. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les 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 sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteur de gaz) [39]. Les capteurs à base d'oxyde métallique possèdent une large gamme de capacités de détection de gaz qui couvre les demandes du marché pour détecter l'oxygène, les gaz inflammables et les gaz toxiques. Cependant, ils souffrent d'une faible sensibilité lorsqu'ils fonctionnent à température ambiante et d'une manque de sélectivité.

De manière générale, un capteur de gaz est constitué d'une couche sensible d'oxyde métallique déposée sur substrat (avec dispositif de chauffage) sur laquelle sont déposées des électrodes de contacts (figure I.26)



Figure I-26 : Structure d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique

Les oxydes métalliques utilisés dans la détection des gaz présentent des variations de propriétés électriques après la chimisorption de molécules gazeuses. Ces variations dépendent du type de gaz à détecter mais aussi du type de la couche semi-conductrice. Dans les semi-conducteurs de type N, Les gaz accepteurs d'électrons (NO_2 , NO et O_3) vont interagir avec la surface de la couche sensible. L'atome d'oxygène O de ces gaz arrache les électrons à la couche. La zone de déplétion devient plus épaisse en raison de la diminution de la concentration des porteurs ce qui conduit à l'augmentation de la résistance (figure I.27 (a)). Par contre, les gaz donneurs d'électrons (H_2 , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 et CH_4) avec une couche sensible d'un semi-conducteur de type N, va entraîner la libération des électrons dans la zone de déplétion qui provient de l'interaction avec les molécules d'oxygène absorbées à la surface (figure I.27 (b)). La conductivité surfacique du matériau augmente avec la quantité du gaz adsorbé. Le mécanisme de réaction dans les semi-conducteurs de type P est opposé à celui des semi-conducteurs de type N.

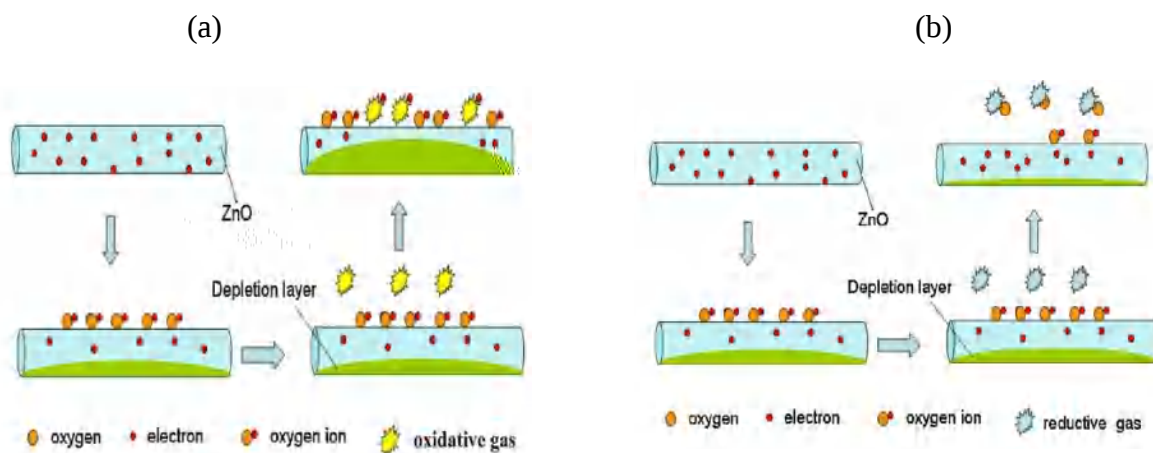


Figure I-27 : Principe de détection avec gaz (a) oxydant et (b) réducteur [40]

I.4.2.3 Les matériaux polymères

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. Ce sont des grandes molécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites (réaction de polymérisation). Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formé le polymère. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau principal est constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères organosiliciés). Si le monomère est unique, on parle de polymère, si il y a quelques monomères différents on parle de copolymère et si beaucoup de monomères sont différents on parle de macromolécule (souvent naturelle : ADN, Protéines...). Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. D'une façon générale, un polymère n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles et de compositions variées. Ainsi, on peut caractériser un polymère par la composition chimique moyenne, la masse moléculaire moyenne, le degré de polymérisation et la structure amorphe ou semi-cristallin. Il existe des polymères naturels tels que les polysaccharides (assemblages de sucres), protéines (assemblage d'acides aminés) et le caoutchouc naturel. Il existe également des polymères synthétiques issus de processus de polymérisation (figure I.28), tels que matières plastiques, colles, composites, résines...

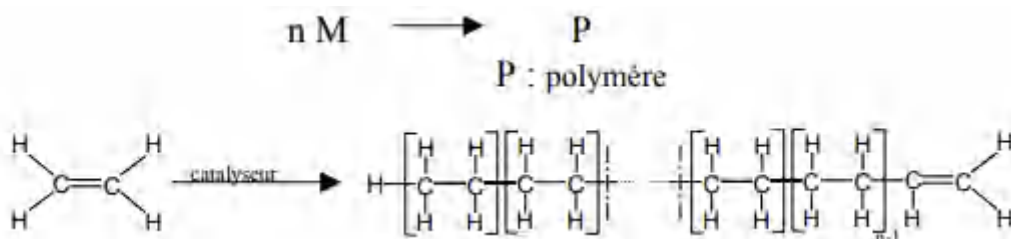


Figure I-28 : Polymère synthétique

Les films minces élaborés à base des matériaux polymères ont plusieurs avantages tels que : Une faible constante diélectrique, une bonne stabilité thermique, une bonne adhérence sur divers substrats, une faible absorption d'eau et une bonne polarisabilité. L'utilisation répandue des polymères dans le développement des capteurs chimiques prennent une grande importance pour les chercheurs due à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques, électriques et optiques intéressantes ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux. Des recherches intensives sont ainsi menées afin de

développer le potentiel important des matériaux polymères dans le secteur de la détection et de la mesure.

Dans le cas capteur chimiques avec couche sensible à base de polymères, Les interactions avec les molécules cible, que ce soit par liaison hydrogène, forces de Van der Waals ou même par interaction VOCalente, moduleront les propriétés électroniques, optiques ou magnétiques du matériau, de sorte qu'ils deviennent des transducteurs chimiques (Figure I.29). Dans le cas des capteurs de type capacitive étudiés dans le cadre de cette thèse, les interactions avec le gaz cible moduleront les propriétés diélectriques de la couche en polymère. Grâce à une conception structurale et morphologique des polymères, des propriétés physicochimiques spécifiques peuvent être incorporées dans le volume ou la surface des films polymères. Dans le domaine de la détection et de l'identification des composés organiques volatils (VOC), les capteurs à base de couche en polymère peuvent être utilisés indépendamment pour la détection et la mesure de vapeurs individuelles ou conjointement sous forme de réseaux pour la mesure d'odeurs complexes (mixture).

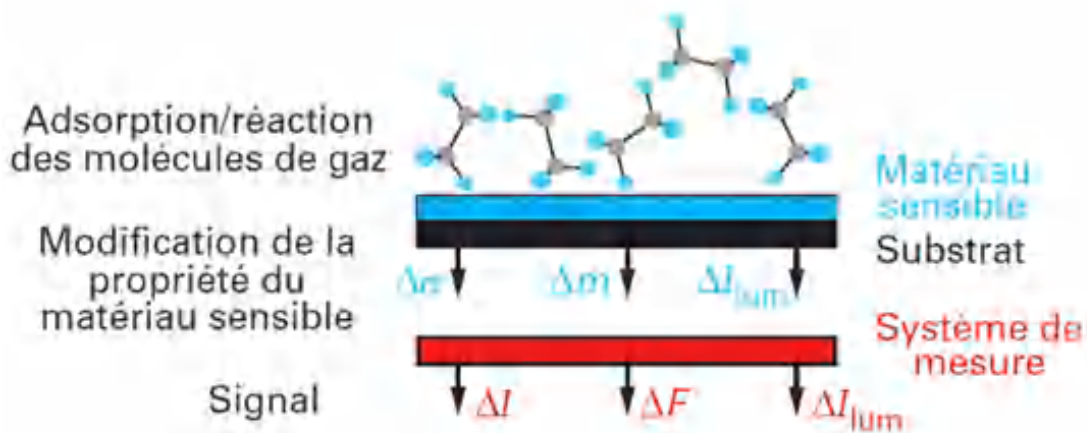


Figure I-29 : Interaction polymère gaz

I.4.2.4 Méthodes de synthèse de couches mince

Une couche mince (thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres déposée sur un autre matériau, appelé substrat (figure I.30). Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières de surface tout en bénéficiant des propriétés mécaniques du substrat.

Pour l'élaboration de couche mince, on distingue les méthodes de dépôt physiques et méthodes de dépôt chimiques. Pour les méthodes physiques en phase vapeur, le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte sous forme solide. Il est chauffé, on a donc des atomes qui s'évaporent, et qui se condensent sur le substrat, sans réaction chimique, pour former une couche mince dont l'épaisseur augmente au cours du temps. Dans le cas des dépôts chimiques en phase vapeur, on introduit directement les atomes à déposer sous forme de précurseurs gazeux, c'est-à-dire de molécules qui s'adsorbent à la surface du substrat et réagissent chimiquement pour former le matériau voulu en couche mince.

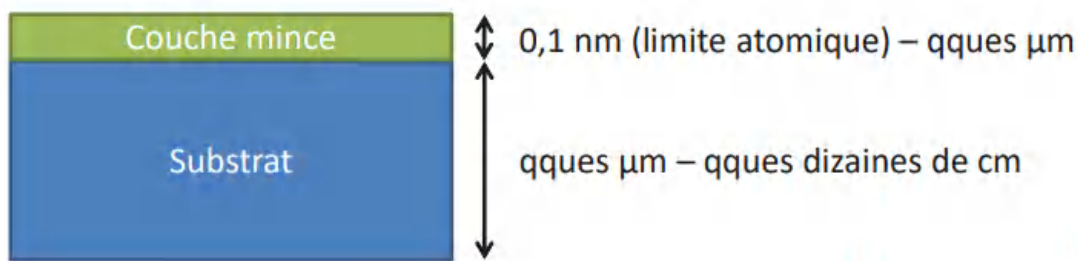


Figure I-30 : Couche mince sur un substrat

a. Les méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur)

i. La pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique ayant une grande popularité en milieu industriel, a connu un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux. La figure I.31 représente le dispositif utilisé pour la pulvérisation cathodique, il contient quatre éléments essentiels : une enceinte équipée pour la pulvérisation (chambre de dépôt), un système de pompage permettant d'atteindre des pressions très basses, un générateur de haute tension (continue DC ou radio fréquence RF) et un système d'injection de gaz. L'avantage de cette technique est de produire des couches minces avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être grandes, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt élevée. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutre dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement,

provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film [41].

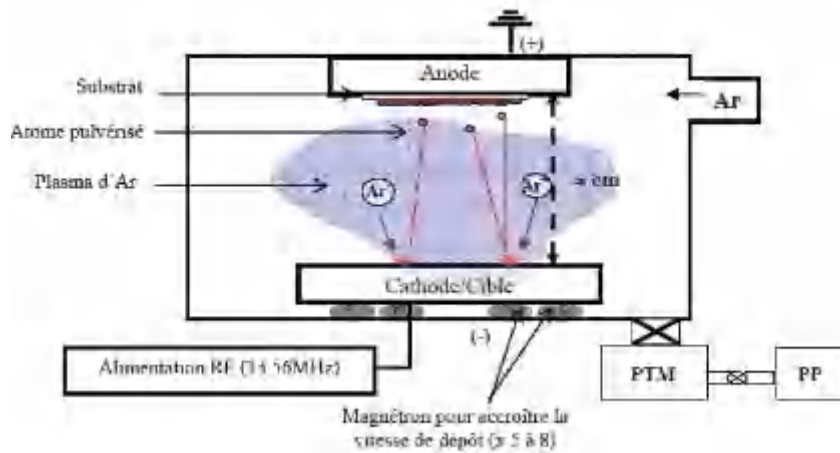


Figure I-31 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

ii. Evaporation sous vide

Cette méthode consiste à sublimer ou évaporer un matériau sous vide. Ceci conduit à la formation d'une vapeur qui est transportée du creuset contenant le matériau à déposer vers un substrat. La vapeur se condense sur le substrat et forme une couche mince. L'évaporation a lieu sous vide, c'est-à-dire dans un environnement contenant extrêmement peu de particules. Dans ces conditions, les particules de matière peuvent se propager jusqu'à la cible sans collision avec d'autres particules. La collision de différents atomes durant l'évaporation peut provoquer des réactions susceptibles de modifier la nature du dépôt souhaité. Avec cette méthode de dépôt, Le matériau évaporé ne se dépose pas de manière uniforme sur une surface irrégulière ou sur une surface microstructurée complexe.

Tous les systèmes d'évaporation sont équipés d'une chambre dans laquelle sont placées la source et la cible du dépôt, d'une pompe pour faire le vide et d'une source d'énergie pour l'évaporation (figure I.32) [42].

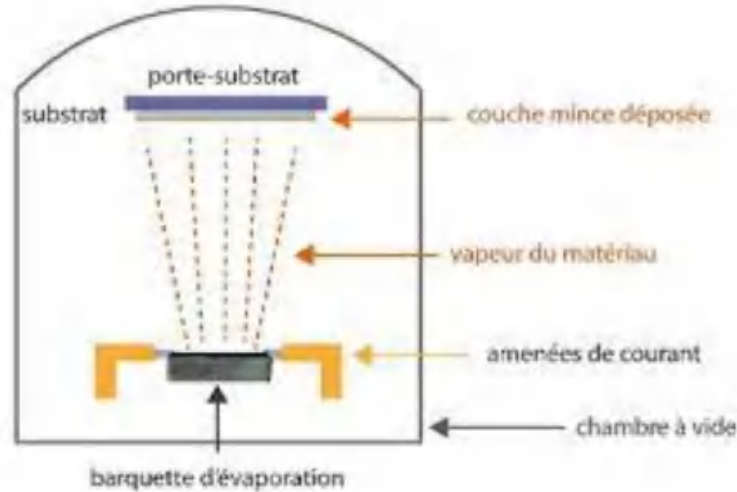


Figure I-32 : Schéma conventionnel d'un évaporateur

b. Les méthodes chimiques en phase liquide (sol-gel)

La méthode sol-gel (correspond à l'abréviation de solution gélification) est une technique chimique humide permettant de produire des matériaux avancés dans différents domaines de recherche [43-45]. Ce procédé permet de contrôler la composition et la microstructure au niveau moléculaire et de former des matériaux épais, en poudre, en fibres et en couches minces. Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante. La synthèse est effectuée à partir d'alcoolates de formule $M(OR)_n$ où M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} . La figure I.33 résume les différentes étapes du sol-gel. Les deux techniques les plus utilisées pour le sol gel son le 'Spin-coating' et le 'Dip-coating'.

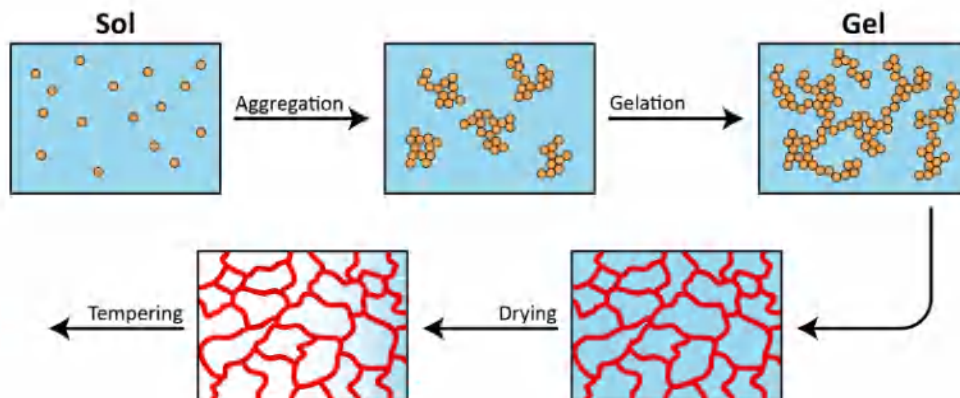


Figure I-33 : Différentes étapes dans la méthode de dépôt sol-gel

i. Méthode 'dip-coating'

La méthode dip-coating consiste à plonger un substrat dans une solution de précurseur, puis à le soulever verticalement de la solution à une vitesse v_0 . Un film humide d'une épaisseur h est entraîné du liquide vers le haut, en même temps que le substrat en mouvement. Malgré son apparence simple, le processus dip-coating implique une interaction complexe entre de nombreux facteurs comme la viscosité du liquide, le mouvement du substrat, la force de gravité sur le film humide et le gradient de tension superficielle le long de la hauteur du film en raison des effets de séchage [46]. La figure I.34 résume les étapes séquentielles de la méthode de revêtement dip-coating.

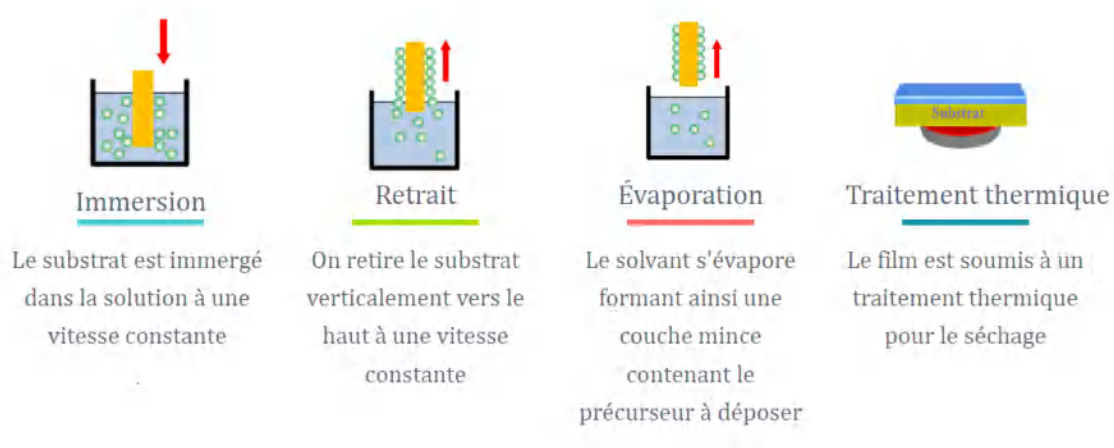


Figure I-34 : Les étapes séquentielles de la méthode de revêtement dip-coating

ii. Spin coating

Le spin-coating est la méthode la plus simple pour déposer un film sur un substrat. Cette technique permet d'élaborer des couches minces de polymères. Le processus de dépôt commence par la dilution du matériau à déposer dans un solvant. La solution est ensuite étalée sur la surface du substrat. Le substrat est ensuite centrifugé à grande vitesse. L'épaisseur du film est déterminée par la vitesse de rotation du substrat, la tension superficielle et la viscosité de la solution [47]. Le solvant est éliminé en partie pendant le processus de rotation par évaporation et en partie par un recuit ultérieur à des températures élevées. Dans ce procédé, des particules solides d'un composé polymère dissous dans un solvant sont déposées par rotation sur la surface du substrat. Ce procédé forme un réseau gélifique à la surface du substrat. L'élimination ultérieure du solvant solidifie le gel, ce qui donne un film solide. Cette technique peut être

utilisée pour le dépôt de diverses céramiques, telles que le titanate de zircone de plomb (PZT). Le processus de revêtement par immersion est illustré à la figure I.35

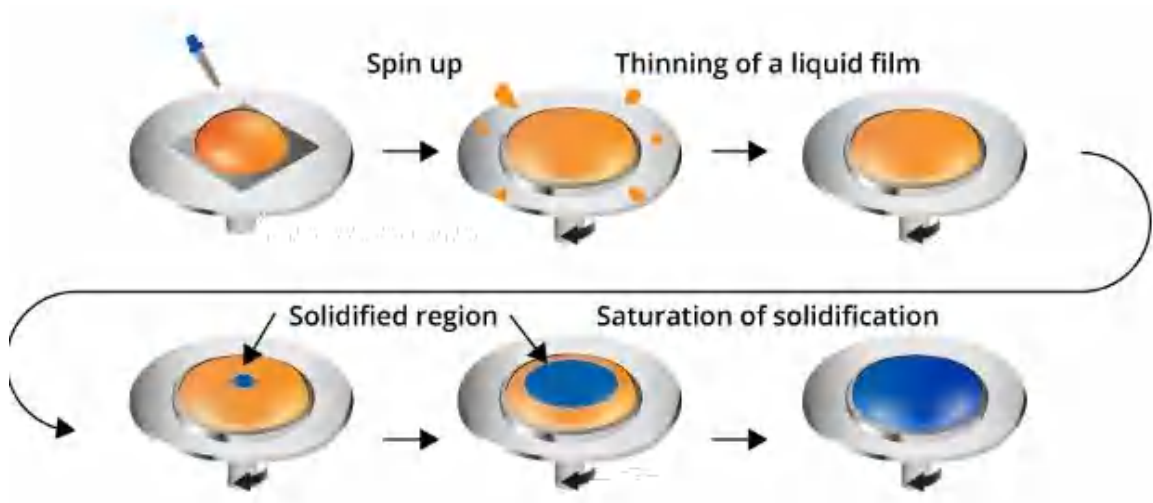


Figure I-35 : Représentation schématisée du principe de dépôt par Spin-coating

c. Les méthodes CVD dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition CVD) est une méthode de dépôt sous vide de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le procédé CVD consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré (figure I.36). Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. Dans le cas des dépôts chimiques en phase vapeur, on introduit directement les atomes à déposer sous forme de précurseurs gazeux, c'est-à-dire de molécules qui s'adsorbent à la surface du substrat et réagissent chimiquement pour former le matériau voulu en couche mince.

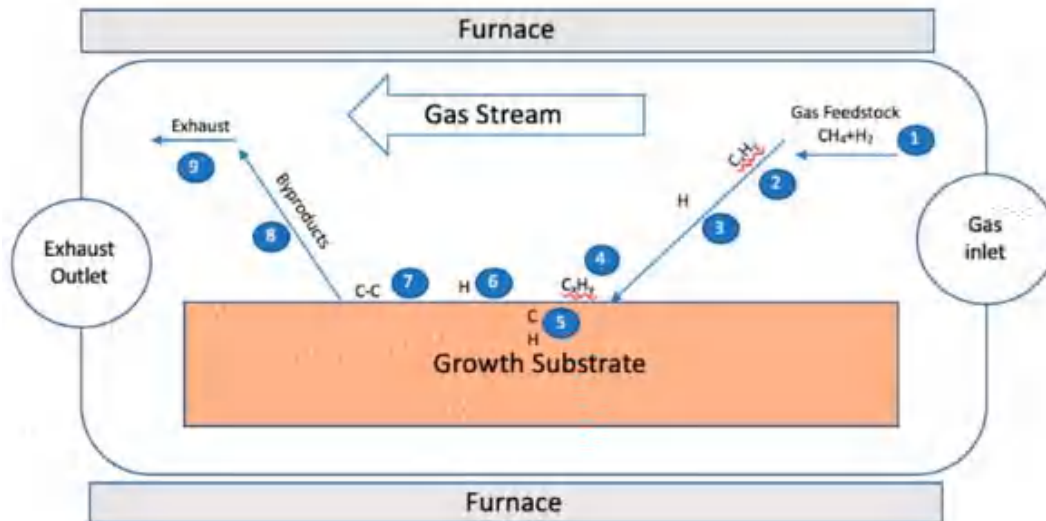


Figure I-36 : Exemple de procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD

i. Spray pyrolyse

Dans cette technique (figure I.37), une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [48]. La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre.

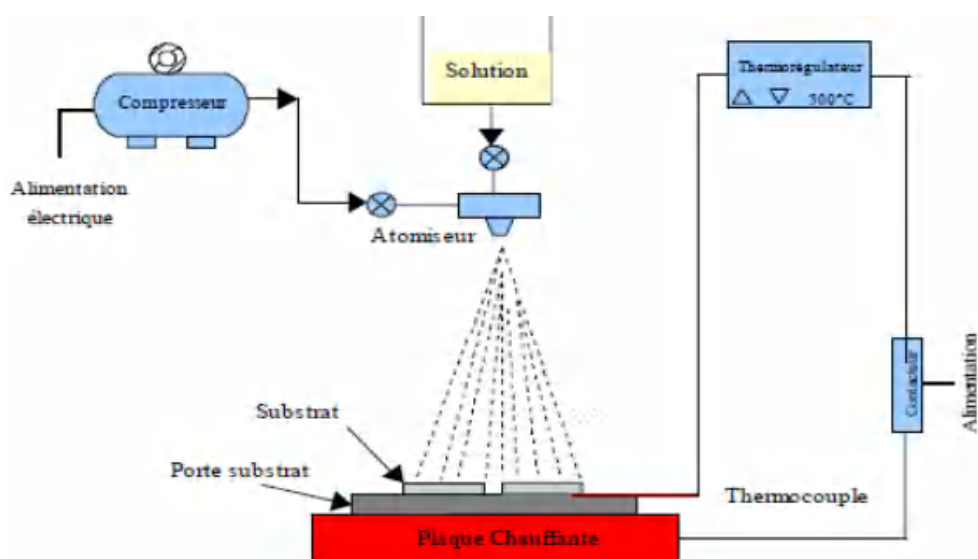


Figure I-37 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

ii. La polymérisation assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD)

Le terme plasma est dû à Langmuir, qui nomma ainsi cet état de la matière en 1928 en référence au plasma sanguin. L'utilisation des plasmas pour l'élaboration des matériaux ne s'est répandue qu'à partir des années 60 avant de fortement se développer avec la microélectronique dans les années 90 [49]. La technique PECVD est basée sur la génération d'un plasma dans lequel l'énergie est transférée à un gaz où une réaction chimique s'enclenche donnant lieu à des nouvelles espèces chimiques qui vont interagir avec les surfaces des substrats pour soit les modifier (traitement de surface) ou simplement pour former des dépôts. Elle constitue une excellente alternative pour le dépôt de couches minces à basse température. L'énergie nécessaire à la réalisation du dépôt est fournie par l'énergie cinétique des électrons présents dans le gaz et excités par un champ électromagnétique [50]. Les gaz réactifs sont en effet partiellement ionisés et les électrons sont portés à haute température. Tandis que les autres particules restent à température proche de l'ambiante. Ce type de plasma est dit plasma froid, par contre, des plasmas totalement ionisés pouvant atteindre plusieurs millions de degrés. Le plasma est un mélange complexe composé d'électrons, d'ions, de radicaux, d'atomes ou de molécules neutres ou ionisées pouvant entrer en jeu dans un grand nombre de réactions [51]. Il est alors possible de dépasser les énergies d'activation nécessaires à certaines réactions chimiques et de favoriser la mobilité des espèces à la surface d'un substrat. La condensation et la combinaison des espèces entre elles peuvent alors conduire à la formation d'un film mince. La formation du dépôt par ce type de réaction a été appelé polymérisation plasma [52] et plusieurs mécanismes ont lieu durant ce processus comme schématisé en figure I.38. La diffusion des espèces du plasma vers le substrat est suivie de leur adsorption sur la surface. Ces espèces plus ou moins réactives vont diffuser à la surface du substrat avant de potentiellement réagir pour former un dépôt. Leur temps de résidence sur la surface est lié notamment à leur désorption. Lors des dépôts par plasma, différentes paramètres peuvent influencer les propriétés structurales et morphologiques de la couche, telle que les paramètres internes (la densité et la température, l'énergie électronique et le potentiel électrique du plasma et de la surface) et les paramètres externes (La puissance de décharge, nature de décharge et débit du monomère). De nombreux effets combinés peuvent avoir lieu entre ces paramètres.

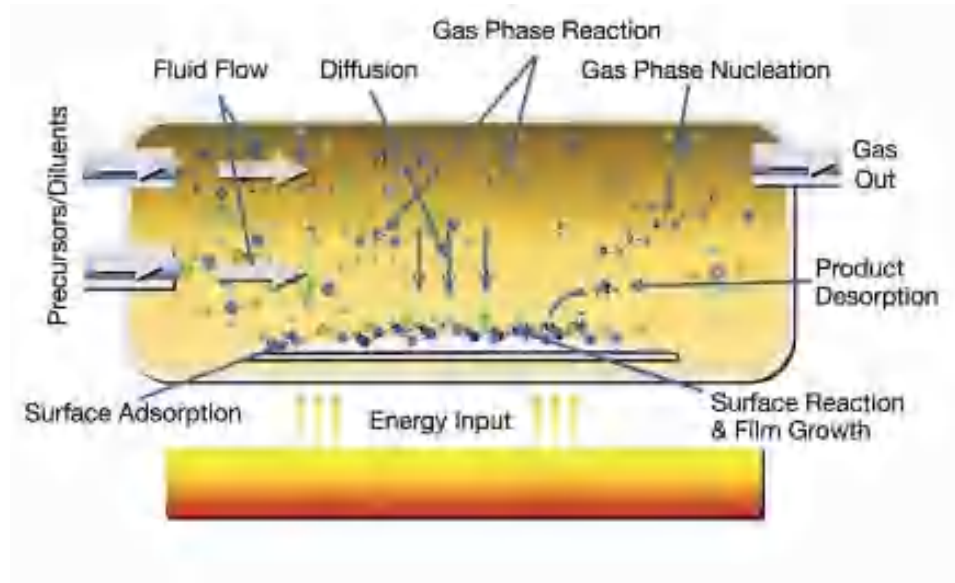


Figure I-38 : Schéma représentant les différents mécanismes de dépôt PECVD

- **Grandeurs caractéristiques du plasma**

- a. **Grandeur interne**

- i. **Densité électronique**

Le plasma est un gaz ionisé globalement neutre dans lequel coexistent des électrons, des ions et des neutres avec des densités respectives n_e , n_i , n_n . À partir de densités on définit le degré d'ionisation α comme étant le rapport.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (14)$$

- ii. **Température électronique**

Dans les plasmas, on définit le terme de température à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules. Ainsi, pour chaque espèce j on associe une température T_j à partir de la relation [53, 54].

$$\frac{1}{2} m v_j^2 = \frac{3}{2} k T_j \quad (15)$$

où

k est la constante de Boltzmann

v est la vitesse moyenne des électrons

iii. Potentiel plasma

Le plasma est un système globalement neutre. Mais tout objet isolé placé dans la décharge crée une perturbation. Les électrons étant en moyenne plus rapides que les ions, l'objet va se polariser négativement par rapport au plasma jusqu'à l'équilibre des flux électroniques et ioniques. L'objet sera donc polarisé négativement par rapport au plasma, à un potentiel V appelé potentiel flottant. Il y aura par conséquent apparition d'une chute de potentiel (gaine) entre l'objet et le plasma. Pour des décharges à des électrodes capacitatives il apparaîtra de façon similaire une gaine au niveau de la cathode et de l'anode.

iv. Longueur de Debye - Fréquence plasma

On définit la longueur de Debye L_D comme étant la distance où le plasma retrouve sa quasi-neutralité. De même, on exprime pour chaque espèce une fréquence plasma f_p qui traduit le temps de réponse de ces particules face à une perturbation. Ces grandeurs sont exprimées à l'aide des relations suivantes :

$$L_D = \sqrt{k \frac{T_e \epsilon_0}{n_e q^2}} \quad (16)$$

$$f_p = \frac{1}{2} \left(\frac{n q^2}{\epsilon_0 m} \right) \quad (17)$$

Avec :

k : Constante de Boltzmann

n_e : densité de l'espèce

T_e : Température électronique

q : charge de l'espèce

ϵ_0 : Permittivité du vide

m : masse de l'espèce

b. Grandeur externes

i. La puissance

La puissance injectée au plasma impacte en première approximation le taux d'ionisation des espèces injectées. Ces espèces potentiellement adsorbables sur une surface peuvent ensuite entrer en jeu dans les mécanismes de dépôt et/ou de gravure [55].

ii. La température du substrat

La température du substrat apporte l'énergie favorisant la mobilité des espèces, mais son augmentation favorise aussi la désorption des espèces volatiles du substrat [56].

iii. La pression totale

La pression totale dans la chambre de réaction est également un paramètre crucial car elle détermine la quantité globale d'espèces présentes dans le plasma. Il est essentiel de régler cette

pression de manière appropriée pour éviter la formation de poudre. Ainsi, pour maintenir un plasma à basse pression, la pression de travail est généralement située entre 0,1 mTorr et 10 Torr (1 Torr = 133 Pa).

iv. Les débits de précurseurs

Les débits de précurseurs sont également un facteur important à considérer. Ils ont un impact sur la pression partielle de chaque espèce réactive et affectent également leur temps de résidence dans le réacteur. Par conséquent, le choix des débits de précurseurs peut avoir une incidence sur le dépôt obtenu [57]

v. La géométrie du réacteur

Les caractéristiques telles que la forme, le volume du réacteur, la zone où se situent le plasma et l'endroit où les précurseurs sont introduits ont un impact direct sur le transport et la fragmentation des espèces. Cela peut grandement influencer la vitesse de croissance et la nature du dépôt

vi. La nature de la décharge électrique

Comme mentionné précédemment, la formation du plasma résulte du transfert d'énergie entre des molécules gazeuses et des électrons excités par un champ électromagnétique. Le degré d'ionisation du gaz dépend de la fréquence du champ électromagnétique, ce qui permet de distinguer trois types de plasmas.

