

PRÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
Département d'Électronique

N° d'ordre : 131/TS/2011
Série : 19/Elect/2011

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences
en Électronique

OPTION

Composants et Microsystèmes

Par

Mr. GUERMAT Noubel

THÈME

*Élaboration des couches minces sensibles à
la présence de vapeur d'eau par
polymérisation plasma*

Soutenue le : 30/11/2011

Devant le jury :

<u>Président :</u>	A. TELIA	Professeur à l'Université de Constantine
<u>Rapporteur :</u>	A. BELLEL	Professeur à l'Université de Constantine
<u>Examineurs :</u>	A. CHAABI	Professeur à l'Université de Constantine
	R. MAHAMDI	Professeur à l'Université de Batna
	A. HOCINI	M.C.A. à l'Université de M'sila

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire des Etudes de Matériaux d'Electronique pour Applications Médicales (LEMEAMED) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la direction de Monsieur **A. Bellel**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Mentouri de Constantine.

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

A Monsieur **A. Bellel**, qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et ses encouragements au cours de ce travail, ses précieux conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour le sujet intéressant qu'il m'a proposé.

Je n'oublierai pas de remercier Messieurs **S. SAHLI**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour son aide, son accueil et la confiance qu'il m'a accordé dans son laboratoire, et qui ma permet de poursuivre mes travaux de thèse au sein de laboratoire LMI.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **A. Telia**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Messieurs **A. CHAABI**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail.

Messieurs **R. MAHAMDI**, Professeur à l'Université de Batna et **A. HOCINI**, Maître de Conférence classe **A** à l'Université de M'sila trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de participer au jury de soutenance et pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Messieurs **Y. SEGUI** et **P. RAYNAUD** du Laboratoire LAPLACE de Toulouse trouvent l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur collaboration dans la préparation et la caractérisation des échantillons.

Je remercie chaleureusement Monsieur **S. MOUISSAT** Chargé de Cours au Département d'Electronique, de l'Université Mentouri de Constantine, qui n'est pas manqué de m'apporter leur aide tant appréciable et bénéfique.

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

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

*A mon défunt père que dieu l'accueille dans son vaste
paradis.*

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

*A ma très chère femme pour le courage que me donné et sur
tous mon fils Barae.*

A mes très chères frères Hamid et Hacene.

*A mes très chères sœurs Aida, Niaama, Zahia, Meriem,
Ferial et la petite Taouba.*

*A toute les familles GUERMAT et DARNAFAD surtout
Lazhar et son fils Tahtouh, Amar, Mohamed et Nadir.*

A tout mes amis.

NOUBEIL

NOUBEIL

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I Les capteurs chimiques : principe de base et généralités	
I.1- Introduction	4
I.2- Définition	4
I.2.1- L'élément sensible du capteur	5
a- Les oxydes métalliques	5
b- Les matériaux polymères	6
I.2.2- L'élément physique du capteur chimique (transducteur)	6
a- Transducteur mécanique	7
b- Transducteur thermique	9
c- Transducteur optique	10
d- Capteurs électrochimiques	11
I.3- Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz	16
I.3.1- Sensibilité	16
I.3.2- Sélectivité	16
I.3.3- Réversibilité	17
I.3.4- Stabilité – Fidélité	17
I.3.5- Temps de réponse	17
I.4- Capteurs d'Humidité	18
I.4.1- Introduction	18
I.4.2- Air atmosphérique et air humide : définitions et propriétés	18
a- Air atmosphérique	18
b- Air humide	19
I.4.3- Domaines d'utilisation des capteurs humidité	20
I.4.4- Matériaux utilisés dans la détection d'humidité	21
a- Les capteurs d'humidité à base d'un électrolyte	21
b- Les capteurs d'humidité à base de céramique	22
c- Les capteurs d'humidité à base de polymère organique	22

I.4.5- Dépôt de couches minces par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)	23
I.4.5.a- Principaux types de décharges avec plasmas froids	24
I.4.6- Capteurs résistifs et capacitifs	25
a- Capteurs d'humidité résistifs	26
b- Capteurs d'humidité capacitifs	29
I.5- Principe de l'adsorption moléculaire	31
I.5.1- Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide	31
I.5.1.a- Adsorption, absorption et désorption	32
I.5.1.b- Adsorption à la surface d'un solide	33
a- Adsorption monocouche et adsorption multicouche	33
b- Adsorption physique et adsorption chimique	34
I.5.1.c- Mécanismes de sorption	37
I.6- Conclusion	37
Références bibliographiques du chapitre I	39
Chapitre II Présentation des dispositifs expérimentaux	
II.1- Introduction	44
II.2- Elaboration du capteur d'humidité	44
II.2.1- Fabrication de la structure interdigitée	44
II.2.2- Dépôts des couches sensibles par la technique PECVD	45
a- Description du réacteur PECVD basse pression	45
b- Préparation des échantillons	49
c- Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	50
II.3- Caractérisation du capteur élaboré	52
II.3.1- Conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré	52
II.3.2- Procédure expérimentale de l'analyse de la réponse électrique	53
II.3.3- Spectroscopie d'impédance $Z(\omega)$	54
II.4- Techniques de caractérisation des couches déposées	57
II.4.1- Analyse physico-chimiques (FTIR)	57
a- Informations qualitatives	59
b- Informations quantitatives	59

II.4.2- Ellipsométrie spectroscopique (SE)	60
II.4.3- Caractérisation morphologique (MEB)	63
II.5- Conclusion	64
Références bibliographiques du chapitre II	65
Chapitre III	Résultats expérimentaux
III.1- Introduction	66
III.2- Caractéristiques essentielles du capteur élaboré	66
III.2-1 Description de la structure étudiée	67
III.3- Les paramètres du capteur	68
III.3.1- Etude de la sensibilité et linéarité de la réponse du capteur	68
III.3.2- Etude de l'hystérésis	74
III.3.3- Etude du temps de réponse	75
III.3.4- Etude de la fiabilité du capteur (vieillesse)	78
III.4- Etude de l'effet de la température sur la réponse du capteur	79
III.5- Variation de la réponse du capteur en fonction de la fréquence du signal de polarisation	80
III.6- Diagramme du Nyquist	83
III.7- Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la sensibilité du capteur	85
III.7.1- Variation de la sensibilité du capteur en fonction du taux d'humidité pour différentes épaisseurs de la couche sensible	85
III.7.2- Analyse structural des films déposés	89
III.7.3- Etude morphologique	96
III.8- Etude de l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité	99
III.8.1- Etude de la réponse électrique	99
III.8.2- Analyse physico-chimique	101
III.9- Etude de l'effet du mélange HMDSO/O₂	105
III.9.1- Etude de la réponse en impédance	105
III.9.2- Analyse physico-chimique	107
III.10- Conclusion	110
Références bibliographiques du chapitre III	112

Chapitre IV	Modélisation de la structure étudiée	
IV.1- Introduction		117
IV.2- Rappels théoriques sur le phénomène de diffusion		117
IV.2.1- Mécanisme de diffusion		117
IV.2.2- Modélisation de la diffusion : Loi de Fick		118
IV.2.2.a- Modèle théorique		118
IV.2.2.b- Résolution numérique de l'équation de diffusion		121
IV.3- Résultats de la modélisation		124
IV.3.a- Comparaison entre la cinétique de sorption théorique et la réponse temporelle du capteur		124
IV.3.b- Evolution de la concentration de molécules d'eau dans le volume de la couche sensible en fonction du taux d'humidité relative		126
IV.3.c- Modélisation de la réponse en impédance du capteur		127
a- Modélisation de la variation de la capacité		127
b- Modélisation de la variation de la résistance du capteur		129
c- Modélisation de l'impédance du capteur		130
IV.4- Conclusion		131
Références bibliographiques du chapitre IV		132
Conclusion générale		133
Bilan scientifique		135

Introduction Générale

Introduction générale

La convergence de différentes disciplines telles que la chimie, la physique, la microélectronique et la biologie, a mis en valeur un nouveau espace scientifique en plein essor ces dernières années : c'est le domaine des capteurs chimiques ou biologiques. C'est un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée. La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou/et biochimique, 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 et sélectivité à un moindre coût. C'est ainsi que des études sur différents types de capteurs (potentiométriques, ampérométriques, optiques, mécaniques) ont vu le jour afin de pouvoir adapter à la fois, les organes de réception, de transmission et de visualisation dans des systèmes intégrés. Par ailleurs, l'intégration demande une miniaturisation de ces différents organes de perception afin de pouvoir analyser des volumes de plus en plus faibles de manière fiable et reproductible, tout en minimisant les contraintes principalement liées au facteur temps.

En outre, l'intérêt de tels systèmes de détection est, idéalement, une mesure sur site. Il est donc nécessaire de pouvoir fabriquer des capteurs jetables et de minimiser leur coût. En outre, La miniaturisation et l'intégration des capteurs chimiques sont des points importants pour apporter des perfectionnements dans l'analyse de l'environnement. Dans cette optique, les techniques de la microélectronique sont très adaptées car il est possible d'intégrer les différents éléments et, par une production de masse, de réduire les coûts induits.

Un capteur chimique se compose de deux parties: un transducteur chimique et un transducteur électrique. A la base du transducteur chimique, on trouve une couche chimiquement sensible qui est responsable des propriétés principales des capteurs: la sensibilité, la sélectivité et la stabilité. A la base du transducteur électrique, se trouve des électrodes d'interdigité (SID) servant à transformer les grandeurs chimiques en signaux électriques. La technologie des deux parties doit être optimisée afin d'obtenir un capteur fiable.

Le présent travail porte précisément sur l'étude d'un capteur d'humidité. Son principe repose sur l'utilisation des films organosiliciés en tant que couche sensible. Les films organosiliciés déposés

par plasma présentent la caractéristique de sorption de gaz réversiblement favorable à des applications capteurs. La transduction est basée sur la mesure de la variation d'impédance électrique de couches élaborées suite à la sorption d'humidité. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer. Le capteur d'humidité étudié présente également l'avantage d'être bien adapté à la technologie microélectronique.

Le taux d'humidité et la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées, de par l'influence de ces paramètres sur le fonctionnement des systèmes. La miniaturisation des dispositifs a généralisé la diffusion des capteurs. Les champs d'application comprennent :

- Agroalimentaire où l'humidité joue un rôle dans l'altération de stocks ;
- Pharmaceutique où le taux d'humidité des produits sous forme de poudre doit être étroitement contrôlé ;
- Industrie gazière, une pollution de gaz par l'humidité pouvant entraîner un changement de la composition chimique ;
- Agriculture, où le taux d'humidité est prépondérant dans le développement des cultures ;
- Médicale : mesure du taux d'humidité de l'air expiré, détection de fuite dans un système fluide de traitement du sang...;
- Electronique : notamment la fiabilité des systèmes.

La thèse est structurée en quatre chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous commencerons par une généralité sur les capteurs chimiques, nous présenterons ensuite les différents composants d'un capteur chimique et son principe de fonctionnement. Puis nous décrivons le principe de fonctionnement des capteurs à base des structures interdigitées (IDS) en vue de les utiliser comme capteurs de molécules d'eau. En fin de chapitre, nous présentons la technique de dépôt de films minces utilisé pour l'élaboration des couches sensibles à la vapeur d'eau.

En second chapitre, nous commencerons par la description du réacteur plasma utilisé pour le dépôt de couches chimio-sensibles. Nous présenterons les différentes étapes utilisées pour le dépôt des couches sensibles à base de matériaux organiques et nous décrivons les différentes étapes technologiques pour la fabrication de structures interdigitées. En suite, nous décrivons la conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré. Enfin, nous

présentons les différentes techniques d'analyse utilisées dans l'étude structurale et morphologique des couches élaborées.

Dans le troisième chapitre, nous essayerons de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur des capteurs élaborés à partir de deux types de monomères dans un réacteur plasma basse fréquence. Nous commencerons par une étude sur les caractéristiques essentielles d'un capteur tels que : la sensibilité, la linéarité, la réversibilité, le temps de réponse et le vieillissement. Une étude comparative entre les deux couches sensibles sera également présentée. Afin d'optimiser les paramètres de décharge plasma, nous nous intéressons en premier lieu à l'effet de l'épaisseur de la couches sensible sur les performances du capteur élaboré. En suite, nous présentons les résultats concernant l'effet de la puissance de décharge plasma sur le pouvoir d'adsorption des molécules d'eau des couches élaborées. En fin, l'effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation sur la sensibilité des films déposés sera envisagée. Dans chaque cas une étude structurale et morphologique de la couche sensible sera également présentée.

En quatrième chapitre, nous avons contribué à une modélisation de la structure développée afin de prédire son fonctionnement et à posteriori d'optimiser son efficacité. Nous nous sommes d'abord intéressés à la problématique de l'évolution temporelle de la diffusion des molécules d'eau dans la couche sensible. Finalement nous présentons les résultats théoriques issus d'un modèle existant dans la littérature.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

*Les capteurs chimiques :
Principe de base et
généralités*

Chapitre I :

Les capteurs chimiques : Principe de base et généralités

I.1- Introduction

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection d'espèces chimiques et plus particulièrement d'espèces gazeuses a considérablement augmentée. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédés ou de rejets industriels. Les capteurs chimiques sont destinés à entrer en jeu au sein des dispositifs permettant le contrôle et la régulation de processus industriels, le contrôle sécurité et la surveillance de la qualité de l'air. De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site en font des outils particulièrement intéressants.

Ce chapitre commencera par une généralité sur les capteurs chimiques, nous présentons ensuite les différents composants d'un capteur chimique et son principe de fonctionnement. Puis nous décrivons le principe de fonctionnement des capteurs à base de structures interdigités (IDS) en vue de les utiliser comme capteurs de molécules d'eau. En fin de chapitre, nous présentons la technique de dépôt de films minces utilisés pour l'élaboration des couches sensibles à la vapeur d'eau.

I.2- Définition

Nous avons plusieurs définitions et terminologies concernant le capteur chimique; d'une façon générale, un capteur chimique est un outil analytique qui se situe à l'interface entre la physique, la chimie et la biologie [1].

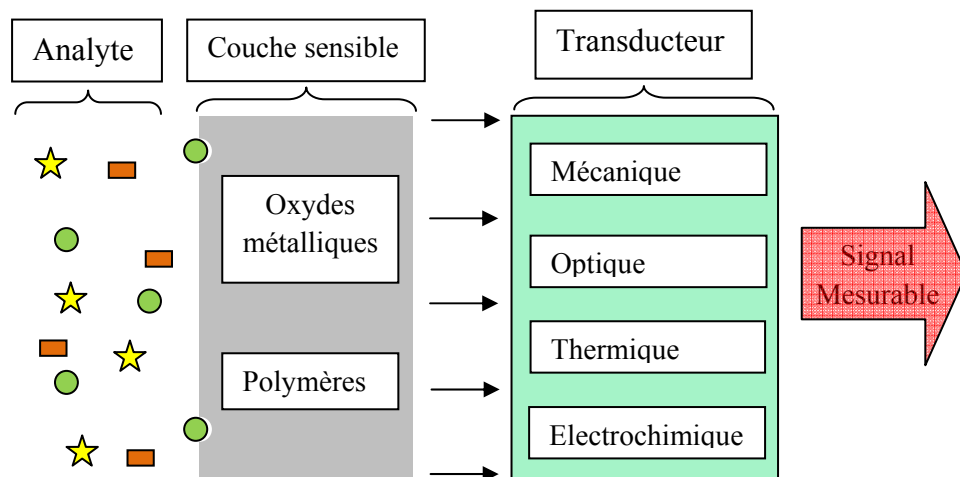


Figure I-1 : Principe de fonctionnement des capteurs chimiques.

Un capteur chimique (fig. I-1) est constitué essentiellement de deux composants de base reliés en série : une couche sensible, souvent appelée couche chimio-sensible, et une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur. Le principe de base d'un capteur chimique est de détecter cette reconnaissance moléculaire et le transformer en un autre type de signal (grandeur mesurable) qui est produit par le transducteur.

I.2.1- L'élément sensible du capteur

Le principe de fonctionnement des capteurs chimiques est basé sur le choix de la couche sensible dont dépend le signal émis qui est dû à l'interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique. Ces matériaux sont choisis pour entrer en réaction spécifique avec une espèce chimique, ainsi on assure une bonne sélection. En effet, les travaux de recherches menés jusqu'à présent, s'intéressent au développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. L'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur conduit à la modification d'une grandeur physique qui est le plus souvent la résistivité du matériau et parfois la variation de la masse de l'élément sensible [2]. Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication du capteur chimique, on peut distinguer deux types de capteurs à base de dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, et des polymères) ou par immobilisation du matériau biologique (cas des bio-récepteurs) sur la surface du transducteur.

a- Les oxydes métalliques

Plusieurs capteurs de gaz de l'état solide basé sur les oxydes métalliques à semi-conducteurs ont été rapportés. Les principaux avantages de ces capteurs sont : facile à utiliser, robuste, à faible coût avec la possibilité de contrôler et diriger in-situ. Les oxydes métalliques de formule générale MO (M pour métal et O pour oxygène), tels que WO_3 , Y_2O_3 [3], SnO_2 et ZnO [4] sont des matériaux semi-conducteurs de type n utilisés en tant que couche active de capteurs. Une couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité en présence d'une atmosphère oxydante. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité de gaz adsorbable présent. Le film d'oxyde métallique peut être déposé par deux grandes technologies qui sont les films à base de couches épaisses ou les couches minces [5]. Dans le cas des couches minces, différentes méthodes de préparation peuvent être mises en œuvre tels que : la pulvérisation cathodique, spray ultrasonique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur (CVD classique) et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

b- Les matériaux polymères

L'utilisation des matériaux polymères dans le développement des capteurs chimiques prennent une grande importance pour les chercheurs à cause de leurs propriétés électriques et optiques intéressantes. Ces films minces élaborés à base des matériaux polymères sont avantageux parce qu'ils ont [6]:

- ✓ une faible constante diélectrique ;
- ✓ une bonne stabilité thermique ;
- ✓ une bonne adhésion (que ce soit au substrat, au conducteur ou à lui-même) ;
- ✓ une faible absorption d'eau ;
- ✓ une bonne polarisabilité ;
- ✓ être facile à mettre en œuvre.

En utilisant les capteurs chimiques et les techniques de la reconnaissance pour identifier les différents gaz cibles pour obtenir un capteur sélectif... D'une part, les molécules d'une phase gazeuse peuvent diffuser dans le film polymère à partir de la forme, la taille et la polarité de ces molécules cibles. D'autre part, cette diffusion des molécules conduit à un changement de la densité, de la polarisabilité, de l'anisotropie de l'indice de réfraction et de la conductivité dans le cas des polymères conducteurs [7]. Des études ont démontrés que la sensibilité et la sélectivité sont directement reliées à la taille de grain, la morphologie de la surface et à la porosité du film déposé, donc à la technique de dépôt [8-9]. Il existe de nombreuses techniques qui permettent d'élaborer des couches minces sur une grande variété de substrats. Certaines comme la technique CVD (Chemical Vapor Deposition), nécessitent des hautes températures de ce dernier. Pour ne pas se confronter à ce problème, on a fait recours à un autre principe de dépôt, qui est la technique PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma) [10-11]. Ce procédé trouve des applications dans les domaines de la micro-électronique (cellules solaires, écrans plats, transistors...), du biomédical (matériaux biocompatibles, stérilisation...), du revêtement de protection (barrière anticorrosion, couche dure, isolant thermique...). La polymérisation plasma permet également de déposer un film mince sans altérer le volume du substrat.

I.2.2- L'élément physique du capteur chimique (transducteur)

Tous les capteurs chimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique ou biologique en signal utilisable généralement sous forme électrique. Le choix du transducteur dépend également de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérée ou consommée. Le transducteur assure la transformation du signal émis par la couche

sensible en contact de la substance cible. Cependant, le choix du transducteur est lié au type de la réaction et les substances libérées ou consommées.

La relation qui existe entre la reconnaissance chimique et celle du mode de transduction est représentée dans le tableau I-1.

<i>Effet de la reconnaissance</i>	<i>Mode de transduction</i>	<i>Transducteur</i>
Modification de la concentration	Ampérométrie Potentiométrie	Electrode ampérométriques Electrode potentiométriques
Modification du potentiel redox	Potentiométrie	Electrodes potentiométriques ISFET
Modification de la conductivité	Conductimétrie	Cellule conductimétrique
Chaleur de réaction	Thermométrie	Thermistor, thermocouple
Modification optique	Biocapteurs optiques	Fibre optique Interféromètre
Modification de masse	Biocapteurs Piézoélectriques	Microbalance à quartz Onde acoustique de surface (SAW)

Tableau I-1 : Relation entre reconnaissance biologique et mode de transduction [1].

a- Transducteur mécanique

Les capteurs mécaniques, dits aussi transducteurs mécaniques, mesurent les variations de masse à leurs surfaces. Le principe de ces transducteurs réside dans les propriétés piézoélectriques des matériaux utilisés dont 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. À l'inverse, une différence de potentiel, appliquée entre les faces d'un matériau piézoélectrique,

fait apparaître des contraintes au sein du matériau qui induit sa déformation: c'est l'effet piézoélectrique inverse des transducteurs piézoélectriques.

Il existe deux types de transducteurs mécaniques à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave) et à microbalance à quartz QCM (Quartz Crystal Microbalance).

✚ Les transducteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)

Dans le champ de technologie du bio-récepteur, les capteurs SAW peuvent être utilisés pour déterminer la présence de molécules spécifiques dans l'environnement [12]. Les dispositifs SAW sont fabriqués par la technique de photolithographie semblable à celle utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs.

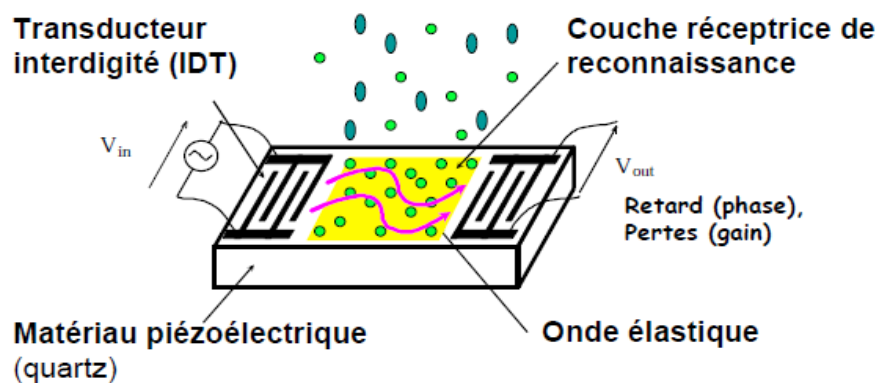


Figure I-2 : Description d'un capteur à onde acoustique de surface (SAW) [7].

Les transducteurs interdigités (IDT) métalliques périodiques, déposés sur les cristaux piézoélectriques uniformément polarisés, agissent en tant qu'entrée ou sortie électrique. L'application d'un signal approprié radiofréquence (RF) à l'IDT produit une déformation de la surface du matériau en provoquant ainsi, le lancement d'une SAW qui se propage le long de la surface piézoélectrique avec une vitesse de phase donnée par les propriétés physiques du matériau (fig. I-2). Ces ondes de surface peuvent alors être converties de nouveau à un signal électrique par un IDT de réception. La fréquence du dispositif SAW est donnée par la formule suivante :

$$f = \frac{V_p}{\lambda} \dots\dots\dots (I-1)$$

Où λ : la longueur d'onde (la distance entre les doigts d'IDT) ;

V_p : la vitesse de phase dans le matériau.