Il existe trois types de plasmas qui diffèrent en fonction de leur fréquence:

- Les plasmas basses fréquences (entre 25 et 450 kHz) pour lesquels les ions et les électrons suivent les variations du champ électromagnétique.
- Les plasmas radiofréquences (1 MHz - 0,5 GHz) où seules les espèces légères oscillent, tandis que les électrons oscillent avec le champ électromagnétique contrairement aux ions plus lourds.
- Les plasmas hyperfréquences ou microondes (0,5 GHz - quelques GHz) pour lesquels aucune espèce n'oscille avec le champ électromagnétique, leur mouvement se faisant uniquement par diffusion et/ou convection.

I.4.3 Principales caractéristiques des capteurs de gaz

La mesure de grandeurs physiques est une discipline à part entière avec son propre vocabulaire. Les grandeurs quantifiées sont variées et s'appliquent à diverses applications

comme la mesure de température, de pression ou de concentration en gaz/particules. Par la suite nous allons présenter les caractéristiques des capteurs de gaz. Leurs performances s'évaluent en termes de sensibilité, sélectivité, stabilité, réversibilité, seuil de détection, temps de réponse et recouvrement, durée de vie et reproductibilité.

I.4.3.1 Sensibilité

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie [58]. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad (18)$$

Avec

S : la sensibilité au gaz

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

C : la concentration du gaz

I.4.3.2 Sélectivité

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz [59].

I.4.3.3 Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [60, 61].

I.4.3.4 Réversibilité

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

I.4.3.5 Reproductibilité

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

I.4.3.6 Limite de détection

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

I.4.3.7 Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) (Figure I.39). Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (mesure en flux dynamique)

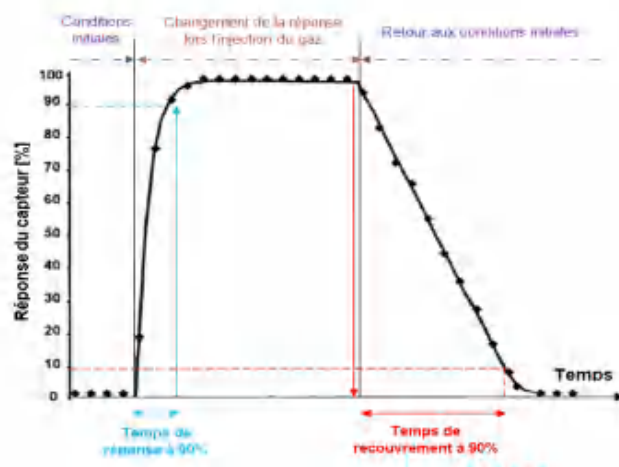


Figure I-39 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des généralités sur les capteurs chimiques. Nous avons présenté quelques composés organiques volatils avec leurs impacts sur la santé et l'environnement. Nous avons également décrit le principe de fonctionnement d'un capteur chimique et les principaux transducteurs utilisés pour leur mise en œuvre. Enfin nous avons présenté les différentes techniques d'élaborations de couches sensibles ainsi que les mécanismes d'absorptions et désorptions d'analytes dans ces couches.

Référence bibliographiques du chapitre I

- [1] A. Botsialas, P. Oikonomou, D. Goustouridis, T. Ganetsos, I. Raptis, and M. Sanopoulou, "A miniaturized chemocapacitor system for the detection of volatile organic compounds," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 776-784, 2013.
- [2] t. benaouda and y. bouchentouf, "analyse environnementale des composés organiques à l'état de trace par la chromatographie en phase gazeuse: vers une identification absolue en environnement complexe," 2015.
- [3] A. Cicolella, "Les composés organiques volatils (VOC): définition, classification et propriétés," *Revue des maladies respiratoires*, vol. 25, no. 2, pp. 155-163, 2008.
- [4] V. Soni, P. Singh, V. Shree, and V. Goel, "Effects of VOCs on human health," *Air pollution and control*, pp. 119-142, 2018.
- [5] S. K. Ayyala, J. H. Tsang, C. Blackman, and J. A. VOCington, "Comparative study of spin-coated and vapour deposited nickel oxides for detecting VOCs," in *2020 IEEE SENSORS*, 2020, pp. 1-4: IEEE.
- [6] I. A. f. R. o. Cancer, "A Review of Human Carcinogens. F. Chemical Agents and Related Occupations: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans," 2012.
- [7] O. Nurieva et al., "Progressive chronic retinal axonal loss following acute methanol-induced optic neuropathy: four-year prospective cohort study," *American Journal of Ophthalmology*, vol. 191, pp. 100-115, 2018.
- [8] P. Hantson, "Alcools et polyols toxiques: mécanismes toxiques et implications thérapeutiques," *Toxicologie Analytique et Clinique*, vol. 28, no. 3, pp. 239-240, 2016.
- [9] M. Roche, "Étude toxicologique des cétones en milieu industriel," Marseille, thèse pour le doctorat de médecine, 1983.
- [10] I. Styrène, "Fiche toxicologique n 2," INRS, ed.: INRS, 2006.
- [11] D. Lamiable, G. Hoizey, H. Marty, and R. Vistelle, "Intoxication aiguë au méthanol," *Revue Française des Laboratoires*, vol. 2000, no. 323, pp. 31-34, 2000.
- [12] A. Bellel and M. Boutamine, "Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces," 2017.
- [13] O. D. Sparkman, "A Perspective on Books on Mass Spectrometry in Chemistry," in *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*: Elsevier, 2016, pp. 322-341.
- [14] F. Rouessac, "Annick Rouessac avec collaboration de Daniel cruché," *ANALYSE CHIMIQUE Méthode et techniques instrumentales modernes*. 6ème édition. DUNOD, 2004.
- [15] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, "Chemical sensors: definitions and classification," *Pure and applied chemistry*, vol. 63, no. 9, pp. 1247-1250, 1991.
- [16] D. Mandal and S. Banerjee, "Surface acoustic wave (SAW) sensors: Physics, materials, and applications," *Sensors*, vol. 22, no. 3, p. 820, 2022.
- [17] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors," *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 196-203, 2014.
- [18] L. Rayleigh, "On waves propagated along the plane surface of an elastic solid," *Proceedings of the London mathematical Society*, vol. 1, no. 1, pp. 4-11, 1885.
- [19] H. Wohltjen and R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description," *Analytical chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 1458-1464, 1979.
- [20] H. Wohltjen and R. Dessy, "Surface acoustic wave probes for chemical analysis. III. Thermomechanical polymer analyzer," *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 1470-

- 1475, 1979.
- [21] C. Mah and K. B. Thurbide, "Acoustic methods of detection in gas chromatography," *Journal of separation science*, vol. 29, no. 12, pp. 1922-1930, 2006.
- [22] E. Schaller, J. O. Bosset, and F. Escher, "'Electronic noses' and their application to food," *LWT-Food Science and Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 305-316, 1998.
- [23] W. A. Groves and E. T. Zellers, "Analysis of solvent vapors in breath and ambient air with a surface acoustic wave sensor array," *Annals of occupational hygiene*, vol. 45, no. 8, pp. 609-623, 2001.
- [24] N. White and J. Turner, "Thick-film sensors: past, present and future," *Measurement Science and Technology*, vol. 8, no. 1, p. 1, 1997.
- [25] H. T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, and S. S. Schiffman, "The how and why of electronic noses," *IEEE spectrum*, vol. 35, no. 9, pp. 22-31, 1998.
- [26] G. Sauerbrey, "Use of the vibrating quartz for thin film weighing and microweighing," *Z. Phys.*, vol. 155, p. 206, 1959.
- [27] C. M. Miyazaki, F. M. Shimizu, and M. Ferreira, "Surface plasmon resonance (SPR) for sensors and biosensors," in *Nanocharacterization techniques*: Elsevier, 2017, pp. 183-200.
- [28] J. R. Stetter and J. Li, "Amperometric gas sensors a review," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 352-366, 2008.
- [29] A. Bratov, N. Abramova, and A. Ipatov, "Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review," *Analytica chimica acta*, vol. 678, no. 2, pp. 149-159, 2010.
- [30] B. R. Eggins, *Chemical sensors and biosensors*. John Wiley & Sons, 2008.
- [31] A. L. Ghindilis, T. G. Morzunova, A. V. Barmin, and I. N. Kurochkin, "Potentiometric biosensors for cholinesterase inhibitor analysis based on mediatorless bioelectrocatalysis," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 11, no. 9, pp. 873-880, 1996.
- [32] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, A. Antoniou, and B. Fahys, "Urea potentiometric biosensor based on modified electrodes with urease immobilized on polyethylenimine films," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, no. 12, pp. 1641-1647, 2004.
- [33] P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar, and V. Gupta, "Metal oxide catalyst assisted SnO₂ thin film based SO₂ gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 224, pp. 282-289, 2016.
- [34] J. L. Hobdell, "Optimization of interdigital capacitors," *IEEE Transactions on Microwave Theory Techniques*, vol. 27, pp. 788-791, 1979.
- [35] R. Esfandiari, D. W. Maki, and M. Siracusa, "Design of interdigitated capacitors and their application to gallium arsenide monolithic filters," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 31, no. 1, pp. 57-64, 1983.
- [36] X. Chang et al., "Highly sensitive acetone sensor based on WO₃ nanosheets derived from WS₂ nanoparticles with inorganic fullerene-like structures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 343, p. 130135, 2021.
- [37] S. G. Leonardi, "Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor applications," *Chemosensors*, vol. 5, no. 2, p. 17, 2017.
- [38] P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar, and V. Gupta, "Metal oxide catalyst assisted SnO₂ thin film based SO₂ gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, no. 224, pp. 282-289, 2016.
- [39] C. Brinker, G. Frye, A. Hurd, and C. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin solid films*, vol. 201, no. 1, pp. 97-108, 1991.
- [40] A. Wei, L. Pan, and W. Huang, "Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, no. 18, pp. 1409-1421, 2011.
- [41] A. Morilhat, "Synthese de couches minces resistives par pulverisation cathodique

- magnetron pour l'elaboration de resistances etalons calculables en courant alternatif," Belfort-Montbéliard, 2011.
- [42] T. Miyata, Y. Minamino, S. Ida, and T. Minami, "Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by vacuum arc plasma evaporation," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 22, no. 4, pp. 1711-1715, 2004.
 - [43] J. Jaglarz, P. Dulian, P. Karasiński, and P. Winkowski, "Scattering phenomena in porous sol-gel-derived silica films," *Coatings*, vol. 10, no. 6, p. 509, 2020.
 - [44] S.-Y. Kuo et al., "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films," *Journal of crystal growth*, vol. 287, no. 1, pp. 78-84, 2006.
 - [45] D. Bokov et al., "Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, pp. 1-21, 2021.
 - [46] M. Sharifzadeh, *Design and operation of solid oxide fuel cells: The systems engineering vision for industrial application*. Academic Press, 2019.
 - [47] S. Ilican, Y. Caglar, and M. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method," *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 10, no. 10, pp. 2578-2583, 2008.
 - [48] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon," *Journal of crystal growth*, vol. 247, no. 3-4, pp. 497-504, 2003.
 - [49] L. Martinu, O. Zabeida, and J. Klemberg-Sapieha, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings," *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, pp. 392-465, 2010.
 - [50] M. Konuma and M. Konuma, "Chemical Vapor Deposition Under Plasma Conditions," *Film Deposition by Plasma Techniques*, pp. 149-184, 1992.
 - [51] H. Lecacheux, "Elaboration et caractérisation de matériaux membranaires fluorés par PECVD. Application à l'extraction d'ions bromure de solutions aqueuses," Montpellier 2, 1999.
 - [52] H. Yasuda, "Plasma polymerization Academic Press," Inc., Orlando, Florida, pp. 184-185, 1985.
 - [53] M. El Morsli and P. Proulx, "Two-temperature chemically non-equilibrium modelling of an air supersonic ICP," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 16, p. 4810, 2007.
 - [54] D. Pelletier, "Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductifs-application aux procédés," INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2006.
 - [55] T. Williams and M. W. Hayes, "Polymerization in a glow discharge," *Nature*, vol. 209, pp. 769-773, 1966.
 - [56] M. Kim et al., "High-rate deposition of plasma polymerized thin films using PECVD method and characterization of their optical properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 169, pp. 595-599, 2003.
 - [57] P. Kramer, A. Sharma, E. Hennecke, and H. Yasuda, "Polymerization of para-xylylene derivatives (parylene polymerization). I. Deposition kinetics for parylene N and parylene C," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 22, no. 2, pp. 475-491, 1984.
 - [58] Y.-F. Sun et al., "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review," *Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2610-2631, 2012.
 - [59] K. Ngo, "Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz," Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III, 2006.

- [60] B. Rivière, "Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

II.1 Introduction

Les capteurs de molécules organiques volatiles (VOCs) étudiés dans le cadre de cette thèse comportent deux parties essentielles : le transducteur à base de structures IDC et les couches sensibles. En première partie de ce chapitre, nous allons présenter les différentes étapes de microélectronique utilisées pour la fabrication des structures IDC avec différents gap. En suite, nous présenterons le réacteur plasma utilisé pour déposer les couches minces servant comme couche chimio-sensible pour la détection des VOCs. En deuxième partie, nous présenterons la cellule utilisée pour évaluer la réponse des capteurs fabriqués envers différents types de VOCs suivie d'une partie qui décrira les différentes méthodes d'analyse multivariable utilisées pour l'identification et la quantification d'un gaz dans un mélange. En fin du chapitre, nous décrirons les différentes techniques d'analyse structurale et morphologique des couches élaborées.

II.2 Fabrication des électrodes interdigitées par la méthode 'Lift-off'

Le procédé de lift-off dans le domaine de la micro-technologie et de la micro-structuration est une méthode de création de motifs d'un matériau cible (par exemple un métal) sur la surface d'un substrat (par exemple le verre) en utilisant un matériau sacrificiel (par exemple une résine photosensible).

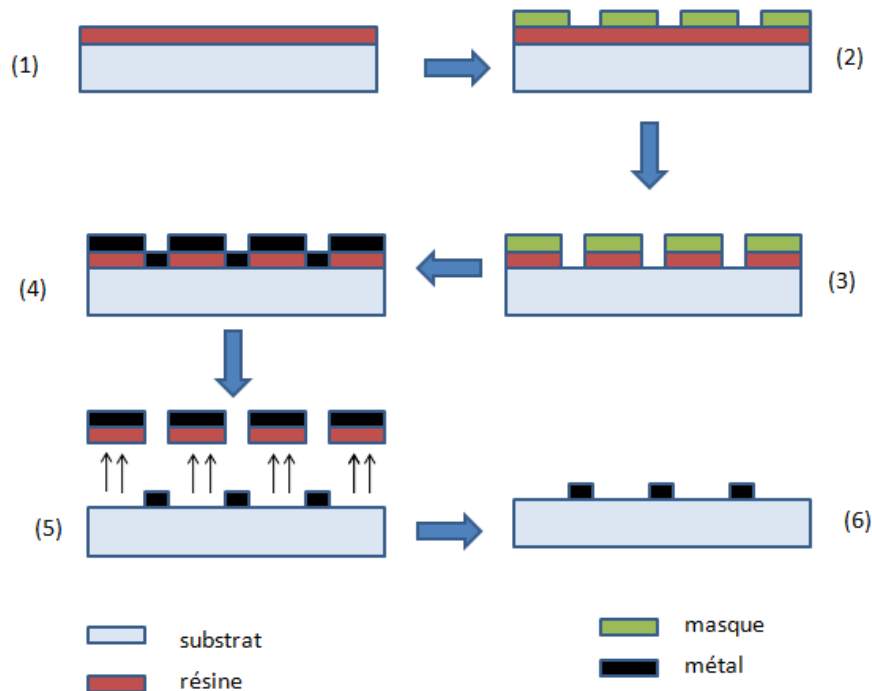


Figure II-1 : Différentes étapes dans le processus lift-off

La figure II.1 résume les étapes principales utilisées dans ce processus de fabrication [1].

- 1- Une couche de résine photosensible est déposée en premier lieu sur le substrat
- 2- Un masque est en suite placé au-dessus de la résine pour déterminer la forme avec des paramètres géométriques bien déterminés des électrodes interdigitées.
- 3- La couche de résine est ensuite exposée à une source de lumière ultraviolette (UV) à travers le masque. Les régions de résine exposées aux UV sont enlevées à l'aide d'une solution chimique.
- 4- Une couche d'aluminium est déposée sur le substrat en verre à l'aide d'un évaporateur thermique avec une épaisseur d'environ 100 nm.
- 5- Enfin du processus, la couche de résine restante est retirée avec un solvant laissant le métal (les électrodes interdigitées) sur la surface du substrat.

En suivant ces étapes, les électrodes interdigitées peuvent être fabriquées avec une haute résolution et une grande précision, avec des espacements inter-digités pouvant atteindre des dimensions submicroniques. Dans le cadre de cette thèse, les structures IDCs ont été réalisées en salle blanche au laboratoire plasma et conversion de l'énergie de Toulouse (France). Afin d'étudier l'effet des paramètres géométriques de la structure IDC sur la réponse des capteurs, des électrodes interdigitées avec un espacement de 36 μm , 80 μm , 200 μm et 400 μm ont été fabriquées.

II.3 Recouvrement des électrodes par la technique PECVD

L'hexamethyldisiloxane (HMDSO) de formule chimique $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ est le monomère le plus couramment utilisé pour l'élaboration de couches minces organosiliciées. Les films élaborés à partir de ce monomère présentent des propriétés intéressantes telles qu'une bonne transparence, une bonne adhérence à divers substrats et une bonne propriété thermique [2]. L'hexamethyldisiloxane est liquide dans les conditions normales de pression et de température, non toxique et non explosif. Il se présente sous forme gazeuse aux pressions de travail (0,1 à 1 mbar), ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Sa masse molaire est de 162,38 g/mol, sa densité à la température ambiante est de 0,764 g/cm³ et sa pureté est supérieure à 99 %. Le réacteur plasma utilisé pour les revêtements des structures IDCs est représenté en figure II.2. Le réacteur est composé d'une chambre cylindrique en verre pyrex pour la réalisation du vide, une paire d'électrodes symétriques parallèles pour la création de la décharge plasma et la dissociation de la molécule du monomère, un système de vide composé d'une pompe à palettes de type 2010 CP ALCATEL qui permet d'atteindre un vide primaire de

l'ordre de 10^{-2} mbar et d'un système d'admission du monomère. La pression dans le réacteur a été contrôlée par un système de mesure de pression (Jauge Pirani). Les substrats ont été placés sur l'électrode inférieure et la pression partielle constante de la vapeur du monomère a été ajustée et injectée au réacteur par une différence de pression. La puissance de décharge plasma a été commandée par un générateur haute tension basse fréquence (19 KHz). Les couches minces sont déposées en même temps sur les électrodes interdigitées pour l'évaluation de la réponse des capteurs et sur des substrats en silicium pour la caractérisation structurale et morphologique.

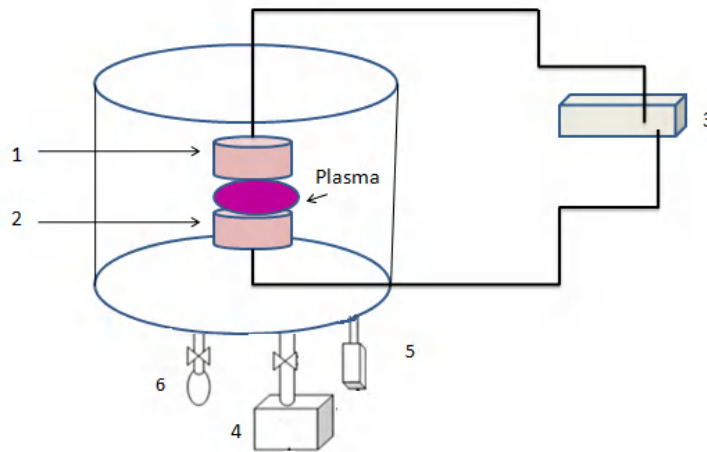


Figure II-2 : Schéma du réacteur PECVD utilisé pour le dépôt de couches minces

- 1- Electrode supérieur
- 2- Electrode inférieur
- 3- Générateur haute tension basse fréquence
- 4- Pompe à vide
- 5- Jauge Pirani pour mesurer le vide
- 6- Bouteille contenant le monomère HMDSO

Tous les dépôts ont été élaborés à partir de pure vapeur d'HMDSO, la puissance de décharge a été maintenue constante à 26 Watts et la pression du monomère a été variée entre 20 et 50 Pa afin d'évaluer son effet direct sur la structure des films et son effet indirect sur la sensibilité des capteurs envers les gaz étudiés. Des polymérisations plasma d'HMDSO ont été également

réalisées sur des structures IDCs avec différents gap ($36\text{ }\mu\text{m}$, $80\text{ }\mu\text{m}$, $200\text{ }\mu\text{m}$ et $400\text{ }\mu\text{m}$) en utilisant les conditions optimales de la pression du monomère.

II.4 Dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation la réponse des capteurs

Les propriétés de détection des capteurs réalisés ont été évaluées envers différentes concentration de molécules de méthanol, d'éthanol et d'acétone allons de 100 ppm à 400 ppm. L'évaluation de la réponse des capteurs a été réalisées à l'intérieure d'une cellule de mesure réalisé dans le cadre de cette thèse (figure II.3). La cellule contient un porte échantillon (capteur), une syringe permettant l'injection de l'analyte sous forme liquide avec volume et densité connus, un système de chauffage contrôlé permettant l'évaporation instantané du liquide test et d'un système d'évacuation avec un système d'introduction de l'air sec pour permettre la desorption de l'analyte après absorption. La réponse du capteur (changement de capacité) est mesuré par un pont RLC de type Hewlett Packard 4284A piloté par un PC via l'interface GPIB avec un logiciel d'interface réalisé par Labview.

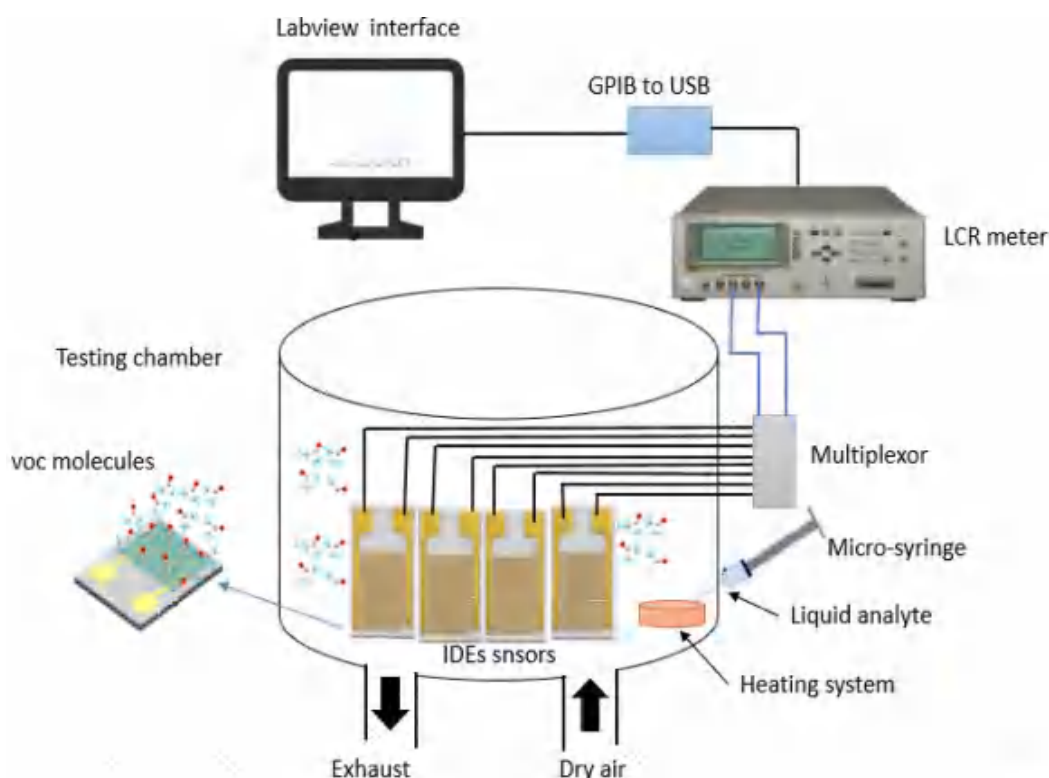


Figure II-3 : Représentation schématique de la chambre d'essai

La concentration de l'analyte injecté dans la cellule de mesure a été calculée en partie par million (ppm) selon l'équation suivante :

$$C = \frac{\rho V_l}{V} = \frac{m_g}{v} \quad (1)$$

où :

C :est la concentration (ppm), ρ est la densité du liquide (mg/L), V_l est le volume du liquide (l), m_g :est le poids du liquide (mg) et V est le volume de la cellule d'essai (l).

Avant les mesures, le capteur a été laissé dans un environnement d'air sec pour obtenir une stabilisation de ligne base (valeur de capacité stable). La procédure de la phase d'absorption (figure 2.4) consiste à introduire dans la cellule de test un liquide d'analyte de volume et de densité connus à l'aide d'une seringue et le laissé s'évaporer librement sur une plaque chauffante placée à l'intérieur de la chambre de test. Les changements de capacité des capteurs du à l'absorption de molécules de VOC sont enregistrés dans un PC jusqu'à atteindre un régime de saturation. Le niveau de saturation du capteur a été considéré lorsque les variations de la capacité fluctuent entre ± 1 pF pendant au moins deux minutes successives.

Durant la phase de desorption, l'air sec a été injecté dans la chambre de mesure et les changements de capacité ont été également enregistrés jusqu'à restauration de ligne de base du capteur (figure II.4). La restauration complète de la ligne de base indique qu'il y a une desorption complète d'analyte. Les phases d'absorption et de desorption ont été répétées trois fois pour chaque phase afin de s'assurer qu'il y a une bonne reproductibilité des mesures. Les réponses des capteurs étudiés ont été évaluées envers différentes concentration d'éthanol, de méthanol et d'acétone allons de 100 à 400 ppm. La température du capteur a été maintenue à température ambiante à l'aide d'un régulateur de température (Figure II.5). Les mesure de capacité ont été effectuées avec une fréquence de 10 KHz afin d'avoir une bonne reproductibilité des mesures [3].

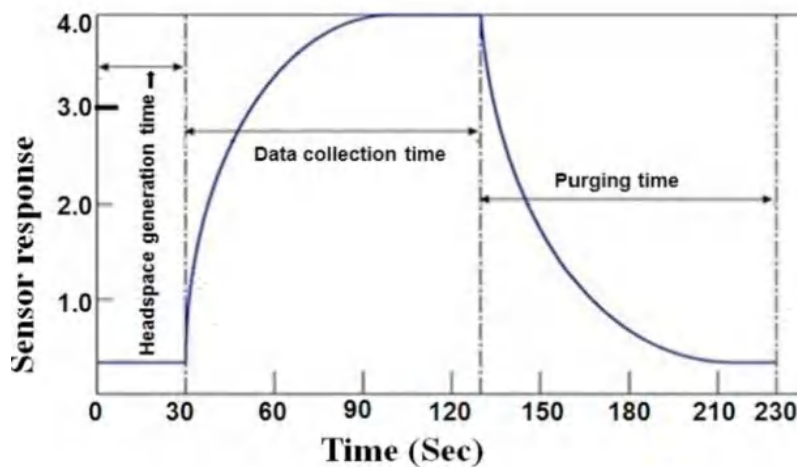


Figure II-4 : Cinétique de réponse typique d'un capteur

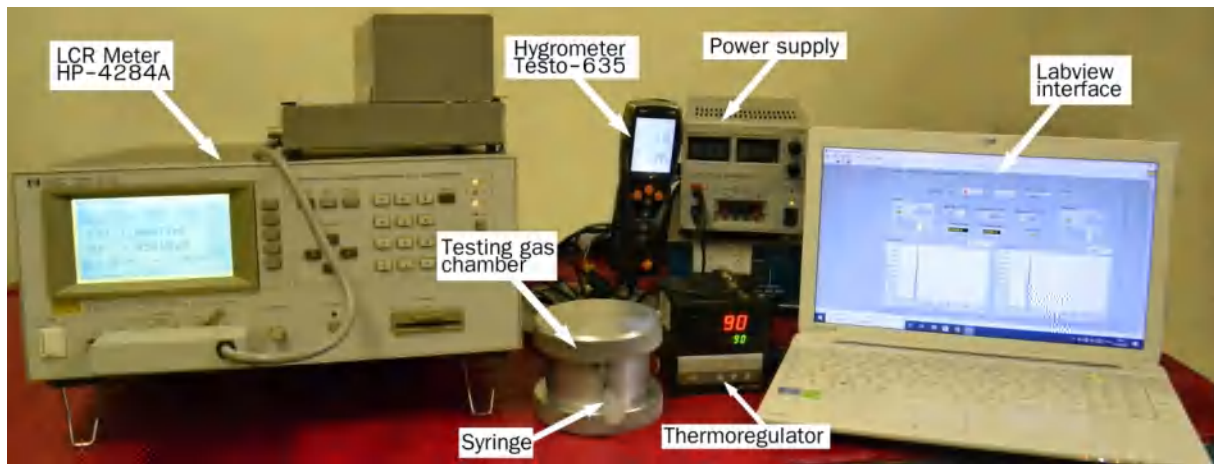


Figure II-5 : Photo du dispositif d'évaluation de la réponse du capteur

II.5 Analyse multivariable

Lorsque la sélectivité totale des capteurs envers un gaz spécifique n'est pas possible, on utilise en général les réponses obtenues avec un système de multi-capteurs combiné à une méthode d'analyse multivariable. Le développement d'un tel système est basé sur le choix des réponses des capteurs et sur la méthode l'analyse de reconnaissance des forme. Pour l'identification et la quantification d'un gaz dans un mélange nous avons utilisé la méthode d'analyse en composantes principale (ACP) et les réseaux de neuronaux multicouches (MLNN).