✚ Microbalance à quartz QCM (Quartz Crystal Microbalance)

Les systèmes les plus classiques qui utilisent la transduction mécanique sont les microbalances à quartz QCM (Quartz Cristal Microbalance) [13]. Le dispositif est généralement constitué d'un solide piézoélectrique de géométrie simple dont la résonance est excitée par l'application d'une tension alternative. Cette dernière transmise par l'intermédiaire des électrodes métalliques, en or, déposées en couches minces sur le matériau (fig. I-3 et I-4). Ces couches peuvent être adaptées avec des sondes des molécules. La fixation des molécules cibles entraîne une variation de la fréquence de résonance en modifiant la masse présente en surface. Ces systèmes permettent de mesurer les interactions en temps réel, par l'intermédiaire de la variation de leur fréquence de résonance selon la loi de Sauerbrey [14]:

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A\rho c} \Delta m \dots\dots\dots (I-2)$$

- Où ρ : la masse volumique du quartz qui est égale 2650 kg.m^{-3} ;
- c : la célérité d'une onde acoustique dans la coupe du quartz ;
- A : l'aire du recouvrement des électrodes ;
- Δm : La masse ajoutée sur l'électrode.

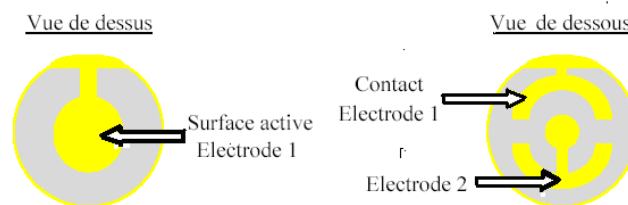


Figure I-3 : Descriptions du cristal à quartz.

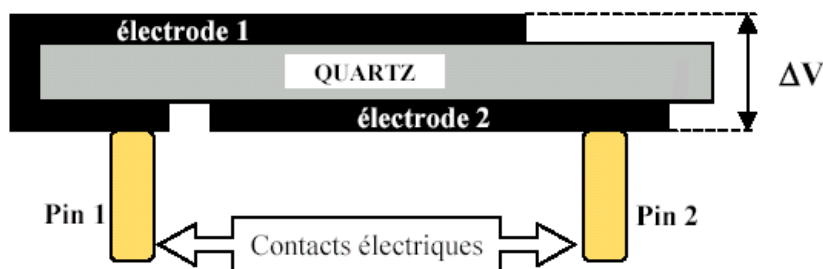


Figure I-4 : Vue d'une coupe transversale d'un quartz [7].

b- Transducteur thermique

Les capteurs thermométriques appelés aussi capteurs enthalpimétriques sont destinés à déterminer la concentration d'un substrat par la variation d'enthalpie associée à la réaction

enzymatique. Cette méthode est indiquée pour les réactions exo ou endothermiques. Le changement de température (ΔT) est déterminé par un microcalorimètre et relié aux variations d'enthalpie (ΔH) et à la capacité calorifique du réacteur (C_p) par la relation suivante :

$$\Delta T = \frac{n\Delta H}{C_p} \dots\dots\dots (I-3)$$

Où : « n » est le nombre de moles de substrat ayant réagit. Pour ce type de capteur chimique, il n'est pas nécessaire de mesurer le produit de la réaction, seule la chaleur dégagée au cours de la réaction est utilisée dans la mesure. La plupart des capteurs thermiques trouvent leurs applications dans les domaines pharmaceutiques et cliniques pour la détection du glucose.

c- Transducteur optique

L'utilisation de transducteurs optiques est de plus en plus réponde notamment pour les milieux biologiques et environnementaux. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques (réflexion, absorption, ...). Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée. Ils existent plusieurs types de transducteurs optiques. Parmi les plus utilisés dans le domaine chimique et biologique on trouve les transducteurs à résonance du plasmon de surface (SPR) [15].

Dans les métaux, il existe des ondes particulières dites ondes plasmas, qui correspondent à une oscillation de la densité de charge. Ces ondes ayant une structure longitudinale (le vecteur d'onde est parallèle au champ électrique) ne peuvent pas être engendrées optiquement (structure transverse de l'onde électromagnétique). Cependant, on peut lever cette contrainte à l'interface entre un métal et un diélectrique en générant une onde évanescente qui présentera une composante longitudinale. Le mode mixte lumière/oscillation plasma est alors appelé plasmon. Le couplage entre l'onde plasma et la lumière, n'est efficace que lorsqu'il y a un accord des vitesses (de phase) des deux ondes; c'est à dire une égalité de leurs vecteurs d'onde le long de l'interface. Dans ces conditions, on a :

$$n \cdot \sin \alpha = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{1 + \epsilon_1}} \dots\dots\dots (I-4)$$

Où : n représente l'indice du verre, α l'angle d'incidence de l'onde lumineuse sur l'interface verre/métal et ϵ_1 la partie réelle de la constante diélectrique du métal. On a fait l'approximation $n_{\text{air}} = 1$.

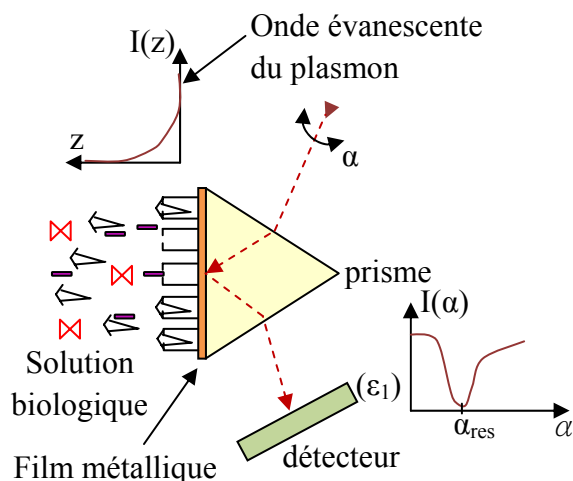


Figure I-5 : Schéma de principe de la résonance de plasmon.

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. D'après les travaux du G. Barbillon [15], 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. 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. La variation de l'indice de réfraction sera perturbée en modifiant l'angle de réflexion totale. Cette propriété est mise à profit dans des appareils commerciaux destinés à la détection de (quelques) molécules biologiques. Cette technique permet même de suivre en temps réel des phénomènes comme la fixation d'anticorps sur une surface. De plus, notons que ce principe permet d'avoir accès aux cinétiques de réaction, c'est donc un capteur biologique (fig. I-5).

d- Capteurs électrochimiques

Un autre vaste champ des capteurs chimiques est celui de l'électrochimie où l'utilisation des méthodes électrochimiques en biochimie est actuellement en pleine expansion. Les capteurs électrochimiques sont des capteurs d'espèces ioniques en solution, ils opèrent donc dans les milieux liquides de manière continue, c'est-à-dire qu'ils se classent dans la catégorie des capteurs chimiques métaboliques (accès à la cinétique). La classification des capteurs électrochimiques s'effectue en fonction de la méthode de détection utilisée pour l'analyse du composé d'intérêt chimique ou biologique. Le type de reconnaissance moléculaire détermine le type de transducteur et par suite la méthode de caractérisation qui

est, en général, de type ampérométrique, potentiel-métrique, volta-métrique ou impédancemétrique.

✚ Méthode ampérométrique

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Cette méthode de caractérisation est souvent appliquée aux biocapteurs qui sont en général élaborés par immobilisation d'une enzyme à la surface d'une électrode métallique (platine, or, argent, graphite). Les espèces électroactives consommées ou produites lors de la réaction vont être détectées à potentiel constant via leur oxydation ou leur réduction à la surface de l'électrode. Il est donc possible, après étalonnage, de déterminer la concentration de certains corps présents, par la mesure de l'intensité.

✚ Méthode potentiométrique

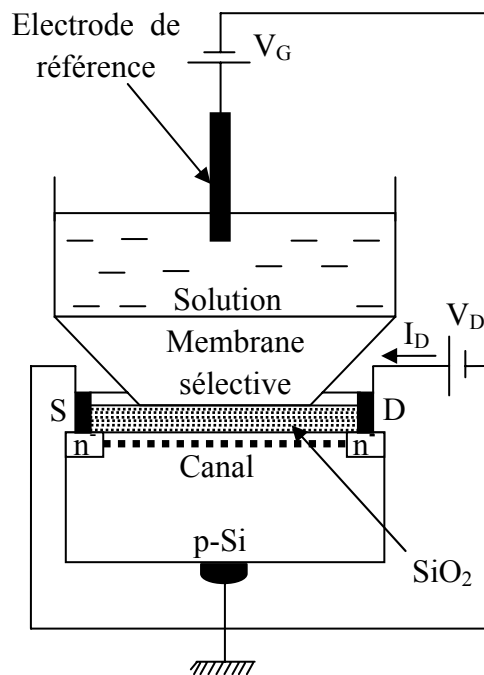


Figure I-6 : Représentation schématique d'un ISFET.

Le principe général de fonctionnement des capteurs potentiométriques repose sur la mesure de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de mesure et une électrode de référence de potentiel constant. A titre d'exemple, on prend le capteur potentiométrique l'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) qui est introduit au début des années 1970 par l'équipe de P. Bergveld [7] aux Pays-Bas qui ont permis de franchir une

nouvelle étape dans le développement potentiométriques pour le dosage des ions. Le principe de fonctionnement du capteur chimique ISFET est donc basé sur le piégeage d'ions au niveau de la couche sensible. Les charges piégées induisent une variation du potentiel chimique ψ et donc de la tension de seuil du transistor V_T . De plus, son principe de fonctionnement est celui d'un MOSFET dans lequel la grille est remplacée par une membrane sélective du type que celles utilisées dans les électrodes spécifiques, la solution à étudier et une électrode de référence (fig. I-6).

Le principe de base du transistor MOSFET est de pouvoir contrôler le courant circulant entre deux zones de semi-conducteur (source et drain) par l'application d'une tension V_{gs} sur la grille. L'électrode de grille métallique est isolée du drain et de la source au moyen d'un oxyde de silicium (SiO_2) et commande le courant drain source (I_{ds}) électrostatiquement. L'impédance d'entrée, extrêmement élevée de l'électrode de grille implique qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une grande tension d'entrée pour commander ce courant (I_{ds}). Dans le cas de l'ISFET, la grille métallique est remplacée par une électrode de référence, l'électrolyte à analyser et une grille isolante sensible à la concentration en ion recherché (par exemple H^+). Le potentiel de grille qui entraîne la forte inversion à l'interface oxyde-semiconducteur est appelé tension de seuil, est donné par la relation suivante :

$$V_T = \frac{\Phi_M - \Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_b}{C_{ox}} + 2 \cdot \Phi_f \dots\dots\dots (I-5)$$

Où : $\Phi_M - \Phi_{Si}$ reflètent la différence des travaux de sortie entre la grille métallique (Φ_M) et le silicium (Φ_{Si}), Q_{ox} , Q_{ss} et Q_b sont respectivement les charges dans l'oxyde, à l'interface oxyde-silicium et dans la couche de déplétion du substrat silicium et Φ_f est caractéristique du niveau de dopage du substrat.

Les deux régimes du transistor seront brièvement étudiés [7]:

❖ Régime non-linéaire ($V_D < V_G - V_T$)

$$I_D = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \left[(V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \dots\dots\dots (I-6)$$

❖ Régime de saturation ($V_D \geq V_G - V_T$)

$$I_D = \mu \frac{W \cdot C_{ox}}{2 \cdot L} (V_G - V_T)^2 \dots\dots\dots (I-7)$$

Les concentrations en protons à la surface sont données par la relation suivante :

$$[H_s^+] = [H^+] \exp\left(-\frac{q\psi_0}{KT}\right) \dots\dots\dots (I-8)$$

Finalement la tension de seuil V_T dépend linéairement du travail de sortie du métal, et donner par la relation suivante :

$$V_T = (E_{ref} - \psi_0 + \chi_{sol}) - \Phi_s + \frac{Q_b}{C_{ox}} - \frac{Q_{it} + Q_f}{C_{ox}} + 2.\Phi_f \dots\dots\dots (I-9)$$

Le principe de fonctionnement du ChemFET va être expliqué en se basant sur le capteur traditionnel pH-ChemFET. Le mécanisme de fonctionnement d'un pH-ChemFET est décrit par des équations I(V) similaires au transistor MOS [16]. Le courant drain-source I_{ds} dans la région non linéaire d'un pH-ChemFET est donné par l'expression suivante :

$$I_{ds} = \mu C_{ins} \frac{W}{L} \left[\left[V_{gs} - \underbrace{\left[E_{ref} - \Psi_0 + \chi^{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} - \frac{Q_b}{C_{ox}} + 2.\Phi_f \right]}_{V_{T-pH-ChemFET}} \right] V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right] \dots\dots (I-10)$$

- Où μ : mobilité moyenne des électrons dans le canal ;
- W, L : largeur et longueur du canal respectivement ;
- E_{ref} : potentiel appliqué sur une électrode de référence ;
- V_{ds} : tension drain-source ;
- V_{gs} : tension grille-source ;
- Φ_{Si} : travail de sorti d'un électron du silicium ;
- q : charge d'un électron ;
- C_{ins} : capacité de la grille diélectrique ;
- C_{ox} : capacité d'oxyde de grille ;
- Q_{ox} : charge localisée dans l'oxyde ;
- Q_{ss} : charge localisée à l'interface oxyde-silicium ;
- Q_b : charge dans la couche de déplétion du substrat ;
- χ_{sol} : potentiel de surface de solvant ;
- Φ_f : potentiel différentiel entre le niveau de Fermi de silicium dopé et intrinsèque ;
- ψ_0 : potentiel électrostatique qui dépend de pH.

🚦 Méthode impédancemétrique

La réponse électrique de la détection utilisée pour nombreux domaines tels que la biologie, la physiologie ou la médecine est l'impédance [17]. Parmi ces applications, la

mesure automatique d'impédance en microbiologie permet de mesurer, détecter, quantifier et identifier les micro-organismes d'un échantillon. Les capteurs impédancemétriques sont surtout basés sur la mesure de la conductivité ou de la capacité entre deux électrodes interdigitées (fig. I-7).

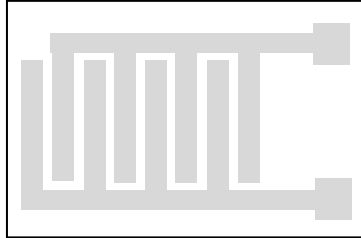


Figure I-7 : Schéma de structure d'électrodes interdigitées.

La conductivité d'une solution peut être mesurée car celle-ci dépendant de la concentration en ions. Il est aussi possible de mesurer une conductivité de surface entre électrodes en ayant déposé une couche sensible à la surface des électrodes. Lorsque l'espèce à détecter a été piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée [18]. Le déplacement des charges électriques dans le film est considéré purement résistif et à la fois résistif et capacitif suivant.

Pour obtenir des spectres d'impédance il y'a deux méthodes différentes:

- ✚ mesure en fonction de la fréquence ;
- ✚ mesure en fonction du temps.

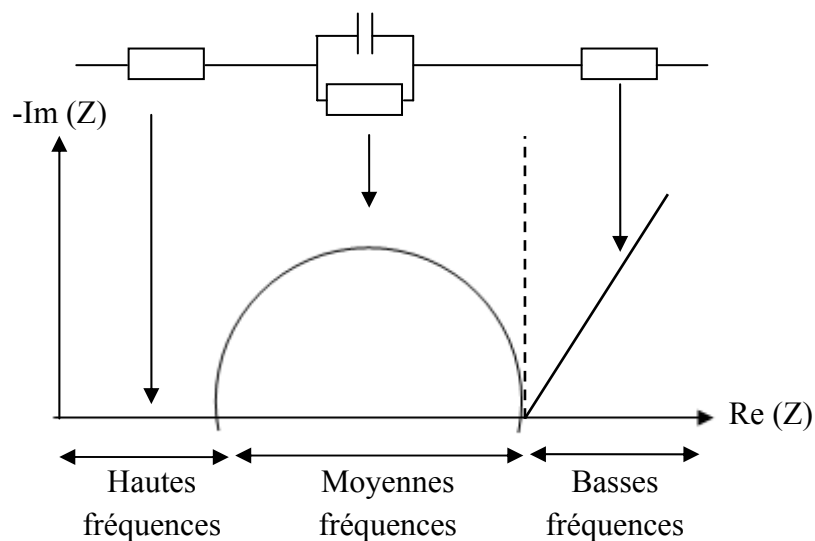


Figure I-8 : Diagramme de Nyquist.

Les circuits équivalents sont traditionnellement utilisés pour modéliser les mesures d'impédance ($Z(f) = R(f) + j X(f)$) à partir de diagramme de Nyquist (fig. I-8). Un circuit équivalent est un circuit électrique qui a le même spectre d'impédance que les résultats expérimentaux. Les valeurs et l'arrangement des éléments du circuit sont fréquemment de bonnes approximations de vrais systèmes et les données peuvent souvent être adaptées pour donner des résultats d'exactitude raisonnable. Les changements de ces valeurs peuvent nous aider dans la compréhension de l'évolution du système. Pour cela, les différentes gammes de fréquence font habituellement apparaître :

- ❖ pour les hautes fréquences, le circuit électrique est purement résistifs ;
- ❖ pour les fréquences moyennes, les demi-cercles sont le résultat de la capacité du système de mesure en parallèle avec la résistance ;
- ❖ finalement pour les basses fréquences, on obtient un phénomène de diffusion plus lent que les précédents.

I.3- Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz

Le capteur de gaz est l'élément essentiel d'une chaîne de mesure dont le mesurande est la concentration de gaz. Comme pour tout instrument de métrologie, de nombreuses variables peuvent affecter ces caractéristiques. De manière générale on distingue les critères suivants de performances utilisés pour évaluer la qualité d'un capteur :

I.3.1- Sensibilité

La sensibilité est définie, pour une concentration de gaz donnée, par la variation relative de conductance (ou résistance).

$$S = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}}}{G_{\text{air}}} \dots\dots\dots (I-11)$$

Avec G_{gaz} et G_{air} sont les valeurs de conductance du capteur dans la présence d'une concentration d'un gaz donnée et de l'air sec.

I.3.2- Sélectivité

Un capteur chimique idéal n'est supposé répondre qu'à l'espèce chimique recherchée. Donc, la sélectivité est définie comme le rapport de la sensibilité (S) d'un gaz sur la sensibilité

d'un autre gaz, pour des concentrations identiques. C'est donc la possibilité de distinguer un gaz dans un mélange.

I.3.3- Réversibilité

Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse.

I.3.4- Stabilité – Fidélité

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

I.3.5- Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée (fig. I-9). La réponse suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps. Dans le cas des capteurs de gaz, cette valeur dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu.

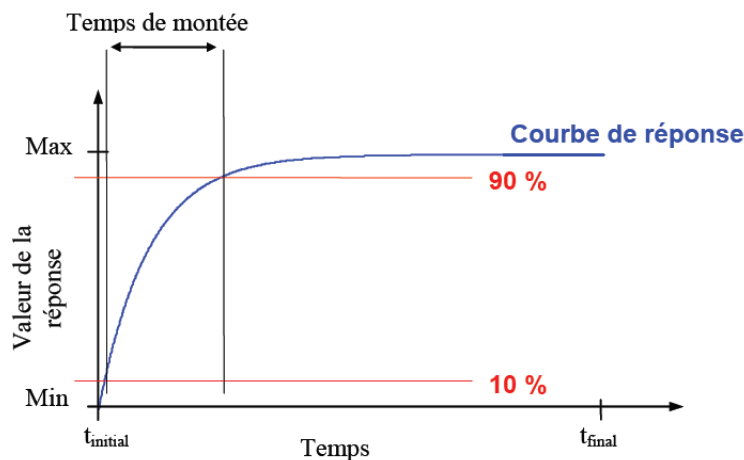


Figure I-9 : Représentation du temps de montée d'un capteur chimique.

I.4- Capteurs d'Humidité

I.4.1- Introduction

L'humidité relative est une caractéristique importante de l'environnement qui doit être mesurée et contrôlée dans différents domaines tel que l'industrie gazière, l'industrie pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, l'équipement électronique et le médicale [9]. Pendant ces dernières années beaucoup de travaux scientifiques et technologiques sont actuellement menés pour le développement et l'amélioration des capteurs d'humidité de plus en plus performants à partir de leur précision et le rapport coût/sensibilité.

I.4.2- Air atmosphérique et air humide : définitions et propriétés

Nous allons tout d'abord faire une synthèse sur les propriétés de l'air humide et de l'air sec, puis définir la pression de saturation, l'humidité spécifique et l'humidité relative. Puis nous présenterons les différents modes de détections d'humidité en fonction des applications auxquelles elles sont destinées. Ici, nous présentons une synthèse de cette recherche, en nous attachant à montrer les différentes structures de capteurs résistifs et capacitifs utilisés ainsi que le type de capteur choisi pour être réalisé.

a- Air atmosphérique

D'après l'Organisation de l'Aviation Civile International (OACI), l'air sec est défini par les postulats suivants [19]:

- ✓ l'air est considéré comme un gaz parfait ;
- ✓ l'humidité est négligée ;
- ✓ les constantes physiques de l'air sont :
 - ❖ masse molaire : 28,9644 kg/kmol ;
 - ❖ pression atmosphérique au niveau de la mer : 101,325 kPa ;
 - ❖ température au niveau de la mer : 15°C ;
 - ❖ masse volumique au niveau de la mer : 1,225 kg/m³ ;
 - ❖ constante universelle des gaz parfaits : 8314,42 J/K kmol.
- ✓ l'air sec comprend 78,09% d'azote, 20,95% d'oxygène, 0,93% d'argon, 0,003% de CO₂ et de faibles quantités de néon, hélium, krypton, hydrogène, xénon, ozone, radon.

Dans l'air atmosphérique, trois composants entrent en jeu en plus de l'air sec :

L'humidité qui peut être sous forme de :

- vapeur** (dont la quantité varie en fonction de la saison, du moment de la journée et du lieu) ;

-phase condensée : liquide (eau en gouttelettes, nuages, brume, brouillard) ou solide (glace, neige...).

Pour les calculs, nous considérerons que l'air sec et la vapeur d'eau se comportent comme des gaz parfaits.

b- Air humide

L'humidité exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. En général, quand on parle de mesure d'humidité, on fait allusion au taux d'humidité exprimé en (%) qui est en fait l'humidité relative. La détermination de cette mesure est complexe, car elle est étroitement liée à d'autres grandeurs physiques telles que la température et la pression [20].

Considérant un volume V d'air humide à la température T . La masse m d'air humide contenu dans ce volume est la somme de la masse m_a d'air sec et celle de la vapeur d'eau m_v .

$$m = m_a + m_v \dots\dots\dots (I-12)$$

La pression totale p ou pression barométrique, est la somme des pressions partielles p_a de l'air sec et celle de la vapeur d'eau p_v .

$$p = p_a + p_v \dots\dots\dots (I-13)$$

Le rapport de mélange r est le rapport de la masse m_v de vapeur d'eau à la masse m_a d'air sec à laquelle cette vapeur d'eau est mélangée.

La grandeur de référence en humidité est :

$$r = \left(\frac{m_v}{m_a} \right) \dots\dots\dots (I-14)$$

$P_s(T)$ (pression de vapeur saturante) est la pression de vapeur dans un état d'équilibre avec l'eau liquide à la température T . elle est la valeur maximale qui peut atteindre la pression partielle p_v de la vapeur à la température T , au-delà il y a condensation.