II.5.1 Analyse en composantes principales (ACP)

L'ACP est une méthode non supervisée basée sur l'analyse factorielle descriptive, vise à résumer de manière graphique les données d'une matrice complexe de tailles variables sur deux ou trois axes principaux. Les données sont projetées sur ce nouveau plan en fonction de leur proximité avec les variables [4]. La méthode consiste à identifier les composantes principales (CP) qui représentent les axes de variation les plus importants. Le but est de trouver les n CP qui expliquent le mieux la plus grande quantité d'informations de la matrice originale en réduisant le nombre de dimensions. Les CP sont obtenues par une combinaison linéaire des variables (réponses des capteurs) [5], donc leur nombre est égal au nombre de capteurs. Cependant, elles sont ordonnées de manière à ce que la première CP représente la plus grande variance d'information, suivie par la deuxième CP et ainsi de suite.

Cette méthode identifie les similitudes entre les observations en les regroupant dans un diagramme de dispersion. Les nouvelles observations sont ensuite projetées dans ce diagramme en fonction de leur ressemblance avec les observations déjà représentées, en utilisant les mêmes variables. Elle permet également de détecter les relations entre les variables, en utilisant un cercle de corrélation des variables.

II.5.1.1 Description mathématique de l'ACP :

1. Préparation des données pour le traitement (centrage et réduction) : Les informations originales stockées dans une matrice (M) subissent une réduction par la moyenne et un centrage par l'écart type.

$$M = \begin{bmatrix} X_{1,1} & \cdots & X_{1,M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{N,1} & \cdots & X_{N,M} \end{bmatrix} X_{ij} \quad (2)$$

Où X_{ij} : la valeur de l'observation (échantillon) i pour une variable j .

La moyenne ($\bar{X}_j$) de chaque variable pour la réduction est :

$$\bar{X}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{ij} \quad (3)$$

Où N : est le nombre d'échantillon.

L'écart-type ($\sigma(X_j)$) de chaque variable pour le centrage est :

$$\sigma(X_j) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{ij} - \bar{X}_j)^2} \quad (4)$$

La matrice réduite par la moyenne est ($\bar{M}$) :

$$\bar{M} = \begin{bmatrix} X_{1,1} - \bar{X}_1 & \cdots & X_{1,M} - \bar{X}_M \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{N,1} - \bar{X}_1 & \cdots & X_{N,M} - \bar{X}_M \end{bmatrix} \quad (5)$$

La matrice centrée réduite est ($\tilde{M}$) :

$$\tilde{M} = \begin{bmatrix} \frac{X_{1,1} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{1,M} - \bar{X}_M}{\sigma(X_M)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{X_{N,1} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{N,M} - \bar{X}_M}{\sigma(X_M)} \end{bmatrix} \quad (6)$$

2. Calcul de la matrice de VOCariance (VOC) :

$$VOC = \bar{M}^t * D * \bar{M} \quad (7)$$

3. Calcul de la matrice de corrélation (Cor) :

$$Cor = \tilde{M}^t * D * \tilde{M} \quad (8)$$

$$D = \begin{bmatrix} 1/N & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 1/N \end{bmatrix} \quad (9)$$

4. Calcul des valeurs propres de la matrice de corrélation ou la matrice de VOCariance (Co) selon le choix (diagonalisation) : calcul du déterminant

$$\text{Det}(Co - \lambda * I_N) = 0 \quad (10)$$

Où λ : les valeurs propres, I_N : la matrice identité et N : les dimensions de la matrice carrée de Co

5. Calcul des vecteurs propres $v_n = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \end{pmatrix}$ par la formule suivante :

$$(Co - \lambda_n * I_N) * v_n = 0 \quad (11)$$

6. Calcul des coordonnées de la matrice des observations (CP) dans les CPs pour le diagramme de dispersion.

$$CP = \tilde{M} * v_n \quad (12)$$

La plus grande valeur propre avec son vecteur propre correspond à la première CP1 et la deuxième valeur propre suivante avec son vecteur propre correspond à la deuxième CP2 et ainsi de suite. Les deux CPs correspondent aux deux plus grandes valeurs propres ou aux deux vecteurs propres et sont retenues pour la représentation en deux dimensions. Pour une représentation en trois dimensions on retient les trois premières CPs.

Le taux de variance de chaque CP est calculé en pourcentage selon τ_k (la qualité de la représentation)

$$\tau_k = \frac{\sum_{i=1}^k \lambda_k}{N} * 100\% \quad (13)$$

Où N : est le nombre total des valeurs propres

7. Calcul des coordonnées de la matrice des variables (CC) dans les CPs pour Le cercle de corrélation :

$$CC = v_n * \sqrt{\lambda_n} \quad (14)$$

On ne retient que les deux plus grandes CPs pour une représentation graphique des variables.

II.5.2 Réseaux de neurones artificiels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont des méthodes d'apprentissage supervisées qui s'inspire des études sur le cerveau humain [6]. Leur objectif est de prédire les résultats d'un modèle [7]. Les réseaux de neurones sont caractérisés par trois propriétés : leur

structure, leur fonction d'activation et leur méthode d'apprentissage pour la prédiction de nouvelles données. Le RNA est constitué principalement de neurones interconnectés selon une architecture définie par des liaisons synaptiques (W). Ces liaisons permettent de recevoir et d'envoyer des données à partir d'autres neurones. Le réseau est organisé en couches, chacune contenant plusieurs neurones, et chaque couche dépend de la précédente. La couche d'entrée, qui contient les données des variables (réponses des capteurs), comporte autant de neurones qu'il y a de capteurs. La couche de sortie, qui contient les résultats, comporte autant de neurones qu'il y a de données à expliquer, c'est-à-dire les VOC à identifier ou quantifier. Entre ces deux couches, se trouve une couche cachée dont le nombre de neurones est ajustable en fonction de la complexité du problème [8] (figure II.6).

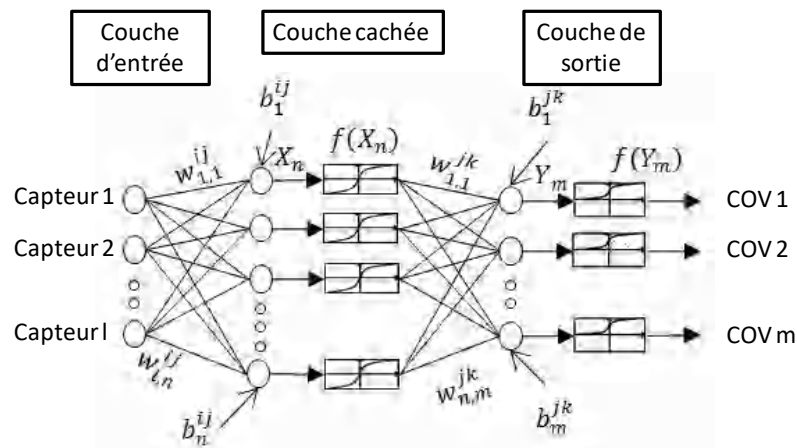


Figure II-6 : Structure MLP du réseau de neurones

L'information se propage du premier vers le dernier neurone en passant par une couche cachée. La valeur de chaque neurone est obtenue en effectuant une combinaison linéaire des neurones de la couche précédente, pondérée par les poids synaptiques (W_{ij}). Il est possible d'ajouter un terme de biais (B_i) [9]. Le résultat de cette combinaison linéaire est ensuite transformé par une fonction d'activation choisie par l'utilisateur. Nous pouvons calculer la sortie du réseau de neurones comme suit:

$$COV_m = f(Y_m) = f(b_m^{jk} + \sum_{j=1}^n (w_{j,m}^{jk} * f(X_j))) \quad (15)$$

Avec :

$$X_n = b_n^{ij} + \sum_{i=1}^l (w_{i,n}^{ij} * capteur_i) \quad (16)$$

Où

- $f(Y_m)$: est la valeur de sortie du neurone m.
- b_m^{jk} et $w_{j,m}^{jk}$: sont les biais et les poids synaptiques entre la couche cachée et la couche de sortie.

- $f(X_j)$: est la valeur de sortie du neurone de la couche cachée.
- $b_n^{i,j}$ et $w_{i,n}^{i,j}$: sont les biais et les poids synaptiques entre la couche d'entrée et la couche cachée.
- l : est le nombre de neurones de la couche d'entrée, n : est le nombre de neurones de la couche cachée et m : est le nombre de neurones de la couche de sortie.

II.6 Technique de caractérisation structurelle et morphologique de couches déposées

II.6.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Au cours de ces dernières années, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi toutes les microscopies électroniques, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle est capable, du fait de sa profondeur de champ, de produire des images de haute résolution avec plusieurs informations physiques et chimiques de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface point par point. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image sur un écran. Dans un **Microscope électronique à balayage**, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié de la figure II.7. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS). En effet, l'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis, d'où la possibilité de réaliser des analyses qualitatives avec identification des éléments présents dans l'échantillon et/ou des analyses quantitatives avec l'obtention du pourcentage atomique ou massique de chaque élément.

L'analyse dispersive en énergie EDS permet d'obtenir une analyse quantitative ou qualitative, suivant les conditions, des éléments chimiques dans un échantillon solide et dans un volume micrométrique (une sphère de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres), en comptant le nombre de photons X émis par ce dernier pendant un temps déterminé quand il est bombardé par un faisceau d'électrons.

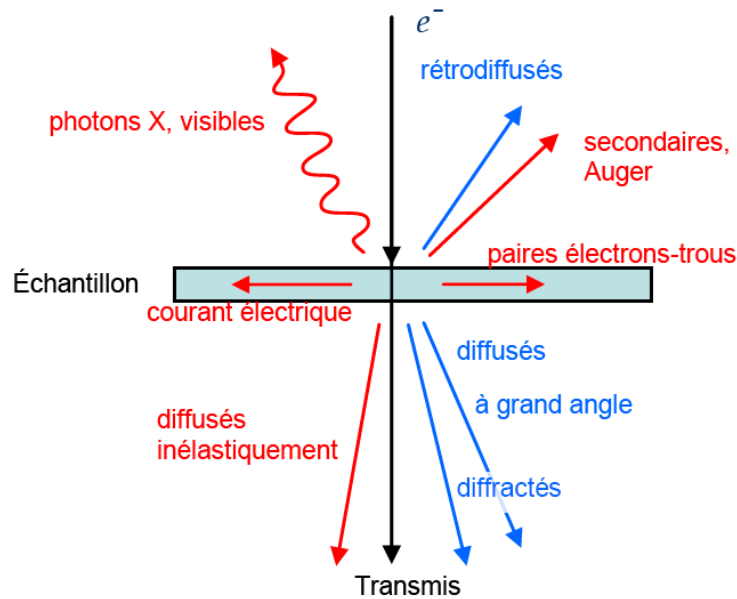


Figure II-7 : Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon

Un microscope électronique à balayage comme le schématise la figure II.8 est essentiellement constitué de :

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

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0.2 à 30 kV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons [10]. A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif. Enfin, des bobines défectrices déplacent le spot du faisceau électronique la surface de l'échantillon.

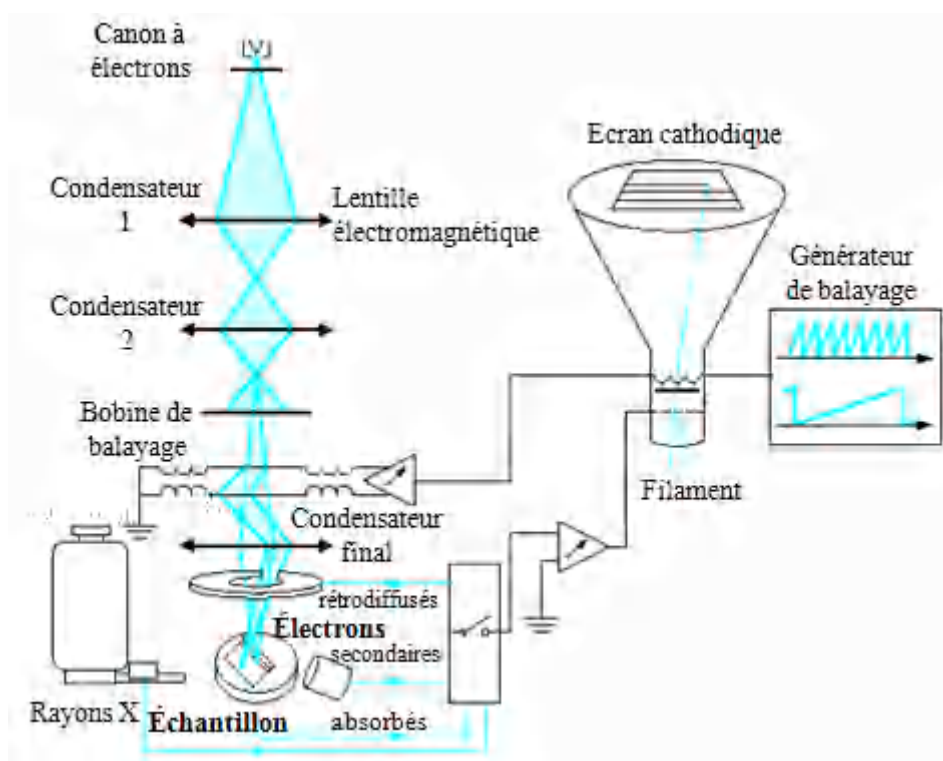


Figure II-8 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB

Les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL-Jed 2300 (figure II.9) après métallisation de la surface de l'échantillon.



Figure II-9 : Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL-Jed 2300

II.6.2 Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (ou Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation physico-chimique via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Rapide et sensible, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Nous allons dans ce paragraphe décrire le principe du FTIR pour caractériser les différentes couches organosiliciées déposées sur le silicium. L'analyse physico-chimique des films élaborés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR de type Nicolet Avatar 360 doté d'un laser de type He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm (Figure II.10).



Figure II-10 : Spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bernard et par Rouessac [11]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. En irradiant une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque

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

$$\nu = \frac{\sqrt{m_1 + m_2}}{2\pi c \sqrt{m_1 m_2}} \quad (17)$$

Avec

ν : nombre d'onde de la vibration (cm^{-1})

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

m_1 et m_2 : masse des atomes liés (g)

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

Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [12].

Informations quantitatives : Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée est proportionnelle à la concentration. [13]

II.6.3 Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec la surface du substrat (figure II.11). Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Dans
ce

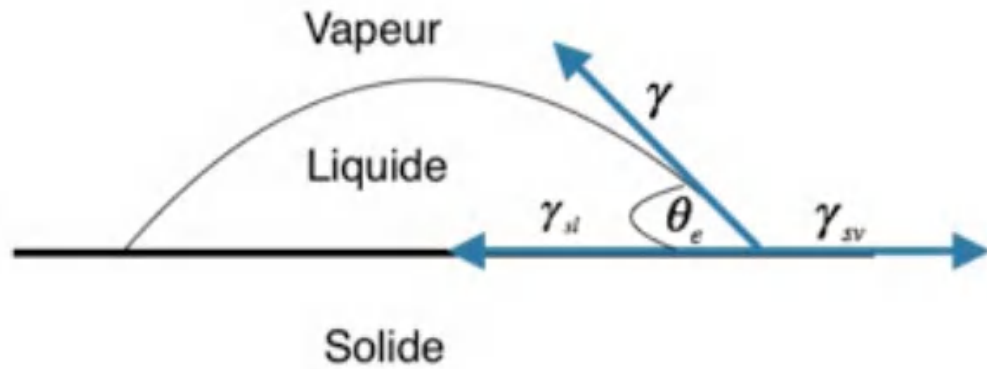


Figure II-11 : Image d'une goutte de liquide sur une surface solide

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



Figure II-12 : Dispositif de mesure de l'angle de contact

II.6.4 Spectroscopie ellipsométrique

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique non destructive, non contaminant, non perturbatrice qui ne nécessite ni préparation de l'échantillon, ni un environnement spécial de mesure [14]. Elle est utilisée couramment pour extraire les paramètres optiques dans un matériau, en particulier l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la qualité de surface (la rugosité) et les épaisseurs de couches minces. Par ailleurs, la sensibilité de cette technique aux distributions des atomes dans les couches composites rend cette technique plus attractive dans l'étude des nanoparticules. Cette méthode est basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière lorsqu'elle est réfléchiée par une surface. Ce changement est déduit par les coefficients complexes de réflexion de Fresnel entre deux modes propres de polarisation. Cette modification, décrite par les angles ellipsométriques, est liée à la composition du milieu.

L'appareil représenté sur la figure II.13 est l'ellipsomètre utilisé pour mesurer l'épaisseur de couches élaborées. C'est un modèle SpecEL2000-VIS, fonctionnant dans une gamme de longueurs d'onde du proche ultraviolet au proche infrarouge, allant de 450 à 900 nm. Il permet de mesurer les propriétés optiques d'un système multicouche et des épaisseurs allant de 1 nm à 5 μm .



Figure II-13 : Ellipsomètre SpecEL2000-VIS

L'ellipsomètre utilisé dans cette étude est composé d'un bras d'excitation comportant une source lumineuse et un polariseur tournant. La source de lumière est une lampe à arc Xénon (halogène). Un bras d'analyse est constitué d'un analyseur tournant et d'un ensemble de détection (monochromateur–photomultiplicateur). Le faisceau lumineux provenant de la lampe est polarisé linéairement au moment de son passage à travers le polariseur (axe optique du bras d'excitation) et fait un angle de 70^0 (angle d'incidence) avec la normale de la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence dans cet ellipsomètre est contrôlé par ordinateur. Le faisceau réfléchi traverse un second polariseur tournant (analyseur), sa polarisation dépend de l'épaisseur et de l'indice optique des couches à analyser. Cette lumière se propage jusqu'à arriver au détecteur, ce qui permet de quantifier les valeurs des angles ellipsométriques déterminées par l'analyseur (variations de l'état de polarisation).

II.6.5 Le microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est l'une des techniques qui fournit une véritable mesure de la hauteur sur l'échelle nanométrique. Si nous pouvons obtenir une mesure quantitative de la hauteur, nous pouvons effectuer des mesures telles que l'analyse de la rugosité. L'imagerie par microscopie à force atomique est basée sur le suivi pendant le balayage de la surface à caractériser, de la déformation d'un cantilever sur lequel est placée une pointe très fine de taille micrométrique. Comme la surface externe supérieure du cantilever est fortement réfléchissante, un faisceau laser incident dessus y est réfléchi selon un angle dépendant de l'angle de sa déflexion induite par la forme de la topographie de la surface que balaie la pointe. Le faisceau laser réfléchi tombe sur un quadrant de photodiodes et permet de reproduire la déformation du cantilever et par conséquent le profil de la surface en cours d'analyse et sa topologie jusqu'à des résolutions nanométriques (Figure II.14). L'AFM a deux modes de fonctionnement : le mode contact et le mode sans contact (tapping). Dans le mode contact, la pointe frôle la surface et produit sa topographie durant son balayage. La pointe s'use rapidement dans ce mode. Dans le mode tapping sans contact, la pointe oscille lors de son déplacement au-dessus de la surface à caractériser autour d'une position d'équilibre très proche de la surface (sans forcément la toucher), ce qui l'utilise moins.

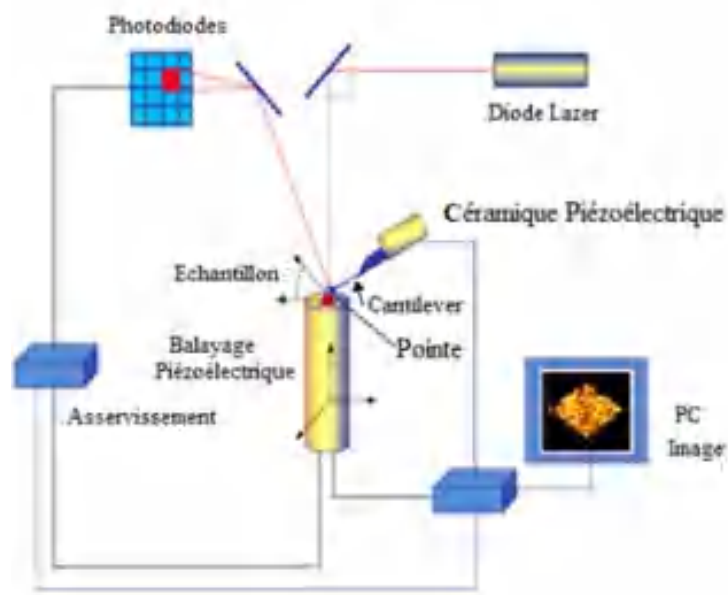


Figure II-14 : Schéma de principe du microscope à force atomique

Pour l'étude de la topographie de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope à force atomique (AFM) de marque Angstrom Advanced Inc (AA2000) (figure II.15). L'exploitation et le traitement des images acquises a été faite grâce, au logiciel SPM imager.



Figure II-15 : Atomic Force Microscope AA2000

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons nous donné les différentes étapes de microélectronique utilisées pour la fabrication des structures IDC avec différents gaps. Nous avons également présente le réacteur plasma utilisé pour déposer les couches minces servant comme couche chimio-sensible pour la détection des VOCs. Ceci nous a permis de mettre en évidence la place des capteurs a électrodes interdigitées pour la détection des composés organiques volatils, Enfin nous avons présenté brièvement les différentes méthodes d'analyse multivariable utilisées pour l'identification et la quantification d'un gaz dans un mélange. Et les différentes techniques d'analyse structurelle et morphologique des couches élaborées.

Référence bibliographiques du chapitre II

- [1] V. Georgel, "Étude de l'influence de l'assemblage sur le comportement des composants électromécaniques intégrés dans des systèmes radiofréquences," Université Paris-Est, 2008.
- [2] C. Vallée, "Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon," Nantes, 1999.
- [3] S. Zeinali, S. Homayoonnia, and G. Homayoonnia, "Comparative investigation of interdigitated and parallel-plate capacitive gas sensors based on Cu-BTC nanoparticles for selective detection of polar and apolar VOCs indoors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 278, pp. 153-164, 2019.
- [4] Y. Yin and X. Tian, "Classification of Chinese drinks by a gas sensors array and combination of the PCA with Wilks distribution," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 124, no. 2, pp. 393-397, 2007.
- [5] D. Meng, Q. Zhao, and Z. Xu, "Improve robustness of sparse PCA by L1-norm maximization," *Pattern Recognition*, vol. 45, no. 1, pp. 487-497, 2012.
- [6] G. Dreyfus et al., "Réseaux de neurones, méthodologie et applications, édité by G," Dreyfus, Eyrolles, Paris, 2002.
- [7] A. Bellel, O. C. Lezzar, and K. Aguir, "Evaluation de la concentration d'un composé dans un mélange gazeux par un nez électronique," 2017.
- [8] H. Singh et al., "Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 200, pp. 147-156, 2014.
- [9] M. Kamionka, P. Breuil, and C. Pijolat, "Calibration of a multivariate gas sensing device for atmospheric pollution measurement," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 118, no. 1-2, pp. 323-327, 2006.
- [10] M. Calafat, "Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en plasma micro-ondes multipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique répartie: étude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications," Toulouse 3, 2008.
- [11] D. Bertrand and E. Dufour, "La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires," Editions Tec et Doc, London, Paris, New York, 2000.
- [12] site web <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>
- [13] J.-F. Lelievre, "Elaboration de SiNx: H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [14] J.-M. Lamarre, "Propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocomposites métal-diélectrique anisotropes," Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2008.

Chapitre III : Simulation de la variation de la capacité du capteur en fonction des paramètres géométriques de la structure interdigitée et physiques de la couche sensible

III.1 Introduction

Les condensateurs à électrodes interdigités (IDC) sont des transducteurs les plus utilisés dans les capteurs chimiques et biologiques où un changement de capacité ou d'impédance est mesuré en réponse à l'interaction entre l'analyte et une couche sensible. La géométrie de base d'un IDC est définie par les paramètres indiqués dans la figure III.1. Ces paramètres comprennent le nombre total d'électrodes N , la largeur des électrodes W , la longueur des électrodes L et la distance inter-électrodes G . La capacité totale de l'IDC dépend de ces paramètres, des caractéristiques du substrat sur lequel la structure IDC est déposée et des caractéristiques de la couche sensible qui couvre la structure [1,2]. Pour la permittivité des matériaux utilisés, elle est notée comme suit : ϵ_0 est la permittivité électrique de l'espace libre (air), ϵ_{layer} est la permittivité électrique relative de la couche sensible et ϵ_{sub} est la permittivité électrique relative du substrat. Le tableau 1 résume les notations et les équations des paramètres géométriques et physiques d'une structure IDC.

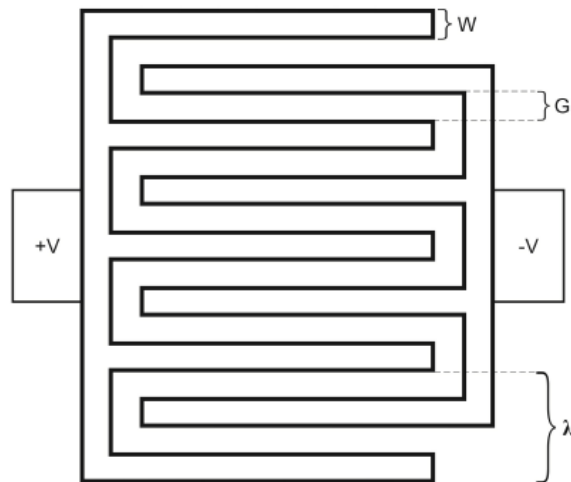


Figure III-1 : Géométrie d'un condensateur à électrodes interdigités

Tableau III-1 : Notation et équation des différents paramètres physiques et géométriques

Notation	Définition	Equation
W	la largeur des électrodes	
G	la distance inter-électrodes G	
L	La longueur des électrodes	
N	Le Nombre des électrodes	
λ	La longueur d'onde (périodicité)	$\lambda = 2(W + G)$
η	Le rapport de métallisation	$\eta = \frac{2W}{\lambda}$
ε_0	la permittivité électrique de l'espace libre	
ε_{layer}	la permittivité électrique relative de la couche sensible	
ε_{sub}	la permittivité électrique relative du substrat	

Pour augmenter la sensibilité de nos capteurs, nous avons opté comme première étude la simulation de l'effet des paramètres diélectriques et géométriques sur la valeur de la capacité d'une structure IDC. La simulation par éléments finis via COMSOL Multiphysique permet, quant à elle, de prendre en compte plusieurs paramètres, tels que l'espace entre électrodes (rapport de métallisation) et la concentration d'analyte qui influe directement sur la valeur de permittivité de la couche sensible.

III.2 Modèle analytique

Plusieurs modèles théoriques pour les structures IDC ont été développés sur la base de la cartographie et de la technique de capacité partielle afin d'obtenir une expression la capacité de ce type des dispositifs [3, 4]. La technique de cartographie (mapping) permet d'analyser la distribution du potentiel électrique à l'intérieur de la structure IDC de la même manière que dans un condensateur à plaques parallèles, mais dans un nouveau système de coordonnées. Les structures IDCs typiques sont constituées d'un substrat inerte sur lequel sont déposées les deux électrodes en peigne. Une couche chimio-sensible (généralement un polymère) est déposée sur les électrodes (figure III.2). Les polymères ont été utilisés pour la détection des vapeurs organiques car ils présentent une sorption rapide et réversible des vapeurs et sont faciles à déposer en couches minces par une variété de technique.

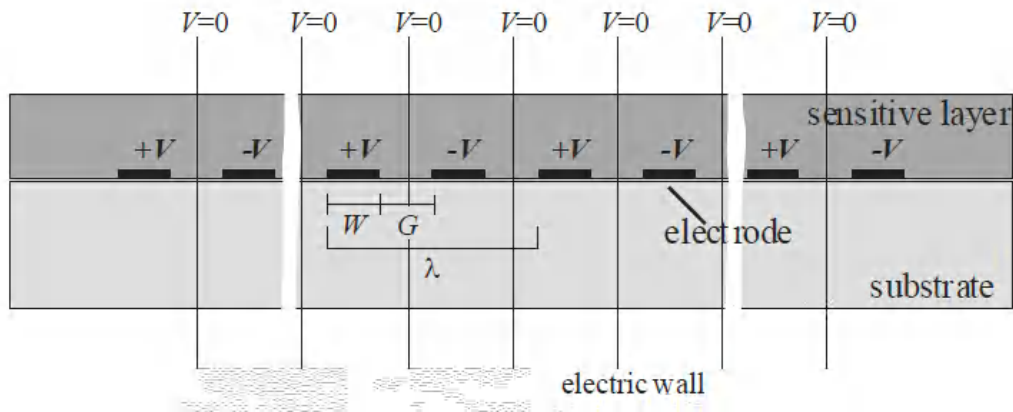


Figure III-2 : Section transversale d'un capteur à base de structure IDC

La variation de la capacité du capteur dépend des changements de la permittivité diélectrique et du volume de la couche sensible (polymer swelling) dû à l'absorption de l'analyte. La conception correcte d'un modèle mathématique d'une structure IDC nécessite des expressions pour le calcul de la capacité, basées sur la géométrie des électrodes et les propriétés du substrat et de la couche chimio-sensible. Ces expressions permettent la conception correcte de la capacité du capteur et peuvent être utilisées pour expliquer les interactions analyte/polymère afin d'obtenir un résultat optimal. Pour des raisons de symétrie, la capacité d'une seule couche semi-infinie peut être évaluée en fonction de :

- (1) C_I - la moitié de la capacité d'une électrode intérieure par rapport à la masse
- (2) C_E - la capacité de l'électrode d'extrémité par rapport au plan de masse situé à côté

La Figure III.3 montre un exemple de capteur à six électrodes [6].