- Humidité spécifique

L'humidité spécifique est le rapport de la masse de vapeur d'eau contenue dans un volume V d'air humide sur la masse d'air sec contenu dans ce même volume. L'humidité spécifique est aussi appelée rapport de mélange, teneur en eau, humidité absolue...

$$r^s = \frac{m_v}{m_a} = \frac{m_v^* V}{m_a^* V} = \frac{287.05}{461.51} \frac{P_v}{P - P_v} = 0.622 \frac{P_v}{P - P_v} \left[\frac{\text{Kg}(d'eau)}{\text{Kg}(d'air sec)} \right] \dots\dots\dots (I-15)$$

Avec : m_v^* : masse volumique vapeur d'eau ;

m_a^* : masse volumique air sec.

On préfère exprimer ce terme par rapport à la masse d'air sec plutôt qu'à celle d'air humide car cette dernière est variable alors que la masse d'air sec reste constante.

- Degré hygrométrique et humidité relative

Le degré d'hygrométrie est le rapport de la masse d'eau contenue dans un volume d'air humide à la masse maximale d'eau que peut contenir ce volume à la saturation. A température et volume déterminés, ce rapport peut s'exprimer en fonction des pressions :

$$d_h = \frac{P_v}{P_{s,\theta}} \dots\dots\dots (I-16)$$

L'**humidité relative** est le degré d'hygrométrie exprimé en pourcentage [21-22]:

$$HR = 100 \times d_h = 100 \frac{P_v}{P_{s,\theta}} \dots\dots\dots (I-17)$$

Si θ est supérieure à 0°C, $P_s = P_{s,e}$, sinon, si θ est inférieure à 0°C, $P_s = P_{s,g}$. On dit alors qu'il s'agit d'une humidité relative **par rapport à la glace**.

I.4.3- Domaines d'utilisation des capteurs d'humidité

Le taux d'humidité, avec la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées, de part l'influence de ces paramètres sur le fonctionnement des systèmes [23-24]. La miniaturisation des dispositifs a généralisé la diffusion des capteurs. Les champs d'application comprennent :

- ❖ Dans l'**industrie gazière** : une pollution de gaz par l'humidité pouvant entraîner un changement de la composition chimique, contrôle de l'humidité dans les usines [25], sécheurs [25-26], fours [25], papier [25-26], tissus [25-26], poudres céramiques [25], parties électroniques [25].... ;
- ❖ Dans la **pharmaceutique** : le taux d'humidité des produits sous forme de poudre doit être étroitement contrôlé ;
- ❖ Dans l'**agroalimentaire** : l'humidité joue un rôle dans l'altération de stocks et développement de moisissure telles que : produits alimentaires séchés [25], stockage de la viande gelée [25], fabrication du gâteau dur [25], revêtement du chocolat [25] ;

- ❖ Dans l'**agriculture** et les **biotechnologies** : pour le contrôle de l'air dans les serres ou pour la mesure de l'humidité dans le sol, climatisation de serre [25-26], protection de plantations (prévention de la rosée) [25] ;
- ❖ Pour le **confort domestique et de consommation** : contrôle de la sécheresse de l'air climatisé, automobiles (détection de pluie), électroménager.... ;
- ❖ Dans le domaine de l'**équipement électronique** : pour le fonctionnement optimum des appareillages sensibles à l'humidité ou aux décharges électrostatiques favorisées par une hygrométrie trop importante, et notamment la fiabilité des systèmes ;
- ❖ Dans le **médicale** : mesure du taux d'humidité de l'air expiré, détection de fuite dans un système fluide de traitement du sang [27], matériel respiratoire [25-26], stérilisateurs [25-26], incubateurs [25], traitement des marchandises du caoutchouc chirurgical [25], médicaments [25], produits biologiques [25]...

Les enjeux économiques étant importants, on recherche sans cesse des capteurs plus fiables et moins coûteux. La pluralité des applications implique une grande diversité de principes de détection de l'humidité. Il faut trouver la méthode qui correspond le mieux à l'utilisation finale de la grandeur mesurée. Deux grandes catégories de mesures existent : la mesure directe sur le gaz et la mesure indirecte au moyen d'un matériau qui absorbe l'humidité.

I.4.4- Matériaux utilisés dans la détection d'humidité

C'est bien connu que les paramètres importants pour les capteurs d'humidités sont le temps de la réponse, la sensibilité, la stabilité à longue durée, hystérésis, la linéarité et la sélectivité [28]. Par conséquent il est important d'améliorer ces propriétés pour les différentes applications des capteurs. Autrement dit, le principe de fonctionnement de ce genre de capteur est basé sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'humidité relative. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec l'humidité relative pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Ces dernières années, il y a un grand intérêt dans le développement des nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. D'après la littérature, les matériaux utilisés pour les fabrications des capteurs d'humidité comme couches sensibles sont : les électrolytes [29], les céramiques [29] et les polymères organiques [29-30].

a- Les capteurs d'humidité à base d'un électrolyte

Les solutions électrolytes sont des conducteurs ayant la propriété de conduire le courant électrique par transport simultané vers les électrodes. Leur application est dominante

dans les batteries de haute-énergie, les dispositifs d'affichage électrochromique et les cellules de carburant [31]. Selon les travaux de M. Matsuguchi et al [32], les poly-électrolytes sont des matières de base excellentes pour les capteurs d'humidité résistives, parce que leur conductivité électrique varie avec l'absorption des molécules d'eaux. Ce type de capteur souffre de l'instabilité à taux élevé d'humidité.

b- Les capteurs d'humidité à base de céramique

La plupart des travaux de recherche concernant la détection d'humidité se sont concentrés sur l'utilisation de céramique comme matériau de base pour développer des capteurs commerciaux dus à la possibilité d'intégrer et miniaturiser dans des appareils électroniques. Ces matériaux montrent quelque supériorité dans la performance à cause de leurs faibles coûts, leurs résistances élevées à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, leurs stabilités thermiques, leurs réponses rapides aux changements d'humidité et leurs résistances à la corrosion [33]. Néanmoins, ce type de sonde présente des inconvénients majeurs liés à la faible sensibilité et le manque de la réversibilité du à la sorption chimique des molécules d'eau qui besoin d'une régénération périodique par "nettoyage par la chaleur" [34-35].

c- Les capteurs d'humidité à base de polymère organique

Ces dernières années, les capteurs d'humidité à bases des polymères attirent l'attention des chercheurs pour développer des capteurs commerciaux : vu le faible prix, la haute sensibilité, leur simple fabrication et la possibilité d'intégration dans les appareils électroniques [36-37]. L'intérêt porté aux polymères comme matériaux de reconnaissance dans les capteurs d'humidités est leur variété et disponibilité permettant d'offrir une large gamme de propriétés physico-chimiques. De plus ces matériaux peuvent être adaptés à de nombreuses technologies de transducteurs, à cause de leurs caractéristiques uniques telles que : la facilité à mettre en œuvre, l'adhésion à une grande variété de substrats (Verre, métal, ..), la faible permittivité diélectrique et une bonne stabilité thermique et mécanique [38-39].

Notre attention s'est portée sur les polymères organiques utilisés en microélectronique comme couches isolantes. Nous recherchons un capteur dont la fabrication soit compatible avec la technologie microélectronique, dont la surface sensible soit relativement faible tout en conservant une bonne détection et dont l'interface de mesure soit aussi très peu volumineuse afin de pouvoir être intégrée sur une puce incluse dans l'appareillage de mesure portable [40]. Les capteurs les plus simples à mettre en œuvre sont les capteurs résistifs et capacitifs. Leur

interface peut être réalisée simplement : il suffit juste d'avoir un circuit qui détecte une variation d'impédance, par exemple, un oscillateur.

I.4.5- Dépôt de couches minces par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Les couches minces peuvent être élaborées suivant deux procédés ; physique (Evaporation sous vide, Pulvérisation cathodique, ...) et chimique (Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma (PECVD), Spray pyrolyse (Déposition par bain chimique, ...). La technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est de plus en plus utilisée pour l'élaboration de couches minces par polymérisation plasma d'espèces chimiques apportée par le ou les précurseurs en phase vapeurs appelés parfois « monomères ». La structure du matériau déposé est fortement dépendante des précurseurs et des conditions expérimentales de dépôt qui sont nombreuses et dépendantes simultanément tels que : nature et flux du précurseur dans le réacteur de dépôt, présence d'un gaz porteur, diluant ou réactif, pressions partielles, pression totale, taille et distance inter électrode, couplage de la décharge plasma, énergie et fréquence du signal électromagnétique injecté, température du substrat. Cette technique trouve des applications dans le domaine de la micro-électronique (cellules solaires, écrans plats, transistors...), du biomédical (matériaux biocompatibles, os artificiel, stérilisation...), du revêtement de protection (barrière anticorrosion, couche dure, isolant thermique...). Le principe de cette technique (PEVCD) repose sur l'augmentation de la réactivité des gaz utilisés dans le procédé avant qu'ils n'atteignent le substrat. Cela peut être accompli en fournissant de l'énergie aux réactifs par excitation en phase gazeuse, c'est-à-dire en créant une décharge. Ces couches minces élaborées regroupent plusieurs avantages [41] :

- ✓ Elaboration facile pour des épaisseurs allant de quelques angströms (Å) à quelques micromètres (μm) ;
- ✓ Grande cohérence et bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques ;
- ✓ Exempt de trous et fortement réticulés ;
- ✓ Grande résistance aux agents chimiques et une bonne stabilité thermique.

La haute température utilisée dans la plupart des techniques pour élaborer des couches minces est un inconvénient majeur, surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une

grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats [42].

I.4.5.a- Principaux types de décharges avec plasmas froids

Un plasma est un milieu, macroscopiquement neutre, composé d'électrons, d'ions, d'atomes (ou molécules), de radicaux et de photons, qui sont libres de se mouvoir. Un cas particulier de plasma est celui des plasmas froids. Les premières expériences préparées des films minces par une décharge avec plasma froid ont commencé à la fin du 19^e siècle, mais le travail systématique a commencé il y a 30 ans [43]. Parmi ces applications, l'utilisation des films minces comme diélectrique déposé par décharge avec plasma froid pour les condensateurs [43]. La décharge avec plasma froid a des avantages comparés à d'autres techniques qui impliquent la technologie à vide [43]. L'adhésion de films minces sur les surfaces joue un rôle très important pour leur application. Les plasmas froids sont caractérisés par un faible degré d'ionisation ($\alpha_i < 10^{-4}$), un équilibre thermodynamique partiel (pas d'équilibre thermique entre les particules d'espèces différentes) et une agitation thermique faible. De plus, les plasmas froids sont, en général, créés et entretenus par l'énergie électrique appliquée au gaz, soit en courant continu (CC), en radiofréquence (RF), en basse fréquence ou en micro-ondes (MW) [4].

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

La décharge continue (décharge DC)

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

La décharge basse fréquence (BF)

La décharge basse fréquence (BF), aussi appelée audiofréquence, correspond au cas où : $f < f_{pi} < f_{pe}$ ce qui délimite un domaine de fréquence variant de quelques centaines de Hz

à quelques centaines de kHz. Dans ce cas, les ions suivent le signal et pourront en général traverser les gaines résistives.

✚ *La décharge radiofréquence (RF)*

La décharge RF (haute fréquence HF), correspond au cas où $f_{pi} < f < f_{pe}$, ce qui définit un domaine de fréquences supérieures à 1 MHz. La fréquence la plus utilisée, notamment dans l'industrie, est 13,56 MHz. A de telles fréquences, les ions ne peuvent pas suivre le champ électrique appliqué contrairement aux électrons qui oscillent à la fréquence d'excitation.

✚ *La décharge micro-onde (MW)*

Ce type de décharge correspond à une fréquence d'excitation allant de quelques centaines de MHz à quelques GHz. Son comportement est équivalent à celui des décharges continues. Les ions sont soumis au champ moyen et ne répondent pratiquement pas aux variations instantanées du champ. Les décharges micro-ondes permettent, en général, d'obtenir des plasmas de densité plus élevée que dans les décharges BF ou RF ($n_e \cong 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). Il existe différents systèmes de production de plasmas micro-ondes. Parmi ceux-ci, le système à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER). Le plasma se produit en présence d'un champ magnétique statique B superposé au champ électrique de l'onde incidente.

I.4.6- Capteurs résistifs et capacitifs

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eaux sont classées dans deux catégories, c'est, le type résistif et capacitif. On peut concevoir un capteur avec deux électrodes recouvertes d'une couche de matériau sensible à l'humidité. Ce type de structure se comporte comme une résistance en parallèle avec une capacité. En règle générale ; la capacité augmente quand l'humidité croît tandis que la résistance diminue. En effet, la constante diélectrique de l'eau est très grande devant celle du diélectrique du capteur. Dès qu'un peu d'eau pénètre dans le matériau, la constante diélectrique de la structure s'élève de manière significative. La résistance diminue car la présence de l'eau favorise la conduction des électrons dans le matériau.

On choisit un matériau sensible à l'humidité. Ce matériau peut être une céramique, un électrolyte ou un polymère. Cependant, pour un même matériau, la résistance et la capacité ne sont pas toujours toutes les deux fortement dépendantes de l'humidité.

Les capteurs d'humidité commercialement développés sont faits principalement à base de films du polymère ou de céramique poreuse [34]. La variation de la résistivité et/ou de la constante diélectrique avec l'humidité pour les capteurs à couches sensibles polymères et certains capteurs à base de céramiques (par ex. Al_2O_3 ou ZnO). Un matériau permettant d'avoir une bonne structure capacitive est souvent un mauvais conducteur, c'est à dire que sa résistance sera trop importante ($> 10^7 \Omega$).

a- Capteurs d'humidité résistifs

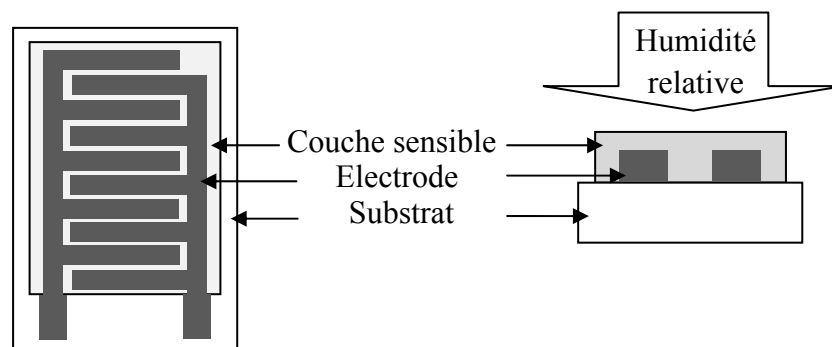


Figure I-10 : Schéma d'un capteur d'humidité résistif.

Parmi les différents types des capteurs d'humidité développés, les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que la haute sensibilité, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût [44]. De plus, ces capteurs d'humidité résistifs sont des appareils qui convertissent l'humidité de l'air par un changement de l'impédance. Cela peut être mesuré par un courant, un voltage ou une résistance. Ici, il y a trois groupes de matières comme couche sensible qui ont d'importance particulière: céramiques, polymères et électrolytes [21]. Les recherches sur les capteurs sont basées principalement pour former des films sensibles pour améliorer leur durabilité et la stabilité sous environnement humide [44]. Suivant la littérature la plus grande part des capteurs résistifs étant constitués d'une céramique comme couche sensible. Pour cela nous allons donc discuter les mécanismes de conduction et de l'influence de la porosité dans le cas particulier des céramiques. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitifs, c.-à-d. un appareil à base d'IDE planaire (fig. I-10) [21]. Les capteurs résistifs sont basés sur la variation de la partie réelle de l'impédance avec l'humidité relative (HR).

✚ Mécanisme de conduction

Les mécanismes de conduction ont été mis en évidence par Fagan pour des capteurs céramiques, et d'après Kulwicki [45], ils sont aussi valables pour les capteurs polymères, à condition que la couche sensible contienne des ions non liés.

La conduction ionique augmente avec l'adsorption de l'eau car l'adsorption entraîne une augmentation de la mobilité ionique et/ou des concentrations de porteurs de charges. A faible humidité, de petits ions à la surface présentent d'importantes densités locales de charges et de forts champs électrostatiques, ce qui en fait de très bons sites pour l'adsorption chimique des molécules d'eau.

Lors de l'exposition à l'humidité, des molécules d'eau fortement liées occupent les sites disponibles. Cette couche, une fois formée, n'est plus affectée par l'exposition à l'humidité mais peut être thermiquement désorbée. Les couches supérieures sont adsorbées physiquement. L'eau adsorbée de cette manière se dissocie à cause des importants champs électriques de la couche adsorbée chimiquement : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Un transport de charges se met en place entre les ions H_3O^+ , ce phénomène est connu sous le nom de réaction en chaîne de Grothuss (fig. I-11).

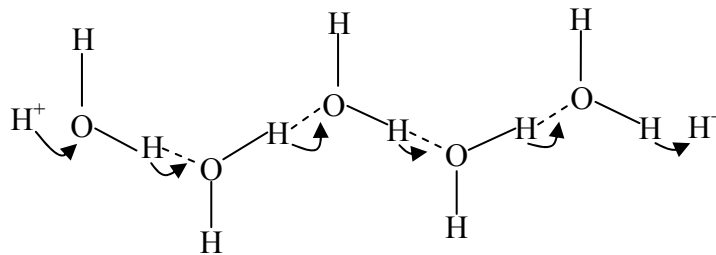


Figure I-11 : Schéma du mécanisme de Grothuss[46].

A hauts niveaux d'humidité (%HR), l'eau se condense dans les pores et la conduction électrolytique prend place en plus du transport d'ion H_3O^+ dans la couche adsorbée. Les porteurs de charges augmentent avec l'humidité aux différentes étapes de l'adsorption. Alors, la résistance de la structure varie avec la quantité d'eau adsorbée.

Les différents mécanismes de transport des charges qui interviennent au cours de l'adsorption d'après W. Qu et al [47] sont présentes dans le Tableau I-2 pour une couche de MnWO_4 .

<i>Etat d'adsorption</i>	<i>Type de conduction</i>	<i>Mécanisme de transport</i>
San eau	Electrique	$Mn^{2+} + Mn^{3+} = Mn^{3+} + Mn^{2+}$
Adsorption chimique	Ionique	H ⁺ - déplacement par saut sur la surface de céramique
Adsorption physique, 1 ^{ère} couche	Ionique	H ⁺ - transfert entre les molécules H ₂ O adjacentes sur une petite surface
Adsorption physique, couches supérieures	Ionique	H ⁺ - transfert entre les molécules H ₂ O adjacentes à l'intérieur d'un film continu d'eau
Condensation capillaire	Electrolytique	H ⁺ - transfert entre électrode positive et négative

Tableau I-2: Mécanisme de transport des charges en fonction de l'adsorption (ex : couche sensible de $MnWO_4$ [47]).

🚦 Influence de la porosité sur un capteur d'humidité

La porosité est une propriété importante d'une couche sensible dans les applications des capteurs d'humidité, pour avoir une bonne sensibilité. Selon Antonio Esteban-Cubillo et al. [26], la réponse du capteur dépend de la distribution et la taille des pores. De plus, le phénomène d'absorptions est proportionnel aux différentes tailles des pores, Micro (< 2 nm), meso (2–50 nm) et macroporosité (> 50 nm) [48], par la quantité des molécules d'eaux dans ces pores. À basse humidité relative (%HR), la conduction est due au proton qui saute entre ions de l'hydroxyle sur la première couche qui absorbe chimiquement les molécules d'eaux, cependant, avec plus des molécules de l'eau sont adsorbées physiquement dans la couche sensible, l'eau commence à être condensée dans les pores capillaires. Avec la croissance d'humidité relative, la vitesse de la diffusion des molécules d'eaux est liée à la taille des pores de la couche sensible. Ce phénomène est donné par l'équation de Kelvin [33]:

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln \frac{P_s}{P}} \dots\dots\dots (I-18)$$

Où r_k : Rayon du pore ;

γ : Tension ;

M : Poids des molécules d'eaux ;

ρ : Densité d'eau ;

R : Constant du gaz ;

T : Température absolue ;

P_s et P : Pressions de vapeur de l'eau de saturation et la valeur réelle, respectivement.

Le changement dans les propriétés électriques pour la couche sensible déposée sur des électrodes interdigitée en fonction d'humidité relative a été enquêté par plusieurs techniques, parmi eux l'impédancemétrie. D'après la littérature [21], Traversa a examiné les propriétés de la couche sensible à base de céramique en fonction d'humidité relative. La réponse des capteurs résistifs sont données par la variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de différents taux d'humidité relative et peut être approchée par [21] :

$$\log\left(\frac{R(HR)}{R_0}\right) = \frac{\log a - \log r_H^n}{1 + \frac{b}{r_H^n}} \dots\dots\dots (I-19)$$

Avec R(HR) est la résistance à HR, a et b sont des constantes selon la composition et la porosité de la structure céramique.

De plus, selon Marina Cole et al. [49], la variation de la résistance en fonction d'humidité relative est donnée par l'équation suivante :

$$R = R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right] \dots\dots\dots (I-20)$$

Où : R_0 est la résistance du capteur mesurée en présence d'un gaz de référence, généralement air propre;

$C(x,t)$: est la concentration de molécule d'eau ;

K_H : est un coefficient de la sensibilité ;

K_S : est un coefficient de la température ;

T : est la température en degrés Kelvin.

b- Capteurs d'humidité capacitifs

En raison de la forte permittivité de l'eau, l'humidité présente dans l'air ambiant est un interférent important pour les capteurs capacitifs. Pour cela, la majorité des capteurs d'humidité commerciaux miniaturisés sont des capteurs capacitifs. De plus, la plus part des capteurs d'humidité capacitifs ont été à base d'une couche sensible de polymère, à cause de la faible constante diélectrique relative à celle de l'eau (fig. I-12).

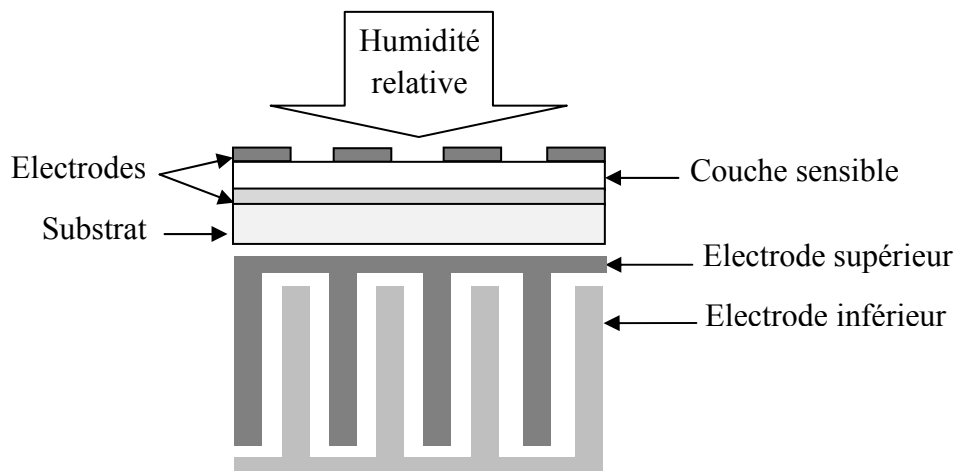


Figure I-12 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrodes superposées.

Les principaux avantages des capteurs de gaz capacitifs sont :

- ✓ leur faible coût de conception ;
- ✓ la simplicité de mise en œuvre de leurs interfaces électroniques ;
- ✓ leur miniaturisation.

Leur principal défaut est le manque de sélectivité, qui induit un manque de précision sur les mesures, en plus l'instabilité pour les hautes températures [32].

✚ Mécanismes de détection de l'humidité

Pour illustrer le principe de la détection capacitive, nous allons présenter un exemple de capteur d'humidité capacitif à couche sensible. La sensibilité, le temps de la réponse et la linéarité du capteur capacitif sont en fonction des géométries des électrodes parallèles (grille, serpent, concentrique, damier et ronde). La valeur d'une capacité dépend de ses dimensions et de la permittivité de sa couche diélectrique. Lorsque l'analyte est adsorbée dans le film diélectrique, les propriétés physiques du film sont modifiées, et trois propriétés en particulier influencent la capacité du capteur [7]:

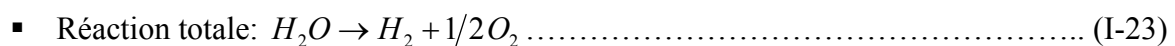
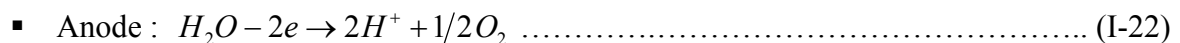
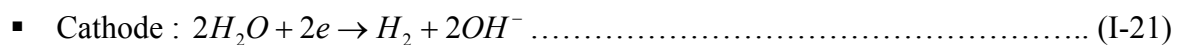
- ❖ la constante diélectrique de la matrice analyte-film sensible, qui est différente de celle du film sensible seul ;
- ❖ le volume du film ;
- ❖ la répartition des lignes de champ dans et autour du capteur.

La constante diélectrique de la matrice analyte-polymère dépend des constantes diélectriques et des fractions volumiques du polymère et de l'analyte. Celle-ci peut donc augmenter ou diminuer lors de la sorption, selon que la constante diélectrique de l'analyte est supérieure ou inférieure à celle de la couche sensible.

Le principe d'un capteur d'humidité capacitif est le suivant : on met entre deux électrodes un matériau sensible à l'humidité. Le capteur se comporte alors comme une résistance en parallèle avec une capacité (fig. I-12). On choisit un matériau isolant, de sorte que la résistance soit très importante. La permittivité du diélectrique étant très faible (typiquement de l'ordre de 3) par rapport à celle de l'eau (80), la capacité de la structure varie avec la quantité d'eau absorbée (la capacité augmente avec l'adsorption de l'humidité et diminue avec la désorption).

Les capteurs capacitifs sont basés sur le changement diélectrique des films minces en fonction de la vapeur de l'eau. Les propriétés de ces capteurs sont déterminées par les propriétés des films minces et la géométrie de l'électrode. La variation de capacité induite par l'adsorption dépend uniquement de la variation de la constante diélectrique de la matrice analyte-polymère, variation qui peut être positive ou négative [7].

D'après la littérature [50], le principe de fonctionnement de ce genre de capteur est basé sur la variation de l'impédance électrique/ou capacité due à l'adsorption des molécules d'eau par la couche sensible. Le calcul de la capacité d'une structure interdigitée est généralement basé sur l'extrapolation de la capacité pour une paire unique d'électrodes. Cette variation électrique est proportionnelle à la vitesse de diffusion et la dissociation des molécules d'eaux dans le film suivant les équations suivante [50]:



Selon les travaux de Youngdeuk Kim et al [9], la variation de la capacité pour un diélectrique polyimide était directement proportionnelle à l'humidité relative peut être exprimée par l'équation suivante:

$$C = \varepsilon(HR) \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (I-24)$$

Où A : la région de la plaque ;

d : l'épaisseur du film ;

$\varepsilon(HR)$: la permittivité diélectrique du film qui est en fonction d'humidité relative (HR) ;

ε_0 : la constante diélectrique à 0% HR.

I.5- Principe de l'adsorption moléculaire

I.5.1- Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide

Dans cette partie, nous allons définir les processus d'adsorption, d'absorption et de désorption. Nous nous attacherons tout particulièrement à mettre en évidence les différences entre absorption et adsorption, et à définir les différents types d'adsorption (mono ou multicouche physique ou chimique).

I.5.1.a- Adsorption, absorption et désorption

La fig. I-13 représente les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz ou d'une vapeur dans un solide.

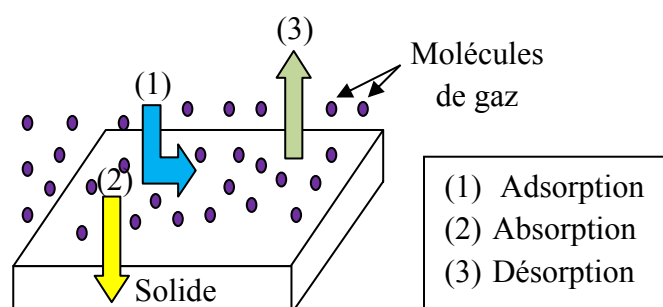


Figure I-13 : Absorption, adsorption et désorption d'un gaz dans un solide.

✚ Adsorption

Les molécules provenant d'une phase gazeuse ou d'une solution forment une couche condensée sur une surface liquide ou solide. Dans le cas plus particulier des interactions gaz-surface, lorsqu'un gaz entre en équilibre avec une surface solide ou liquide, la concentration des molécules du gaz est plus importante à la proximité de la surface que dans le reste du volume occupé par le gaz, indépendamment de la nature de la surface ou du gaz. Les molécules de gaz se lient avec la surface, elles sont alors **adsorbées**.

✚ Absorption

Les molécules du gaz pénètrent à l'intérieur de la structure absorbante par un phénomène de diffusion. Les molécules sont alors **absorbées**.

Les procédés d'absorption et d'adsorption sont fondamentalement différents :

- dans le cas d'un procédé d'**absorption**, lorsque la masse de l'absorbant est doublée, deux fois plus de gaz peut être absorbé ;
- par contre, dans le cas de l'**adsorption**, la quantité de gaz absorbé dépend de l'aire totale du solide considéré et non de son volume ni de sa masse.

Si l'on morcelle le solide, cela n'a pas d'influence sur la quantité de gaz **absorbé**, mais cela modifié énormément la quantité de gaz **adsorbé**.

Désorption

Les molécules du gaz quittent la surface ou la couche dans laquelle elles avaient diffusé. Dans le cas des vapeurs, un phénomène supplémentaire peut intervenir : la condensation.

I.5.1.b- Adsorption à la surface d'un solide

L'adsorption à la surface d'un solide est une somme de processus physiques complexes. L'adsorption peut être réalisée avec une ou plusieurs couches de molécules piégées à la surface de l'adsorbant. Ceci dépend principalement des conditions de température selon lesquelles est réalisée l'adsorption.

Les molécules assimilées par la surface peuvent être retenues de deux manières, soit par formation de liaisons chimiques et échanges d'électrons (et on parle dans ce cas d'adsorption chimique) soit par des forces d'attraction physiques qui vont entraîner une condensation (dans le cas de la vapeur d'eau) à la surface du matériau (on parle alors d'adsorption physique).

a- Adsorption monocouche et adsorption multicouche

Une petite goutte de fluide à une plus grande pression de vapeur qu'un film mince [19]. La pression de vapeur dans un petit pore est plus petite que la pression de vapeur d'un film de fluide (par exemple, pour un pore de 2 nm, la pression dans le pore est presque la moitié de celle du fluide). L'eau a tendance à se condenser dans les petits pores. Cette condensation est d'autant plus forte que le film de liquide est proche de sa température d'ébullition. Lors de l'adsorption, on a à la fois des molécules retenues à la surface du solide et condensées à l'intérieur des pores.

On peut avoir affaire à une adsorption multicouche ou monocouche.

- Adsorption **multicouche** : c'est un processus de condensation. L'interaction entre les molécules adsorbées provoque une condensation du gaz en un film de liquide à la surface des molécules de la première couche. L'adsorption multicouche intervient principalement à une température proche du point d'ébullition du fluide.

- Adsorption **monocouche** : une seule couche de molécules se trouve piégée à la surface du solide. On a une interaction directe entre le composant adsorbé et la surface. La température doit être supérieure de plusieurs centaines de degré au point d'ébullition.

La densité des couches adsorbées se situe entre celle d'un liquide et celle d'un solide. Une monocouche adsorbée a une densité très proche de celle d'un liquide car les molécules sont très serrées.

b- Adsorption physique et adsorption chimique

Les interactions entre ions ou atomes à la surface sont dissymétriques, et il en résulte l'apparition de champs électriques susceptibles d'attirer les molécules d'un gaz au voisinage immédiat de l'interface. L'adsorption est donc un mélange de molécules piégées directement à la surface de la couche adsorbante et à l'intérieur des pores de la couche. Les phénomènes d'adsorption relèvent de ces processus. Selon l'énergie d'adsorption, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux grands types : la physisorption qui correspond à une énergie de liaison faible (inférieure à 5 Kcal/mole soit 0.2 eV) entre la surface et les molécules adsorbées et la chimisorption pour laquelle les liaisons sont nettement plus fortes (> 15 Kcal/mole) [7].

✚ Adsorption physique (Physisorption)

Aussi appelée adsorption van der Waals, elle résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (entre atomes ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz). Autrement dit, elle est causée par des forces d'interaction moléculaires (pas de liaison chimique entre les molécules et la surface ni d'échange d'électrons entre les deux composants). Le phénomène d'adsorption contrôlée par la diffusion des molécules, atteint son équilibre, relativement, rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Néanmoins, il peut se prolonger sur des temps très longs [51] selon les dimensions des pores. La formation d'une couche d'eau adsorbée physiquement conduit à la condensation de la vapeur d'eau.

L'adsorption physique est caractérisée par l'énergie potentielle $U(r)$ entre deux particules, identiques ou non, et est reliées aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F(r) dr \dots\dots\dots (I-25)$$

Ces forces mises en jeu se résument-en :

- forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés. Ces forces (énergies) varient en $1/r^6$.
- forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et varient également en $1/r^6$.
- forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent. Elles varient aussi en $1/r^6$.
- forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent un ensemble de molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules engendrant de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre deux dipôles soit attractive [7].

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre les molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe).

Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones [52].

Ce potentiel, appelé aussi potentiel « 6-12 », combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbât/adsorbant donné par [53] :

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \dots\dots\dots (I-26)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances [52].

Les grandeurs ε , σ et r_0 étant des valeurs particulières, avec [52] :

ε : Minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs ε_0) ;

σ : Distance de contact des molécules définie par : $\sigma = \frac{r_0}{1.12}$;

r_0 : Distance intermoléculaire correspondant à ε (ou ε_0).

Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption, elle implique le transfert d'électrons entre le solide et le gaz, ce qui conduit à la formation d'un composé chimique entre le solide et les couches supérieures de molécules adsorbées. Dans ce cas, les électrons sont échangés entre le gaz adsorbé et la surface. La structure électronique du gaz est perturbée de façon assez importante tandis que celle de la surface est dans une moindre dimension [7]. Dans le cas de l'adsorption chimique, les énergies d'interaction sont élevées peuvent être de plusieurs dizaines de kilocalories par mole par rapport à quelque kilocalories par mole pour la physisorption [51][53]. Ces énergies s'accompagnent par la formation des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des fortes liaisons avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât [53].

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

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

La distinction entre ces deux processus d'adsorption est assez difficile à faire. Lorsque l'énergie d'adsorption est inférieure à 5 kcal, on parle d'une adsorption physique, par contre, lorsqu'elle est supérieure à 5 kcal, on parle d'une adsorption chimique. Aux alentours de 5 kcal, la distinction entre les deux procédés est souvent arbitraire. Une molécule peut être adsorbée physiquement et chimiquement sur la même surface, elle sera d'abord adsorbée physiquement puis cette adsorption sera convertie en une adsorption chimique.

L'adsorption est réversible, les molécules pouvant être désorbées sans baisser la pression. Cette adsorption intervient sous l'effet des mêmes forces qui sont responsables de la condensation d'un liquide en gaz et la chaleur d'adsorption physique est du même ordre de grandeur que celle de condensation. Le phénomène d'adsorption n'est souvent important que pour les gaz en dessous de leurs températures critiques (les vapeurs). Un gaz adsorbé chimiquement est difficile à ôter et sa désorption s'accompagne de modifications chimiques.

On suppose que l'adsorption chimique se limite à des monocouches. Par contre l'adsorption physique est formée de multicouches adsorbées à la surface d'une couche adsorbée chimiquement. L'adsorption chimique est lente et nécessite la présence d'une énergie d'activation. Ainsi, une couche d'abord adsorbée physiquement peut lentement réagir de façon chimique avec la surface du solide. A basse température, l'adsorption chimique est si lente, que, pratiquement, il n'y a que de l'adsorption physique, tandis qu'à haute température, l'adsorption physique est faible à cause de la faible énergie d'adsorption et seule l'adsorption chimique a lieu.

I.5.1.c- Mécanismes de sorption

On suppose que l'on a deux mécanismes de sorption à basse humidité [19]:

- ✓ une population normalement sorbée et dissoute dans la matrice qui provient d'un phénomène de diffusion (dissolution ordinaire selon la **loi de Henry**) ;
- ✓ une deuxième population sorbée qui participe au remplissage des trous, c'est à dire qui occupe le volume libre non relaxé du polymère selon un mécanisme d'adsorption (**isotherme de Langmuir**).

I.6- Conclusion

Ce chapitre a été consacré à un état de l'art sur les capteurs chimiques. Cet état de l'art a été articulé autour des deux principaux domaines concernés par cette thèse. La première partie a été consacrée à la technologie d'élaboration des couches sensibles. La seconde partie a été consacrée aux techniques de transduction utilisées pour réaliser des capteurs d'humidité.

Dans le cadre du développement de capteur d'humidité, les polymères apparaissent comme des matériaux très prometteurs. Le capteur d'humidité proposé dans le cadre de cette étude comprend des couches sensibles déposées par la technique PECVD à partir de matériaux organosiliciés sur des structures interdigitées. Le but étant de mettre en évidence l'influence des paramètres de décharge plasma sur la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse des

capteurs ; paramètres primordiaux dans l'étude des capteurs. D'un point de vue de la fabrication, la couche sensible et la structure interdigitée présentent l'avantage d'être bien adapté à la technologie microélectronique.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Houcine Barhoumi, “*Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale*”, Thèse de Doctorat, Université de Monastir, (2006).
- [2] Thomas Mazingue, “*Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques*”, Thèse de Doctorat, Université de Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [3] R. Sundaram and K. S. Nagaraja, “*Solid state electrical conductivity and humidity sensing properties of WO_3 - Y_2O_3 composites*”, phys. stat. sol. (a) 201, No. 3, 529–535 (2004).
- [4] Wenmin Qu, Andrea Haeusler, Joerg-Uwe and Wojtek Wlodarski, “*Thick-film Gas and Humidity sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides*”, 0-7803-4513-4/99/\$10.00. 1999 IEEE.
- [5] Frédéric Parret, “*Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2006).
- [6] Hitoshi Murguruma and Isao Karube, “*Plasma-polymerized films for biosensors*”, 1999 Elsevier Science B.V.
- [7] Francis Ménil, “*Microcapteurs de gaz*”, Lavoisier 75008, Paris, 2008.
- [8] T. Islam, H. Saha, “*Study of long-term drift of a porous silicon humidity sensor and its compensation using ANN technique*”, Sensors and Actuators A 133 (2007) 472–479.
- [9] Youngdeuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park, “*Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide*”, Sensors and Actuators B 141 (2009) 441–446.
- [10] Rino Morent, Nathalie De Geyter, Sandra Van Vlierberghe, Peter Dubruel, Christophe Leys, Etienne Schacht, “*Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure*”, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1366–1372.
- [11] D. Theirich, Ch. Soll, F. Leu, J. Engemann, “*Intermediate gas phase precursors during plasma CVD of HMDSO*”, Vacuum 71 (2003) 349–359.
- [12] Hamida Hallil, “*Conception et réalisation d'un nouveau capteur de gaz passif communicant à transduction RF*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2010).

- [13] Boutheina Cherif, “*Des puces à protéines/peptides pour des applications en recherche fondamentale et clinique*”, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble I, (2006).
- [14] F-F. Chou, H-W. Chang, T-L. Li and J-S. Shih, “*Piezoelectric Crystal/Surface Acoustic Wave Biosensors based on Fullerene C60 and Enzymes/Antibodies/Proteins*”, J. Iran. Chem. Soc., Vol. 5, No. 1, March 2008, pp. 1-15.
- [15] Grégory Barbillon, “*Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d’espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*”, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes, (2007).
- [16] Iryana Humenyuk , “*Developpement des microcapteurs chimiques ChemFETs pour l’analyse de l’eau*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2005).
- [17] Sylvain Rouillard, “*Développement de méthodes impédancemétriques et biochimiques pour la détection rapide d’une faible contamination bactérienne en milieu liquide complexe*”, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Grignon, (2004).
- [18] Benoit Torbiero, “*Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2006).
- [19] Céline Laville, “*Étude et réalisation d’un capteur d’humidité pour un microsystème médical : structures capacitives à diélectriques polymères*”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2001).
- [20] Noureddine Zouzou, “*Etude de la mobilité moléculaire du pen destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*”, Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier, (2002).
- [21] Z.M. Rittersma, “*Recent achievements in miniaturised humidity sensors-a review of transduction techniques*”, Sensors and Actuators A 96 (2002) 196-210.
- [22] T.L. Yeo, T. Sun, K.T.V. Grattan, “*Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement*”, Sensors and Actuators A 144 (2008) 280–295.
- [23] Xin Lv, Yang Lif, Lijie Hong, Dan Luo, Mujie Yang, “*A highly water-resistive humidity sensor based on silicon-containing polyelectrolytes prepared by one-pot method*”, Sensors and Actuators B 124 (2007) 347–351.
- [24] M. Moghavvemi, K.E. Ng, C.Y. Soo, S.Y. Tan, “*A reliable and economically feasible remote sensing system for temperature and relative humidity measurement*”, Sensors and Actuators A 117 (2005) 181–185.

- [25] Enrico Traversa, “Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments”, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 135-156.
- [26] Antonio Esteban-Cubillo, Jean-Marc Tulliani, Carlos Pecharroman, José S. Moya, “Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor”, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1983–1989.
- [27] Ludurczak Willy, “Capteur d’humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2008).
- [28] Kuyyadi P. Biju, Mahaveer K. Jain, “Sol-gel derived $TiO_2:ZrO_2$ multilayer thin films for humidity sensing application”, *Sensors and Actuators B* 128 (2008) 407–413.
- [29] Jia-Rui Huang, Min-Qiang Li, Zhong-Ying huang, Jin-Huai Liu, “A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes”, *Sensors and Actuators A* 133 (2007) 467–471.
- [30] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, “Humidity sensors based on polymer thin films”, *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 85-90.
- [31] Jae Ho Joo, Young Chan Bae, “Ionic conductivities of solid polymer electrolyte/salt systems: Group-contribution method”, *Journal of power sources* 157 (2006) 448-456.
- [32] M. Matsuguchi, S. Umeda, Y. Sadaoka, Y. Sakai, “Characterization of polymers for a capacitive-type humidity sensor based on water sorption behavior”, *Sensors and Actuators B* 49 (1998) 179–185.
- [33] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira, “AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors”, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 353–359.
- [34] N. Kavasoglu, A.S. Kavasoglu, M. Bayhan, “Comparative study of $ZnCr_2O_4-K_2CrO_4$ ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up”, *Sensors and Actuators A* 126 (2006) 355–361.
- [35] Pi-Guey Su, Chao-Shen Wang, “Novel flexible resistive-type humidity sensor”, *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 1071–1076.
- [36] A. Castaldo, L. Quercia, G. Di Francia, A. Cassinese, and P. D’Angelo, “ac electrical investigation of polysilsesquioxanic films used as humidity sensors”, *Journal of Applied Physics* 103, 054511 (2008).

- [37] Aihua Sun, Zhixiang Li, Tiefeng Wei, Yong Li, Ping Cui, “*Highly sensitive humidity sensor at low humidity based on the quaternized polypyrrole composite film*”, Sensors and Actuators B 142 (2009) 197–203.
- [38] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, E. Payen, “*Deposition of HMDSO-based coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*”, Progress in Organic Coatings 64 (2009) 304–310.
- [39] Young Yeon Ji, Hong Ki Chang, Yong Cheol Hong, Suck Hyun Lee, “*Water-repellent improvement of polyester fiber via radio frequency plasma treatment with argon/hexamethyldisiloxane (HMDSO) at atmospheric pressure*”, Current Applied Physics 9 (2009) 253–256.
- [40] Ashis Kumar Sen and Jeff Darabi, “*Modeling and Optimization of a Microscale Capacitive Humidity Sensor for HVAC Applications*”, IEEE Sensors Journal, Vol. 8, No. 4, April 2008.
- [41] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, G. Dennler, “*Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DCER reactor from HMDSO/O₂ mixtures plasma*”, Process. Polym. 2 (2005) 586-594
- [42] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, K. Rakesh, “*Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane*”, Thin Solid Films, 462-463 (2004) 219-222.
- [43] C. Hamann and G. Kampfrath, “*Glow discharge polymeric films: preparation, structure, properties and applications*”, Vacuum/volume 34/number 12/pages 1053 to 1059/1984.
- [44] Xin Lv, Yang Li, Peng Li, Mujie Yang, “*A resistive-type humidity sensor based on crosslinked polyelectrolyte prepared by UV irradiation*”, Sensors and Actuators B 135 (2009) 581–586.
- [45] G V Kunte, S A Shivashankar and A M Umarji, “*Humidity sensing characteristics of hydrotungstite thin films*”, Bull. Mater. Sci., Vol. 31, No. 6, November 2008, pp. 835–839.
- [46] Madhavi V. Fuke, P.V. Adhyapak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, R.C. Aiyer, “*Electrical and humidity characterization of m-NA doped Au/PVA nanocomposites*”, Talanta 78 (2009) 590–595.

- [47] W. Qu et al, “*Thick film humidity sensor based on porous MnWO₄ material*”, Measurement Science and Technology, vol. 8, pp. 593-600, 1997.
- [48] Plinio Innocenzi, Stefano Costacurta, Tongjit Kidchob, Luca Malfatti, Paolo Falcaro, Galo Soler-Illia, “*Mesoporous thin films: properties and applications*”, Springer Science + Business Media B.V. 2008.
- [49] Marina Cole, Nicola Ulivieri, Jesus Garcia-Guzman, Julian W. Gardner, “*Parametric model of a polymeric chemoresistor for use in smart sensor design and simulation*”, Microelectronics Journal 34 (2003) 865–875.
- [50] G. Casalbore-Miceli, M.J. Yang, N. Camaioni, C.-M. Mari, Y. Li, H. Sun, M. Ling “*Investigations on the ion transport mechanism in conducting polymer films*”, Solid State Ionics 131 (2000) 311–321.
- [51] E. Bouvier, “*Etude de la nature de couches barrières à l’oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d’élaboration*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (1999).
- [52] Mohammed Abdelbassat Slasli, “*Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*”, Thèse de Doctorat, Université de Namur, (2002).
- [53] Gaétan Couderc, “*Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*”, Thèse de Doctorat, Université de Lyoni, (2002).