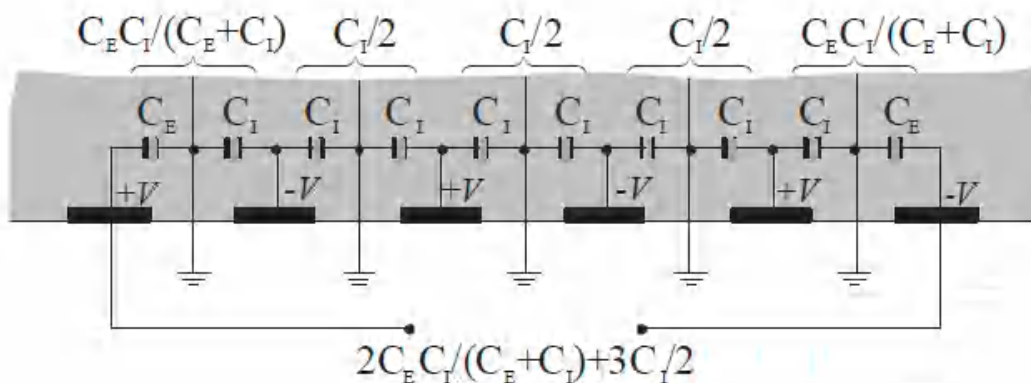


Figure III-3 : Circuit équivalent pour l'évaluation de la capacité d'une couche semi-infinie [6]

L'expression analytique de la capacité totale d'une structure IDC entre l'électrode positive et l'électrode négative a été proposée par Rui Igreja et al en 2004 [7].

$$C_{\text{total}} = (N - 3) \frac{C_I}{2} + 2 \frac{C_I C_E}{C_I + C_E} \quad \text{pour } N > 3 \quad (1)$$

Où N représente le nombre de doigts et C_I et C_E sont données par :

$$C_I = \varepsilon_0 L \left(\frac{K(K_{I\infty})}{K(K'_{I\infty})} + (\varepsilon_{\text{layer}} - 1) \frac{K(K_{I,\text{layer}})}{K(K'_{I,\text{layer}})} + \varepsilon_{\text{sub}} \frac{K(K_{I\infty})}{K(K'_{I\infty})} \right) \quad (2)$$

$$C_E = \varepsilon_0 L \left(\frac{K(K_{E\infty})}{K(K'_{E\infty})} + (\varepsilon_{\text{layer}} - 1) \frac{K(K_{E,\text{layer}})}{K(K'_{E,\text{layer}})} + \varepsilon_{\text{sub}} \frac{K(K_{E\infty})}{K(K'_{E\infty})} \right) \quad (3)$$

Où $K(k)$ est l'intégrale elliptique complète de première espèce avec le module k et le module complémentaire $k' = \sqrt{1 - k^2}$, $k_{I,\infty} = \frac{2\sqrt{\eta}}{1+\eta}$, $\eta = \frac{2W}{\lambda}$, $\lambda = 2(W + G)$, ε_0 est la permittivité de l'espace libre, $\varepsilon_{\text{layer}}$ est la permittivité relative de couche sensible et ε_{sub} est la permittivité relative du substrat.

III.3 Simulation numérique

La simulation numérique de la structure IDC a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics (version 5.6), qui fournit une bonne plateforme multi-physique pour la modélisation 3D. COMSOL Multiphysics est un logiciel largement utilisé pour la modélisation. Ce logiciel permet non seulement de définir la géométrie mais aussi à visualiser les résultats finaux. Les résultats de simulation nous aident à concevoir un capteur à transducteur IDC avec des dimensions et une capacité optimales pour les applications pratiques. Pour effectuer la simulation, nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics avec son module MEMS "Electrostatics", qui nous a permis de faire une conception 3D de la structure des capteurs (figure III.4) et d'obtenir la valeur de la capacité de la structure simulée.

La valeur de la capacité de chaque conception de capteur peut être calculée à partir des applications COMSOL. Le calcul de la capacité totale de la structure C est obtenu en utilisant la formule suivante :

$$C = \frac{2W_e}{\Delta V^2} \quad (3)$$

où W_e est l'énergie électrique stockée et ΔV est la tension aux bornes de l'IDC. Le logiciel calcule W_e en mode d'application électrostatique en utilisant la formule suivante :

$$W_e = \int_{\Omega} (D \cdot E) d\Omega$$

Où D est le déplacement électrique, E est le champ électrique et Ω est le domaine d'intégration.

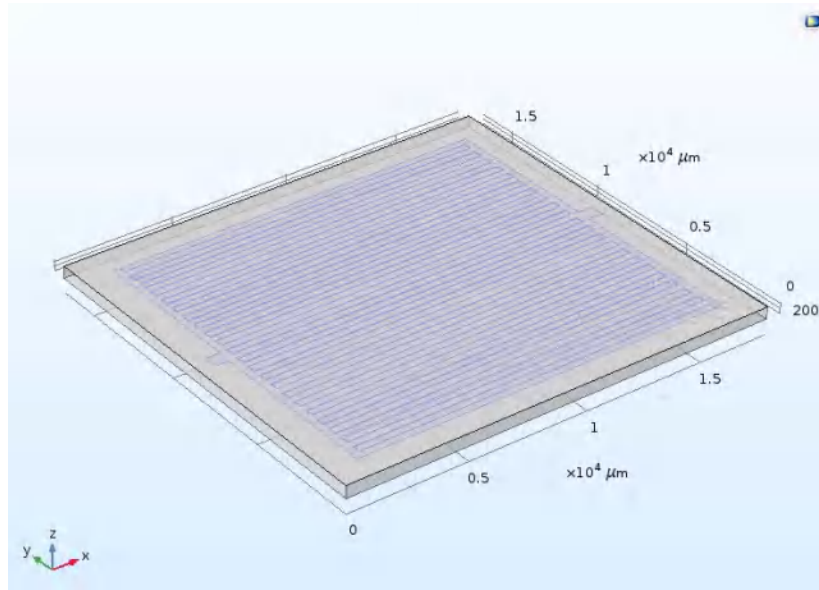


Figure III-4: Conception 3D des capteurs à base de la structure IDC

III.3.1 Géométrie de l'étude

La Géométrie du capteur à base d'une structure IDC et couche sensible utilisée pour les simulations avec COMSOL est représentée en figure III.4. Cette dernière est composée de N électrodes (peignes) de longueur 1,8 cm et d'épaisseur 100 nm et W est le gap. Les interdigités sont déposés sur un substrat en verre de constante diélectrique ϵ_{sub} . La structure IDC est recouverte d'une couche sensible de constante diélectrique ϵ_{layer} et une épaisseur h . Les paramètres géométriques N et W de la structure IDC et les paramètres physiques ϵ_{layer} et h de la couche sensible ont été variés afin d'évaluer leurs effets sur la réponse du capteur en termes de changement de capacité.

III.3.2 Maillage

Dans les modélisations numériques, le maillage est un élément fondamental dans la mesure où il détermine la précision de la discrétisation spatiale des éléments géométriques du modèle. Le maillage est composé de plusieurs mailles qui peuvent être de la même taille ou de tailles différentes. Plus la taille de la grille est petite, plus les équations physiques seront résolues avec précision dans le système, toutefois, plus les calculs induisent de longs temps de traitement. Le rôle du maillage consiste à déterminer la division de la géométrie en plusieurs éléments. Dans Comsol Multiphysics, il est possible d'effectuer le processus de maillage de la géométrie du modèle automatiquement ou manuellement. Dans nos études, pour simuler la

réponse du capteur avec précision nous avons utilisé le maillage automatique variable dans l'espace composé de nombreux triangles libres (Figure III.5)

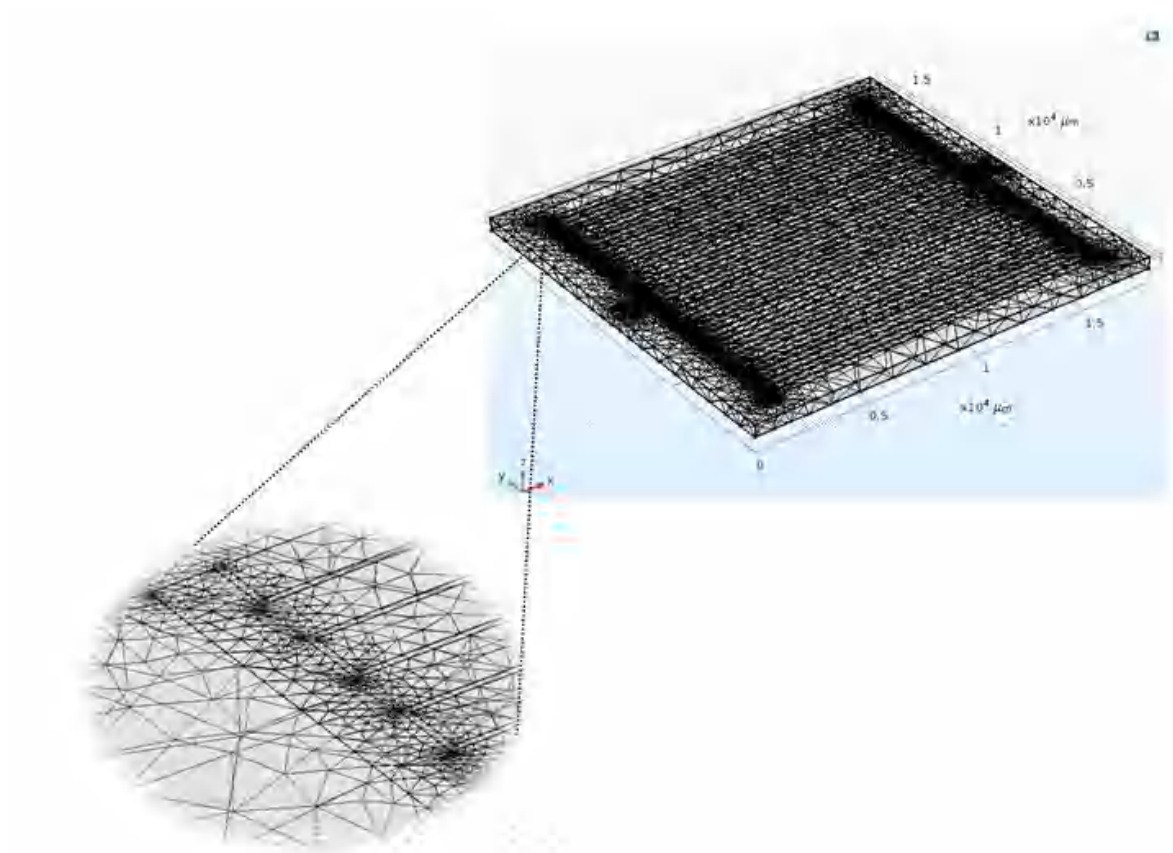


Figure III-5: Un zoom illustrant notre maillage de triangles libres

III.3.3 Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont des contraintes imposées aux sous-domaines, aux frontières et aux points de la géométrie qui aident à résoudre les équations aux dérivées partielles. Plusieurs types de conditions limites sont disponibles dans Comsol. Analyser les effets capacitifs dans les dispositifs MEMS avec des calculs électrostatiques où les champs sont déterminés par la distribution du potentiel électrique. Sur la base du champ de potentiel calculé, un certain nombre de quantités peuvent être calculées, comme les matrices de capacité, les champs électriques, la densité de charge et l'énergie électrostatique. La figure III.6 montre la distribution de potentiel sur le domaine et aux frontières de la structure IDC. Les conditions aux limites appliquées pour les surfaces (voir figure III.6) étaient une différence de potentiel

($\Delta V = U_2 - U_1$) de 1V le long de la direction x, un gradient de potentiel nul dans la direction x ($\partial u / \partial n_x = 0$), et enfin un gradient de potentiel nul le long de la direction y aux autres limites.

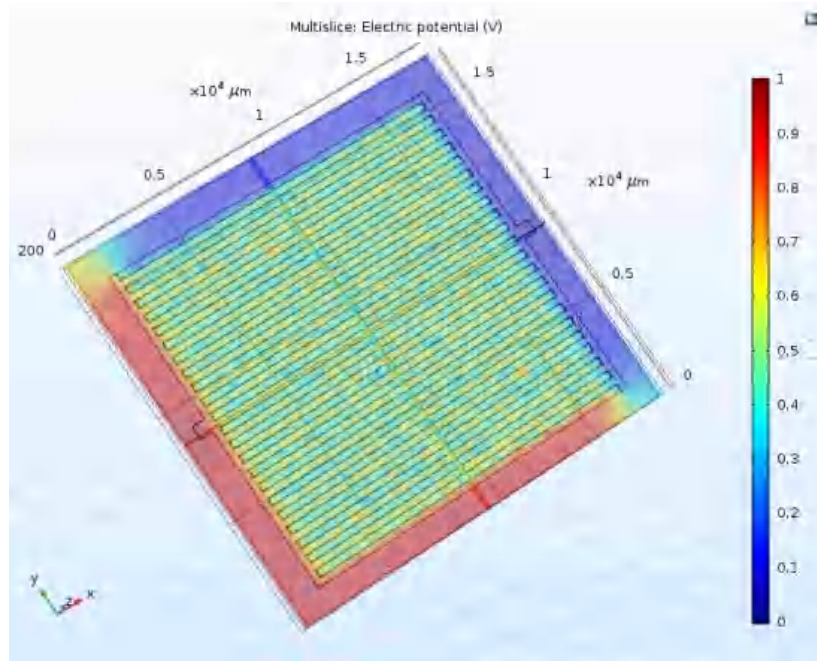


Figure III-6 : Distribution du potentiel électrique sur le domaine et frontières de la structure IDC

III.3.4 Résultats de simulations numériques

III.3.4.1 Variations de la capacité de la structure IDC en fonction du gap G pour différents nombres de peignes N.

Le résultat numérique de la variation de la capacité en fonction du gap G pour différents nombres d'électrodes N est représenté en figure III.7. Les résultats de simulations ont été obtenus sur des structures IDCs recouverts de couche sensible d'épaisseur $h=300$ nm et une constante diélectrique $\epsilon_{layer} = 3,1$ correspondante à celle d'un film à base d'HMDSO. La valeur de la capacité de la structure décroît significativement avec l'augmentation de la largeur du gap (c'est-à-dire en fonction du rapport de métallisation η). On peut clairement voir que la capacité la plus élevée est obtenue avec une structure fabriqué avec un faible gap, donc un grand rapport de métallisation ($\eta = \frac{2W}{\lambda}$). Les valeurs de la capacité obtenues avec simulation numérique via COMSOL Multiphysics sont en bonne accord avec les valeurs obtenues en utilisant le modèle analytique décrit en section III.2 [8]. Comme la capacité absolue C est

directement liée à la surface active de l'électrode, l'énergie spécifique maximale sera obtenue en maximisant le rapport de métallisation. On y parviendra en augmentant les valeurs de W et en diminuant les valeurs de gaps G . La figure III.8 montre que la capacité de la structure augmente avec le nombre de doigts (digits). Le modèle numérique permet de prédire approximativement une dépendance linéaire correcte de la capacité par rapport aux nombre de doigts, comme elle a été décrite en paragraphe III.2 dans le modèle analytique.

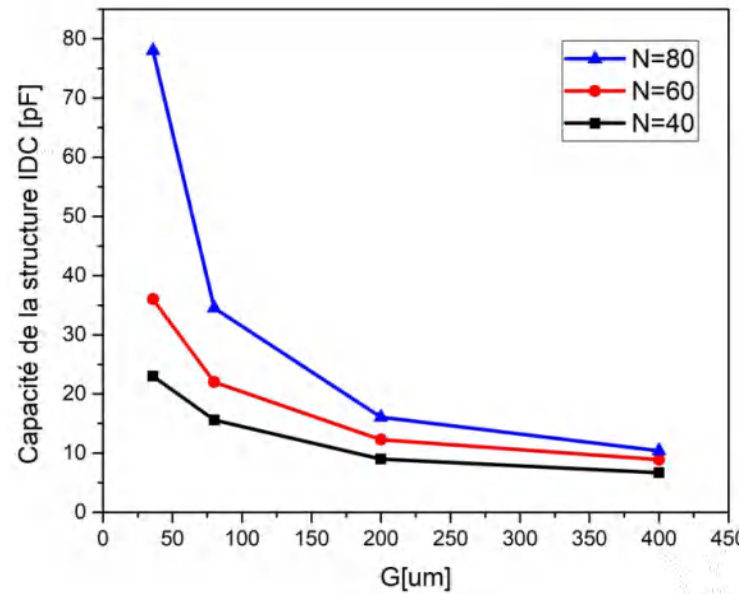


Figure III-7 : Variation de la capacité en fonction du gap pour différents nombres de doigts N

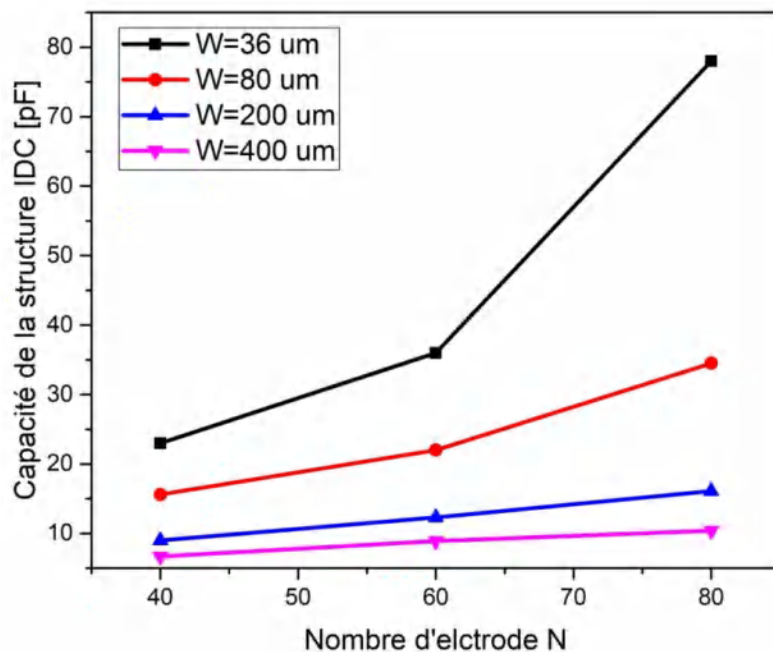


Figure III-8 : Variation de la capacité en fonction de N pour différentes largeurs du gap W

III.3.4.2 Variations de la capacité en fonction de la constante diélectrique de la couche qui couvre la structure IDC

Les résultats de simulations de la variation de la capacité de la structure IDC en fonction de la permittivité du matériau qui couvre la structure est reporté en figure III.9. Ces résultats ont été obtenus avec une épaisseur de la couche sensible de 300 nm et espacement entre électrodes de 36 μm . On remarque clairement la relation linéaire entre la permittivité et la capacité. On remarque également que la capacité augmente significativement avec l'augmentation de la permittivité de la couche. Par exemple, pour une configuration de 80 digits, la capacité augmente d'environ 70 pF au environ de 370 pF lorsque la permittivité augmente de 3 jusqu'à 16. Cette remarquable augmentation de la capacité avec l'augmentation de la permittivité suggère que si on utilise une couche avec une faible valeur de la permittivité, l'absorption de molécules d'analytes de permittivités supérieures induit une augmentation de la permittivité du mélange (couche + analyte). On rappelle que lorsque la couche sensible de permittivité ϵ_{layer} absorbe une certaine concentration de molécules d'analyte, sa permittivité change selon les lois de mélange [9]. Dans le cadre de cette thèse, la couche sensible élaborée par PECVD à partir d'HMDSO possède une constante diélectrique d'environ 3,1 [10] et les gaz testé ont une permittivité de 32,8, 24,5 and 21 pour le méthanol, l'éthanol and l'acétone, respectivement. Donc, la différence entre la valeur de la permittivité de la couche sensible et la valeur de la permittivité d'analyte permet de concevoir un capteur de type capacitif avec une bonne sensibilité. La couche sensible avec faible permittivité diélectrique joue un rôle très important dans la conception des capteurs de types capacitifs.

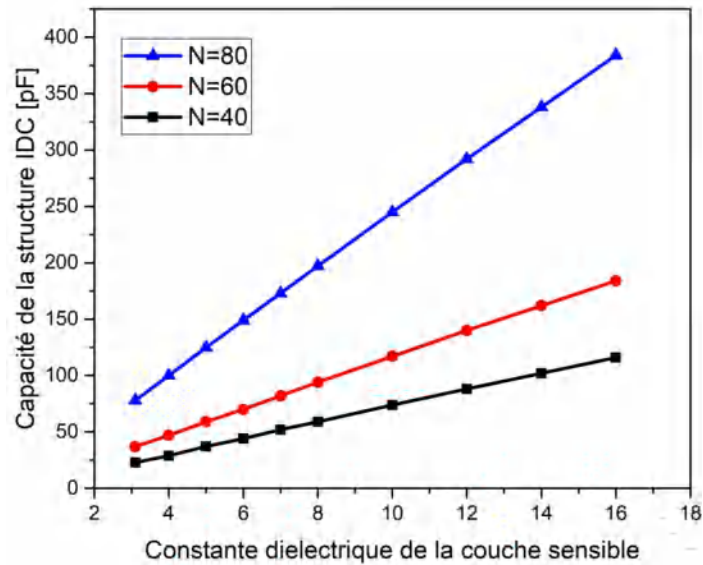


Figure III-9 : Variation de la capacité en fonction de la permittivité pour différents N

III.3.4.3 Variations de la capacité en fonction de l'épaisseur de la couche sensible

La figure III.10 montre la dépendance de la capacité de la structure IDC par rapport aux variations de l'épaisseur de couche qui recouvre la structure. Les résultats de simulation ont été obtenus avec une configuration IDC comprenant 80 doigts avec un espacement de $36\ \mu\text{m}$ et une couche de permittivité de 3,1. Les résultats de la simulation présentés dans la figure 3.9 indiquent que la valeur de la capacité des structures IDCs augmente avec l'épaisseur de la couche sensible, puis atteint un état stable. Pour une épaisseur inférieure à environ 400 nm, la capacité augmente significativement avec l'augmentation de l'épaisseur. Au-delà de 400 nm, la capacité augmente légèrement puis atteint un régime de saturation. Pour les faibles épaisseurs, la distribution du champ électrique est uniforme à travers la couche. Lorsque l'épaisseur augmente au-delà d'une certaine valeur, la distribution du champ électrique dans la couche sensible diminue et la capacité ne change plus beaucoup. Ce comportement a été également rapporté dans la littérature sur la modélisation des structures IDC [3].

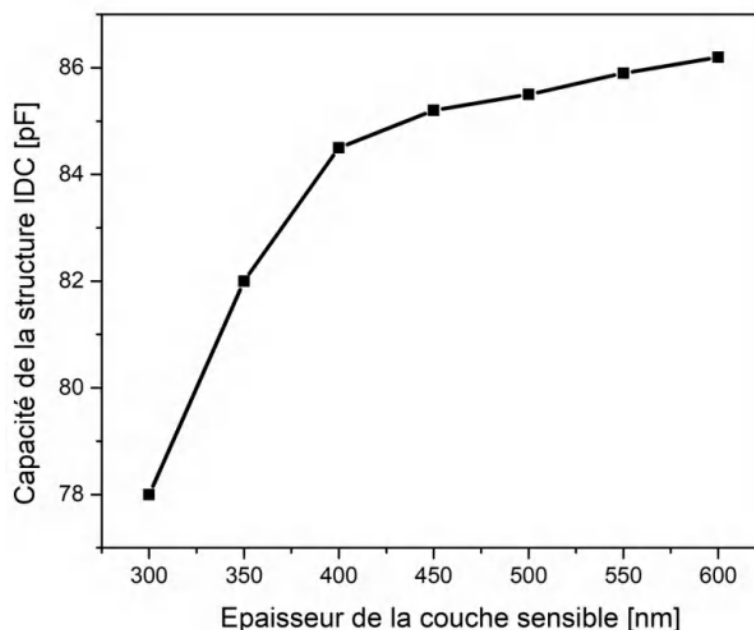


Figure III-10 : Variation de la capacité en fonction de l'épaisseur de la couche sensible

Conclusion

Dans ce chapitre les résultats de simulations ont montré que les capteurs à base de structure IDC peuvent être conçus avec succès à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics utilisant la méthode des éléments finis. Les résultats observés sur la variation de la capacité de la structure montrent qu'une augmentation de la largeur des doigts et le nombre de doigts induit une augmentation significative de la valeur de la capacité. D'autre part, l'épaisseur de la couche sensible doit être prise en considération car elle influe énormément sur la capacité totale de la structure et son augmentation au-delà d'une certaine valeur n'améliore plus la capacité du capteur. La variation linéaire de la capacité avec la permittivité de la couche sensible rend possible l'utilisation de ces capteurs à base d'IDCs pour différencier différents composés volatiles organiques. Ce travail de simulation permet de connaître la conception optimale de la structure IDC pour des applications particulières telles que les capteurs chimiques.

Référence bibliographiques du chapitre III

- [1] J. L. Hobdell, "Optimization of interdigital capacitors," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 27, pp. 788-791, 1979.
- [2] R. Esfandiari, D. W. Maki, and M. Siracusa, "Design of interdigitated capacitors and their application to gallium arsenide monolithic filters," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 31, no. 1, pp. 57-64, 1983.
- [3] L. A. Ramajo, D. E. Ramajo, M. M. Reboredo, D. H. Santiago, and M. S. Castro, "Evaluation and modelling of integral capacitors produced by interdigitated comb electrodes," *Materials research*, vol. 11, pp. 471-476, 2008.
- [4] S. O. Blume, R. Ben-Mrad, and P. E. Sullivan, "Modelling the capacitance of multi-layer conductor-facing interdigitated electrode structures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 213, pp. 423-433, 2015.
- [5] R. Beeresha, A. Khan, and H. Manjunath-Reddy, "Design and optimization of interdigital capacitor," *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 5, no. 21, pp. 73-78, 2016.
- [6] R. Igreja and C. Dias, "Capacitance response of polysiloxane films with interdigital electrodes to volatile organic compounds," in *Materials Science Forum*, 2004, vol. 455, pp. 420-424: Trans Tech Publ.
- [7] R. Igreja and C. Dias, "Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 112, no. 2-3, pp. 291-301, 2004.
- [8] Y. Feng, J. Hallstedt, Q. Chen, L.-R. Zheng, and Y. Huang, "Development and experimental verification of analytical models for printable interdigital capacitor sensors on paperboard," in *SENSORS, 2009 IEEE*, 2009, pp. 1034-1039: IEEE.
- [9] L. Onsager, "Electric moments of molecules in liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, no. 8, pp. 1486-1493, 1936.
- [10] G. Borvon, A. Goullet, X. Mellhaoui, N. Charrouf, and A. Granier, "Electrical properties of low-dielectric-constant films prepared by PECVD in O₂/CH₄/HMDSO," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 5, no. 2-3, pp. 279-284, 2002.

Chapitre IV : Détection des composés organiques volatiles, résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, nous avons présenté une simulation numérique de la variation de la capacité d'une structure IDC (interdigital capacitance) qui joue le rôle d'un transducteur pour un capteur chimique de type capacitive. L'étude a montré que les paramètres géométriques et/ou physiques de la structure IDC influent significativement sur la valeur finale de la capacité donc sur la réponse du capteur.

Le présent chapitre rassemble les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de la qualification métrologique des capteurs en présence de faible concentration de composés organiques volatiles (VOC) et les discussions scientifiques associées. Nous rappelons que l'efficacité de la mesure dépend fortement de la capacité des capteurs à mesurer des faibles concentrations de VOC sans être impactée par l'interférence atmosphérique. Les résultats présents dans ce chapitre sont répartis sur trois volets. D'abord, les résultats concernant l'analyse structurelle et morphologique de la couche de revêtements des structures IDCs. Ensuite, on y présente les résultats de l'évaluation de la réponse des capteurs fabriqués avec des couches sensibles déposées à différentes pressions du monomère et avec différents rapports de métallisation (différents espaces entre électrodes). En dernier lieu, on présente les résultats de l'analyse par les méthodes des 'principale composant analysis APC' et les réseaux de neurones pour la séparation et la quantification des gaz dans un mélange en utilisant les réponses de l'ensemble des capteurs étudiés.

Les couches minces sensibles ont été déposées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) à basse fréquence à partir de vapeur d'HMDSO. Plusieurs processus de dépôt de couches d'HMDSO ont été réalisés à différentes pressions de monomère (20, 30, 40 et 50 Pa) afin d'étudier leur influence sur les propriétés chimiques et physiques des films déposés. La pression du monomère est un facteur crucial car elle a un fort impact sur les paramètres intrinsèques du plasma. Les travaux de S. M. Amanda et al, sur des films organosiliciés déposés par plasma basse pression à partir d'HMDSO, ont montré que le changement de la structure de surface des films déposés est lié à l'effet de la pression du gaz, au degré de fragmentation du monomère, au taux de collision et au type de groupes fonctionnels générés dans la phase plasma [1]. L'augmentation de la pression du monomère réduit le libre parcours moyen des espèces plasma. Cette variation peut induire une croissance de la taille des fragments plasma et par conséquent un changement dans la rugosité de surface. Avant chaque dépôt plasma, les substrats en silicium et les structures IDC ont été nettoyés avec du méthanol et de l'acétone dans un bain à

ultrasons pendant 10 minutes, puis lavés avec de l'eau distillée et séchés à l'air ambiant. L'épaisseur des films élaborés ont été évaluée par la technique d'ellipsométrie optique. L'épaisseur des couches sensibles était dans la gamme de 360 nm-580 nm.

La composition chimique des films déposés sur les IDCs ont été caractérisée par la spectroscopie FTIR. Tous les spectres ont été acquis en mode absorbance dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} . Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique. Une goutte d'eau de volume 5 μl a été déposée sur la surface des IDCs à l'aide d'une micro-seringue. L'image de la goutte a été acquise par une caméra numérique, puis transmise à un ordinateur pour l'évaluation de l'angle de contact. La rugosité de la surface de la couche sensible a été examinée à l'échelle nanométrique à l'aide d'un microscope à force atomique. Les images AFM ont été enregistrées en mode tapping (fréquence de résonance 330 kHz) en l'air à température ambiante. Tous les balayages sont caractérisés par la mesure de la rugosité moyenne (Rms). De plus, l'image par microscopie électronique à balayage (MEB) du film polymère a été obtenue à l'aide de JEOL-Jed 2300.

Les transducteurs à électrodes interdigitées ont été fabriqués à partir d'électrodes en aluminium déposées sur un substrat en verre à l'aide de procédés microélectroniques. Des couches d'aluminium de 100 nm d'épaisseur, déposées en salle blanche sur des substrats en verre par évaporation thermique, ont été structurées par photolithographie standard et par le procédé de lift-off [2]. Chaque structure IDC couvre une surface de 18 mm x 18 mm, avec un nombre total de doigts $N = 80$. Afin d'étudier l'effet de l'écartement des électrodes interdigitées sur les performances du capteur capacitif étudié, quatre écartements différents (36 μm , 80 μm , 200 μm et 400 μm) ont été fabriqués.

Les réponses des capteurs ont été évaluées envers les molécules de méthanol, d'éthanol et d'acétone. Toutes les mesures de détection ont été effectuées dans une chambre scellée en Pyrexglass (volume 1L) avec température et atmosphère contrôlées (Figure IV.1). Un liquide de volume et de densité connus est introduit dans la chambre de mesure à l'aide d'une seringue puis laissé s'évaporer librement sur une plaque chauffante placée à l'intérieur de la chambre de mesure. Les changements de la capacité des capteurs lors de l'exposition aux vapeurs de VOC ont été enregistrés par un pont RLC programmable. En général, les constantes diélectriques des polymères dépendent de la fréquence de mesure. Les travaux de S. Zeinali et al [3] sur la mesure de la capacité d'une structure IDC en fonction de la fréquence ont montré que les capteurs possèdent une bonne réponse capacitive en faible fréquences mais sans fiabilité et reproductibilité. En haute fréquences, les capteurs étudiés ont montré des réponses plus fiables et reproductibles avec une meilleure

linéarité. Par conséquent, les réponses des capteurs capacitifs à base d'IDC ont été testées envers différentes concentration des VOCs à une fréquence de 10 kHz.