Chapitre II

*Présentation des dispositifs
expérimentaux*

Chapitre II :

Présentation des dispositifs expérimentaux

II.1- Introduction

Le capteur d'humidité étudié dans le cadre de cette thèse se compose de deux parties: un transducteur chimique et un transducteur électrique. A la base du transducteur chimique, on trouve une couche chimiquement sensible responsable des propriétés principales des capteurs qui sont : la sensibilité, la sélectivité et la stabilité. A la base du transducteur électrique, se trouve une structure interdigitée (SID) servant d'électrode. Les couches sensibles sont à base de matériaux organiques déposés par décharge plasma à partir de monomères organosiliciés. Les électrodes interdigitées sont fabriquées par la technique de photolithographie.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du réacteur plasma utilisé pour le dépôt de couches chimio-sensibles. Nous présenterons les différentes étapes utilisées pour le dépôt des couches sensibles à base de matériaux organiques. En suite, nous décrivons les différentes étapes technologiques pour la fabrication de structures interdigitées.

Dans la deuxième partie, nous décrivons la conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré.

Enfin, dans la troisième partie, nous présenterons les différentes techniques d'analyse utilisées dans l'étude structurale et morphologique des couches élaborées.

II.2- Elaboration du capteur d'humidité

Le capteur d'humidité proposé dans le cadre de cette étude comprend de couches sensibles déposées par la technique PECVD à partir de matériaux organosiliciés sur des structures interdigitées (IDS). Les structures IDS ont été élaborées sur des substrats en verre.

II.2.1- Fabrication de la structure interdigitée

Les dispositifs interdigités sont fabriqués par la technique de photolithographie semblable à celle utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Les dispositifs IDS sont typiquement produits par une technique appelée ' lift-off ' (fig. II-1). En première étape, le recouvrement du substrat par une résine. En suite, l'exposition à une lumière (UV) à travers

un masque. Les régions irradiées sont enlevées à l'aide d'une solution chimique. Après on procède à une métallisation complète du substrat. La résine restante est dissoute dans une solution chimique laissons le métal sur la surface du substrat.

Les structures interdigitées sont été fabriquées au laboratoire plasma et conversion de l'énergie, université Paul Sabatier de Toulouse.

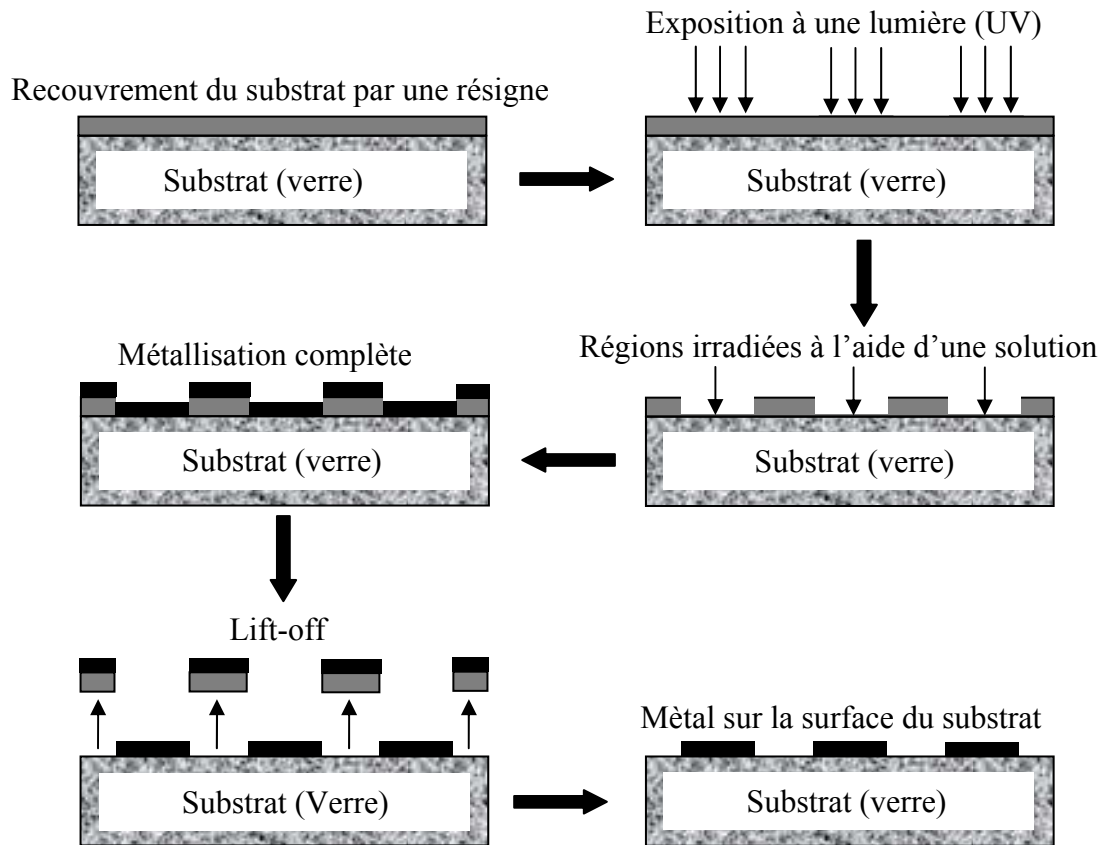


Figure II-1 : Procédé de gravure et développement d'interdigitée.

II.2.2- Dépôts des couches sensibles par la technique PECVD

a- Description du réacteur PECVD basse pression

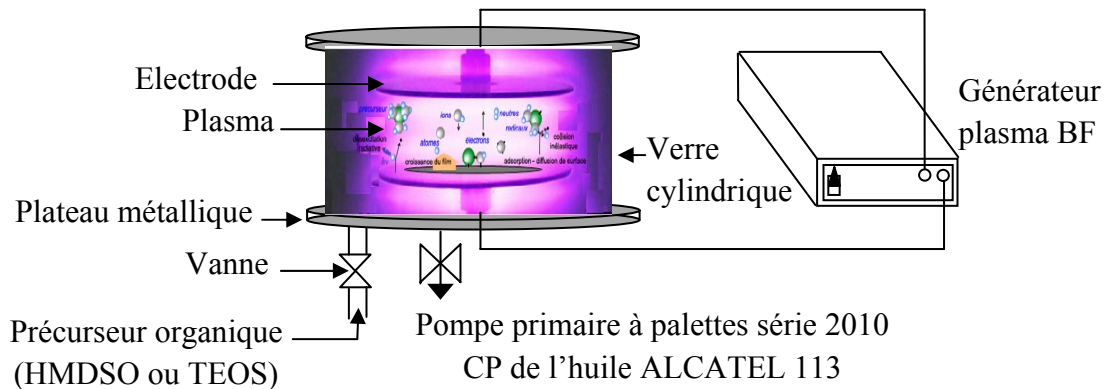


Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma.

Le dispositif expérimental pour le dépôt de couches minces sensible à la vapeur d'eau est un réacteur plasma basse fréquence (fig. II-2) dans lequel la décharge plasma s'effectue entre une électrode haute tension et une contre électrode. Le dispositif est constitué d'une enceinte en verre de forme cylindrique de 260 mm de hauteur et de 310 mm de diamètre. Le cylindre est déposé sur un plateau métallique en aluminium de 340 mm de diamètre et couvert par un autre plateau métallique de 320 mm de diamètre. Les deux plateaux sont percés de divers trous afin d'établir des connexions électriques et d'introduire les gaz dans l'enceinte de façon contrôlée. La mesure de la pression dans l'enceinte est réalisée par une Jauge Pirani. Une pompe primaire à palettes séries 2010 CP assure un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar. L'électrode haute tension (anode) en cuivre de 78 mm de diamètre est fixée sur le plateau supérieur. Le réacteur est alimenté par un générateur basse fréquence (19 KHz) d'une puissance maximale de 32 Watts. L'arrivée des gaz se fait au niveau du plateau inférieur et la décharge s'établit dans l'espace inter-électrodes de 25 mm (maintenue fixe durant toute l'étude). La contre électrode est un cylindre (110 mm diamètre) relié à la masse (cathode). Les substrats utilisés pour le dépôt des couches minces sont des interdigites de forme rectangulaire et des wafers de silicium pour la caractérisation électrique du capteur et l'analyse physico-chimique, respectivement. Les précurseurs organiques utilisés pour l'élaboration des couches minces sont : l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) et le tétraéthoxysilane (TEOS).

➤ **Cas de l' HMDSO**

Les propriétés physique et chimique, le bas coût, la facilité d'emploi et la stabilité font partie des avantages des organosiloxanes par rapport aux autres monomères contenant du Silicium. L'hexaméthylidisiloxane (HMDSO ; $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) est le plus utilisé des organosiloxanes. Les dépôts plasma contenant du HMDSO ont été intensivement examinés dans de nombreuses études qui couvrent les diagnostics plasmas de même que la caractérisation des films déposés. Les films élaborés à partir de ce monomère possèdent des propriétés intéressantes, une bonne transparence, une bonne adhérence sur divers substrats ainsi qu'une bonne propriété thermique [1].

La formule chimique semi-développée de l'HMDSO est représentée sur la figure suivante :

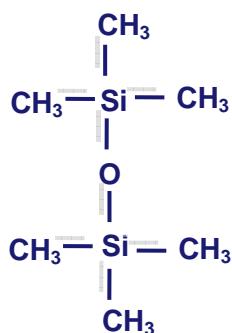


Figure II-3 : Formule chimique semi-développée de la molécule de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO).

Comme la plupart des organosiliciés, l'hexaméthylidisiloxane présente les avantages d'être liquide dans les conditions normales de pression et de température, non toxique et non explosif. Il se présente sous forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Sa masse molaire est de 162.38 g/mol, sa densité égale à 0.764 g.cm⁻³ (à la température ambiante), sa pureté est supérieure à 99% et sa température à 1 atmosphère est de 99°C.

Les principaux pics observés dans le spectre infrarouge de l'HMDSO liquide sont regroupés dans le tableau II-1.

<i>Intensité</i>	<i>Nombre d'ondes [cm⁻¹]</i>	<i>Mode de vibration Nature du groupement</i>
Très forte	2960	Elongation asymétrique CH ₃
Moyenne	2899	Elongation symétrique CH ₃
Moyenne	1410	Torsion asymétrique CH ₃
Très forte	1255	Torsion asymétrique CH ₃
Très forte	1056	Elongation asymétrique Si-O-Si
Très forte	846	Elongation Si-C Rotation CH ₃
Très forte	758	Elongation Si-C Rotation CH ₃
Faible	520	Elongation symétrique Si-O-Si

Tableau II-1 : Nature et mode de vibration des différents pics présents dans le spectre du HMDSO liquide, d'après Christophe vallée [1].

➤ **Cas du TEOS**

Le deuxième monomère de la famille organosilicié utilisé pour l'élaboration des couches sensibles est le tétraéthoxysilane (TEOS; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Ce dernier présente des avantages tels que : liquide dans les conditions normales de température et de pression de vapeur d'environ 1.5 torr, non toxique et non explosif. Comme il se présente sous la forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ceci permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Sa masse molaire est de 208.33 g/mol, sa densité égale à $0,934 \text{ g.cm}^{-3}$ (à la température ambiante), sa pureté est de 99.999% et son indice de réfraction est de 1.382. La taille de la molécule de TEOS est estimée à 10 \AA , les distances des liaisons covalentes simples de Si-O, C-O, C-C et C-H étant respectivement de 1.63 \AA , 1.43 \AA , 1.54 \AA , 1.09 \AA . La molécule de TEOS est plutôt utilisée pour des applications en microélectronique, tandis que la molécule de HMDSO est utilisée principalement pour des dépôts de couches barrières et de membranes.

Sa formule chimique semi-développée est représentée sur la figure suivante :

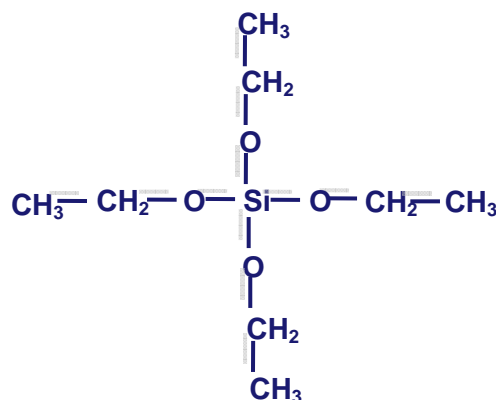


Figure II-4 : Formule chimique semi-développée de la molécule de Tétraéthoxysilane (TEOS).

Les principaux pics observés dans le spectre d'absorption du TEOS liquide sont regroupés dans le tableau II-2.

<i>Intensité</i>	<i>Nombre d'ondes [cm^{-1}]</i>	<i>Mode de vibration</i> <i>Nature du groupement</i>
Forte	2978	Elongation asymétrique CH ₃ Elongation asymétrique CH ₂
Forte	2931	Elongation symétrique CH ₃

Forte	2890	Elongation symétrique CH ₂
Faible	1484	Torsion CH ₂
	1455	Torsion asymétrique CH ₃
Forte	1391	Rotation CH ₂
Moyenne	1365	Torsion symétrique CH ₃
Moyenne	1293	Torsion CH ₂
Forte	1170	Rotation CH ₃
Très forte	1140	Elongation Si-O-C Elongation asymétrique CO
Très forte	1080	Elongation Si-O-C Elongation asymétrique CO
Forte	965	Rotation CH ₃
Forte	794	Torsion SiO
Forte	478	Torsion CCO

Tableau II-2 : Nature et mode de vibration des différents pics présents dans le spectre du TEOS liquide, d'après Christophe vallée [1].

b- Préparation des échantillons

La propreté de la surface du substrat est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface. Le nettoyage varie d'un type de substrat à un autre. Dans notre cas on procède au nettoyage de l'échantillon en deux étapes :

La première étape consiste à un nettoyage chimique ex-situ pour les substrats de silicium qui permet de minimiser le nombre d'impuretés présentes sur la surface. L'échantillon est ainsi plongé successivement dans des bains méthanol pour le dégraissage pendant 5 min, de l'eau distillée pendant 10 min pour le rinçage, de l'acétone pour le lavage pendant 10 min, de l'eau distillée pendant 5 min pour le rinçage, le tout sous une agitation par ultrasons. Enfin, les substrats de silicium sont séchés et stockés dans des boîtes. Pour les substrats interdigités, on utilise seulement l'acétone, pour enlever les contaminants organiques et éliminer toute pollution (oxyde natif, pollution atmosphérique, impuretés de surface) qui peut s'accumuler à la surface [2].

La deuxième étape du nettoyage est faite in situ, après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte grâce à un système de pompage. Nous avons pris soins également de bien nettoyer et de désoxyder nos substrats avant leurs utilisations dans les méthodes d'analyses.

c- Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Avant chaque dépôt, le nettoyage du réacteur est nécessaire. On place les interdigités et les plaquettes en silicium sur le port échantillon (électrode inférieure). En suite, on réalise un vide primaire de l'ordre de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar puis on injecte le gaz monomère (TEOS ou HMDSO) pur ou en mélange avec de l'oxygène. Le gaz monomère est introduit à l'aide d'une vanne micrométrique manuelle fixée au plateau métallique inférieure, tandis on utilise deux vannes de même type pour obtenir un mélange à une pression partielle désirée. Après la stabilisation de cette pression, on réalise de nouveau vide à la même pression partielle désirée afin de minimiser le taux d'impureté dans l'enceinte. Cette opération est appelée opération de purgeage. Après deux opérations de purgeage, on réintroduit notre monomère à l'aide d'une vanne micrométrique dont la pression varie entre $2 \cdot 10^{-1}$ et 1 mbar. On fixe la puissance de décharge à l'aide d'un potentiomètre afin d'avoir une décharge luminescente homogène sans étincelle entre les deux électrodes. L'opération de décharge commence par l'application d'un champ électrique alternatif aux bornes des électrodes. La tension d'entretien du plasma est de l'ordre de 300 V crête à crête.

La puissance de décharge est considérée comme le produit des valeurs efficaces de la tension aux bornes des électrodes et le courant traversant la décharge. Le courant est mesuré à l'aide d'un multimètre connecté aux bornes d'une résistance de faible valeur (100 Ω) et la tension est mesurée directement à l'aide d'un multimètre connecté aux bornes des électrodes. Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de couches minces.

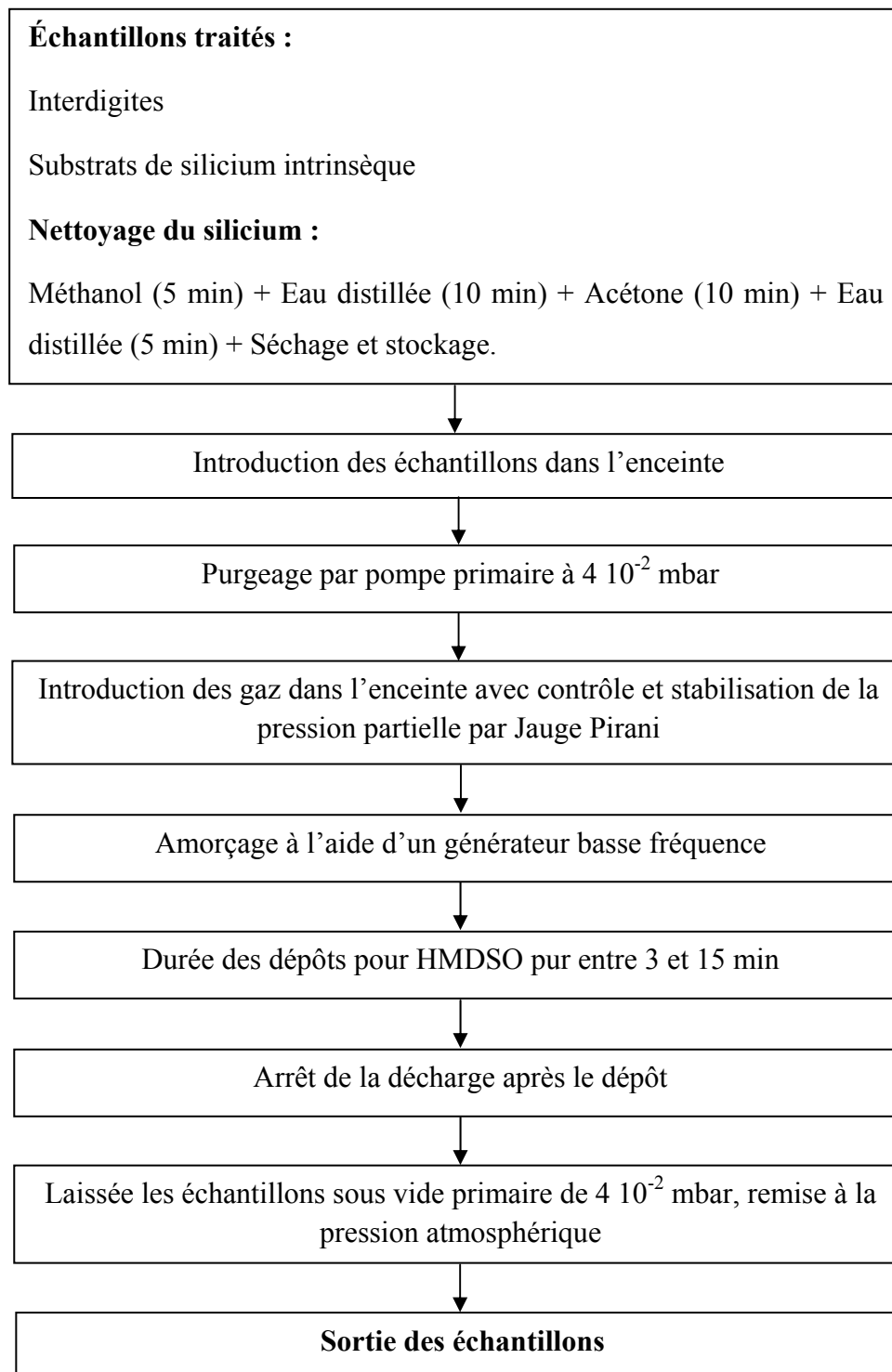


Figure II-5 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

Les couches sensibles ont été élaborées sur trois types de substrats.

- ✓ des substrats en silicium intrinsèque pour les mesures physico-chimiques (FTIR) et l'analyse morphologique (MEB) ;
- ✓ des plaquettes en verre pour les mesures d'épaisseur ;

- ✓ des interdigités pour l'évaluation de la réponse en impédance et en courant en fonction du taux d'humidité relative.

II.3- Caractérisation du capteur élaboré

II.3.1- Conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré

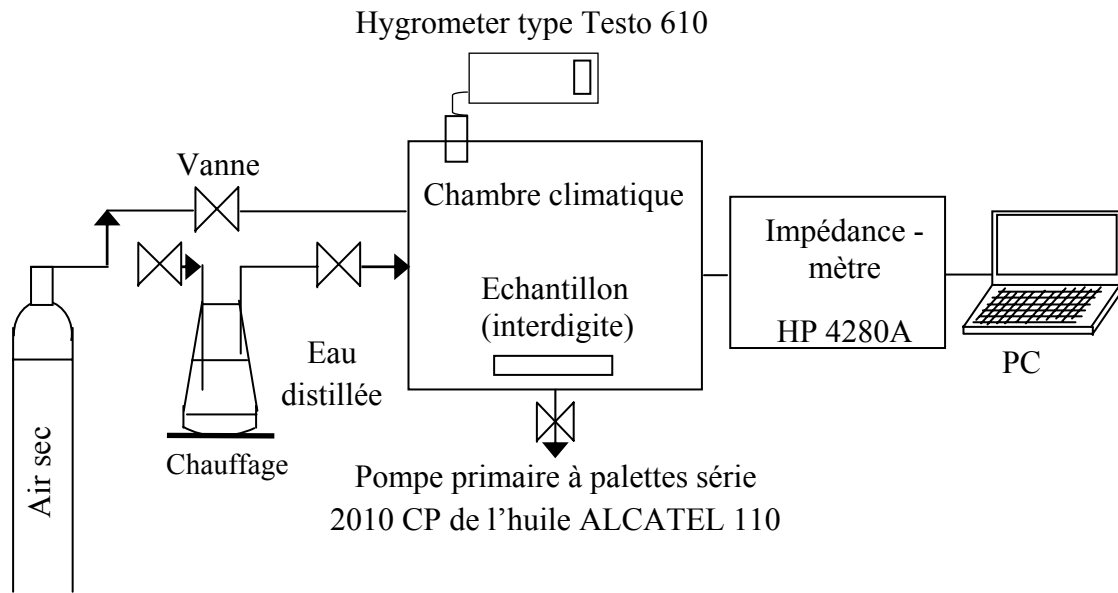


Figure II-6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de réponse du capteur.

La fig. II-6 schématise le dispositif de caractérisation électrique mis au point dans le cadre de ce projet de recherche pour l'évaluation de la réponse du capteur d'humidité élaboré à base de films organociliés. Le dispositif est constitué de :

- ✓ Une enceinte en verre de forme cylindrique de diamètre 160 mm et de 158 mm de hauteur dans laquelle la caractérisation est effectuée sous une atmosphère contrôlée.
- ✓ La vapeur d'eau est introduite via un trou situé sur le plateau inférieur après évaporation de l'eau distillée contenue dans une bouteille chauffée à une température de 50 °C. La vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte de mesure par l'intermédiaire d'une vanne micrométrique afin de bien contrôler le taux d'humidité relative. Toute la canalisation traversée par la vapeur d'eau a été également chauffée à 40 °C afin d'éviter toute condensation de la vapeur d'eau. L'humidité relative (HR) dans

l'enceinte est mesurée à l'aide d'un appareil commercial de type Testo 610 de $\pm 0.1\%$ de résolution calibrée par des solutions chimiques (LiCl 11.3%, NaCl 75.3%).