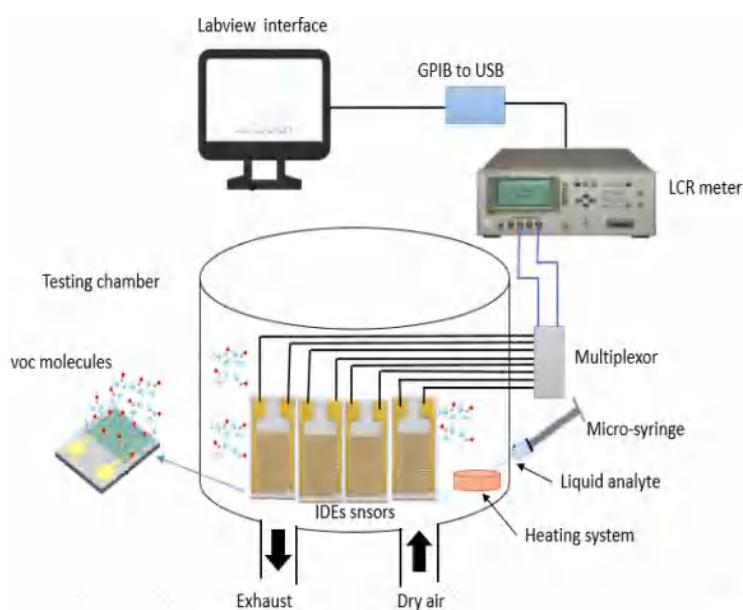


Figure IV-1 : Schématique représentation de la cellule de test de la réponse des capteurs

IV.2 Etude des propriétés structurales et morphologique de la couche sensible

IV.2.1 Caractérisation structurale

Les valeurs de l'angle de contact de gouttes d'eau déposées sur la surface des couches sensibles élaborées par polymérisation plasma d'HMDSO étaient de l'ordre de 84°, 88°, 94° et 130°, respectivement pour les films déposés à une pression de monomère de 20, 30, 40 et 50 Pa (Figure IV.2). Ces valeurs mesurées de l'angle de contact indiquent la transformation des propriétés de mouillabilité de surface du polymère d'un comportement hydrophobe à un comportement hautement hydrophobe (figure IV.3). La transformation d'un matériau hydrophobe à un matériau hautement hydrophobe indique que la pression du monomère influe sur la composition chimique des films déposés par plasma. En effet, l'augmentation de la pression du monomère réduit le libre parcours moyen des espèces plasma induisant un changement au degré de fragmentation du monomère et au type de groupes fonctionnels générés en phase plasma. Les capteurs à base de structure IDC revêtus d'un film hydrophobe peuvent être appropriés pour la détection des composés organiques volatils sans être impactée par l'interférence de l'humidité relative provenant de l'atmosphère ambiante [4].

Couche 1 : 20 Pa	Couche 2 : 30 Pa	Couche 3 : 40 Pa	Couche 4 : 50 Pa
Angle de contact 84°	Angle de contact 88°	Angle de contact 94°	Angle de contact 130°
			

Figure IV-2 : Image d'une goutte d'eau déposée sur de couches élaborées à partir d'HMDSO avec différentes pressions

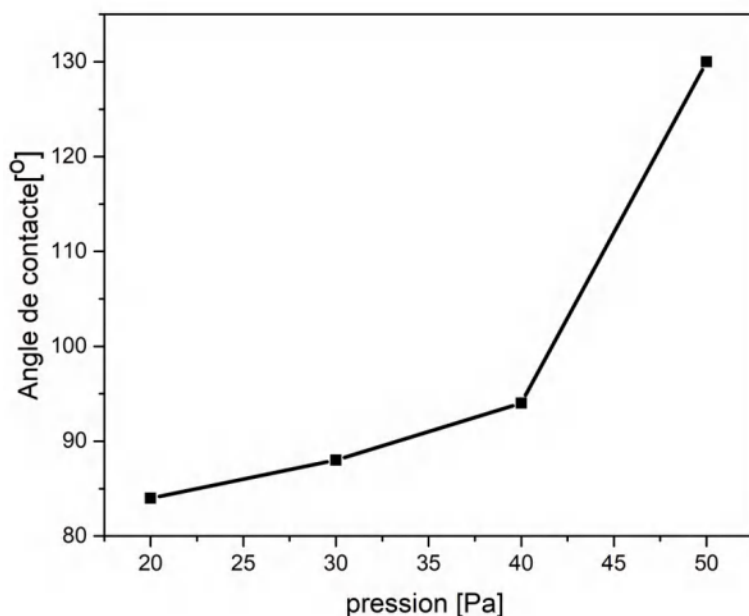


Figure IV-3 : Variation de l'angle de contact avec la pression du monomère

Les spectres FTIR utilisés pour caractériser les structures chimiques des films HMDSO polymérisés par plasma élaborés à une pression de monomère de 20, 30, 40 et 50 Pa sont présentés dans la Figure IV.4, respectivement. D'après la littérature [5], lorsque la polymérisation par plasma est effectuée dans une vapeur pure d'HMDSO, le spectre infrarouge présente une large bande entre 950 et 1250 cm^{-1} correspondant à la liaison Si-O-Si. La position du pic de la bande Si-O-Si se déplace légèrement vers les nombres d'onde inférieurs, ce qui peut être lié à un changement de liaison [6].

Le spectre montre également l'apparition de pics de forte intensité correspondant aux groupes méthyles Si-CH_3 au environ de 840 cm^{-1} , ce qui est caractéristique d'un polymère à faible degré de réticulation. Une petite contribution due aux liaisons Si-H peut être observée à 2240 cm^{-1} . En plus, les spectres FTIR montrent la présence au environ de 2972 cm^{-1} de pics correspondant aux groupe CH_x . L'intensité du pic CH_x est plus prononcée pour le film déposé à une pression plus élevée du précurseur HMDSO (50 Pa). Il est rapporté dans la littérature que le film devient plus poreux et peu dense en raison de la présence d'une forte proportion de CH_x [7, 8]. Les films déposés à faible pression de vapeur d'HMDSO ont révélé la présence à la surface des groupements hydroxyles (Si-OH) située entre 3100 et 3600 cm^{-1} . Cependant, ces liaisons Si-OH ne sont pas détectées pour le film déposé à une pression plus élevée. Cette observation est en bon accord avec le comportement hautement hydrophobe de la surface du film HMDSO élaboré à 50 Pa avec un angle de contact supérieur à 130° .

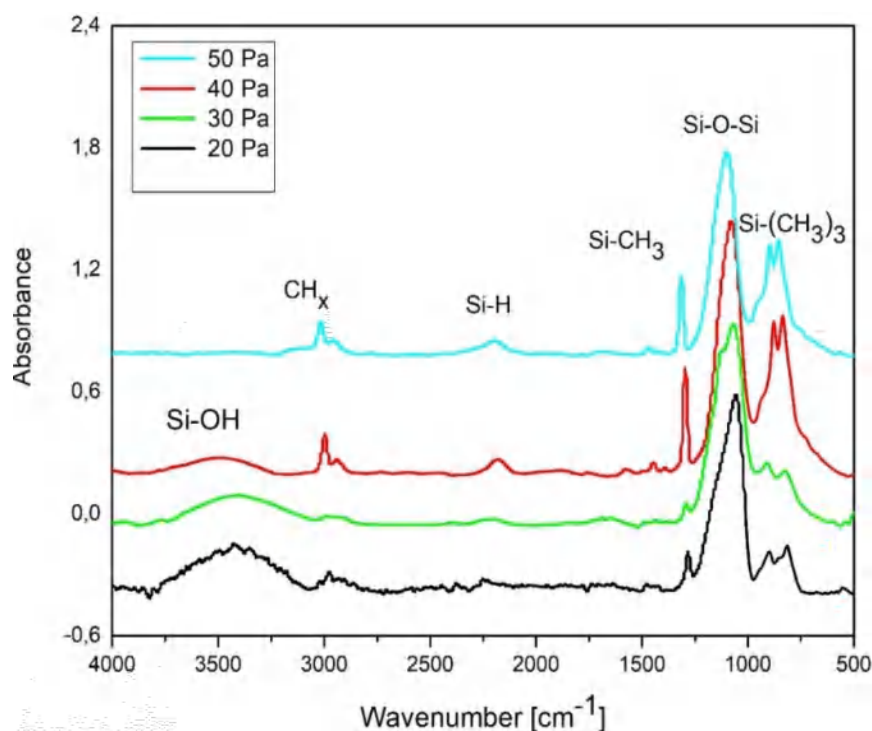


Figure IV-4 : Spectres FTIR des films élaborés par plasma avec différentes pressions d'HMDSO

IV.2.2 Caractérisation morphologique

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour analyser la morphologie surfacique des revêtements des structures IDCs. La figure IV.5 a, b, c et d montre les images AFM haute résolution ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) enregistrées sur les surfaces des films polymérisés par plasma à partir de pure vapeur d'HMDSO à une pression de 20, 30, 40 et 50 Pa, respectivement. La topographie des surfaces analysées consiste en une structure "sea-island" relativement uniforme. Pour les couches élaborées avec une faible pression de monomère, les images AFM montrent que les revêtements des IDCs ont une surface relativement lisse et homogène. Aucune grande différence ne peut être détectée en ce qui concerne la rugosité moyenne quadratique (root mean square roughness Rms) des couches. Les valeurs de Rms sont résumées dans le tableau 1. Cependant, avec l'augmentation de la pression du monomère (50Pa) pendant le dépôt, entraîne une surface relativement plus rugueuse (Rms=2.33 nm). L'augmentation de la rugosité de surface entraîne l'augmentation de la surface spécifique (rapport surface/volume). Pour un même volume on obtient une surface beaucoup supérieure avec l'augmentation de la rugosité du film. Dans ce cas, la couche sensible peut alors accueillir plus de sites d'adsorption, ce qui permet l'amélioration des propriétés d'adsorption du capteur à base de structure IDC obtenue à une pression de monomère plus élevée.

L'augmentation de la rugosité de surface de couches élaborées à haute pression du monomère pourrait être causée par le nombre de réactions qui ont eu lieu dans la phase plasma. L'augmentation de la pression du monomère diminue le libre parcours moyen des espèces réactives et neutres, ce qui augmente le nombre de collisions dans le plasma. M. Jaritz et al [5] ont rapporté que si les espèces réactives dans la décharge plasma effectuent de nombreuses collisions ou réactions avant d'atteindre la surface du substrat, cela pourrait augmenter la vitesse de dépôt et la rugosité de la couche, ainsi que modifier la composition chimique de la couche. Ce qui est le cas de dépôt avec l'augmentation de pression du monomère.

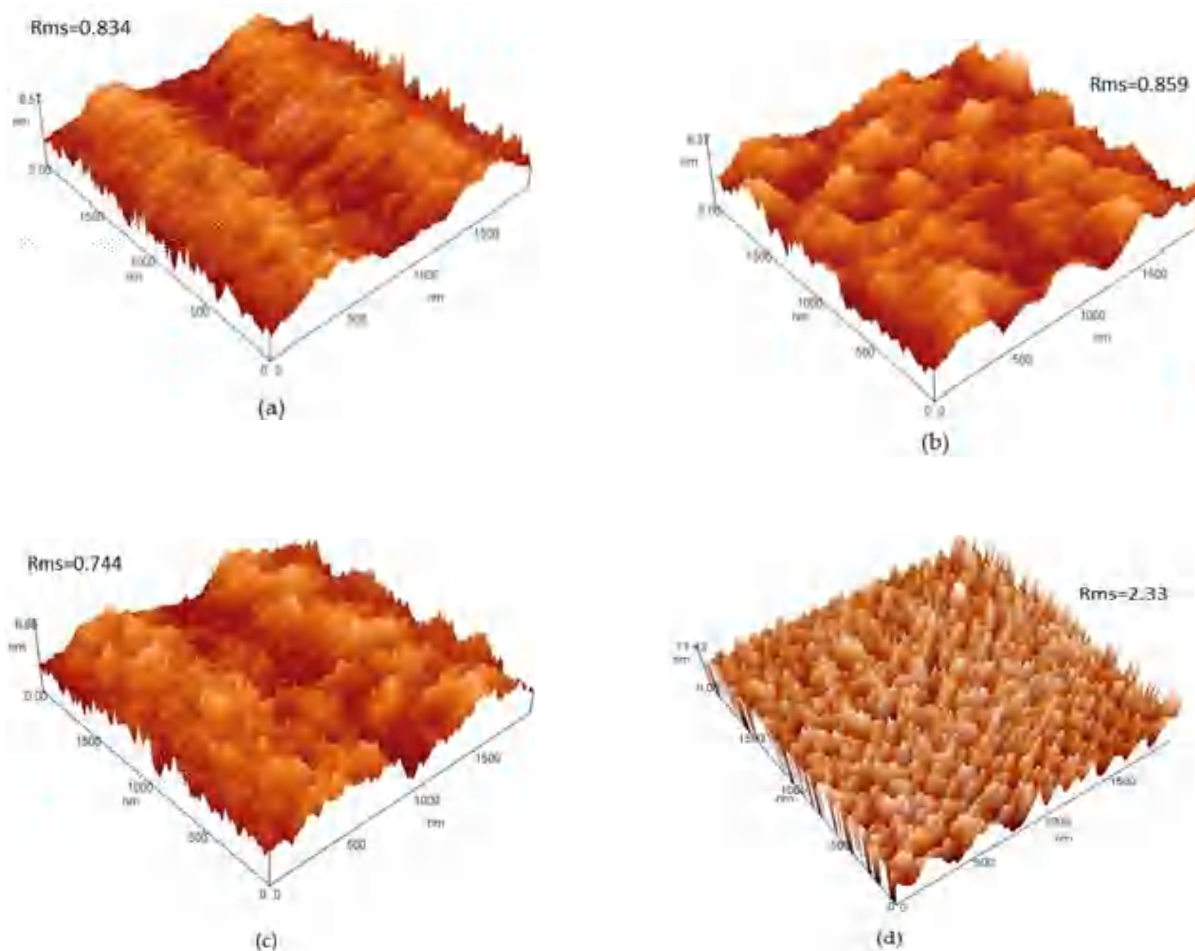


Figure IV-5 : Images AFM des films HMDSO élaborés à différentes pressions du monomère : (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa et (d) 50 Pa

Tableau IV-1 : Rugosité des films déposés à différentes pressions d'HMDSO

Couche	Couche 1 : 20 Pa	Couche 2 : 30 Pa	Couche 3 : 40 Pa	Couche 4 : 50 Pa
Rugosité (Rms)	0,834 nm	0,859 nm	0,744 nm	2,33 nm

La structure poreuse du revêtement IDC a été également caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure IV.6 illustre la morphologie de la surface du film élaboré à haute pression du monomère (50 Pa). L'image MEB montre une structure nano-poreuse de type "éponge" avec des pores d'une taille d'environ 50-100 nm répartis de manière aléatoire sur la surface du film. Le film polymérisé par plasma possède de nombreux pores de taille nanométrique, ce qui lui confère une grande surface d'absorption des vapeurs de VOC. La présence des pores

répartis sur la surface de la couche sensible permet également la diffusion facile de l'analyte dans le volume du matériau. Avec l'augmentation de la surface spécifique et la présence des pores, les propriétés du capteur tels que la sensibilité, le temps de réponse et recouvrement et la limite de détection peuvent être améliorés significativement.

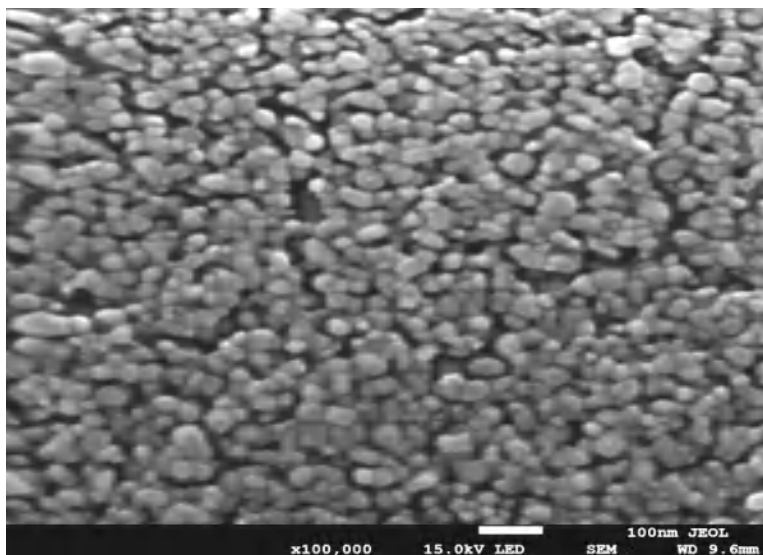


Figure IV-6 : Image SEM du film déposé avec une pression de 50 Pa

IV.3 Etude de la réponse des capteurs fabriqués avec différentes couches sensibles

Le mécanisme de détection des capteurs à base de structures IDC repose sur l'absorption de molécules cible par la couche sensible qui est accompagnée par des modifications des propriétés diélectriques et/ou du volume de la couche sensible (polymer swelling), induisant ainsi une modification la capacité du dispositif [34]. Dans cette étude, la réponse du capteur étudié est évaluée en termes de changements dans la capacité de la structure $\Delta C = \Delta C_{gaz} - \Delta C_{air}$. Les valeurs initiales de la capacité des capteurs mesurés directement après le dépôt des couches sensible par plasma avec une pression du monomère de 20, 30, 40 et 50, étaient de l'ordre de 12,7, 13,5, 13,7 et 14,8 pF, respectivement.

IV.3.1 Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs

Les réponses dynamiques des capteurs à base de structures IDC lors de l'exposition aux différentes concentrations de VOCs (absorption), suivie d'une purge à l'air sec (désorption) sont illustrées en figures IV.7 a, b, c et d pour les couches minces polymérisées à partir de pure vapeur d'HMDSO à des pressions de monomère de 20, 30, 40 et 50 Pa, respectivement. Dans ces figures, le décalage dans la valeur de la capacité a été tracé en fonction du temps d'exposition aux molécules VOC et cela pour différentes concentrations de vapeurs de méthanol, d'éthanol et d'acétone comprises entre 100 et 400 ppm. Pour tous les types de vapeurs de VOCs, les caractéristiques de la réponse cinétiques montrent que la valeur absolue de ΔC augmente graduellement avec le temps puis atteint une valeur de saturation. L'augmentation initiale rapide est attribuée généralement au phénomène de l'adsorption surfacique due à la présence des sites actifs sur la surface de la couche sensible. Par contre, l'augmentation moins rapide de la réponse du QCM est attribuée au phénomène de diffusion des molécules du gaz testé à l'intérieur du volume de la couche sensible (physisorption). Lorsque le nombre de molécules adsorbées est égal au nombre de molécules désorbées, la réponse du capteur en termes de décalage de la capacité atteint des valeurs stables. Le processus de sorption atteint l'état d'équilibre quand le processus d'adsorption et de désorption se produisent simultanément [9]. Les niveaux de saturations des capteurs ont été pris lorsque les variations de la capacité fluctuent entre ± 1 pF pendant au moins deux minutes successives. Après l'atteinte d'un état de saturation, la chambre d'essai a été purgée avec de l'air sec jusqu'à ce qu'on réalise entièrement la désorption. La restauration de la capacité initiale du capteur indique une désorption complète de l'analytes. La forme de la cinétique de la réponse enregistrée sur le capteur étudié est similaire à celle reporté dans la littérature pour les capteurs de gaz [10-12].

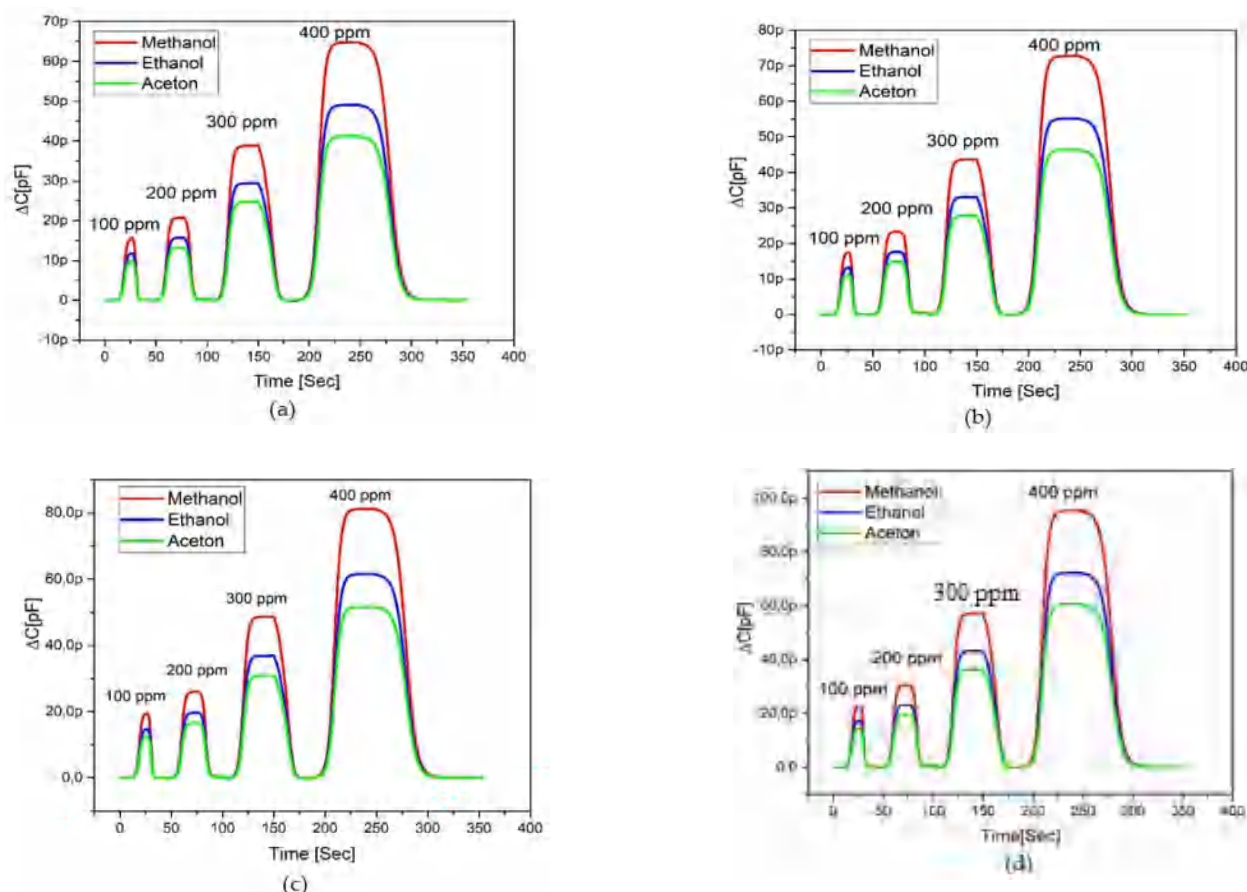


Figure IV-7 : Réponses dynamiques des capteurs à base de structures IDC à une pression d'HMDSO de : (a) 20 Pa , (b) 30 Pa , (c) 40 Pa , (d) 50 Pa

En outre, les cinétiques de réponses des quatre capteurs ont montré une réponse assez rapide, une bonne réversibilité et une dérive négligeable de la ligne de base. Le retour de la capacité du capteur à sa valeur a été considéré comme une indication de la désorption complète d'analytes de la surface du film. Les cinétiques de réponses montrent clairement que la sensibilité envers tous les types d'analyte augmente avec l'augmentation de la pression du monomère. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas du capteur élaboré avec une pression d'HMDSO de 50 Pa.

Tous les revêtements polymères présentent une réponse significative aux molécules de VOC, en raison de leur constant diélectrique élevé par rapport à la constante diélectrique de la couche sensible (3,1). La grande variation de la capacité indique une variation significative de la constante diélectrique effective de la couche sensible, même pour les faibles gammes de concentrations. Pour une concentration plus faible de molécules organiques, les pores du film sont partiellement remplis, ce qui entraîne une modification moindre de la constante diélectrique effective. Cependant, lorsque la concentration augmente, davantage de molécules seront

physisorbées, ce qui entraînera une modification importante de la constante diélectrique effective du capteur, conformément à la loi de mélange de Clausius-Mossotti [13].

$$\frac{\varepsilon_{mix}-1}{\varepsilon_{mix}+2} = \frac{\varepsilon_a-1}{\varepsilon_p+2} (1 - \Phi_s) \frac{\varepsilon_a-1}{\varepsilon_p+2} \Phi_s \quad (1)$$

où: ε_p et ε_a sont les constantes diélectriques du polymère et de l'analyte, respectivement, ε_{mix} est la nouvelle valeur de permittivité et Φ_s est la fraction molaire des molécules d'analyte absorbées par la couche sensible. D'après la loi de mélange, une variation importante de la fraction molaire de la molécule cible entraîne une augmentation de la valeur de la capacité du capteur.

Les temps de réponse et de recouvrement sont des paramètres importants pour estimer la performance du capteur. Le temps de réponse est défini comme le temps nécessaire au capteur pour atteindre 90% de la valeur de saturation et le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour le retour de la valeur de la capacité à 10% de sa valeur initiale. Les capteurs étudiés prennent très peu de temps (environ 12 s) pour atteindre l'équilibre en réponse au changement progressif de la concentration de VOC. Le temps de récupération du capteur est également très court (environ 19 s), ce qui indique une désorption rapide des molécules organiques des pores du polymère.

IV.3.2 Courbes de calibrations de la réponse des capteurs

La figure 4.8 représente les variations du changement de la capacité ΔC du capteur en fonction de la concentration de l'analyte, tracées en utilisant les valeurs de saturations des réponses des capteurs. Pour les quatre types de capteurs, les valeurs de ΔC augmentent avec la concentration des VOCs. Le capteur élaboré à une pression de monomère élevée présente la meilleure sensibilité par rapport aux autres capteurs élaborés à une pression de monomère plus faible et confirment la relation entre les propriétés chimiques et physiques des couches sensibles et leurs propriétés de détection. Par exemple, pour la couche élaborée à la pression de 50 Pa, la variation de capacité du capteur était de 95, 72 et 60 pF pour une concentration de 400 ppm de méthanol, d'éthanol et d'acétone, respectivement, tandis que pour les capteurs fabriqués à la pression de 20 Pa, la variation de capacité était de l'ordre de 64, 49 et 41 pF, respectivement. Les meilleures propriétés de détection du capteur de 50 Pa sont en bonne corrélation avec les résultats FTIR et SEM, qui montrent une structure de surface poreuse et hautement hydrophobe.

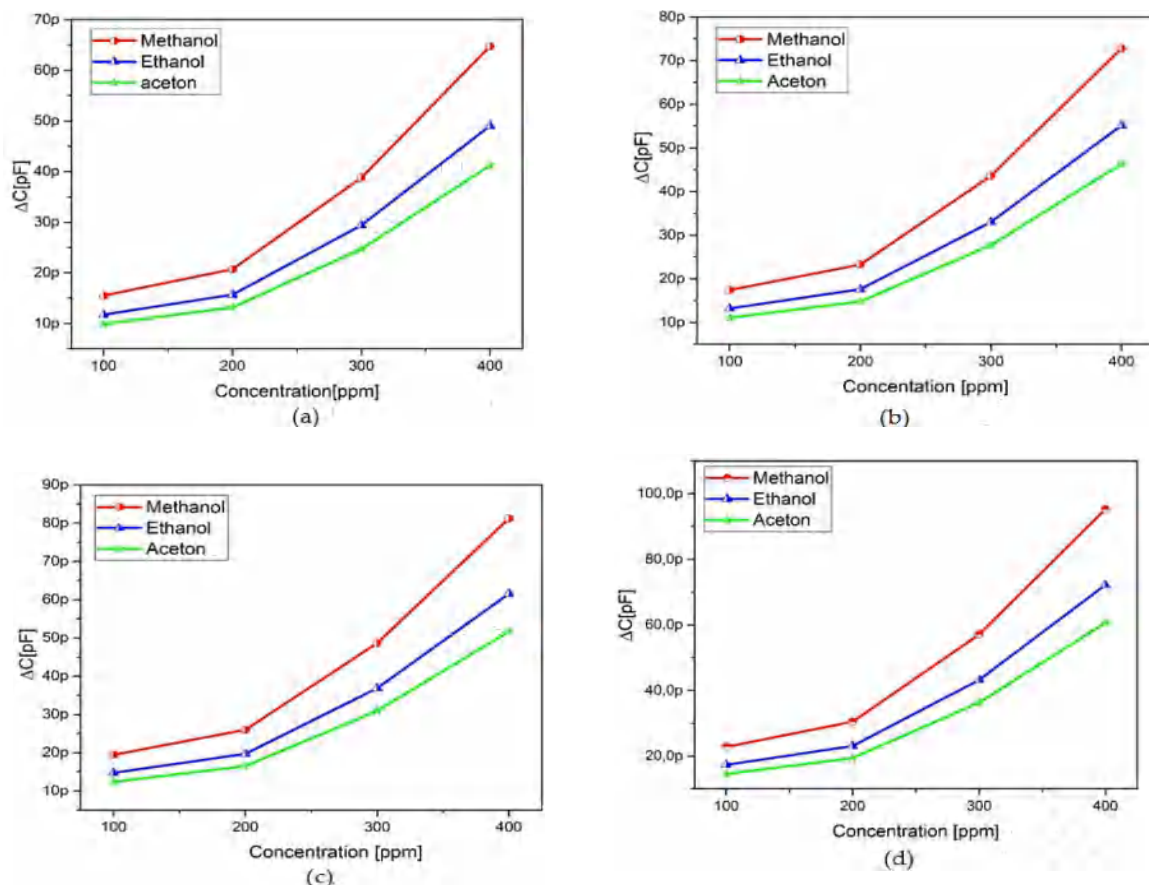


Figure IV-8 Courbes de calibrations de la réponse des capteurs fabriqués à pression d'HMDSO de : (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa et (d) 50 Pa

La figure IV.8 montre une évolution linéaire de la réponse du capteur après la concentration d'analyte de 200 ppm, suivant l'équation $y = 0,32x - 36,27$, avec un fittage linéaire de $R^2 = 0,989$. Les niveaux de concentration de VOC supérieurs à 200 ppm ont un effet considérable sur la sensibilité en raison de la nature poreuse du revêtement des structures IDC. Les résultats montrent également que les capteurs à base d'IDC sont plus sensibles aux vapeurs de méthanol qu'aux autres vapeurs organiques (Fig. 6). Les réponses sont dans l'ordre décroissant suivant : méthanol ($\epsilon_r = 32.8$) > éthanol ($\epsilon_r = 24.5$) > acetone ($\epsilon_r = 21$).

La taille de la molécule d'analyte est un autre facteur influençant la réponse du capteur. Les petites molécules sont plus capables de diffuser à l'intérieur de la matrice polymère et d'être absorbées. Les résultats de la figure 4.8 indiquent que pour la même concentration d'analyte, ΔC augment avec la diminution de la taille moléculaire et l'augmentation de la constante diélectrique de l'analyte. Par exemple, le méthanol induit un ΔC plus élevé en raison de sa taille moléculaire plus faible et de sa constante diélectrique plus élevée. Les petites molécules diffusent facilement à travers les pores de la surface du polymère et la valeur constante plus élevée induit un

changement important dans la capacité du capteur selon la règle de mélange de Clausius-Mossotti. Contrairement aux molécules de méthanol et d'éthanol, l'acétone a une constante diélectrique plus faible et est une molécule plus grosse (plus difficile à être absorber). En raison de ces deux facteurs, la réponse des capteurs envers les molécules d'acétone est plus faible, comme le montre la figure IV.8.

IV.3.3 Mécanismes de détection des capteurs à base de structures IDC

En général, les mécanismes de détection d'un capteur de type capacitif peuvent être attribués à la physisorption des espèces à analyser à l'intérieur de la matrice de la couche sensible. Cela conduit au changement de la valeur de la capacité (ΔC) dû au changement de la permittivité de la couche sensible $\frac{\partial C}{\partial \epsilon_{mix}} \Delta \epsilon_{mix}$ et au gonflement de la couche sensible (polymer swelling) $\frac{\partial C}{\partial h} \Delta h$ lorsque les molécules d'analyte diffusent à l'intérieur de la matrice de polymère. En conséquence, la réponse du capteur est la somme de ces deux contributions [14].

$$\Delta C = \frac{\partial C}{\partial \epsilon_{mix}} \Delta \epsilon_{mix} + \frac{\partial C}{\partial h} \Delta h \quad (2)$$

Où h est l'épaisseur de la couche sensible et ϵ_{mix} est la nouvelle valeur de la constante diélectrique de la couche sensible.

L'effet de l'augmentation du volume du polymère (polymer swelling) a été étudié par Igreja et Dias [15, 16]. Ils ont suggéré que lorsque la constante diélectrique de l'analyte est beaucoup plus élevée que la constante diélectrique de la couche sensible, la contribution du gonflement de la couche sensible à la variation totale de la capacité ΔC est négligeable et la réponse du capteur est dominée par la variation de la permittivité de la couche sensible. Dans cette étude, la constante diélectrique de couches sensibles élaborées est de l'ordre de 3,1, ce qui est beaucoup plus faible que les valeurs de la constante diélectrique du méthanol, de l'éthanol et de l'acétone (32,8, 24,5 et 21, respectivement). Ainsi, la réponse du capteur est dominée par le changement de permittivité de la couche de revêtement des structures IDCs plutôt que par l'augmentation du volume du film de polymère.

IV.3.4 Propriétés des capteurs étudiés

La sensibilité S des capteurs est définie comme le rapport entre la variation de la capacité ΔC et la variation de la concentration en molécules de VOCs (Δppm). La sensibilité S et la limite de

détection (*LOD*) des capteurs étudiés envers les vapeurs de méthanol, d'éthanol et d'acétone sont résumées dans le tableau IV.2. La limite de détection est définie par le rapport $\frac{3\sigma}{S}$. Où σ est le niveau de bruit de la mesure de la capacité de la structure IDC (estimé à 0,2 pF) et S est la sensibilité du capteur envers un analyte spécifique. Le capteur revêtu à une pression de monomère élevée (50 Pa) présente la plus grande sensibilité aux molécules de VOCs par rapport aux autres capteurs à base d'IDC revêtu à une pression de monomère faible. La sensibilité au méthanol, à l'éthanol et à l'acétone est respectivement, de 0,32, 0,24 et 0,20 pF/ppm. Ces valeurs sont assez bonnes comparées aux données d'autres capteurs de type capacitif rapportés dans la littérature [17-19] et peuvent être facilement mesurées par le circuit électronique d'interface. En ce qui concerne la limite de détection, les capteurs fabriqués à la pression de 50 Pa présentent de faible limite de détection et peuvent détecter jusqu'à 1,8, 2,5 et 3 ppm de méthanol, d'éthanol et d'acétone, respectivement.

Tableau IV-2: Sensibilité et limite de détection des capteurs à base d'IDC recouverts de couches minces élaborées à différentes pressions de monomère

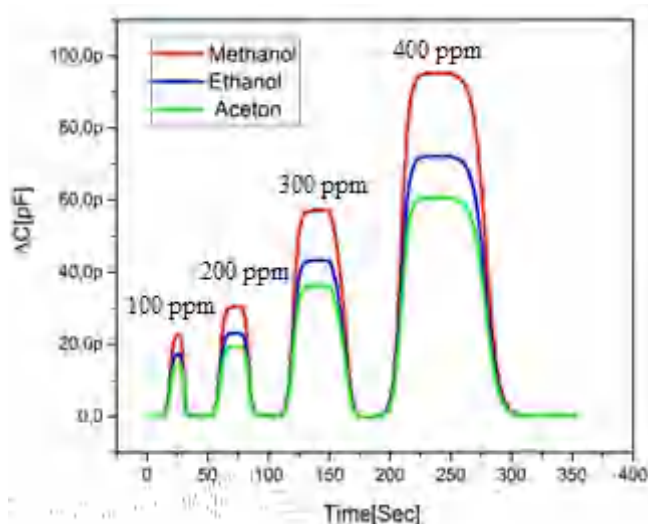
Pression	20 Pa		30 Pa		40 Pa		50 Pa	
	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]
Méthanol	0,22	2,7	0,24	2,5	0,28	2,14	0,32	1,87
Ethanol	0,17	3,52	0,19	3,15	0,21	2,85	0,24	2,5
Acétone	0,14	4,3	0,16	3,75	0,17	3,52	0,20	3

IV.4 Etude de la réponse des capteurs fabriqués avec différents gap des structures IDCs

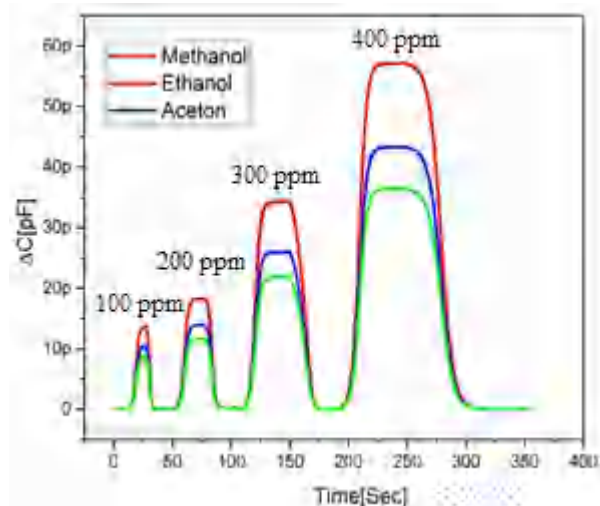
Afin d'étudier l'effet de l'écartement entre les électrodes des interdigites (gap spacing w) sur les performances des capteurs envers les molécules de VOCs, quatre types de structures IDC ont été déposées en salle blanche sur des substrats en verre avec des espacements entre électrodes de 36 μm , 80 μm , 200 μm et 400 μm . Toutes les structures IDC ont le même nombre d'électrodes ($N=80$) et ont la même longueur (18 mm). En suite, les structures IDC ont été revêtues d'une couche sensible élaborée par polymérisation plasma avec une pression de monomère de 50 Pa (valeur optimal). Les réponses des capteurs fabriqués ont été testées envers différentes concentrations de molécules d'éthanol, méthanol et acétone allant de 100 ppm à 400 ppm.

IV.4.1 Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs

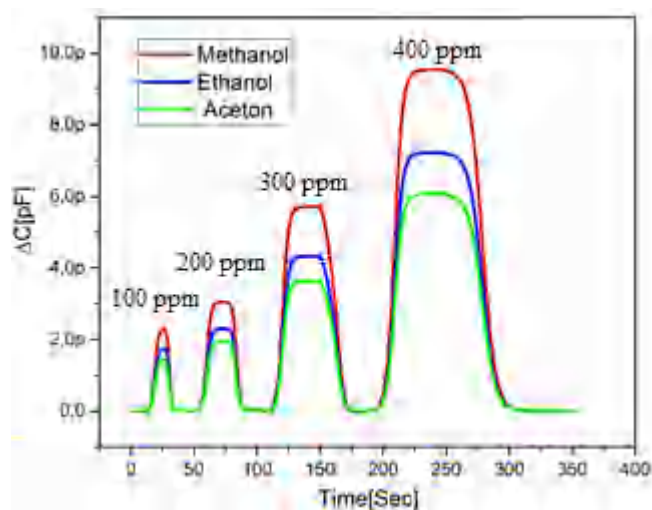
Les réponses dynamiques des capteurs à base de structures IDC lors de l'exposition aux différentes concentrations de VOCs (absorption), suivie d'une purge à l'air sec (désorption) sont illustrées en figures IV.9 a, b, c et d pour les couches minces polymérisées à partir de pure vapeur d'HMDSO une pressions de monomère de 50 Pa, sur des structures IDC réalisées avec un espacement entre électrodes de 36 μm , 80 μm , 200 μm et 400 μm , respectivement. La forme des cinétiques de réponses enregistrées sur les capteurs étudiés est similaire à celle reporté dans la littérature pour les capteurs à gaz [10-12]. Pour tous les types de vapeurs de VOCs, les cinétiques de réponses montrent que la valeur absolue de ΔC augmente graduellement avec le temps puis atteint une valeur de saturation. La réponse du capteur en termes de changement de la valeur de la capacité de la structure IDC atteint un régime de saturation, lorsque le nombre de molécules adsorbées est égal au nombre de molécules désorbées. Après l'atteinte d'un état de saturation, la chambre de mesure a été purgée avec de l'air sec jusqu'à ce qu'on réalise entièrement la désorption. La restauration de la capacité initiale du capteur indique une désorption complète de l'analytes. Les cinétiques de réponses des quatre capteurs ont montré une réponse assez rapide, une bonne réversibilité et une dérive négligeable de la ligne de base.



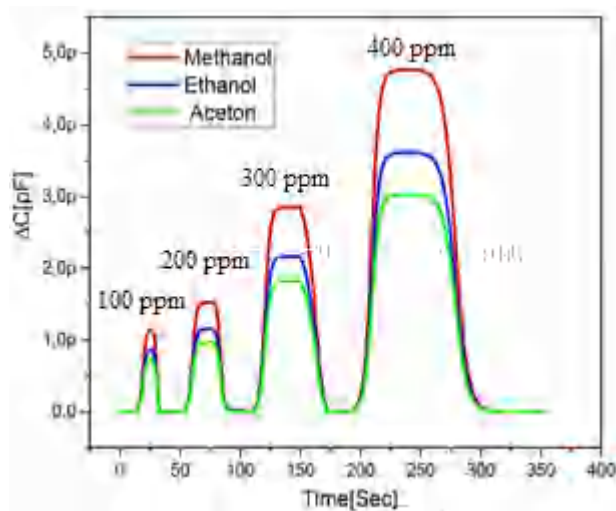
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-9 : Réponses dynamiques des capteurs à base de structures IDC réalisées avec différents espacements entre électrodes W : (a) 36 μm , (b) 80 μm , (c) 200 μm et (d) 400 μm

IV.4.2 Courbes de calibrations de la réponse des capteurs

La figure IV.10 représente les variations du changement de la capacité ΔC du capteur en fonction de la concentration de l'analyte, tracées en utilisant les valeurs de saturations des réponses des capteurs. Pour les quatre types de capteurs, les valeurs de ΔC augmentent avec la concentration des VOCs. Le capteur élaboré avec espacement entre électrodes de 36 μm présente la meilleure sensibilité par rapport aux autres capteurs élaborés avec un espacement plus grand. Par exemple,

pour ce type de capteur, la variation de capacité était de 95, 72 et 60 pF pour une concentration de 400 ppm de méthanol, d'éthanol et d'acétone, respectivement, tandis que pour les capteurs fabriqués avec un espacement de 400 μm , la variation de capacité était de l'ordre de 5, 4 et 3 pF, respectivement.

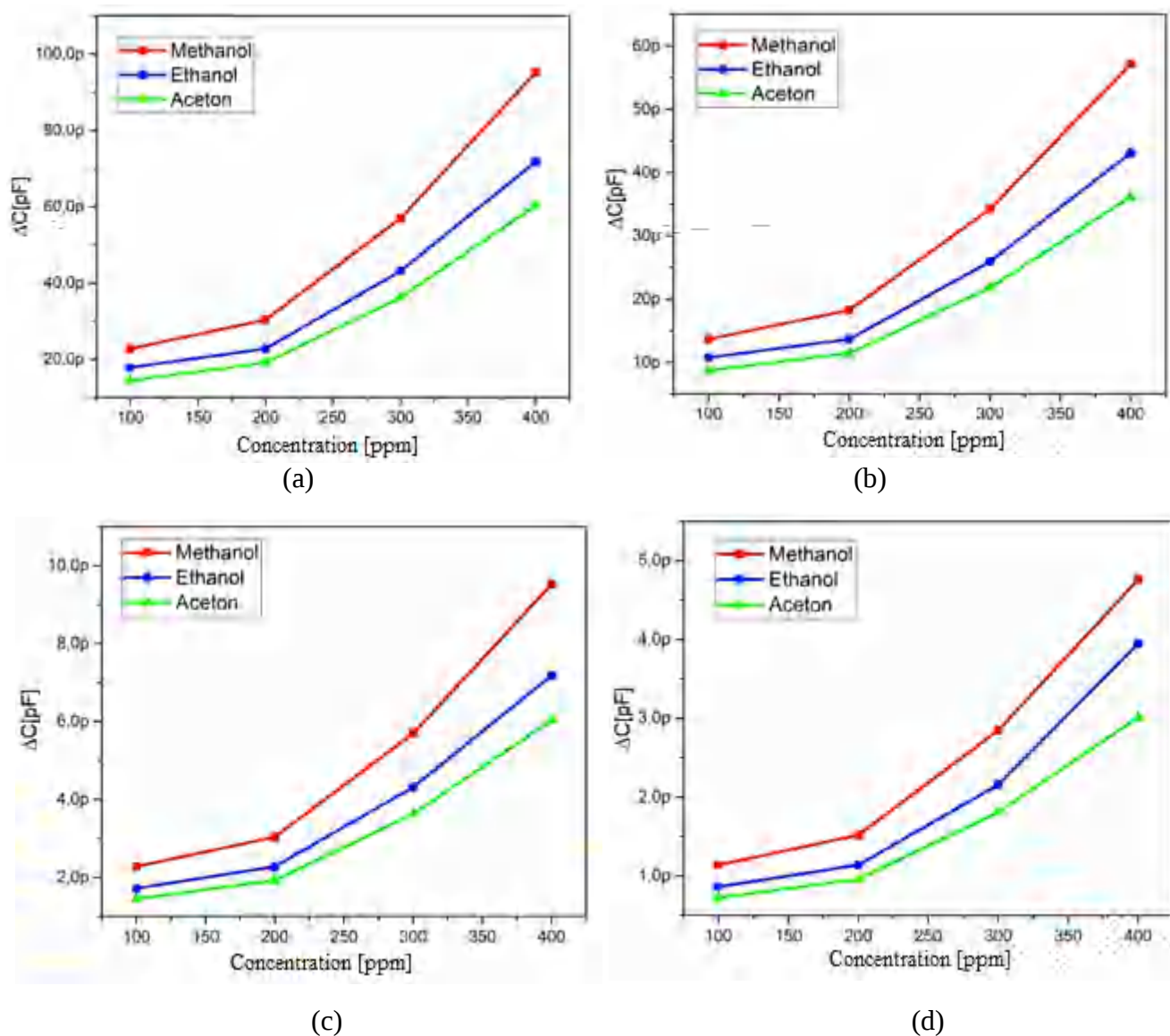


Figure IV-10 : Courbes de calibrations de réponses des capteurs fabriqués avec différents espacements entre électrodes W : (a) 36 μm , (b) 80 μm , (c) 200 μm et (d) 400 μm

IV.4.3 Propriétés des capteurs étudiés

La sensibilité S et la limite de détection (LOD) des capteurs étudiés envers les vapeurs de méthanol, d'éthanol et d'acétone sont résumées dans le tableau IV.3. La limite de détection est

définie par le rapport $\frac{3\sigma}{S}$. Où σ est le niveau de bruit de la mesure de la capacité de la structure IDC (estimé à 0,2 pF) et S est la sensibilité du capteur envers un analyte spécifique. Le capteur à base de de structure IDC avec un espacement de 36 μm présente la plus grande sensibilité aux molécules de VOCs par rapport aux autres capteurs. La sensibilité envers le méthanol, l'éthanol et l'acétone est respectivement, égale à 0,32, 0,24 et 0,20 pF/ppm. Cependant, pour un capteur fabriqué avec un grand espacement entre électrodes de 400 μm , la sensibilité est de l'ordre 0,018, 0,013 et 0,008 pF/ppm, respectivement. Les résultats expérimentaux sur l'étude de l'effet de l'espacement entre électrodes de la structure IDC sur la sensibilité des capteurs, montrent clairement que les faibles gaps donnent une meilleure sensibilité comparée à celle des larges gaps. Ce comportement a été également observé dans d'autres travaux de recherches [20, 21]. En effet, la capacité C est inversement proportionnelle au gap entre électrodes. Donc, la réponse en termes de changement de capacité peut être obtenue avec des faibles gaps comme montre le tableau IV.3.

Tableau IV-3 : Propriétés des capteurs à base de structures IDCs pour différents gaps

Gap	36 μm		80 μm		200 μm		400 μm	
	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [pF/ppm]	LOD [ppm]
Méthanol	0.32	1.87	0.15	4	0.024	25	0.018	50
Ethanol	0.24	2.5	0.12	5	0.020	30	0.013	60
Acétone	0.20	3	0.11	5.45	0.019	31.57	0.008	64.51

IV.5 Identification des VOCs par les méthodes de classifications

Dans la partie précédente sur l'évaluation de la réponse des capteurs élaborés à base de structure IDC et couches minces organosiliciées, nous avons constaté que la sélectivité totale des capteurs envers un gaz spécifique n'est pas possible dans la plupart des cas. Pour résoudre le problème de non-sélectivité, on utilise en général les réponses obtenues avec un système de multi-capteurs combiné à une méthode d'analyse de reconnaissance des formes [22]. Le développement d'un tel système est basé sur le choix des réponses des capteurs et sur la méthode l'analyse de reconnaissance des formes [23]. De nombreux travaux importants sur la reconnaissance de formes ont été développés pour l'identification et la quantification des gaz à partir de leurs odeurs en

utilisant des méthodes telles que : l'analyse en composantes principale (ACP) et les réseaux de neuronaux multicouches (MLNN) [24].

IV.5.1 Analyse en composantes principale (ACP)

La méthode ACP analyse les données en transformant les coordonnées interdépendantes en un ensemble de coordonnées orthogonales indépendantes appelées composantes principales (CP) pour maximiser leur variance. L'ACP réduit la taille d'une matrice de données en une plus petite taille en perdant moins d'information pour détecter la relation entre les données fournies par les capteurs et les regrouper avec des caractéristiques similaires (groupe de VOC). Son but principal est de résumer l'ensemble d'une matrice complexe de données dans une représentation graphique de deux ou trois axes principaux. Les deux ou trois premiers axes (PC) expliquent la variance maximale et conviennent le mieux à l'analyse des données, puisque les PC sont obtenus sous forme de combinaisons linéaires de variables originales (réponses des capteurs). Les PC significatifs sont sélectionnés sur la base de leurs valeurs propres. La description mathématique de la méthode ACP a été expliquée en détail en référence [25]. Les valeurs des réponses des capteurs (changement de la capacité de la structure IDC après expositions aux molécules VOC) ont été regroupées dans une matrice (tableau IV.4), constituant la base de données pour être analysé par les méthodes de reconnaissances de formes. Cette analyse de la base de données permet de distinguer les différents VOC grâce à leur empreinte sur les multi capteurs, afin de classer et/ou de quantifier par la suite de nouveaux échantillons.

Tableau IV-4 : Base de données utilisées pour la classification et la quantification des VOC

Données à expliquer			Variables				
	La nature du VOC	Indice de la concentration	La concentration	Capteur 1 Gap = 36 μ m	Capteur 2 Gap = 80 μ m	Capteur 3 Gap = 200 μ m	Capteur 4 Gap = 400 μ m
Observations (Échantillons)	Méthanol	1	100 ppm	17,29 pF	10,73 pF	1,73 pF	0,86 pF
		2	200 ppm	23,08 pF	13,85 pF	2,31 pF	1,15 pF
		3	300 ppm	43,24 pF	25,97 pF	4,32 pF	2,16 pF
		4	400 ppm	72,19 pF	43,31 pF	7,21 pF	3,60 pF
	Ethanol	1	100 ppm	14,52 pF	32,81 pF	1,45 pF	0,72 pF
		2	200 ppm	19,39 pF	11,63 pF	1,93 pF	0,96 pF
		3	300 ppm	36,32 pF	21,79 pF	3,63 pF	1,81 pF
		4	400 ppm	60,63 pF	36,38 pF	6,06 pF	3,03 pF
	Acétone	1	100 ppm	13,10 pF	07,86 pF	1,31 pF	0,56 pF
		2	200 ppm	17,48 pF	10,49 pF	1,74 pF	0,87 pF
		3	300 ppm	32,75 pF	19,65 pF	3,27 pF	1,63 pF
		4	400 ppm	54,68 pF	32,81 pF	5,46 pF	2,73 pF

IV.5.2 Réseaux de neurones artificiels (RNA)

Un réseau de neurones est un assemblage de constituants élémentaires interconnectés (appelés «neurones» par inspiration du modèle biologique [26]), qui réalisent chacun un traitement simple mais dont l'ensemble en interaction fait émerger des propriétés globales complexes. Chaque neurone fonctionne indépendamment des autres de telle sorte que l'ensemble forme un système parallèle. L'information est stockée de manière distribuée dans le réseau sous forme de coefficients synaptiques ou de fonctions d'activation. Un réseau de neurone est entraîné grâce à un mécanisme d'apprentissage. Les tâches particulièrement adaptées au traitement par réseau de neurones sont : la classification, la discrimination et la prévision ou l'estimation. L'élément principal du RNA est le neurone, ces neurones sont interconnectés entre eux selon une architecture bien définie par des liaisons synaptiques (W) qui permettent la réception et l'envoi des données en provenance d'autres neurones (Figure IV.11). Le réseau contient plusieurs couches, dans chaque couche on trouve

plusieurs neurones. Une couche d'entrée contenant les données des variables, comporte un nombre de neurone égale au nombre de capteurs. Une couche de sortie contenant les résultats, comporte un nombre de neurone égal au nombre d'analytes à identifier ou quantifier. Entre ces deux couches, on trouve une couche cachée (hidden layer) avec un nombre de neurones ajustables selon la complexité du problème [27]

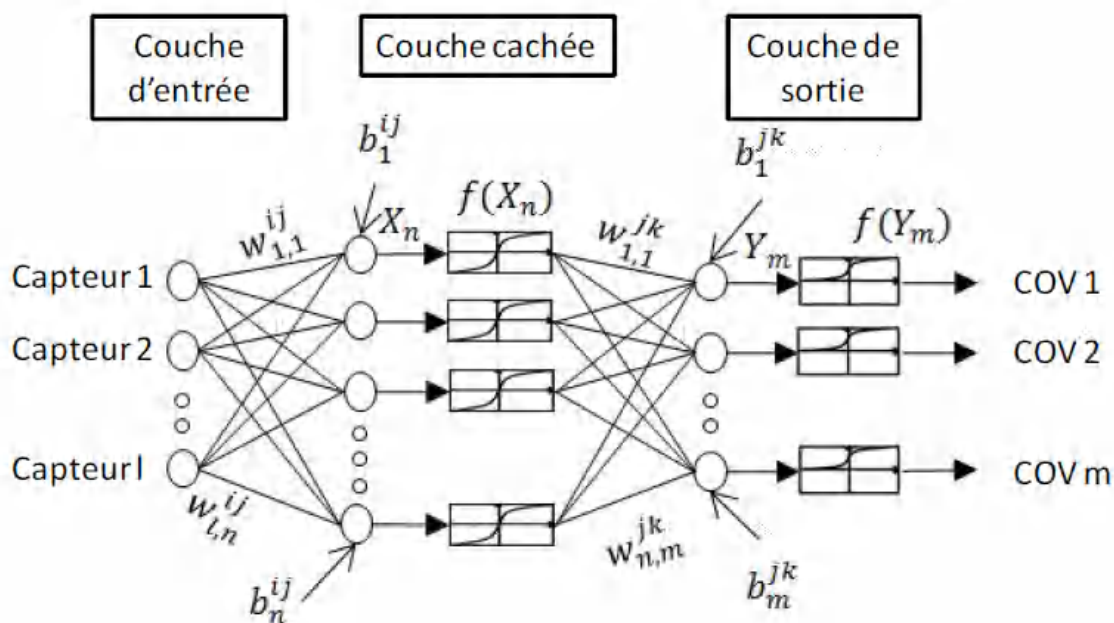


Figure IV-11 : Structure d'un réseau de neurones artificiels

IV.5.3 Résultats de l'Analyse en Composantes Principales

L'Analyse en Composantes Principales permet d'analyser le tableau 4.5 de données numériques quantitatives pour en réduire la dimensionnalité aux principaux facteurs d'interaction entre variables et en représenter graphiquement les interrelations. La mise en œuvre d'une Analyse en Composantes principales (ACP) a été effectuée au moyen de la procédure d'Analyse Factorielle du logiciel STATISTICA. Les données sont constituées par un tableau récapitulant les réponses des capteurs étudiés envers les différentes concentrations de méthanol, éthanol et acétone. La classification et l'identification des empreintes des VOC avec l'ACP sont illustrées dans la figure IV.12, dans une représentation sur deux axes de CPs où chaque CP regroupe une partie de l'information. Les deux premières CPs représentent 100 % de l'information de ces capteurs, avec 93,64 % de l'information est représentée par l'axe CP1 et 6,36 % de l'information est représentée par l'axe CP2. On remarque qu'il y a un chevauchement entre les classes d'éthanol, de méthanol et d'acétone. Donc, la méthode d'ACP n'a pas permis de distinguer entre les différentes molécules

de VOCs avec cette combinaison de multi capteurs. Ce comportement est probablement dû à l'absence d'une affinité croisée entre les capteurs fabriqués. L'étude sur l'évaluation des réponses des capteurs a montré que les capteurs fabriqués avec différents gaps possèdent tous une affinité envers la molécule d'éthanol. L'absence d'une affinité croisée n'est pas favorable pour la séparation des gaz dans un mélange avec la méthode ACP.

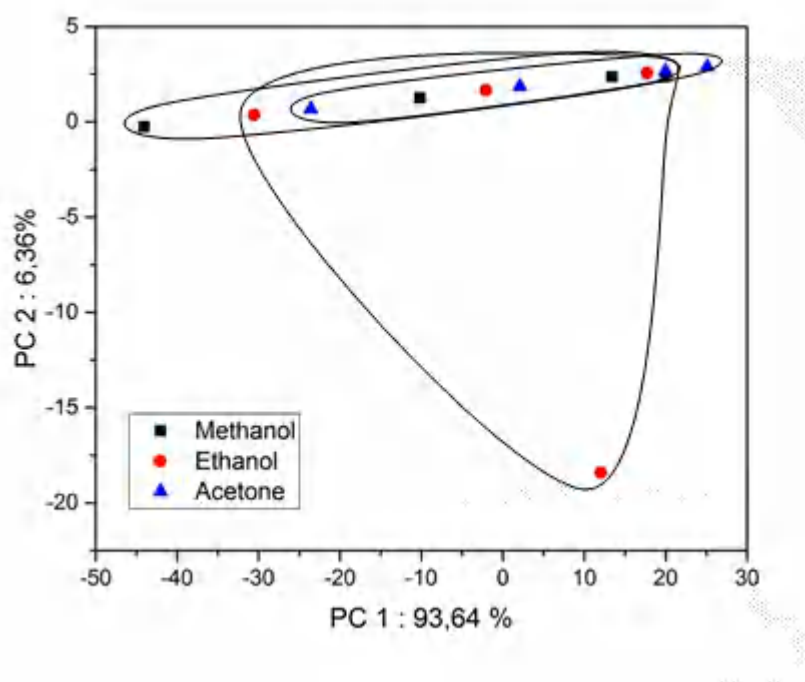


Figure IV-12 : Classification avec l'ACP des VOCs en utilisant un système de multi capteurs à base de structures IDC élaborées avec différents gaps

IV.5.4 Résultats de l'Analyse par réseau de neurones artificiels

La figure IV.13 montre l'architecture du réseau de neurones utilisé pour l'identification des VOCs à partir des réponses des capteurs étudiés. Elle est constituée de quatre neurones d'entrées et de trois neurones de sortie. La méthode de classification par RNA consiste à introduire les données brutes des capteurs dans la couche d'entrée du réseau comprenant un nombre de neurones correspond au nombre de capteurs utilisé (4), la couche de sortie est constituée d'un nombre de neurones égale au nombre de VOC à quantifier (3), c'est à dire chaque neurone contient la concentration d'un VOC. Pour chaque procédure d'identification, le nombre de neurones de la couche cachée a été modifié jusqu'à l'obtention d'une bonne identification. Les paramètres de configuration du réseau utilisés sont récapitulés dans le tableau IV.5. La fonction d'activation tangente hyperbolique "Tanh" est appliquée à la couche cachée et la fonction sigmoïdale "Sig" est appliquée à la couche de sortie. Le Broyden Fletcher

Goldfarb Shanno (BFGS) Quasi Newton (QN) est utilisé comme algorithme d'apprentissage.