- ✓ Les mesures de la réponse du capteur en impédance et en courant à des variations de HR ont été réalisées à l'aide d'un pont RLC modèle HP 4280A et un multimètre de type Keithley 6512, respectivement. Toutes les mesures ont été effectuées en mode d'absorption et de désorption afin d'évaluer la réversibilité (hystérésis).
- ✓ Une pompe primaire « série CP 2010 à l'huile ALCATEL 110 » utilisée pour le contrôle de l'humidité relative en mode d'absorption et de désorption.

II.3.2- Procédure expérimentale de l'analyse de la réponse électrique

Avant l'opération de mesure, on procède d'abord au nettoyage des deux plateaux et du cylindre de verre avec de l'acétone et les joints avec du méthanol. Après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte de mesure, on réalise un vide jusqu'à atteindre une valeur de HR proche de 0%. Puis on enclenche le chauffage entre 32 et 40°C de l'enceinte et de la canalisation à l'aide d'un ruban chauffant alimenté par un rhéostat pour éviter toute condensation. La bouteille contenant l'eau distillée est chauffée également entre 40 et 54°C avec un autre rhéostat. Avant l'opération de mesure, on introduit la vapeur d'eau dans l'enceinte jusqu'à atteindre un pourcentage de 95%, puis on réalise de nouveau le vide dans l'enceinte. Les mesures de l'impédance ont été réalisées avec une amplitude et une fréquence du signal d'excitation de 3 Volts et 1 kHz, respectivement. Les variations de l'impédance ont été mesurées en fonction du taux d'humidité relative allant de 10 à 95%. Pour atteindre un taux d'humidité précis, on augmente graduellement le taux d'humidité avec un pas de 5% grâce à une vanne micrométrique. Concernant les mesures du courant électrique, nous avons utilisé un circuit série comprenant un multimètre pour la mesure du courant et une alimentation extérieure pour la polarisation de l'échantillon. Les variations du courant ont été enregistrées avec des taux de HR allant de 10 à 95% et une tension d'alimentation fixe de 5 Volts. Avant le relevé de chaque mesure, on laisse le système se stabiliser pendant une minute afin d'atteindre le régime permanent. La procédure expérimentale suivie pour l'évaluation de la réponse du capteur à des variations de HR est représentée sur l'organigramme suivant :

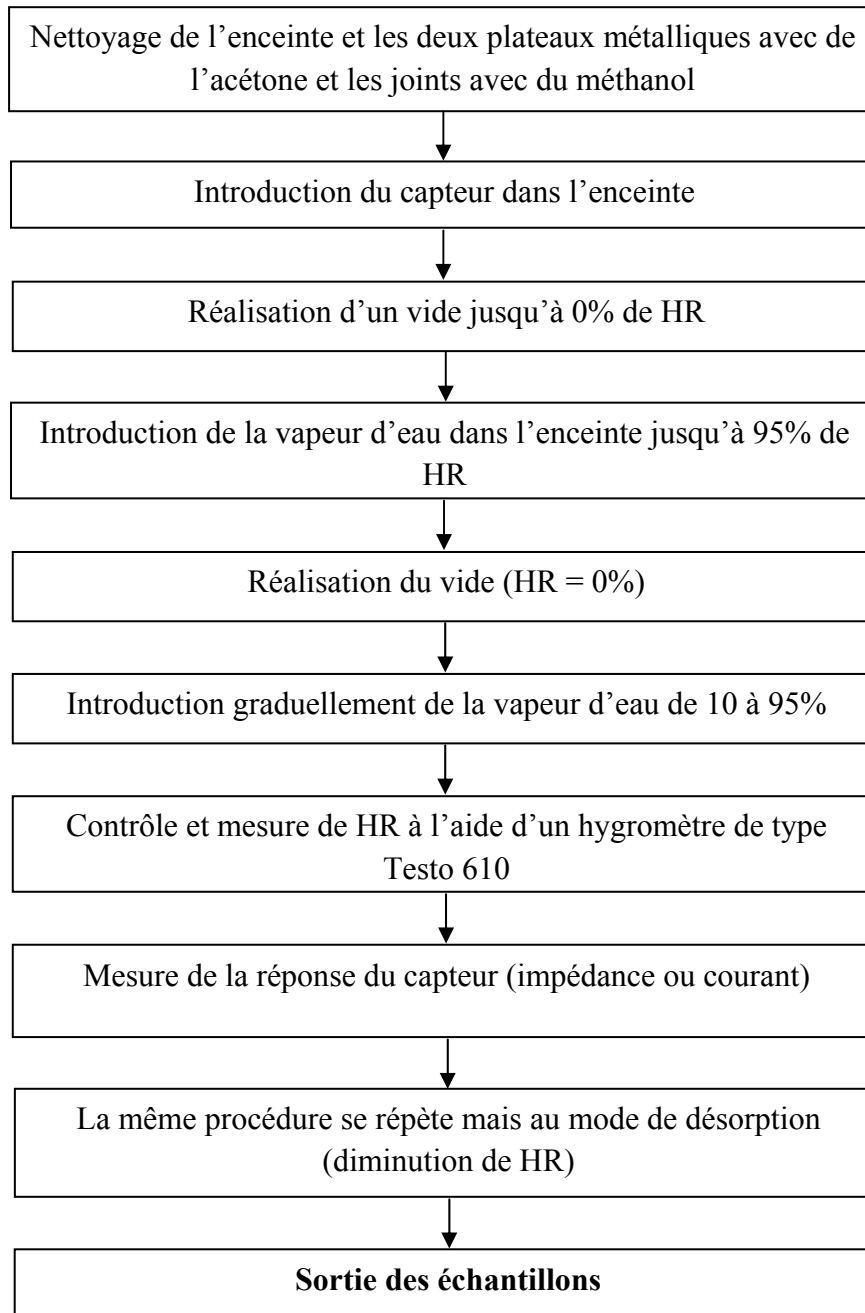


Figure II-7 : Organigramme de la procédure de l'analyse électrique.

II.3.3- Spectroscopie d'impédance $Z(\omega)$

Tous les systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi, une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse des systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [3]. De plus, la

spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est fréquemment utilisée pour caractériser les propriétés électriques d'une couche sensible élaborée par la technique PECVD liée à un support métallique. Elle permet aussi de rendre compte du comportement de l'interface gaz/solide modifiée, qui joue un rôle prépondérant sur les performances du capteur. Ces couches minces élaborées par la technique PECVD sont constituées de pores avec différents diamètres qui facilitent la diffusion des molécules d'eaux. Il y a donc des hydroxyles à la surface des films déposés qui peuvent jouer un rôle important dans la réaction du capteur à l'humidité relative. Le déplacement des charges électriques dans le film est considéré purement résistif et à la fois résistif et capacitif suivant le signal appliqué et le taux d'humidité relative.

Principe

Pour obtenir des spectres d'impédance il y'a deux méthodes différentes :

- mesure en fonction de la fréquence ;
- mesure en fonction du temps.

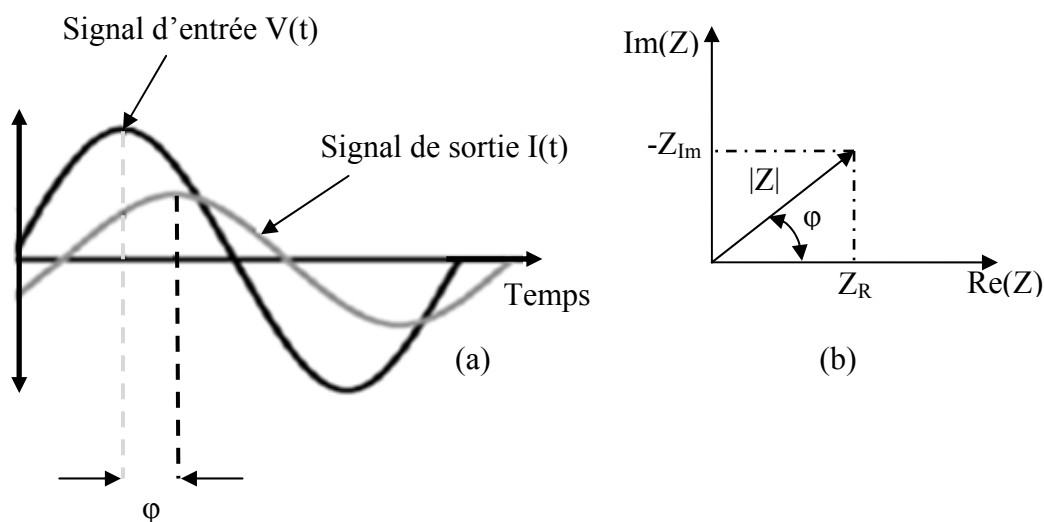


Figure I-8 : a) Schéma du signal d'entrée $V(t, \omega)$ et du signal de sortie $I(t, \omega)$ qui montre le déphasage φ , b) schéma représentatif des coordonnées cartésiennes et polaires.

La méthode la plus commune, principalement employée par les dispositifs disponibles dans le commerce, est la mesure en fonction de la fréquence ou l'analyse harmonique [4]. Un potentiel sinusoïdalement variable $V(\omega, t)$ avec une amplitude typiquement dans la gamme de $V_0 = 1-3$ V est appliqué au système électrochimique et on mesure le courant résultant $I(\omega, t)$ qui résulte de l'excitation électrique (fig. II-8-a). Des spectres d'impédance sont obtenus par des mesures séquentielles de $V(\omega, t)$ et $I(\omega, t)$ pour chaque fréquence (entre 100 Hz et 1 MHz).

L'amplitude du signal appliqué est choisie faible (3 V) afin de maintenir une réponse pseudo-linéaire du système (fig. II-8-b). Dans un système linéaire (ou pseudo-linéaire), la réponse courante à un potentiel sinusoïdal sera également sinusoïdale avec la même fréquence, mais décalée dans la phase et différente dans l'amplitude.

Les données d'impédance sont typiquement représentées suivant deux types de représentations: le diagramme de Bode et le diagramme de Nyquist. Dans le diagramme de Bode (fig. II-9), le logarithme du module $|Z_0(\omega)|$ et le déphasage $\omega(\varphi)$ de l'impédance sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Dans le diagramme de Bode, une résistance est représentée par un trait horizontal et avec un déphasage constant $\omega(\varphi) = 0^\circ$. Donc les valeurs de résistances peuvent se déduire du diagramme de Bode quand $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$ respectivement. Tandis qu'une pure capacité mène à une ligne droite de pente -1 et de déphasage constant $\omega(\varphi) = -90^\circ$, la valeur de la capacité est déterminée en extrapolant la ligne droite jusqu'à $\omega \rightarrow 1$, la valeur de Z trouvée est l'inverse de la capacité.

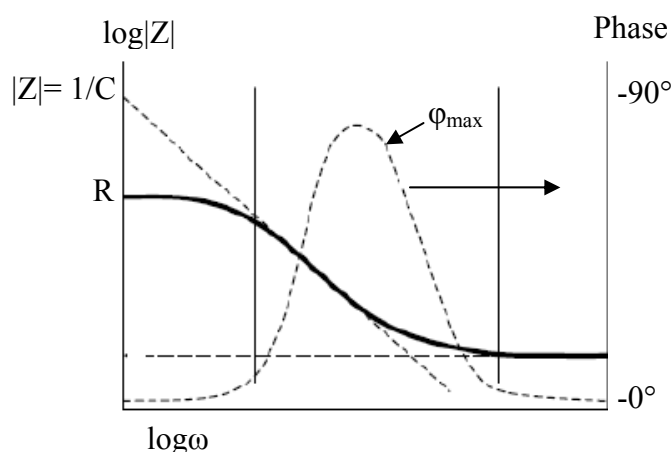


Figure II-9 : Diagramme de Bode.

Le diagramme de Nyquist (fig. II-10), est une représentation graphique dans un plan complexe; l'axe des abscisses représente la partie réelle alors que l'axe des ordonnées représente la partie imaginaire du nombre complexe de la mesure l'impédance $Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) - j \text{Im}(Z)$ d'une cellule à laquelle on applique une tension sinusoïdale dont on fait varier la fréquence sur une large gamme. Cette technique a été développée et largement employée pour l'étude des électrolytes liquides avant d'être appliquée aux solides. Les mesures des parties réelles et imaginaires de $Z(\omega)$ sont portées sur le diagramme de Nyquist (fig. II-10).

Les circuits équivalents sont traditionnellement utilisés pour modéliser les mesures d'impédance à partir de diagramme de Nyquist. Un circuit équivalent est un circuit électrique

qui a le même spectre d'impédance que les résultats expérimentaux. Les valeurs et l'arrangement des éléments du circuit sont fréquemment de bonnes approximations de vrais systèmes et les données peuvent souvent être adaptées pour donner des résultats d'exactitude raisonnable. Les changements de ces valeurs peuvent nous aider dans la compréhension de l'évolution du système. Pour cela, les différentes gammes de fréquence font habituellement apparaître :

- ❖ pour les hautes fréquences, le circuit électrique est purement résistifs ;
- ❖ les demi-cercles sont le résultat de la capacité du système de mesure en parallèle avec la résistance, pour les fréquences moyennes ;
- ❖ finalement pour les basses fréquences, on obtient un phénomène de diffusion plus lente que les précédentes.

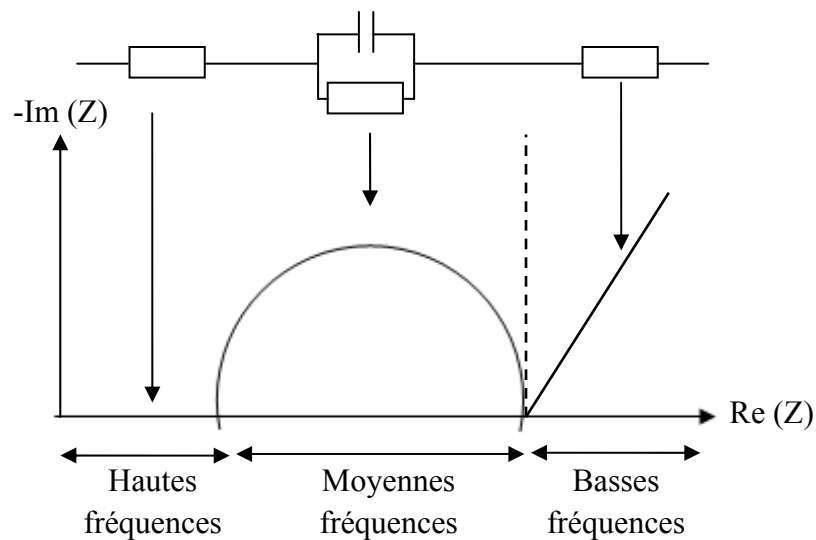


Figure II-10 : Diagramme de Nyquist.

II.4- Techniques de caractérisation des couches déposées

II.4.1- Analyse physico-chimiques (FTIR)

Pour évaluer l'effet de chaque paramètre de décharge sur la sensibilité des couches déposées à la présence de vapeur d'eau, nous avons procédé à une analyse physico-chimique des films déposés afin d'établir des corrélations possibles entre la composition chimique des couches déposées et la réponse du capteur en impédance et en courant à des variations de HR. L'analyse physico-chimique a été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

Principe

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule. Le principe d'un spectrophotomètre peut être décrit par le montage optique suivant (fig. II-11) : un corps solide incandescent émet un spectre continu de radiations infrarouges séparées par un système dispersif (prisme ou réseau) et détectées par un récepteur thermique. Le signal est, après amplification, enregistré en fonction de la fréquence du rayonnement incident. L'échantillon à analyser peut être placé avant ou après le système dispersif, selon le type de spectrophotomètre.

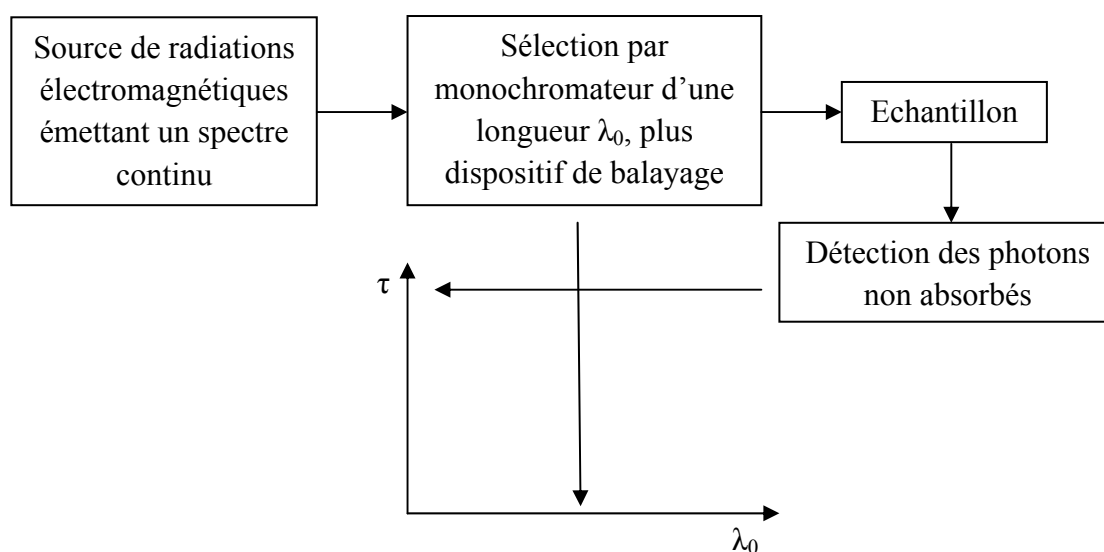


Figure II-11 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.

De plus, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actives en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

a- Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions des différents groupes chimiques présents [5].

b- Informations quantitatives : Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert) [6].

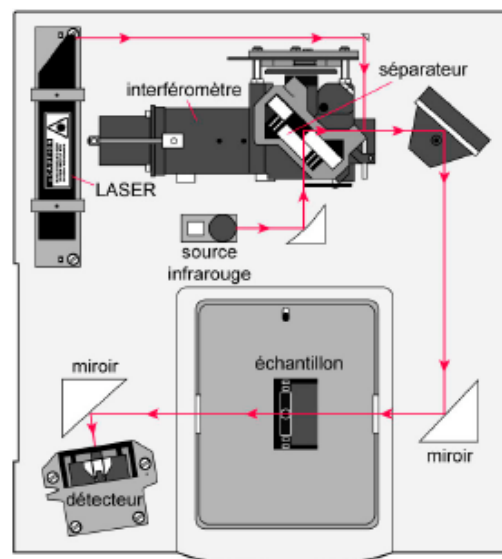


Figure II-12 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [6].

Le spectromètre infrarouge est composé de (fig. II-12) :

- une source infrarouge ;

- un emplacement échantillon ;
- un monochromateur avec réseaux et filtres passe-bande ;
- un détecteur ;
- une unité électronique ;
- un enregistreur.

L'appareil utilisé pour analyser les films élaborés par plasma est un spectromètre FTIR du type Nicolet Avatar 360 caractérisé par un simple faisceau à transformé de Fourier et une résolution de 4 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI), Département d'électronique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Mentouri de Constantine.

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

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

II.4.2- Ellipsométrie spectroscopique (SE)

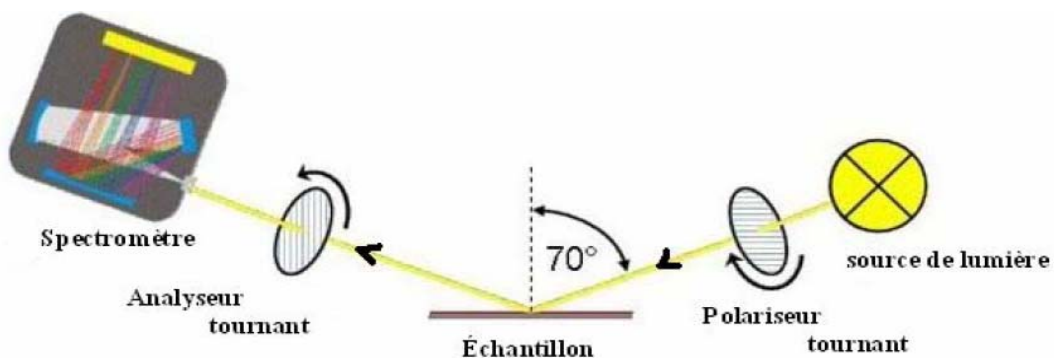


Figure II-13 : Schéma simplifié de l'ellipsomètre spectroscopique (SpecEI-2000-VIS) [7].

L'ellipsométrie est une technique optique qui permet de mesurer le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface (fig. II-13). Cette méthode est donc très sensible aux surfaces et à l'existence d'interfaces. L'ellipsométrie est souvent utilisée pour la caractérisation de couches minces pour l'optique, transparentes dans le visible et intervenants dans des filtres interférentiels. Cependant, son utilisation a été étendue à l'étude des semi-conducteurs et des métaux, à la métrologie de couches ultraminces et aux études en temps réel. L'ellipsométrie spectroscopique est de plus une technique non destructive, non perturbatrice et non contaminante.

Principe

Le principe de la SE est basé sur la mesure de la variation de la polarisation du faisceau lumineux incident après sa réflexion à la surface de l'échantillon. Comme l'illustre la fig. II-14, la source génère la lumière qui est une lampe à arc court à halogène (généralement de xénon) non polarisée, le faisceau incident est polarisé linéairement par la suite lors de son passage par le polariseur et polarisé elliptiquement lors de son passage par le compensateur. Après réflexion sur la surface de l'échantillon, la lumière reste polarisée elliptiquement. Une lame quarte d'onde placée sur le trajet du faisceau réfléchi permet de trouver à nouveau une polarisation linéaire. Un photomultiplicateur enregistre le signal de sortie, qui convertit l'intensité du faisceau en signal électrique. Le spectromètre à modulation de phase envoie sur l'échantillon un faisceau de polarisation elliptique connue. La différence entre les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire entraîne une modification de l'ellipse de polarisation dont l'analyse permet de remonter aux propriétés optiques de la couche. Ces changements d'état de polarisation donnée sous forme d'angles, permettent après traitement numérique de déduire les paramètres de la couche des matériaux étudiés, c'est à dire l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , ainsi que l'épaisseur.