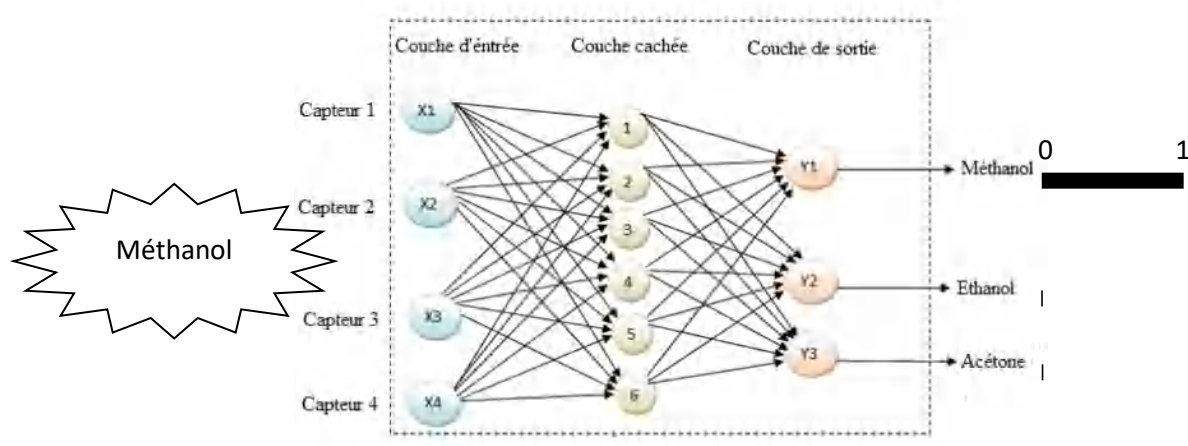


Figure IV-13 : Architecture du RNA utilisé pour l'identification d'une molécule de gaz dans un mélange

Tableau IV-5 : Paramètres de configuration du RNA utilisé pour l'identification des VOCs

Type du réseau	MLP
Algorithme d'apprentissage	BFGS QN
Fonction d'erreur	RMSEP
Fonction d'activation	Tanh, Sig
Nombre de neurones de la couche cachée	10
Nombre de couches cachées	1

Le résultat de l'identification par la méthode RNA avec cette association de capteurs est présenté dans le tableau IV.6. On remarque que tous les échantillons de VOC sont bien classés avec cette méthodes ce qui n'a pas été le cas avec les méthodes statistiques (analyse en composante principale). Ce qui prouve la puissance des réseaux de neurones dans la classification et l'identification des molécules étudiées dans un mélange. L'utilisation des RNA pour l'identification des VOC a montré ses performances en identifiant chaque échantillon et la réponse du RNA à multicouche est illustrée dans la figure IV.13. On remarque que dans l'identification des VOC avec les RNA le résultat est 1 pour le neurone correspondant au VOC détecté et 0 pour les autres neurones. A titre d'exemple, la figure IV.13 illustre la réponse du RNA, si la molécule d'éthanol se présente à l'entrée du RNA. Donc, l'association des quatre capteurs fabriqués avec différents

gaps et l'utilisation de la méthode des réseaux de neurones artificiels permet l'identification de molécules de méthanol, d'éthanol ou d'acétone qui peuvent se présenter dans un mélange gazeux.

Tableau IV-6 : Identification des échantillons avec RNA en associant tous les capteurs

Les données	La couche de sortie		
	Méthanol (N1)	Ethanol (N2)	Acétone (N3)
Méthanol	4	0	0
Ethanol	0	4	0
Acétone	0	0	4

Conclusion

Des capteurs de gaz de types capacitifs à base de structure interdigitées ont été fabriqués en utilisant comme couches diélectriques des films déposés par polymérisation plasma à partir du monomère HMDSO. La variation de la pression du monomère pendant la décharge plasma, produit des couches avec différentes propriétés de détections qui ont été corrélées avec les résultats de caractérisations par FTIR, angle de contact et AFM. Les résultats de détections des VOCs ont été interprétés par la croissance d'une structure nano-poreuse avec une grande surface spécifique associé avec un comportement hautement hydrophobe de surface. Le capteur fabriqué avec un faible gap (36 μm) et une pression élevée du monomère (50 Pa) présente des meilleures caractéristiques de détection avec une sensibilité de 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm envers le méthanol, l'éthanol and l'acétone, respectivement. Tous les capteurs élaborés montrent une bonne affinité envers les vapeurs de méthanol due à leurs faibles tailles moléculaires et leurs fortes valeurs de la constante diélectrique. La performance des capteurs étudiés en termes des valeurs de la sensibilité et la limite de détection obtenus des mesures à différentes concentrations d'analytes, indique que ces capteurs possèdent des bonnes caractéristiques de réponses comparé avec des capteurs rapportés dans la littérature et un potentiel d'application pour la détection des molécules organiques volatils.

Référence bibliographiques du chapitre IV

- [1] A. S. de Freitas, C. C. Maciel, J. S. Rodrigues, R. P. Ribeiro, A. O. Delgado-Silva, and E. C. Rangel, "Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane—A review," *Vacuum*, vol. 194, p. 110556, 2021.
- [2] S. Partel, S. Kasemann, P. Choleva, C. Dincer, J. Kieninger, and G. A. Urban, "Novel fabrication process for sub-micron interdigitated electrode arrays for highly sensitive electrochemical detection," *Sensors and actuators B: chemical*, vol. 205, pp. 193-198, 2014.
- [3] S. Zeinali, S. Homayoonnia, and G. Homayoonnia, "Comparative investigation of interdigitated and parallel-plate capacitive gas sensors based on Cu-BTC nanoparticles for selective detection of polar and apolar VOCs indoors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 278, pp. 153-164, 2019.
- [4] R. Zhou et al., "Highly transparent humidity sensor with thin cellulose acetate butyrate and hydrophobic AF1600X vapor permeating layers fabricated by screen printing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 281, pp. 212-220, 2019.
- [5] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, and R. Dahlmann, "Comparison of HMDSO and HMDSN as precursors for high-barrier plasma-polymerized multilayer coating systems on polyethylene terephthalate films," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 18, no. 8, p. 2100018, 2021.
- [6] M. Goujon, T. Belmonte, and G. Henrion, "OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma," *Surface and Coatings Technology*, vol. 188, pp. 756-761, 2004.
- [7] C. Zhang, J. Wyatt, S. Russell, and D. Weinkauff, "Methanol vapor sorption in plasma polymerized thin films," *Polymer*, vol. 45, no. 22, pp. 7655-7663, 2004.
- [8] I.-S. Bae et al., "Characterization on polymerized thin films for low-k insulator using PECVD," *Progress in Organic Coatings*, vol. 61, no. 2-4, pp. 245-248, 2008.
- [9] Y. Acikbas, R. Çapan, M. Erdogan, and F. Yukruk, "Thin film characterization and vapor sensing properties of a novel perylenediimide material," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 160, no. 1, pp. 65-71, 2011.
- [10] A. Botsialas, P. Oikonomou, D. Goustouridis, T. Ganetsos, I. Raptis, and M. Sanopoulou, "A miniaturized chemocapacitor system for the detection of volatile organic compounds," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 776-784, 2013.
- [11] P. Oikonomou et al., "Chemocapacitor performance modeling by means of polymer swelling optical measurements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 171, pp. 409-415, 2012.
- [12] J. Tang, E. Skotadis, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti, and D. Tsoukalas, "PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance," *Sensors and Actuators B: chemical*, vol. 170, pp. 129-136, 2012.
- [13] L. Onsager, "Electric moments of molecules in liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, no. 8, pp. 1486-1493, 1936.
- [14] M. Filippidou, M. Chatzichristidi, and S. Chatzandroulis, "A fabrication process of flexible IDE capacitive chemical sensors using a two step lift-off method based on PVA patterning," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 284, pp. 7-12, 2019.
- [15] R. Igreja and C. Dias, "Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 112, no. 2-3, pp. 291-301, 2004.

- [16] R. Igreja and C. Dias, "Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 115, no. 1, pp. 69-78, 2006.
- [17] P. Oikonomou et al., "Performance simulation, realization and evaluation of capacitive sensor arrays for the real time detection of volatile organic compounds," *Microelectronic engineering*, vol. 88, no. 8, pp. 2359-2363, 2011.
- [18] C. Sapsanis et al., "Insights on capacitive interdigitated electrodes coated with MOF thin films: Humidity and VOCs sensing as a case study," *Sensors*, vol. 15, no. 8, pp. 18153-18166, 2015.
- [19] T. Islam, A. Nimal, U. Mittal, and M. Sharma, "A micro interdigitated thin film metal oxide capacitive sensor for measuring moisture in the range of 175–625 ppm," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 357-364, 2015.
- [20] N. A. M. Safian et al., "Enhanced sensitivity of zinc phthalocyanine-based microporous humidity sensors by varying size of electrode gaps," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 343, p. 130158, 2021.
- [21] A. Fendri, R. Ramalingame, H. Ghariani, and O. Kanoun, "Investigation of interdigital sensor geometry for oil quality measurement," in *2017 14th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD)*, 2017, pp. 738-743: IEEE.
- [22] H. Singh et al., "Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 200, pp. 147-156, 2014.
- [23] L. Zhang, F. Tian, and G. Pei, "A novel sensor selection using pattern recognition in electronic nose," *Measurement*, vol. 54, pp. 31-39, 2014.
- [24] R. Gutierrez-Osuna and A. Hierlemann, "Adaptive microsensor systems," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 3, pp. 255-276, 2010.
- [25] A. Bellel, O. C. Lezzar, and K. Aguir, "Evaluation de la concentration d'un composé dans un mélange gazeux par un nez électronique," 2017.
- [26] M. Pardo, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Corte, F. Masulli, and M. Riani, "A time delay neural network for estimation of gas concentrations in a mixture," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1-3, pp. 267-269, 2000.
- [27] M. E. Korkmaz, L. Gümüşel, and B. Markal, "Using artificial neural network for predicting performance of the Ranque–Hilsch vortex tube," *International journal of refrigeration*, vol. 35, no. 6, pp. 1690-1696, 2012.

Conclusion générale

Conclusion générale

Des capteurs chimiques à base de structures IDCs (interdigital capacitance) et couches organosiliciées ont été fabriqués et testés pour la détection de composés volatils organiques (VOCs). Des interdigites en aluminium ont été déposées sur des substrats en verre par la technique de microélectronique avec différentes configuration géométriques. Les couches sensibles utilisées comme couches diélectriques des capteurs de types capacitifs ont été élaborées par la technique PECVD à partir du monomère HMDSO avec différentes pression de décharge. La sensibilité des capteurs en termes de changement de capacité a été évaluée envers différentes concentration de méthanol, éthanol et acétone allant de 100 ppm à 400 ppm. Les réponses des capteurs envers les molécules organiques ont été corrélées avec les propriétés physico-chimiques de la couche sensible.

Les résultats des simulations ont montré que les capteurs à base de structures IDC peuvent être conçus avec succès à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics utilisant la méthode des éléments finis. Les résultats observés sur la variation de la capacité de la structure montrent qu'une augmentation de la largeur et le nombre des doigts induit une augmentation significative de la valeur de la capacité. D'autre part, l'épaisseur de la couche sensible doit être prise en considération car elle influe énormément sur la capacité totale de la structure et son augmentation au-delà d'une certaine valeur n'améliore plus la capacité du capteur. La variation linéaire de la capacité avec la permittivité de la couche sensible rend possible l'utilisation de ces capteurs à base d'IDCs pour différencier les molécules organiques. Le travail de simulation a permis de connaître la conception optimale de la structure IDC pour des applications particulières telles que les capteurs chimiques.

Quatre types de capteurs ont été élaborés avec de couches sensible déposée avec différente pression du monomère afin d'évaluer son impact sur la sensibilité et l'affinité du capteur. Ensuite, quatre autres capteurs capacitifs à base de structure interdigités ont été fabriqués avec différents espacement entre électrodes pour évaluer l'effet du gap sur les propriétés de détection du capteur. La variation de la pression du monomère pendant la décharge plasma, produit des couches avec différentes propriétés de détections qui ont été corrélées avec les résultats de caractérisations par FTIR, angle de contact et AFM. Les résultats de détections des VOCs ont été interprétés par la croissance d'une structure nano-poreuse avec une grande surface spécifique associé avec un comportement hautement hydrophobe de surface. Le capteur fabriqué avec un faible gap (36 μm) et une pression élevé du monomère (50 Pa)

Conclusion générale

présente des meilleures caractéristiques de détection avec une sensibilité de 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm envers le méthanol, l'éthanol and l'acétone, respectivement. Tous les capteurs élaborés montrent une bonne affinité envers les vapeurs de méthanol due à leurs faibles tailles moléculaires et leurs fortes valeurs de la constante diélectrique. La performance des capteurs étudiés en termes des valeurs de la sensibilité et la limite de détection obtenus des mesures à différentes concentrations d'analytes, indique que ces capteurs possèdent des bonnes caractéristiques de réponses comparé avec des capteurs rapportés dans la littérature et un potentiel d'application pour la détection des molécules organiques volatils.

Comme perspectives, il serait intéressant de déposer de couches hybrides afin d'obtenir des couches sensibles nanostructurées. Un film nanostructuré présente une très grande surface spécifique (rapport surface sur volume) qui peut accueillir un grand nombre de sites d'absorptions. Pour augmenter la valeur de la capacité du capteur de type capacitive, il serait également préférable de diminuer d'avantage le gap entre électrodes.

Résumé

L'extrême volatilité des Composés organiques volatils (VOCs) leur confère l'aptitude à diffuser à distance de leur source d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les écosystèmes et la santé humaine. L'exposition à de fortes concentrations de certains VOCs à court ou à long terme peut provoquer des maladies ou des effets irréversibles graves. La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique présentent dans l'environnement, nécessite de disposer des moyens d'analyses très performants et souvent coûteux. Une alternative consiste à concevoir des capteurs chimiques possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, simplicité, rapidité, sélectivité ceci à moindre coût. Les capteurs chimiques sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant le signal chimique en un signal électrique facilement exploitable. Les capteurs de types capacitifs ont suscité un intérêt considérable pour la recherche en termes de faisabilité, car ils ont un faible coût de fabrication, peuvent fonctionner à température ambiante, consomment une très faible quantité d'énergie et peuvent être facilement intégrés à l'électronique associée.

Dans le cadre de cette thèse, des capteurs chimiques à base de structures IDCs (interdigital capacitance) et couches organosiliciées ont été fabriqués et testés pour la détection de composés volatils organiques (VOCs). Des interdigites en aluminium ont été déposés sur des substrats en verre par la technique de microélectronique avec différentes configurations géométriques. Les couches sensibles utilisées comme couches diélectriques ont été élaborées par la technique PECVD à partir du monomère HMDSO avec différentes pressions. La sensibilité des capteurs en termes de changement de capacité a été évaluée envers différentes concentrations de méthanol, éthanol et acétone allant de 100 ppm à 400 ppm.

Les résultats des simulations ont montré que les capteurs à base de structures IDC peuvent être conçus avec succès à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics utilisant la méthode des éléments finis. Les résultats observés sur la variation de la capacité de la structure montrent qu'une augmentation de la largeur et le nombre des doigts induit une augmentation significative de la valeur de la capacité. D'autre part, l'épaisseur de la couche sensible doit être prise en considération car elle influe énormément sur la capacité totale de la structure. Le travail de simulation a permis de connaître la conception optimale de la structure IDC pour des applications particulières telles que les capteurs chimiques.

Quatre types de capteurs ont été fabriqués avec des couches sensibles déposées avec différentes pressions du monomère afin d'évaluer son impact sur la sensibilité et l'affinité du capteur. Ensuite, quatre autres capteurs capacitifs à base de structure interdigités ont été fabriqués avec différents espacements entre électrodes pour évaluer l'effet du gap sur les propriétés de détection du capteur. La variation de la pression du monomère pendant la décharge plasma, produit des couches avec différentes propriétés de détections qui ont été corrélées avec les résultats de caractérisations par FTIR, angle de contact et AFM. Les résultats de détections des VOCs ont été interprétés par la croissance d'une structure nano-poreuse avec une grande surface spécifique associée avec un comportement hautement hydrophobe de surface.

Le capteur fabriqué avec un faible gap (36 μm) et une pression élevée du monomère (50 Pa) présente des meilleures caractéristiques de détection avec une sensibilité de 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm envers le méthanol, l'éthanol and l'acétone, respectivement. Tous les capteurs élaborés montrent une bonne affinité envers les vapeurs de méthanol due à leurs faibles tailles moléculaires et leurs fortes valeurs de la constante diélectrique. La performance des capteurs étudiés en termes des valeurs de la sensibilité et la limite de détection obtenus des mesures à différentes concentrations d'analytes, indique que ces capteurs possèdent des bonnes caractéristiques de réponses comparées avec des capteurs rapportés dans la littérature et un potentiel d'application pour la détection des molécules organiques volatils.

Mots clés : Films organosiliciés ; HMDSO, PECVD ; électrodes interdigitées; capteur capacitif ; les composés organiques volatils.

Abstract

The extreme volatility of volatile organic compounds (COVs) molecules gives them the ability to diffuse far from their source of emission, resulting in direct and indirect impacts on ecosystems and human health. The exposure to high concentrations of certain COVs even for short term may cause serious irreversible effects or disease. The detection and the evaluation of the chemical species activity present in the environment require very efficient and often expensive analysis materials. As an alternative method of analysis, is to design a chemical sensor with equivalent characteristics in terms of reliability, simplicity, speed and selectivity at lower cost. Chemical sensors are often simple and compact devices that transform the chemical signal into an electrical signal that can be easily exploited. Capacitive type sensors have generated considerable interest because they have a low fabrication cost, can operate at room temperature, consume a very small amount of energy and can be easily integrated into the associated electronics circuit.

In this work, chemical sensors based on IDCs (interdigital capacitance) and organosilicon films were elaborated and tested for the detection of organic volatile compounds. Aluminum interdigital electrodes have been deposited on glass substrates using microelectronics technique with different geometrical configurations. The sensitive films used as dielectric layers were deposited by PECVD technique from the HMDSO monomer with different pressures. The sensitivity of the sensors in terms of capacity change was assessed for different concentrations of methanol, ethanol and acetone ranging from 100 ppm to 400 ppm.

The simulation results showed that the IDC structural based sensors can be successfully designed by COMSOL Multiphysics software using the finite element method. The observed results on the variation of the capacity of the structure show that an increase in the width and the number of fingers induces a significant increase in the value of the capacity. On the other hand, the thickness of the sensitive layer must be taken into account because it greatly affects the total capacity of the structure. The simulation work revealed the optimal design of the IDC structure for specific applications such as chemical sensors.

Four types of sensors were manufactured with sensitive layers deposited with different pressure of the monomer to assess its impact on the sensitivity and affinity of the sensor. Then, four other capacitive sensors based on interdigitated structures were manufactured with different spacing between electrodes to evaluate the effect of the gap on the sensor's detection properties. The variation in monomer pressure during plasma discharge produces layers with different detection properties which have been correlated with the results of characterizations by FTIR, contact angle and AFM. The results of COV detections were interpreted by the growth of a nanoporous structure with a large specific surface area associated with a highly hydrophobic surface behavior.

The sensor manufactured with a low gap (36 μm) and high monomer pressure (50 Pa) has the best detection characteristics with a sensitivity of about 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm towards methanol, ethanol and acetone, respectively. All the developed sensors show a good affinity to methanol vapors due to their small molecular sizes and high values of the dielectric constant. The performance of the sensors studied in terms of sensitivity values and detection limit obtained from measurements at different analyte concentrations indicates that these sensors have good response characteristics compared with those reported in the literature and a potential application for the detection of volatile organic molecules.

Keywords: Organosilicon films; HMDSO, PECVD; interdigitated electrodes; capacitive sensor; volatile organic compounds.

ملخص

يمنح التقلب الشديد لجزيئات المركبات العضوية المتطايرة (VOCs) القدرة على الانتشار بعيداً عن مصدر انبعاثها، مما يؤدي إلى تأثيرات مباشرة وغير مباشرة على النظم البيئية وصحة الإنسان. قد يؤدي التعرض لتركيزات مرتفعة من بعض المركبات العضوية المتطايرة حتى على المدى القصير إلى آثار خطيرة لا رجعة فيها أو مرض. يتطلب اكتشاف وتقييم نشاط الأنواع الكيميائية الموجودة في البيئة مواد تحليل فعالة للغاية وغالباً ما تكون باهظة الثمن. بطريقة بديلة للتحليل، يتم تصميم مستشعر كيميائي بخصائص مكافئة من حيث الموثوقية والبساطة والسرعة والانتقائية بتكلفة أقل. غالباً ما تكون المستشعرات الكيميائية عبارة عن أجهزة بسيطة ومضغوطة تقوم بتحويل الإشارة الكيميائية إلى إشارة كهربائية يمكن استغلالها بسهولة. لقد ولدت أجهزة الاستشعار من النوع السعوي اهتماماً كبيراً نظراً لأن تكلفة تصنيعها منخفضة، ويمكن أن تعمل في درجة حرارة الغرفة، وتستهلك كمية صغيرة جداً من الطاقة ويمكن دمجها بسهولة في دائرة الإلكترونيات المرتبطة.

في هذا العمل، تم تطوير واختبار المستشعرات الكيميائية المعتمدة على (IDCs السعة بين الأصابع) وأغشية السيليكون العضوي للكشف عن المركبات العضوية المتطايرة. تم ترسيب أقطاب الألومنيوم بين الأصابع على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الإلكترونيات الدقيقة بتكوينات هندسية مختلفة. تم ترسيب الأغشية الحساسة المستخدمة كطبقات عازلة بواسطة تقنية PECVD من مونومر HMDSO بضغط مختلفة. تم تقييم حساسية أجهزة الاستشعار من حيث تغيير السعة لتركيزات مختلفة من الميثانول والإيثانول والأسيتون تتراوح من 100 جزء في المليون إلى 400 جزء في المليون.

أظهرت نتائج المحاكاة أن المستشعرات الهيكلية IDC يمكن تصميمها بنجاح بواسطة برنامج COMSOL Multiphysics باستخدام طريقة العناصر المحدودة. تظهر النتائج المرصودة حول تباين سعة الهيكل أن الزيادة في العرض وعدد الأصابع تؤدي إلى زيادة كبيرة في قيمة السعة. من ناحية أخرى، يجب مراعاة سماكة الطبقة الحساسة لأنها تؤثر بشكل كبير على السعة الإجمالية للهيكل. كشفت أعمال المحاكاة عن التصميم الأمثل لهيكل IDC لتطبيقات محددة مثل أجهزة الاستشعار الكيميائية.

تم تصنيع أربعة أنواع من المستشعرات بطبقات حساسة مترسبة بضغط مختلف للمونومر لتقييم تأثيرها على حساسية وتقارب المستشعر. بعد ذلك، تم تصنيع أربعة مستشعرات سعوية أخرى تعتمد على الهياكل المتداخلة مع تباعد مختلف بين الأقطاب الكهربائية لتقييم تأثير الفجوة على خصائص اكتشاف المستشعر. ينتج عن التباين في ضغط المونومر أثناء تفريغ البلازما طبقات ذات خصائص كشف مختلفة مرتبطة بنتائج التوصيف بواسطة FTIR وزاوية التلامس و AFM. تم تفسير نتائج اكتشافات VOC من خلال نمو هيكل نانوي مع مساحة سطح محددة كبيرة مرتبطة بسلوك سطح شديد الكراهية للماء.

يتمتع المستشعر المصنوع بفجوة منخفضة (36 ميكرومتر) وضغط أحادي مرتفع (50 باسكال) بأفضل خصائص الكشف بحساسية تبلغ حوالي 0.32 و 0.24 و 0.20 بيكو فاراد / جزء في المليون تجاه الميثانول والإيثانول والأسيتون، على التوالي. يُظهر جميع المستشعرات المطورة تقارباً جيداً مع أبخرة الميثانول بسبب أحجامها الجزيئية الصغيرة والقيم العالية لثابت العزل الكهربائي. يشير أداء المستشعرات المدروسة من حيث قيم الحساسية وحد الاكتشاف الذي تم الحصول عليه من القياسات بتركيزات مختلفة من التحليل إلى أن هذه المستشعرات تتمتع بخصائص استجابة جيدة مقارنة بتلك المذكورة في الأدبيات والتطبيق المحتمل للكشف عن الجزيئات العضوية المتطايرة.

الكلمات المفتاحية: أفلام السيليكون العضوي. HMDSO، PECVD، أقطاب كهربائية متداخلة مستشعر سعوي المركبات العضوية المتطايرة.

Productions scientifiques

Publications Internationales

- K. Dallah , A. Bellel, O. C. Lezzar, S. Sahli, “Capacitive response of nanoporous HMDSO film coated interdigitated electrodes towards VOCs molecules,” Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol .18, Issue N°1,pp. 279-290,2023.
- K. Dallah , A. Bellel, O. C. Lezzar, S. Sahli, P.Raynaud “Modeling of Interdigital Electrodes Geometrical Parameters Effects on Chemical Sensor Response,” Key Engineering Materials, Vol .826,pp. 67-72,2019.

Communications Internationales

- K. Dallah , A. Bellel, O. C. Lezzar, S. Sahli, P.Raynaud, “ Modeling of Interdigital Electrodes Geometrical Parameters Effects on Chemical Sensor Response,” 7th International Conference on Materials and Application for Sensors and Transducers, In Pro: Key Engineering Materials, Bratislava, Slovakia,pp.67-72, 24-27, September, 2018.
- K. Dallah , A. Bellel, O. C. Lezzar, S. Sahli, P.Raynaud, “Effects of interdigital electrodes geometrical parametrs on chemical sensors response,”Nanoscal Science and Technology, In Proceedings Book: Humboldt Kolleg, hammamet, Tunise,pp.76, 27-29, October, 2017.

Texte intégrale de l'article

Capacitive response of nanoporous HMDSO film coated interdigitated electrodes towards VOCs molecules

K. Dallah^{a,*}, A. Bellel^a, O. C. Lezzar^a, S. Sahli^b

^aLaboratory of Electronic Materials Study for Medical Applications, Faculty of Technical Sciences, University of Constantine 1, Constantine 25000, Algeria.

^bLaboratory of Microsystems and Instrumentations, Faculty of Technical Sciences, University of Constantine 1, Constantine 25000, Algeria.

In this paper, nano-porous thin films capacitive-type sensors have been fabricated for the detection of volatile organic compounds (VOCs) using the micro sized interdigitated electrodes (IDEs). The sensitive layers were elaborated from hexamethyldisiloxane (HMDSO) using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. The choice of HMDSO polymer as sensitive layer is based on its low dielectric constant compared to analytes ones. The sensing performances of plasma polymers were strongly correlated to their chemical and physical properties, which depend directly on the plasma polymerization conditions including monomer pressure. The sensor sensitivity was at its highest value of 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm towards methanol, ethanol and acetone, respectively, for the device fabricated with the smallest gap (36 μm) and higher monomer pressure (50 Pa). Chemical and morphological structures of the elaborated thin sensitive layers have been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (SEM), respectively.

(Received December 21, 2022; Accepted February 24, 2023)

Keywords: Organosilicon films, HMDSO, PECVD, Interdigitated electrodes, Capacitive sensor, Volatile organic compounds

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are a group of chemical products in liquid form, which evaporate easily at room temperature. During the last few decades, the detection of VOCs has attracted an increasing research attention for environmental protection, human health care, industrial processing and air quality control [1]. High concentration exposure to some VOCs over a short or long term may cause diseases or serious irreversible effect. Each VOC has its own toxicity and potential for causing different health effects [2-4]. Several major environmental safety agencies, have established guidelines to limit the exposure of humans to VOCs because of their harmful effects on health, even at low concentrations [5]. VOCs do not only harm the human health but also pollute the environment. According to the World Health Organization, there are more than 4.2 million deaths every year because of air pollution [6]. Consequently, the identification and monitoring of VOCs have become serious tasks in many countries of the world and are important for the early control of environmental pollution. To achieve the goal for chemical sensor with satisfactory sensitivity, rapid response, good stability and reliability, several transduction techniques have been reported, such as resistive [7], capacitive [8], gravimetric [9] and surface Plasmon resonance [10]. These methods have shown very good results in terms of sensitivity and affinity towards different type of VOCs molecules.

However, chemocapacitors type of transduction have attracted considerable research interest in terms of processability, because they have low fabrication cost, can operate at ambient temperature (simplifying their operation), consume very small amount of energy and can easily integrated with the read-out electronics. Capacitive gas sensors consist of interdigital electrodes (IDEs) transducers coated with an appropriate sensing layer (mainly polymers) acting as analytes

* Corresponding author: khalid.dallah@umc.edu.dz
<https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.181.279>

receptors. During interaction with analyte vapors, the geometrical (volume) and electrical (dielectric constant) properties of the sensing material change, inducing proportional modification in the whole sensor capacitance [11]. At present, a great variety of polymers layers have been used as sensitive coating especially for monitoring environmental pollutants, because they have rapid adsorption and desorption process at room temperature [12, 13]. For the synthesis of sensitive layers, different deposition techniques have been reported, including methods based on sol-gel [14], spin coating [15] and electrochemical deposition [16], but there are very few works reported in the literature investigating VOCs sensing properties of films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition technique (PECVD). There is an importance in using plasma polymerized films as sensitive coatings in chemical sensors, because they can be deposited on any substrate and feature excellent mechanical, thermal and chemical stability [17]. The sensing characteristics of plasma polymers are strongly correlated to their chemical and physical properties [18], which depend directly on the precursor nature and on the plasma polymerization conditions, including discharge powers and monomer flow rate [19]. In addition to sensing layer properties, the IDEs geometry had crucial influence on the response of the capacitive gas sensor and played an important role in the performance of the sensor towards a specific analyte [20].

In this study, PECVD technique has been used to elaborate IDEs sensitive coating from the polymerization of hexamethyldisiloxane (HMDSO). This compound (liquid under ambient conditions) has a vapor pressure of 2000 Pa at 20 °C favoring its application in the PECVD process. In addition, HMDSO is easily manipulated, non-toxic and inexpensive. Among the various plasma parameters, which have effects on the synthesized film structure, the monomer flow rate is fundamental. In fact, this parameter is associated with the monomer molecule fragmentation degree and radical concentration in the plasma reactor [21].

The capacitance of a typical parallel plate electrode capacitive-type sensor can be expressed as $C = \epsilon_0 \epsilon_{\text{layer}} A / w$. A is the electrode area, w is the gap between electrodes and ϵ_{layer} is the dielectric constant of the polymer film. In capacitive measurements, the detection mechanism is based on the relative change in the dielectric properties of the sensing layer upon physisorption of analyte vapor. Therefore, the dielectric constant of the mixture is directly related to the dielectric constant of the sensing layer and the analyte one. The magnitude of the corresponding capacitance change of the sensor depends on the concentration of physisorbed VOCs molecules in combination with the difference between the dielectric constants of polymer and analyte. In this work, the sensing layer deposited in HMDSO plasma has dielectric constant of about 3.1 [22], and the testing gases have a constant dielectric of 32.8, 24.5 and 21 for methanol, ethanol and acetone, respectively. Thus, due to the high dielectric constant of VOCs molecules compared to low dielectric constant of the polymer, capacitive-type sensors based on HMDSO films would be suitable for VOCs detections. In additions, porous films can be suitable for sensor response improvement and have been a subject of research over the last decade. Recently, SiOCH thin films have been synthesized by plasma polymerization of HMDSO, resulting in porous structures with low refractive index [23]. Generally, capacitive gas sensors suffer from low sensitivity due similar dielectric constants of polymer and VOCs [24]. In this study, the porous structure and low dielectric constant of the elaborated HMDSO polymers may be a technological issue for improving sensor response characteristics.

Since the gap between electrodes can have a strong influence on the sensitivity, the effect of gap spacing on the sensor response performance has been also investigated. The interdigitated capacitances (IDC) fabricated from Al electrodes were deposited on glass substrate then patterned using conventional microelectronic processes in order to form a 4-IDC sensor array [25]. Chemical properties of the elaborated thin sensitive layers were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (SEM) have been used to investigate surface morphology properties. The gas sensing properties of the coated IDEs sensors have been evaluated towards different concentrations of ethanol, methanol and acetone ranging from 100 ppm to 400 ppm.