Si l'on désigne par "p" et "s" les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. L'ellipsométrie mesure le rapport complexe ρ défini comme :

$$\rho = \tan \psi \cdot \exp(j\Delta) = r_p / r_s \dots\dots\dots (II-1)$$

Psi (Ψ) et Delta (Δ) sont respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre les composantes p et s du champ électrique. Ψ et Δ sont aussi appelés angles ellipsométriques : ce sont les deux grandeurs obtenues lors d'une mesure ellipsométrique. Les

coefficients r_p et r_s sont appelés coefficients de Fresnel et sont directement reliés aux constantes optiques de la surface par :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{N}_1 \cos \Phi_0 - \tilde{N}_0 \cos \Phi_1}{\tilde{N}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{N}_0 \cos \Phi_1} \dots\dots\dots (II-2)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{N}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{N}_1 \cos \Phi_1}{\tilde{N}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{N}_1 \cos \Phi_1} \dots\dots\dots (II-3)$$

\tilde{N}_0 et \tilde{N}_1 sont les indices optiques complexes de réfraction du milieu ambiant et du film. Par définition, l'indice optique complexe s'écrit en fonction de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) : $\tilde{N} = n - ik$. De plus, les angles Φ_0 et Φ_1 sont reliés entre eux par la relation de Snell-descartes :

$$\tilde{N}_0 \sin \Phi_0 = \tilde{N}_1 \sin \Phi_1 \dots\dots\dots (II-4)$$

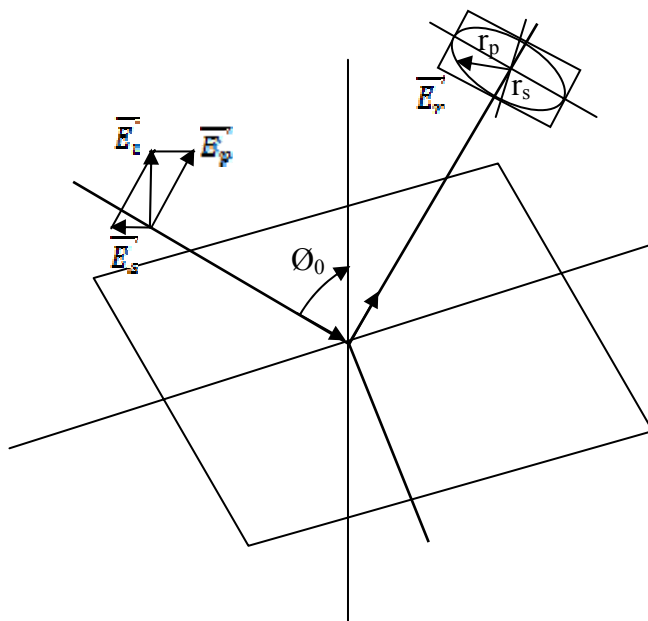


Figure II-14 : Réflexion d'une onde lumineuse sur une surface.

L'ellipsométrie permet de déterminer soit :

- l'indice de réfraction ;
- le coefficient d'absorption ;
- l'épaisseur d'une couche mince transparente ;
- la porosité, le degré de cristallisation ou la fraction amorphe.

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

II.4.3- Caractérisation morphologique (MEB)

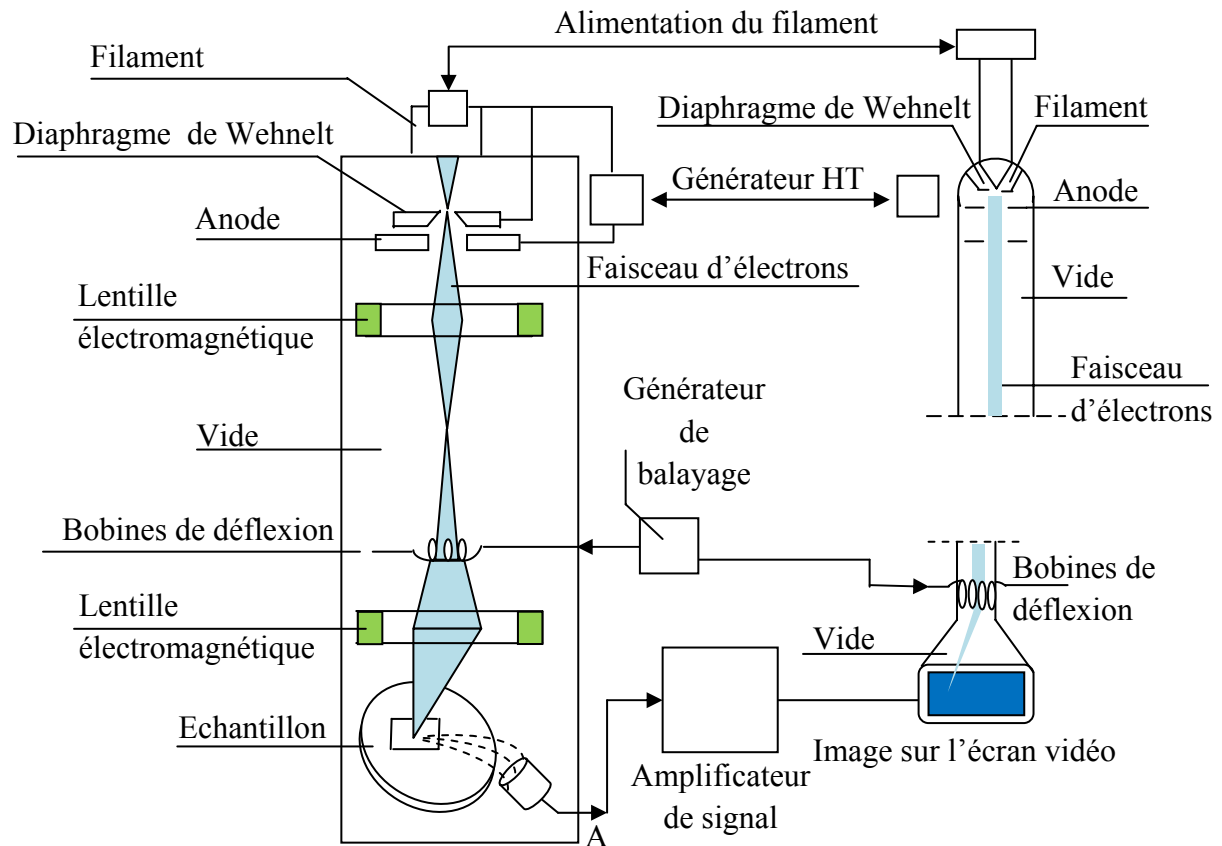


Figure II-15 : Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).

Cette technique de caractérisation permet de visualiser la morphologie surfacique des couches déposées jusqu'à des détails micrométriques ou nanométriques, selon le type du microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope) et le matériau utilisé. Le principe est basé sur l'interaction électron-matière, dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon et l'image obtenue est le résultat d'interaction de ces électrons et l'échantillon. Cette interaction produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergies et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm),

des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis (voir fig. II-15). Dans le MEB, les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (fig. II-15). L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la zone balayée sur l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon et du type d'électrons détectés. Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend l'observation impossible.

Les images MEB ont été enregistrées sur un microscope électronique à balayage numérique modèle Tescan au Département de physique, Université Mentouri de Constantine.

II.5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés au cours de ce travail. Les étapes de fabrications des capteurs ont été également présentées.

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

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Christophe Vallée, “*Dépôt à basse température de couches minces d’oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon*”, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (1999).
- [2] Aziz Zenasni, “*Couche à faible permittivités diélectriques élaborées par plasma Micro-onde d’organosilicés*”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [3] Benoit Torbiero, “*Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2006).
- [4] Houcine Barhoumi, “*Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale*”, Thèse de Doctorat, Université de Monastir, (2006).
- [5] “ spectroscopie infrarouge ”, [http: www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf)
- [6] Jean- François Lelievre, “*Elaboration de $\text{SiN}_x : \text{H}$ par PECVD optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïques*”, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2007).
- [7] Manuel d'utilisation SpecEl-2000-VIS, Mikropack, “*Operating instructions of spectroscopic ellipsometer*”.

Chapitre III

Résultats expérimentaux

Chapitre III : **Résultats expérimentaux**

III.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous essayerons de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur des capteurs élaborés à partir de deux types de monomères dans un réacteur plasma basse fréquence. Nous commençons par une étude sur les caractéristiques essentielles d'un capteur tels que : la sensibilité, la linéarité, la réversibilité, le temps de réponse et le vieillissement. Une étude comparative entre les deux couches sensibles sera également présentée. Afin d'optimiser les paramètres de décharge plasma, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur les performances du capteur élaboré. En suite, nous présentons les résultats concernant l'effet de la puissance de décharge plasma sur le pouvoir d'adsorption de molécules d'eau des couches élaborées. En fin, l'effet de l'ajout de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation sur la sensibilité des films déposés sera envisagé. Dans chaque cas une étude structurale et morphologique de la couche sensible sera également présentée.

III.2- Caractéristiques essentielles du capteur élaboré

La détection de gaz est un champ de recherche dans lequel on utilise des films minces comme couche sensible pour l'augmentation de la sensibilité et du temps de réponse, l'amélioration de la sélectivité et l'obtention d'une excellente reproductibilité. Les propriétés physiques et chimiques uniques des couches sensibles peuvent jouer un rôle significatif dans le développement de telles caractéristiques d'un capteur. Autrement dit, il y'a aussi quelques problèmes du capteur à base de ces couches minces tels que la sensibilité aux différents espèces (c.-à-d. bas sélectivité) et l'instabilité de la sensibilité à long terme (mauvaise vieillissement). Compte tenu de l'utilisation large des organosiliciés en microélectronique comme couche barrière, cette étude axée sur le pouvoir d'absorption des films déposées à partir d'HMDSO ou de TEOS par polymérisation plasma de molécules d'eaux permet à la fois d'améliorer la sensibilité et le temps de réponse du capteur. Pour cela, nous présentons ici les résultats obtenues à une température de 27°C et une humidité relative variant entre 10% HR et 95% HR. Dans le cas du capteur à base de structure interdigitée et de film organosilicié, la réponse électrique est basée sur

la mesure de la variation d'impédance de la couche sensible suite à l'absorption des molécules d'eaux. Les exigences essentielles de la technologie des capteurs sont :

- o Les bas coûts d'utilisation et de fabrication des capteurs ;
- o La sélectivité ;
- o La plage de mesure en accord avec les normes en vigueur ;
- o Le court temps de réponse.

III.2-1 Description de la structure étudiée

Nous avons choisi d'utiliser une capacité à électrodes interdigitée coplanaires. Cette capacité comprend deux électrodes en Aluminium recouvertes d'une couche sensible à l'humidité élaborée à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) ou tétraéthoxysilane (TEOS). La structure permettant de détecter la présence des molécules de vapeur d'eau est schématisée sur la fig. III-1. Avant le dépôt des couches sensibles, les deux extrémités des doigts sont reliées à des fils en cuivre au moyen d'une colle conductrice pour polariser le capteur après le dépôt.

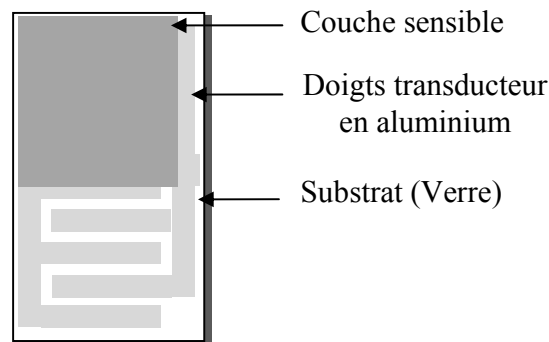


Figure III-1 : Capacité coplanaire à électrodes interdigitée.

Les différents paramètres géométriques à prendre en compte lors du dimensionnement de la structure sont :

- La surface du capteur ;
- L'espacement des électrodes ;
- La longueur des électrodes ;
- Le nombre des électrodes ;
- L'épaisseur des électrodes ;
- L'épaisseur de la couche sensible.

<i>Description</i>	<i>Dimension</i>
Espacement des électrodes	36 μm
Longueur des électrodes	2.65 cm
Nombre des électrodes	80
Surface du capteur	5.46 cm^2
Epaisseur des électrodes	100 nm

Tableau III-1 : Paramètre géométriques de la structure d'interdigitée.

Les paramètres géométriques de notre structure interdigitée sont fixés comme indiqué dans le tableau III-1. En tenant compte de ces paramètres, une attention particulière a été portée à la composition et la nature de la couche sensible peuvent impliquées dans l'amélioration certaine caractéristiques du capteur d'humidité (temps de réponse, sensibilité, vieillissement, hystérésis). Les couches sensibles à la présence de molécules d'eau ont été déposées sur les substrats interdigités par la technique PECVD dans un réacteur plasma basse fréquence (19 KHz) à partir de deux monomères (l'HMDSO et le TEOS). La pression totale à été maintenu constante égale à 0.4 mbar.

III.3- Les paramètres du capteur

III.3.1- Etude de la sensibilité et de la linéarité de la réponse du capteur

Dans cette partie, on présente les résultats obtenus pour les deux types de couches sensibles déposées dans un réacteur plasma à partir de vapeur pure d'HMDSO et de TEOS. La fig. III-2 représente l'évolution de la réponse en impédance en fonction de l'humidité relative (HR).

On remarque clairement que pour les deux types de couches sensibles, l'impédance décroît lentement puis rapidement avec l'augmentation de HR. Pour les faibles taux de HR ($10\% \leq \text{HR} \leq 35\%$). L'impédance décroît de $1.428 \cdot 10^6 \Omega$ à $1.405 \cdot 10^6 \Omega$ et de $0.963 \cdot 10^6 \Omega$ à $0.555 \cdot 10^6 \Omega$ pour les capteurs élaborés à partir de l'HMDSO et le TEOS, respectivement. Cependant, pour les taux élevés de HR ($35\% \leq \text{HR} \leq 90\%$), les réponses montrent une décroissance significatif de l'impédance (de $1.405 \cdot 10^6 \Omega$ à $77.938 \cdot 10^3 \Omega$ et de $0.555 \cdot 10^6 \Omega$ à $23.05 \cdot 10^3 \Omega$ pour les capteurs élaborés à partir de l'HMDSO et le TEOS, respectivement). Le comportement d'insensibilité observé pour les faibles taux d'humidité relative peut être du à la présence des groupements

polaires à caractère hydrophobe qui empêchent la pénétration des molécules d'eau dans le volume du film à travers les pores présents à la surface. Ainsi, le coefficient de diffusion prend des valeurs petites pour les faibles concentrations de molécules d'eau [1]. Par contre, pour les taux d'humidité supérieurs à 35%, le capteur (B) présente une augmentation de la sensibilité.

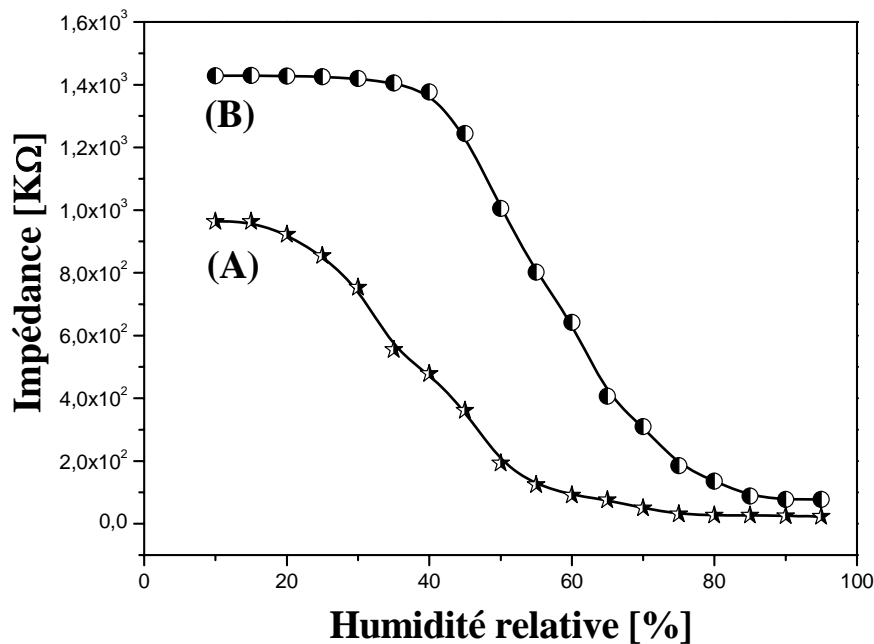


Figure III-2 : Variation de la réponse en impédance du capteur élaboré à base de : (A) TEOS et (B) HMDSO.

L'interprétation de la diminution de la réponse en impédance du capteur est basée sur le processus de diffusion des molécules d'eau à travers les pores présents dans le film déposé. Selon Kuyyadi P. Biju et al [2], cette variation de l'impédance en fonction du taux de HR est liée à l'augmentation de la conductivité ionique à cause à la croissance des ions H_3O^+ et des ions H^+ dans le film. La constante diélectrique de la couche sensible sera également augmentée par le phénomène d'absorption de ces molécules d'eau qui possèdent une grande constante diélectrique de l'ordre de 81. Autrement dit, l'application d'un champ électrique provoque la dissociation de la molécule d'eau dans la couche sensible. Par conséquent, la diminution de l'impédance du capteur avec l'augmentation du taux d'humidité relative est due à la dissociation de la molécule d'eau dans la couche absorbée en ions mobiles H^+ et OH^- , ($H_2O \rightarrow OH^- + H^+$) [3]. Sous l'effet de l'application d'un champ électrique, ces ions pénètrent à l'intérieur du volume de la couche déposée par diffusion avec une vitesse plus grande pour les H^+ à cause de leur faible poids (une

mobilité plus grande que celle des autres ions mobiles) [1]. La présence des ions H^+ peut contribuer à la décroissance de la résistance du film dès que le taux d'humidité relative est suffisamment élevé. Par conséquent, le mécanisme de la conduction dans le cas de ce type de capteur est ionique avec les protons comme porteurs de la charge principale. Cependant, lorsque les chaînes des films deviennent suffisamment hydratées (lorsque $HR \geq 85$), on obtient une saturation dans les valeurs de l'impédance [4] à cause, de la condensation de la vapeur d'eau dans les pores. D'après les travaux de Kuyyadi P. Biju et al [2], le changement de l'impédance du capteur à base de céramique a été expliqué par le phénomène de la conduction ionique connu sous le nom de mécanisme de Grotthuss. Ce mécanisme fondamental permet au capteur de sentir l'humidité et d'absorption de molécules d'eau. Le processus d'absorption peut être divisé en deux étapes : la sorption chimique et la sorption physique. La monocouche initiale est chimisorbée due à la formation des ions hydroxyle sur la surface, dérivant du mécanisme de dissociation des molécules d'eau par l'application d'un champ électrique. Les groupements hydroxyles chimisorbés augmentent la conductivité de la couche sensible à travers le saut des protons entre groupements hydroxyles adjacents (fig. III-3).

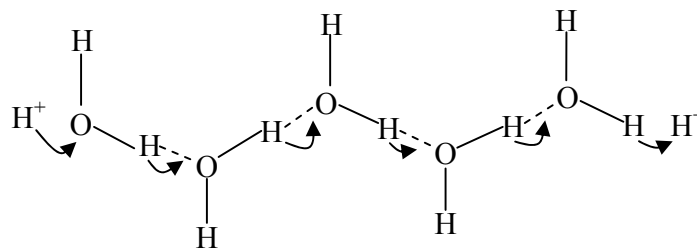


Figure III-3 : Mécanisme de conduction ionique de Grotthuss.

Le processus de la sorption chimique se produit à des HR faibles. Cette couche, une fois formée, n'est pas affectée par la sûre exposition à l'humidité. Cependant, lorsque le niveau d'humidité augmente, des molécules d'eau sont physisorbées sur cette couche d'hydroxyle. Quand la quantité des molécules d'eau physisorbées commence à augmenter, des molécules d'eau se liées avec des groupes hydroxyles et un proton peut être transféré d'un groupe hydroxyle à une molécule d'eau pour former un ion H_3O^+ [5-6]. Cependant, pour des niveaux de HR moyen et élevé, le nombre des couches physisorbées augmente et le transport de charge se produit quand les ions de H_3O^+ libèrent des protons aux molécules d'eau voisines, qui l'accepte tout en libérant un autre proton et

ainsi de suite. Le transfert de proton entre molécules d'eau adjacentes dans la couche contenant de l'eau est connu sous le nom de mécanisme de Grothuss [3].

La présence de porosité ouverte autorise la condensation de l'eau dans les pores capillaires. La quantité d'eau condensée dépend des dimensions des pores disponibles et de leur distribution. C'est possible d'évaluer le rayon du pore auquel la condensation capillaire se produit à températures différentes (T) en utilisant l'équation de Kelvin [7]:

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln \frac{P_s}{P}} \dots\dots\dots (III-2)$$

Avec : r_k : Rayon du pore ;

γ : Tension de la surface ;

M : Poids des molécules d'eau ;

ρ : Densité d'eau ;

R : Constant du gaz ;

T : Température absolue ;

P_s et P : Pression de vapeur de l'eau de saturation et de la valeur réelle, respectivement.

La variation de la réponse en impédance en fonction de HR (fig. III-2) montre également que le capteur d'humidité à base de couche élaborée à partir d'HMDSO était moins sensible que le capteur à base de TEOS. Ce dernier montre une haute sensibilité dans la gamme d'humidité allant de 10 à 95%. Cette variation d'impédance est compatible pour la plupart des applications électroniques des capteurs d'humidité. De plus, la linéarité a été également améliorée pour le cas du film élaboré à base de TEOS avec un coefficient de corrélation (R^2) de linéarité (fig. III-2) de l'ordre de 0.9139 à 0.9942 pour l'HMDSO et le TEOS, respectivement. De plus, le domaine d'insensibilité du capteur a été diminué avec l'usage du monomère TEOS. Cette amélioration dans les paramètres du capteur est fortement due à la nature morphologique de la couche sensible qui contient probablement des pores de grandes tailles à la surface.

La réponse en courant, à des variations du taux d'humidité relative, du capteur élaboré par la polymérisation plasma à partir de pure vapeur d'HMDSO est représentée en mode d'absorption sur la fig. III-4. On remarque que pour les faible taux de HR ($\leq 20\%$), la réponse en courant ne montre aucun changement visible. Ce comportement peut être expliqué par la faible proportion des protons qui peuvent être transférés vers des molécules d'eau adjacentes afin d'initier une conduction ionique [8]. Cependant, pour des taux d'humidité élevés (de 20 jusqu'à 95% HR), une

croissance abrupte du courant a été détectée à cause du mécanisme d'absorption des molécules d'eaux augmentant aussi le courant. L'intensité du courant change de 10^{-10} A à 10^{-6} A dans le domaine exploré de HR. Ces résultats indiquent que le capteur d'humidité basé sur les films organosiliciés montre une bonne sensibilité à la présence des molécules d'eau en comparaison avec celle des capteurs basés sur le poly(p-diéthynylbenzene) et le poly(monosubstituted)acelylene [8-9].

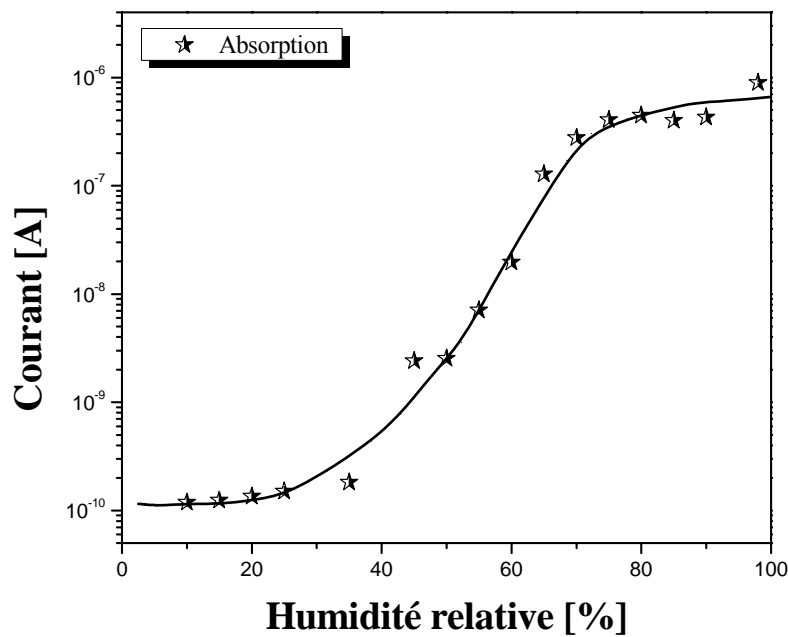


Figure III-4: Réponse en courant à des variations de HR.