2. Experimental detail

2.1. Synthesis of HMDSO layers

Thin sensitive materials were deposited using plasma enhanced chemical vapor deposition at low frequency power from pure vapor of HMDSO. Several deposition processes of HMDSO layers were carried out at various monomer pressure in order to investigate their influence on the chemical and physical properties of the deposited films. Monomer pressure is a crucial factor since it has a strong impact on the intrinsic plasma parameters. S. M. Amanda et al, reported on organosilicon films deposited in low-pressure plasma from HMDSO, that the change in surface structure is related to the effect of the gas pressure on the collision rate fragmentation degree and on the type of functional groups generated in the plasma phase [26]. The increase of the monomer pressure reduces the mean free path of the plasma species. This variation may induce a growth in the sizes of the plasma fragments and consequently in the final surface roughness. The plasma reactor setup and polymerization process are describe elsewhere [27]. Prior to plasma coating, silicon substrates and IDEs were cleaned with methanol and acetone in ultrasonic bath for 10 min, then washed with distilled water and dried at ambient air. The film thickness has been evaluated using the optical ellipsometry (SpecEL-2000-VIS) system. The film thickness of the sensor was in the range of 360 nm–580 nm.

2.2. Characterization methods

The chemical structure of the IDEs coating films was characterized by FTIR spectroscopy. All spectra were acquired in absorbance mode in the 400–4000 cm^{-1} range using a Nicolet Avatar 360 FTIR spectrometer. Contact angle measurements were carried out at room temperature and atmospheric pressure. A water drop of 5 μl was deposited onto the coated IDEs surface using a micro-syringe. The drop image was acquired by a numerical camera, then transmitted to a computer for contact angle evaluation. The layer surface roughness was examined on a nanometer scale using atomic force microscopy. AFM images were recorded in tapping mode (resonance frequency 330 kHz) in air at room temperature using Angstrom Advanced (AA2000, USA) instrument. All scans are characterized by measuring the root mean square roughness (Rms). Additionally, the scanning electron micrograph (SEM) of the polymer film was obtained using JEOL-Jed 2300.

2.3. Fabrication of IDE

The interdigitated electrode transducers were fabricated from Al electrodes deposited on glass substrate using conventional microelectronic processes. A 100 nm thick aluminum layers deposited in clean room on glass substrates by thermal evaporation technique are patterned using standard photolithography and lift-off process [28]. The geometrical characteristics of the sensor are the nominal width of each finger w and the distance between adjacent fingers g (metallization ratio $\eta = w/(w + g)$, spatial wavelength $\lambda = 2(w + g)$). Each IDC sensor covers an area of 18 mm $\times$ 18 mm, with a total number of fingers $N = 80$. In order to investigate the effect of the interdigital electrode gap on the performance of the studied capacitive sensor, four different gaps spacing (36 μm , 80 μm , 200 μm and 400 μm) were fabricated.

2.3. Gas sensing measurements

Chemical sensing properties of the studied sensor were evaluated towards methanol, ethanol and acetone molecules. All sensing measurements were carried out in a homemade chamber (a sealed Pyrex glass chamber of 1L volume) with precisely controlled temperature and atmosphere. The experimental setup used for VOCs sensing measurement is illustrated in Figure 1.

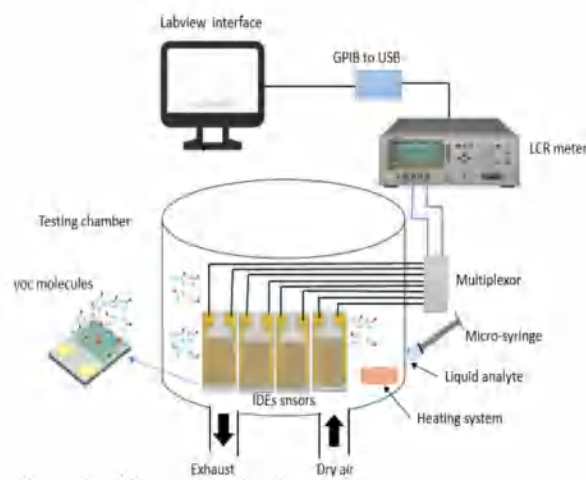


Fig. 1. Schematic representation of the testing chamber.

A liquid of known volume and density was introduced in the testing chamber using a micro-syringe and allowed to evaporate freely on a hotplate placed inside the testing chamber. The capacity change of the sensors upon exposure to the VOCs vapors was monitored by a programmable LCR meter (Hewlett Packard 4284A). Generally, polymer dielectric constants are frequency-dependent. S. Zeinali et al [29] reported that sensors had more capacitive response under lower frequencies but with no reliable and repeatable responses. At higher frequencies, the studied sensors showed more reliable and repeatable responses and better linearity. Therefore, the capacitances of IDE-based sensors were tested as a function of VOCs concentration by a LCR meter analyzer at the operation frequency of 10 kHz. Before measurements, the sensor was allowed to stabilize in dry air environment to achieve baseline stabilization (stable capacitance value). After the capacitance change reached steady state, the sensor was exposed to dry air for baseline recovery. The concentrations of each VOC were varied in the range of 100–400 ppm. The temperature of the sensor was kept at room temperature with the help of temperature controller.

3. Results and discussions

3.1. Chemical and physical characterizations

Water contact angle values measured on plasma polymerized HMDSO surface were in the order of 84°, 88°, 94° and 130°, respectively for films elaborated at monomer pressure of 20, 30, 40 and 50 Pa. These measured contact angle values indicating the transformation of the polymer surface properties from hydrophobic behavior to highly hydrophobic. The FTIR spectra used to characterize the chemical structures of the plasma polymerized HMDSO films elaborated at monomer pressure of 20, 30, 40 and 50 Pa are shown in Figure 2, respectively.

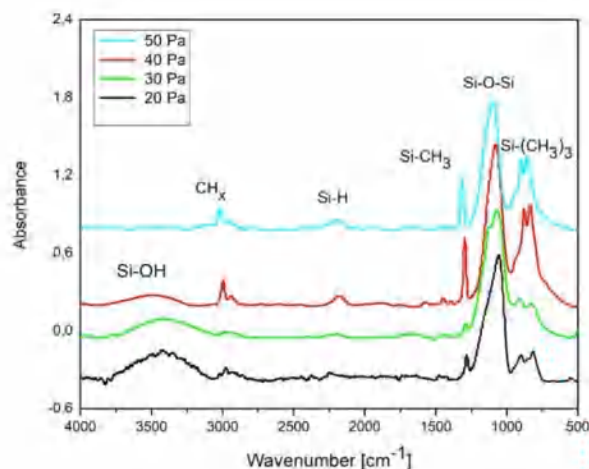


Fig. 2. FTIR spectra of HMDSO films plasma polymerized at different monomer pressure.

According to literature [30], when the plasma polymerization is performed in pure vapor of HMDSO, the infrared spectra exhibit a broad band between 950 and 1250 cm^{-1} corresponding to Si-O-Si. The peak position of Si-O-Si band slightly shifts toward lower wave numbers which can be related to the change in bonding [31]. The spectrum shows strong peaks of the methyl groups Si-CH₃ at around 840 cm^{-1} characteristic for polymer with low degree of crosslinking. A small contribution due to Si-H bonds can be observed at 2240 cm^{-1} . In addition, FTIR spectra show the presence of CH_x peaks at around 2972 cm^{-1} . CH_x peak intensity is more pronounced for film deposited at higher pressure of HMDSO precursor (50 Pa). It is reported that film becomes more porous and low dense due to the presence of high CH_x proportion [32, 33]. Films deposited at low vapor pressure of HMDSO revealed the presence of surface hydroxyl band (Si-OH) situated between 3100 and 3600 cm^{-1} . However, Si-OH bonds are not detected for the film deposited at higher pressure. This is in good agreement with the high hydrophobic behavior of HMDSO film surface with water contact angle higher than 130°. It would be expected that IDE sensor coated with hydrophobic film could detect volatile organic compounds with decreasing humidity effect from ambient conditions.

Atomic force microscopy has been used to examine the surface morphology of the IDEs coatings. Figure 3 a, b, c and d show high resolution AFM images (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) recorded on the surface of plasma polymerized films from pure vapor of HMDSO at a pressure of 20, 30, 40 and 50 Pa, respectively.

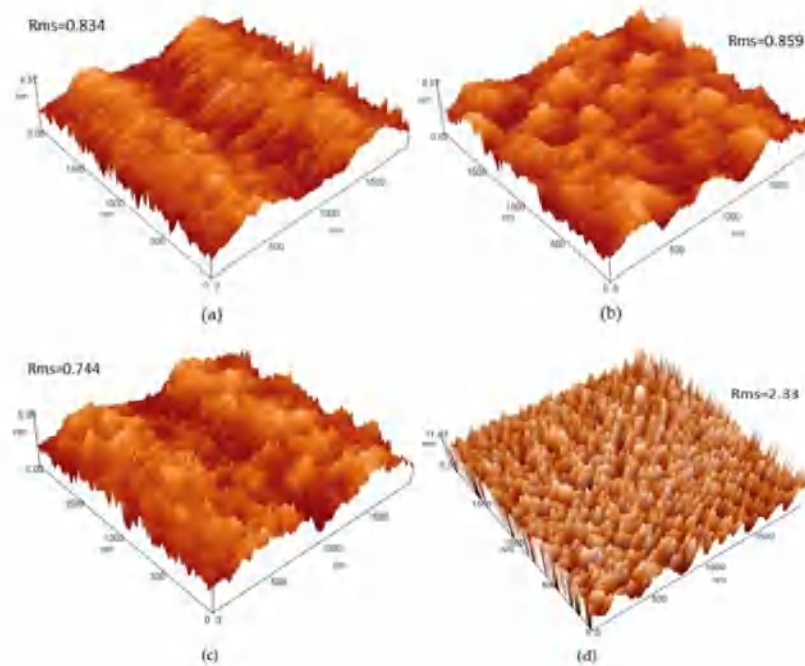


Fig. 3. AFM images of HMDSO films elaborated at different monomer pressure: (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa and (d) 50 Pa.

The surface topography consists of a relatively uniform sea-island structure. For layers elaborated at lower monomer pressure, AFM scans show that coatings have a comparatively smooth and homogeneous surface. No big difference can be detected regarding the root mean square roughness ($R_{ms}=0.744$ nm) of the layers, which was averaged from three individual scans. The increase in the monomer pressure (50 Pa) results in relatively rougher surface ($R_{ms}=2.33$ nm). The increase in surface roughness leads to the increase in the specific surface area (surface to volume ratio). The enhanced sensor surface area can then accommodate more adsorption sites, which justifies the enhanced adsorptive properties of IDEs based sensor coated at higher monomer pressure. The higher surface roughness could be caused by number of reactions taking place in the plasma phase. The increase of monomer pressure decreases the mean free path of moving reactive and neutral species, which increases the number of collisions in the plasma. M. Jaritz et al [30] reported that if reactive species carry out many collisions or reactions until reaching the substrate surface, could increase the deposition rate and the layer roughness as well as they can change the layer's chemical composition. The porous structure of the IDEs coating has also been characterized by scanning electron microscope. Figure 4 illustrates the micro surface morphology of the HMDSO coating at high monomer pressure (50 Pa). SEM image shows a sponge-like nanoporous structure with pore size in the range of about 50-100 nm randomly distributed over the film surface. The plasma polymerized film has many nano-sized pores, giving it a large surface area for absorbing VOC vapor.

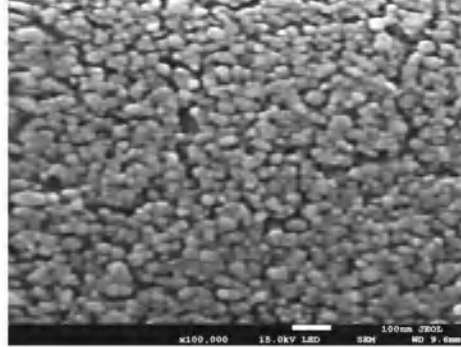


Fig. 4. SEM image of HMDSO film elaborated at 0.5 mbar.

3.2. Sensor response evaluation

The sensing mechanism of the studied IDEs-based sensors rely on the film absorption of analyte molecules accompanied by the modifications in the dielectric properties and/or thickness (polymer swelling) of the sensing layer, which alter the capacitance of the device [34]. We evaluate capacitive responses as changes in sample capacitance $\Delta C = C_{gas} - C_{air}$. The initial capacitance values were in the order of 12.7, 13.5, 13.7 and 14.8 pF for IDE-based sensor coated at 20, 30, 40, and 50 Pa, respectively. The dynamic responses of IDE-based sensors upon exposure to VOC molecules followed by dry air purging are shown Figures 5 a, b, c, and d for thin layer plasma polymerized from pure vapor of HMDSO at monomer pressures of 20, 30, 40, and 50 Pa, respectively.

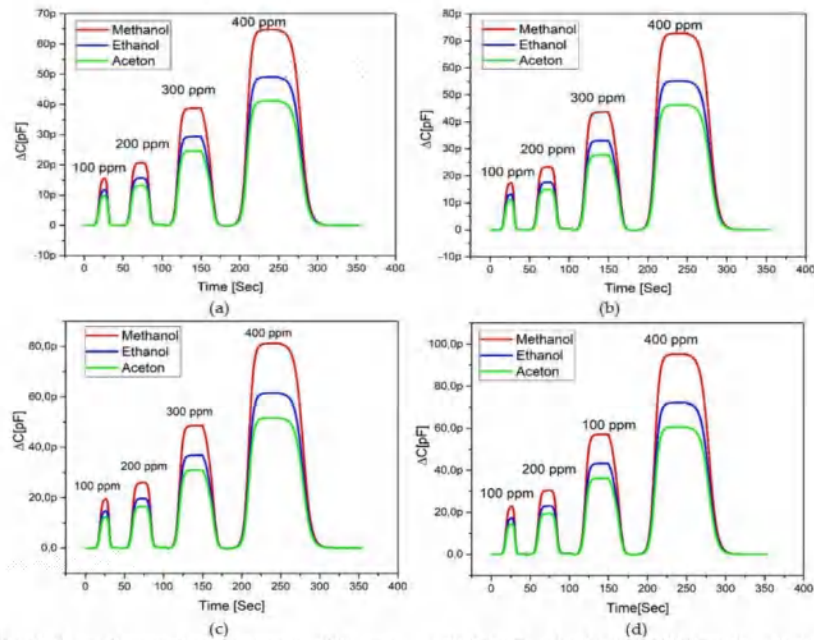


Fig. 5. Dynamic capacitance response of the sensors to VOC molecules for HMDSO films deposited at: (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa and (d) 50 Pa.

The sensor responses in terms of capacitance change were plotted against time for concentrations of ethanol, methanol and acetone vapors ranging from 100 to 400 ppm. All polymers coating exhibit higher response to VOC molecules, due to their high dielectric constant in comparison to the dielectric constants of the polymer sensing layer (3.1). The high capacitance change indicates significant variation in effective dielectric constant of the film even for low ppm range. The kinetic response showed that the absolute value of the ΔC increases gradually with time then reaches a steady-state value. The back returning of the sensor to its baseline value was taken as indication of full desorption of analytes from the coated electrode surface. For lower concentration of organic molecules, high surface area porous film is partially filled causing less change in effective dielectric constant. However, when concentration increases, more molecules will be physisorbed causing large change in effective dielectric constant of the sensor according to the following Clausius–Mossotti mixing rule [35].

$$\frac{\epsilon_{mix}-1}{\epsilon_{mix}+2} = \frac{\epsilon_p-1}{\epsilon_p+2} (1 - \Phi_s) + \frac{\epsilon_a-1}{\epsilon_a+2} \Phi_s \quad (1)$$

where: ϵ_p , ϵ_a and are the dielectric constants of polymer and analyte, respectively, ϵ_{mix} is the new permittivity value and Φ_s is the volume fraction of the analyte molecules in the polymeric film. The large change in dielectric constant leads to an increase in sensor capacitance value. Response and recovery time are important parameters for estimating the sensor performance. The time taken by the sensor to achieve 90% of the total ΔC is defined as the response time and the recovery time for the return to 0%. The studied sensor takes very little time (about 12 s) to reach the equilibrium in response to the step change of VOC concentration. The recovery time of the sensor is also very small (about 19 s) indicating fast desorption of organic molecules from the polymer pores.

Figure 6 shows the variations of the capacitance change ΔC as a function of analyte concentration, plotted using saturated values of the sensor responses. For all type of sensor, the equilibrium ΔC values increase with increasing VOC concentration. Sensor coated at high monomer pressure exhibits the best sensitivity compared to IDEs-based sensor elaborated at lower monomer pressure and confirm the relation between chemical and physical structures of the films and their sensing properties. As an example, for 50 Pa polymers, the sensor capacitance change was 95, 72 and 60 pF for 400 ppm level of methanol, ethanol and acetone, respectively, while for 20 Pa sensors, the capacitance change was in the order of 64, 49 and 41 pF, respectively. The higher sensing properties of 50 Pa polymer correlates well with the FTIR and SEM results, which show a porous and highly hydrophobic surface structure. Figure 6 shows that the VOC sensing behavior of the deposited film is linear after the analyte concentration of 200 ppm, following equation $y = 0.32x - 36.27$, with a linear fit of $R^2 = 0.989$. VOC levels above 200 ppm have a considerable effect on the sensitivity due to porous nature of the IDEs coating. The results also show that IDE-based sensors were more sensitive to methanol vapor than other organic vapors (Fig. 6). The responses are in the following descending order: methanol ($\epsilon_r = 32.8$) > ethanol ($\epsilon_r = 24.5$) > acetone ($\epsilon_r = 21$). The size of analyte molecules is another factor influencing the sensor response. Smaller molecules are more able to diffuse inside the polymer matrix and get absorbed. The results of figure 6 indicate that for the same analyte concentration, ΔC increases with decreasing molecular size and increasing dielectric constant of analyte. As an example, methanol induces a higher ΔC due to its lower molecular size and higher dielectric constant. Smaller molecules diffuse easily through the polymer surface pores and the higher constant value induces a large change in sensor capacitance according to Clausius–Mossotti mixing rule. Unlike methanol and ethanol molecules, acetone has lower dielectric constants and are a bigger molecule (more difficult to get absorbed). Due to these two factors sensors responses towards acetone are lower as seen in Figure 6.

In general, the sensing mechanisms for the capacitive-type sensor can be attributed to the physisorption of analyte species inside the sensing layer matrix. This leads to the change of ΔC due to the change of the sensing layer permittivity $\frac{\partial C}{\partial \epsilon_{mix}} \Delta \epsilon_{mix}$ and to sensing layer swelling $\frac{\partial C}{\partial h} \Delta h$ as analyte molecules diffuse within the polymer matrix. Accordingly, the response of the

sensor is the sum of these two responses contribution [36].

$$\Delta C = \frac{\partial C}{\partial \epsilon_{mix}} \Delta \epsilon_{mix} + \frac{\partial C}{\partial h} \Delta h \quad (2)$$

where: h is the sensing layer thickness and ϵ_{mix} is new dielectric constant of film

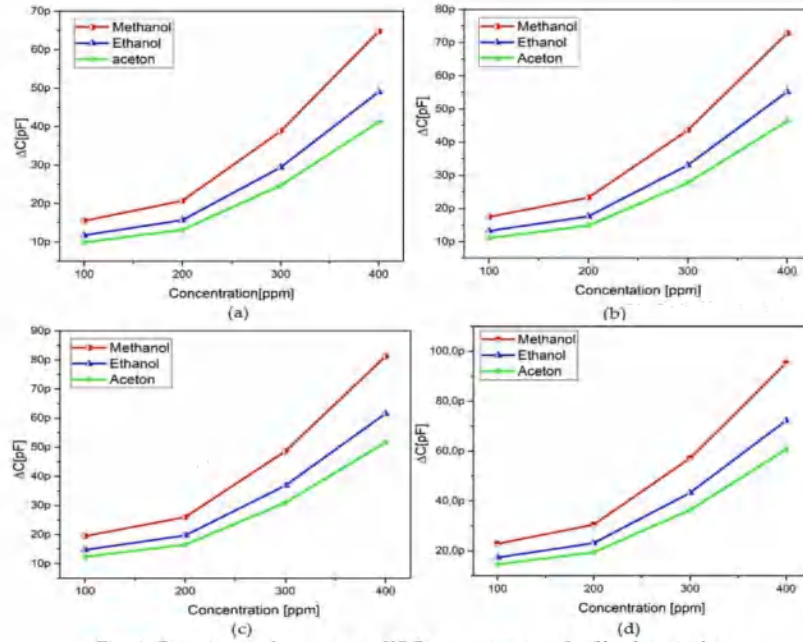


Fig. 6. Capacitance change versus VOCs concentrations for film deposited at: (a) 20 Pa, (b) 30 Pa, (c) 40 Pa and (d) 50 Pa.

The effect of polymer swelling has been studied by Igreja and Dias [37, 38]. They have suggested that when the dielectric constant of the analyte is much higher than the dielectric constant of the sensing layer, the contribution of swelling to the total capacitance change ΔC is small and the response of the sensor is dominated by the change of the permittivity of the sensing layer. In this study, the dielectric constant of the elaborated sensing layer is in the order of 3.1, which is much lower than the dielectric constant values of methanol, ethanol and acetone (32.8, 24.5 and 21, respectively). Thus, the sensor response is dominated by the IDE coating layer permittivity change rather than polymer swelling.

The sensitivity s of the sensors is defined as the ratio of change in capacitance ΔC to the change in VOC molecule concentration (Δppm). The sensitivity and limit of detection (LOD) of the investigated sensors to methanol, ethanol and acetone vapors are summarized in table 1. LOD is defined by the ratio of $3\sigma/s$, Where σ is the noise level of the fabricated IDE sensor (estimated at 0.2 pF) and s is the sensor sensitivity to a specific analyte. Sensor coated at high monomer pressure (50 Pa) has the greatest sensitivity to VOC molecules compared to IDE-based sensor coated at low monomer pressure. The sensitivity towards methanol, ethanol and acetone was found to be 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm, respectively. These values are very good compared to other capacitive type sensor [39-41] and can be easily measured by the interface electronics circuit. Concerning the LOD, the sensors coated at 50 Pa presents a lower detection limit. They can detect up to 1.8, 2.5 and 3 ppm of methanol, ethanol and acetone, respectively.

Table 1. The sensitivity and limit of detection for IDE-based sensor coated at different monomer pressure.

	20 Pa		30 Pa		40 Pa		50 Pa	
	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]
Methanol	0.22	2.7	0.24	2.5	0.28	2.14	0.32	1.87
Ethanol	0.17	3.52	0.19	3.15	0.21	2.85	0.24	2.5
Aceton	0.14	4.3	0.16	3.75	0.17	3.52	0.20	3

3.3. Effect of gap spacing

In order to investigate the effect of interdigital electrode gap (w) on the performance of VOC sensor, different kinds of w were patterned on glass substrates (36 μm , 80 μm , 200 μm and 400 μm). All the inter-digital electrodes have the same length of 18 mm. Table 2 summarizes the sensing parameters of the four IDEs sensors plasma coated at monomer pressure of 50 Pa and evaluated towards VOCs molecules with concentration ranging from 100 to 400 ppm. It has been shown that sensor with $w = 36 \mu\text{m}$ recorded the highest sensitivity and lowest limit of detection compared to others IDEs-based sensors. The experimental results showed that the device with the shortest electrode gap produced the best sensitivity than longer gaps. This behavior has also been found by other workers [42, 43]. The capacitance C is inversely proportional to the gap between the electrodes, it is expected that the highest capacitance response is obtained from the smallest gap of device as shown in Table 2.

Table 1. The sensitivity and the limit of detection for IDE-based sensor with different gap spacing.

	36 μm		80 μm		200 μm		400 μm	
	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]	Sensitivity [pF/ppm]	LOD [ppm]
Methanol	0.32	1.87	0.15	4	0.024	25	0.012	50
Ethanol	0.24	2.5	0.12	5	0.020	30	0.010	60
Aceton	0.20	3	0.11	5.45	0.019	31.57	0.019	64.51

4. Conclusions

Capacitive type sensors were fabricated using a dielectric layer made from the plasma polymerization of HMDSO at different monomer pressure. The variation of the plasma polymerization parameter resulted in different VOC sensing properties which were correlated to the results of the film characterization by FTIR, contact angle measurements and SEM photography. The VOCs sensing results were interpreted by considering the presence of nonporous structure and high specific surface area associated with super-hydrophobicity. For the device fabricated with the smallest gap (36 μm) and higher monomer pressure (50 Pa), the sensor sensitivity was at its highest value of 0.32, 0.24 and 0.20 pF/ppm towards methanol, ethanol and acetone, respectively.

All fabricated sensors have good affinity towards methanol vapors due to their lower molecules size and higher dielectric constant. The performance of the studied sensors in terms of sensitivity and LOD values, derived from the measurements at various analytes concentrations, indicates that the sensor shows improved response characteristics in comparison to the sensors reported in the literature and has the potential to be applied for the detection of VOCs.

References

- [1] W.-T. Tsai, *Environments*, vol. 3, no. 3, p. 23, 2016; <https://doi.org/10.3390/environments3030023>
- [2] H. Onthath et al., *Macromolecular Symposia*, 2021, vol. 400, no. 1, p. 2100202; Wiley Online Library; <https://doi.org/10.1002/masy.202100202>
- [3] S. Khan, S. Le Calvé, and D. Newport, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 302, p. 111782, 2020; <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111782>
- [4] V. Soni, P. Singh, V. Shree, and V. Goel, *Air pollution and control*: Springer, 2018, pp. 119-142; https://doi.org/10.1007/978-981-10-7185-0_8
- [5] S. K. Ayyala, J. H. Tsang, C. Blackman, and J. A. Covington, 2020 IEEE SENSORS, 2020, pp. 1-4; IEEE; <https://doi.org/10.1109/SENSORS47125.2020.9278881>
- [6] G. Korotcenkov, *Handbook of gas sensor materials, Conventional approaches*, vol. 1, 2013; https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3_1
- [7] C. Li, P. G. Choi, K. Kim, and Y. Masuda, *Sensors and Actuators B: Chemical*, p. 132143, 2022; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132143>
- [8] R. Blue and D. Uttamchandani, *Measurement Science and Technology*, vol. 28, no. 2, p. 022001, 2016; <https://doi.org/10.1088/1361-6501/28/2/022001>
- [9] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 196-203, 2014; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.016>
- [10] J. Zhao et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 230, pp. 206-211, 2016; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.020>
- [11] U. Altenberend, A. Oprea, N. Barsan, and U. Weimar, *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 405, no. 20, pp. 6445-6452, 2013; <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7023-x>
- [12] A. Botsialas, P. Oikonomou, D. Goustouridis, T. Ganetsos, I. Raptis, and M. Sanopoulou, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 776-784, 2013; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.050>
- [13] Z. Wang et al., *Microelectronic Engineering*, vol. 225, p. 111253, 2020; <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111253>
- [14] M. Hjiri, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 6, pp. 5025-5031, 2020; <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03069-4>
- [15] P. B. Koli, K. H. Kapadnis, U. G. Deshpande, U. J. Tupe, S. G. Shinde, and R. S. Ingale, *Environmental Challenges*, vol. 3, p. 100043, 2021; <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100043>
- [16] M. Babaei and N. Alizadeh, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 183, pp. 617-626, 2013; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.045>
- [17] V. Jousseau, L. Favennec, A. Zenasni, and O. Gourhant, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 22-23, pp. 9248-9251, 2007; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.105>
- [18] V. Jousseau et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 271, pp. 271-279, 2018; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.042>
- [19] F. Fanelli, S. Loyascio, R. d'Agostino, and F. Fracassi, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 11-12, pp. 1132-1143, 2012; <https://doi.org/10.1002/ppap.201100157>
- [20] B. J. Brownlee, J. C. Claussen, and B. D. Iverson, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 10166-10175, 2020; <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02121>
- [21] T. Santra, T. Bhattacharyya, F. Tseng, and T. Barik, *AIP Advances*, vol. 2, no. 2, p. 022132, 2012; <https://doi.org/10.1063/1.4721654>
- [22] G. Borvon, A. Goullet, X. Mellhaoui, N. Charrouf, and A. Granier, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 5, no. 2-3, pp. 279-284, 2002; [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(02\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(02)00105-1)
- [23] J. El Sabahy, F. Ricoul, and V. Jousseau, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 330, p. 111560, 2022; <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111560>

- [24] V. Jousseume, J. El Sabahy, C. Yeromonahos, G. Castellan, A. Bouamrani, and F. Ricoul, *Microelectronic Engineering*, vol. 167, pp. 69-79, 2017; <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.10.003>
- [25] S. Partel, S. Kasemann, V. Matylitskaya, C. Thanner, C. Dincer, and G. Urban, *Microelectronic Engineering*, vol. 173, pp. 27-32, 2017; <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.03.014>
- [26] A. S. de Freitas, C. C. Maciel, J. S. Rodrigues, R. P. Ribeiro, A. O. Delgado-Silva, and E. C. Rangel, *Vacuum*, vol. 194, p. 110556, 2021; <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556>
- [27] M. Boutamine, O. Lezzar, A. Bellel, K. Aguir, S. Sahli, and P. Raynaud, *Analytical Letters*, vol. 51, no. 3, pp. 387-400, 2018; <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1339356>
- [28] S. Partel, S. Kasemann, P. Choleva, C. Dincer, J. Kieninger, and G. A. Urban, *Sensors and actuators B: chemical*, vol. 205, pp. 193-198, 2014; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.065>
- [29] S. Zeinali, S. Homayoonnia, and G. Homayoonnia, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 278, pp. 153-164, 2019; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.006>
- [30] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, and R. Dahmann, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 18, no. 8, p. 2100018, 2021; <https://doi.org/10.1002/ppap.202100018>
- [31] M. Goujon, T. Belmonie, and G. Henrion, *Surface and Coatings Technology*, vol. 188, pp. 756-761, 2004; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.048>
- [32] C. Zhang, J. Wyatt, S. Russell, and D. Weinkauff, *Polymer*, vol. 45, no. 22, pp. 7655-7663, 2004; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.055>
- [33] I.-S. Bae et al., *Progress in Organic Coatings*, vol. 61, no. 2-4, pp. 245-248, 2008; <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.031>
- [34] J. Tang, E. Skotadis, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti, and D. Tsoukalas, *Sensors and Actuators B: chemical*, vol. 170, pp. 129-136, 2012; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.001>
- [35] L. Onsager, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, no. 8, pp. 1486-1493, 1936; <https://doi.org/10.1021/ja01299a050>
- [36] M. Filippidou, M. Chatzichristidi, and S. Chatzandroulis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 284, pp. 7-12, 2019; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.095>
- [37] R. Igreja and C. Dias, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 112, no. 2-3, pp. 291-301, 2004; <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.01.040>
- [38] R. Igreja and C. Dias, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 115, no. 1, pp. 69-78, 2006; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.019>
- [39] P. Oikonomou et al., *Microelectronic engineering*, vol. 88, no. 8, pp. 2359-2363, 2011; <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.02.085>
- [40] C. Sapsanis et al., *Sensors*, vol. 15, no. 8, pp. 18153-18166, 2015; <https://doi.org/10.3390/s150818153>
- [41] T. Islam, A. Njmal, U. Mittal, and M. Sharma, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 357-364, 2015; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.101>
- [42] N. A. M. Safian et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 343, p. 130158, 2021; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130158>
- [43] A. Fendri, R. Ramalingame, H. Ghariani, and O. Kanoun, 2017 14th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD), 2017, pp. 738-743: IEEE; <https://doi.org/10.1109/SSD.2017.8167028>