Pour interpréter la différence dans la réponse des capteurs élaborés à base d'HMDSO et de TEOS, nous avons fait recourt à la caractérisation physico-chimique des couches déposées en utilisant la spectroscopie FTIR. Sur la fig. III-5 nous avons représenté les spectres FTIR des films déposés à partir de pure vapeurs d'HMDSO et du TEOS. Les différents pics d'absorption qui apparaissent dans les spectres FTIR des films élaborés, sont reportés dans le tableau III-2.

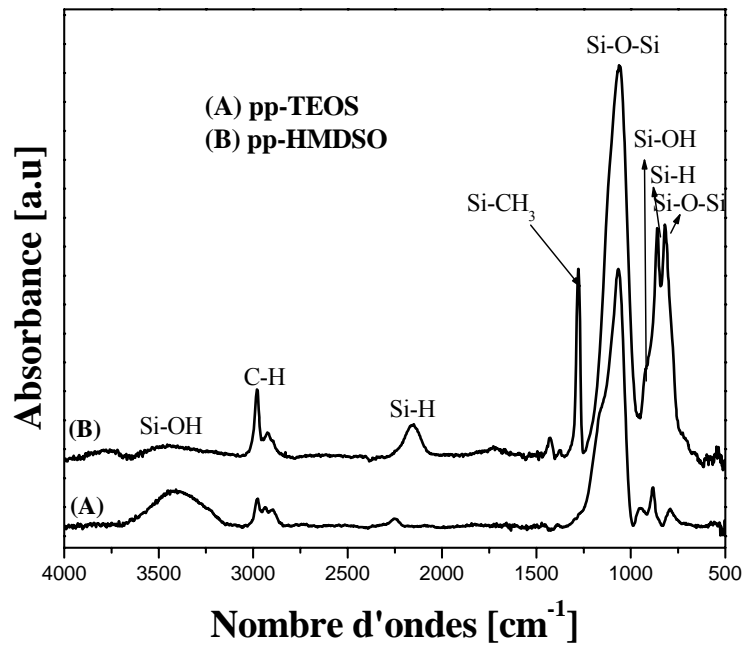


Figure III-5 : Spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma de HMDSO et de TEOS.

<i>HMDSO</i> nombre d'ondes [cm^{-1}]	<i>Mode de</i> <i>vibration</i>	<i>TEOS</i> nombre d'ondes [cm^{-1}]	<i>Mode de</i> <i>vibration</i>
		450	Si-O-Si
794	Si-O-(CH ₃) _{1,2}	800	Si-O-(CH ₃) _{1,2}
827	Si-(CH ₃) ₃	890	Si-O-CH ₃
		941	Si-OH
		971	C-H
1027	Si-O-Si	1062	Si-O-Si
1258	Si-CH ₃	1272	Si-CH ₃
1409	C-H	1410	C-H
		1710	C=O
2141	Si-H	2242	Si-H
2959	C-H	2967	C-H
3674	Si-OH	3000-3700	Si-OH

Tableau III-2 : Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de films élaborés à partir de vapeurs d' HMDSO et de TEOS.

C'est bien connu que la réponse électrique du capteur est en rapport avec les propriétés chimiques et la morphologie de la surface des couches élaborées. Les groupements présents à la surface des couches sensibles sont responsables de la capacité d'absorption des molécules d'eau.

L'amélioration des caractéristiques du capteur d'humidité est généralement liée à la présence des groupes -OH [10]. La différence observée dans la réponse des deux types de capteurs est confirmée par la présence de la bande Si-OH avec différente intensité dans la structure chimique des deux couches (Tableau III-3). Par conséquent, l'interaction avec les molécules d'eau sera plus prononcée dans le cas des couches élaborées avec le monomère TEOS.

<i>Couche sensible</i>	<i>Epaisseurs [nm]</i>	<i>Rapports Si-CH₃/Si-O-Si</i>	<i>Rapports Si-OH/Si-O-Si</i>	<i>Rapports Si-H/Si-O-Si</i>
TEOS	683	0,00005	0,13122	0,0317
HMDSO [11]	528	0,46491	0,03279	0,05263

Tableau III-3 : Paramètres physiques des couches élaborées à partir de pp-TEOS et pp-HMDSO.

III.3.2- Etude de l'hystérésis

La fig. III-6 présente l'évolution de la réponse en impédance en fonction du taux de HR pour les deux types de couches sensibles en mode absorption et désorption. Les courbes de sensibilités pour le cycle d'absorption et de désorption sont similaires et présentent une faible hystérésis (2% et 4% pour les couches à base d'HMDSO et le TEOS, respectivement). Ce comportement montre que les couches sensibles à base de films organosiliciés possèdent une bonne propriété réversible de détection. Le phénomène d'hystérésis est dû à l'existence de deux processus d'absorption, qui sont la chimisorption et la physisorption. Cette différence dans les deux processus d'absorption est due à la vitesse du transport de masse des molécules d'eau dans le film élaboré. Le capteur présente une bonne réversibilité parce que sa réponse en impédance revient à la même valeur après le cycle d'humidification et de dessiccation. Ce comportement est dû probablement à la taille des pores et le caractère hydrophile du film élaboré, qui sont les facteurs principaux pour obtenir une faible hystérésis. Pendant la phase d'absorption, la conduction ionique est due à la contribution des deux processus, où une très petite fraction de molécules d'eau est chimisorbée à la surface du film par le mécanisme de dissociation et l'autre proportion des molécules d'eau est physisorbée à travers les pores présents à la surface du film par le phénomène de diffusion [5]. Par contre, pendant la phase de désorption, la physisorption de molécules d'eau est seulement responsable de la conduction ionique [5]. De plus, l'allure de la courbe en mode humidification est plus lente pour le capteur à base de TEOS relativement au capteur à base d'HMDSO. A partir de cette remarque, on peut dire que la faible réversibilité est

due probablement à la faible taille des pores, qui est le paramètre responsable de la physisorption. Selon Long Yu Li et al [12], l'hystérésis d'un capteur d'humidité pour une couche sensible poreuse doit être principalement affecté par le rayon du pore pour la condensation capillaire dans les deux modes de l'absorption et de la désorption. Par conséquent, le rayon du pore de la condensation capillaire détermine la valeur de l'hystérésis. De plus, les travaux de Long Yu Li et al [12], ont montré que l'hystérésis est également affectée par d'autres facteurs tels que la fréquence de la mesure.

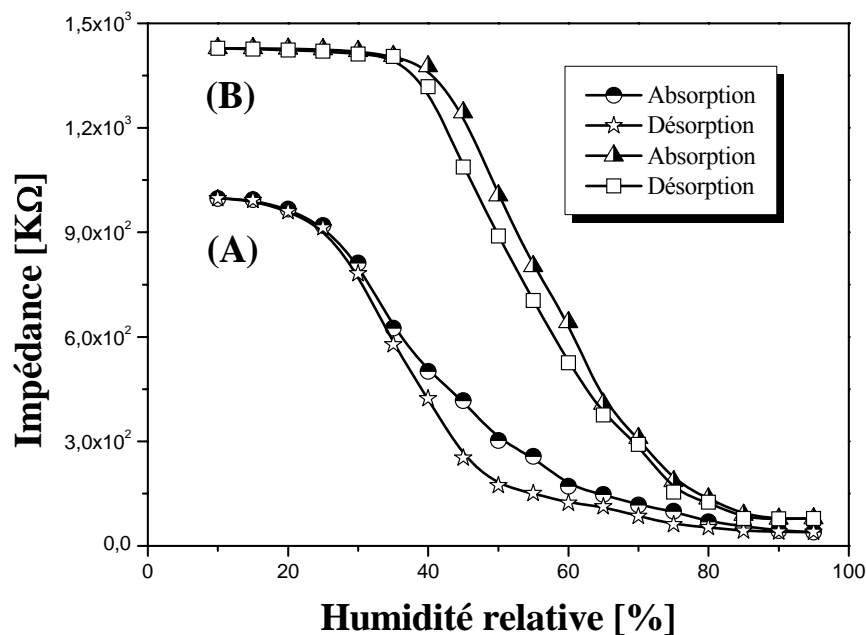


Figure III-6 : Réponse en impédance en mode adsorption et désorption du capteur élaboré à base de : (A) TEOS et (B) HMDSO.

De ces résultats, on peut conclure d'une part que le capteur élaboré à partir du monomère TEOS améliore la sensibilité et la linéarité des capteurs. D'autre part, l'hystérésis est proportionnelle à la taille des pores présents dans les films déposés.

III.3.3- Etude du temps de réponse

Les performances d'un capteur d'humidité sont souvent basées, au niveau de la recherche académique, sur les seuls critères de sensibilité, sélectivité et stabilité. Cependant, le temps de réponse à une augmentation de la concentration d'humidité relative et le temps de réponse à une diminution symétrique de la concentration de celle-ci, encore appelé temps de recouvrement ou

temps de retour à la ligne de base, sont des paramètres qui peuvent s'avérer tous critiques dans l'évaluation globale des caractéristiques d'un capteur d'humidité, notamment pour les applications commerciales. Le temps de réponse est nécessaire pour atteindre 90% de la valeur finale dans le changement de l'impédance lorsque le capteur est transféré brusquement d'un environnement sec (environ 35%) à un environnement hautement humide (95% HR) et le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption sont montrés dans la fig. III-7.

On constate sur la fig. III-7 A et B que le temps de réponse est plus court que le temps de recouvrement pour les deux types de couches sensibles. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de 8 et 34 s et 8 et 68 s pour les capteurs à base d'HMDSO et le TEOS, respectivement. On remarque également la présence d'une asymétrie de la réponse dans le cycle d'humidification et de dessiccation. L'interprétation traditionnelle de cette asymétrie est basée sur une cinétique plus lente pour la désorption des molécules d'eau que pour leur adsorption [13]. De plus, selon Wei Fen Jiang et al [14] cette asymétrie dans les temps de réponse et de recouvrement est due principalement à la condensation capillaire et la chimisorption des molécules d'eau. D'après la littérature, il est connu qu'il faut une plus haute énergie pour la chimisorption comparée à la physisorption. Donc, les changements dans la concentration d'eau à l'intérieur du capteur se reflètent immédiatement dans la réponse électrique du capteur. De plus, l'absorption est un processus de diffusion, alors que la désorption a besoin d'énergie externe pour sortir ces molécules d'eau absorbées dans le film. Ces résultats peuvent suggérer que l'absorption ou la désorption de vapeurs d'eau sont contrôlées par le taux de diffusion qui à son tour est dépendant de la distribution et des dimensions des pores [15]. De ces résultats nous pouvons conclure que les couches sensibles à base de films organosiliciés déposés par la technique PECVD contiennent des pores, qui facilitent la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur du volume. D'après la littérature [16-17], ces temps de réponse/recouvrement apparaissent extrêmement courts comparativement à ceux habituellement obtenus avec les capteurs d'humidité de type résistifs (généralement de l'ordre de quelques dizaines de secondes, voire de plusieurs minutes, en particulier pour les temps de recouvrement). La rapidité de la réponse du capteur dans le cas de l'HMDSO par rapport au cas de TEOS peut être due à l'épaisseur et à la morphologie de la couche sensible qui contient les plus grands pores possibles. Selon Yang Li et al [17], la présence des groupements polaires -OH facilite l'absorption des molécules d'eau par l'interaction de ces groupes polaires avec la vapeur d'eau. De plus, les travaux de Mikko

Björkqvist et al [18] montrent que les grandes tailles des pores de la couche sensible devraient réduire le temps de la réponse.

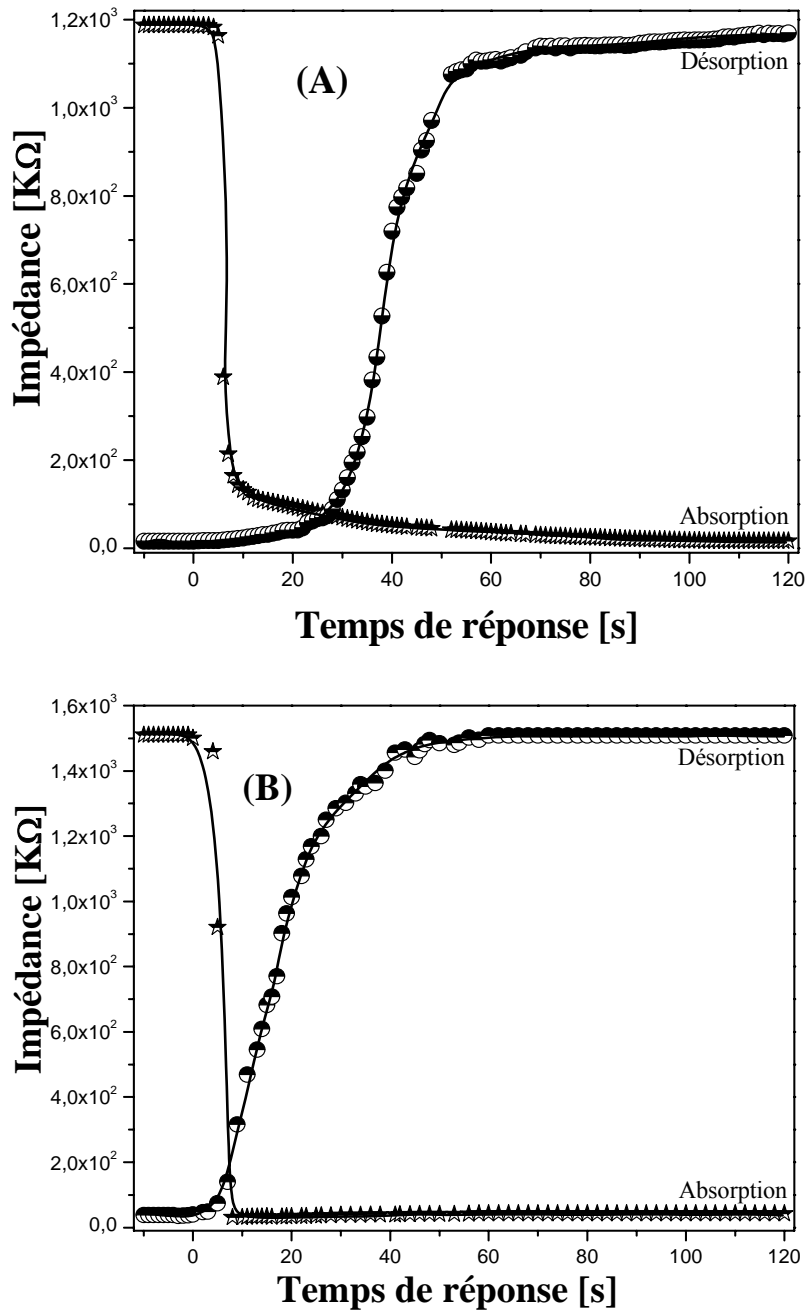


Figure III-7 : Temps de réponse et de recouvrement de capteur élaboré à base TEOS (A) et HMDSO (B).

Donc, On peut conclure que le temps de réponse du capteur est proportionnel à la quantité d'humidité contenue dans les pores, et qu'il dépend d'une manière significative de la taille et de la distribution des pores à la surface.

III.3.4- Etude de la fiabilité du capteur (vieillesissement)

Le vieillissement sur la sensibilité des capteurs élaborés à base de films organosiliciés élaborés par polymérisation plasma a été évalué sur une durée de 18 mois. Les échantillons ont été stockés dans des boîtes à pression atmosphérique et une température ambiante. La fig. III-8 illustre l'effet de la durée du stockage sur la variation de la réponse en impédance pour un film élaboré à partir de pure vapeur d'HMDSO à une puissance de décharge plasma de 8 Watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm en fonction du taux d'humidité relative variant entre 10 et 95%.

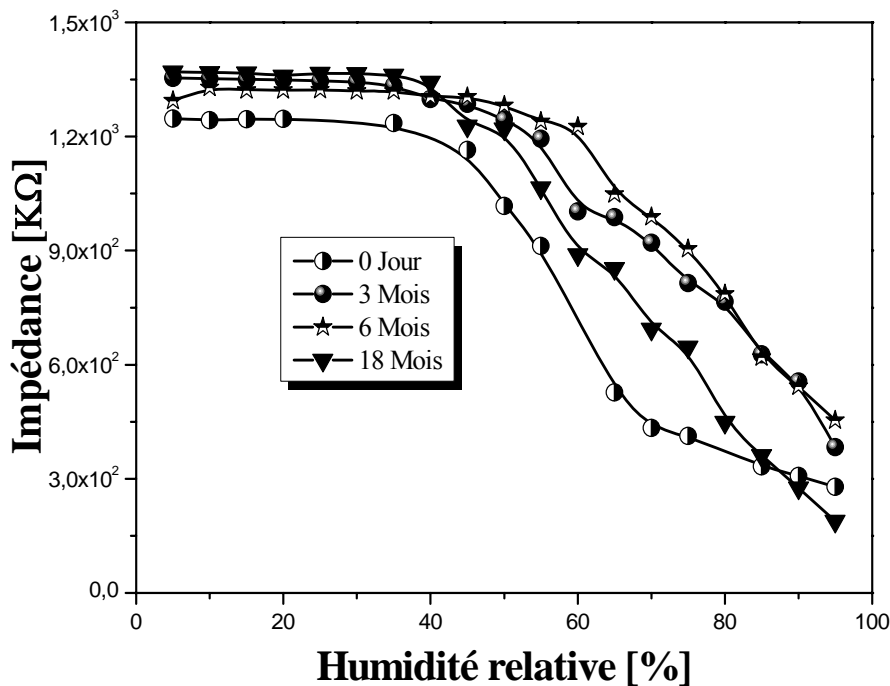


Figure III-8: Effet de la durée de stockage sur la variation de la réponse en impédance pour un film élaboré à partir de pur HMDSO.

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

La fig. III-9 illustre l'effet de la durée du stockage sur la variation de la réponse en impédance pour un capteur d'humidité élaboré à partir de pur vapeur de TEOS à une puissance de décharge plasma de 10 Watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 693 nm en fonction du taux d'humidité relative variant entre 10 et 95%.

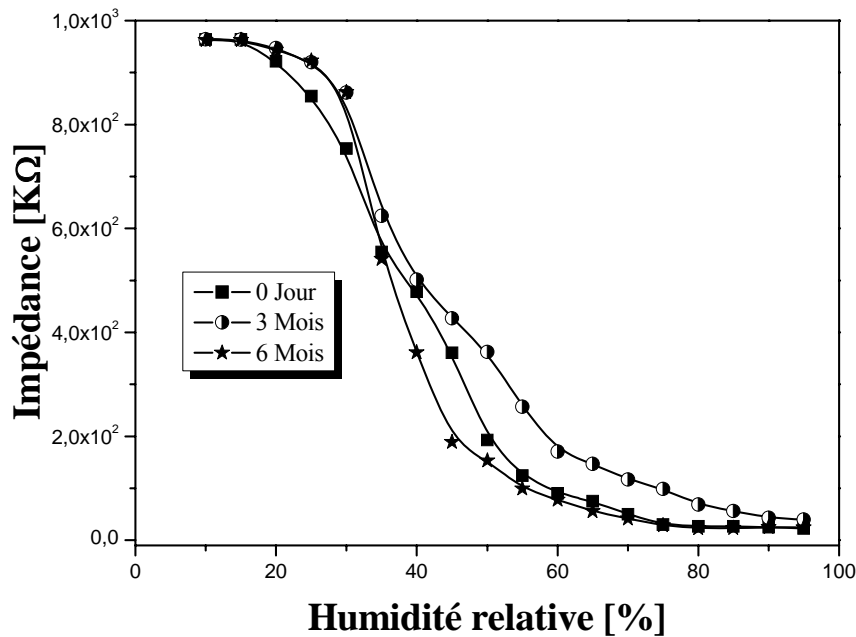


Figure III-9 : Effet de la durée de stockage sur la variation de la réponse en impédance pour un film élaboré à partir de pur TEOS.

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

III.4- Etude de l'effet de la température sur la réponse du capteur

La fig. III-10 montre la réponse en impédance du capteur d'humidité à base d'HMDSO relevée pour différentes températures entre 27°C et 40°C à une fréquence de 1 KHz, une amplitude du signal d'excitation de 3 V et une épaisseur de 215 nm.

On remarque que lorsque la température augmente le domaine d'insensibilité du capteur (cas des faibles taux de HR) diminue. Selon Yang Li et al [17], l'augmentation de la température conduit à un mouvement thermique des ions porteurs qui devient élevé. Cependant, lorsque la

température augmente, on observe également que la sensibilité décroît. L'augmentation de la température diminue la condensation des molécules d'eau dans les pores des films élaborés quelque soit leur distribution et leurs rayons. Cette diminution de condensation capillaire provoque une diminution de la conduction ionique, donc, une augmentation de l'impédance du capteur.

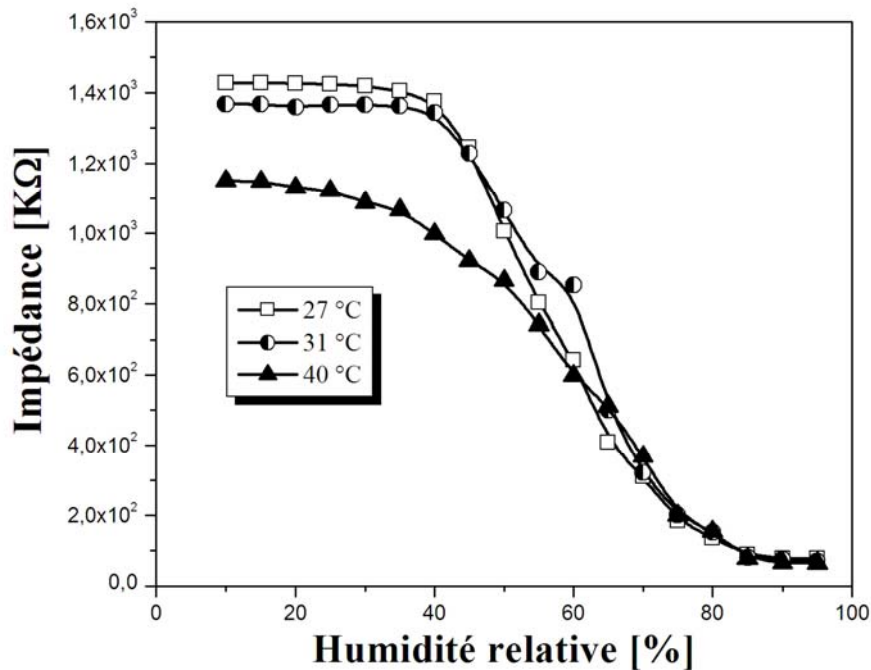


Figure III-10 : Effet de la température sur le comportement du capteur d'humidité.

III.5- Variation de la réponse du capteur en fonction de la fréquence du signal de polarisation

✚ Capteur à base d'HMDSO

L'impédance électrique du capteur d'humidité élaboré à base d'HMDSO a été mesurée avec un signal AC de 3 V, une température ambiante et différentes fréquences. On peut constater que les caractéristiques fréquentiels du capteur sont dépendantes du domaine d'humidité relative (fig. III-11). Pour les faibles taux de HR (en dessous de 30%), l'impédance du capteur décroît d'une manière significative avec l'augmentation de la fréquence de mesure et la différence d'impédance entre deux fréquences de mesure devient progressivement plus petite lorsque le taux de HR augmente. En outre, on peut également constater (fig. III-11) que lorsque la fréquence du signal de polarisation diminue, la largeur de la région d'insensibilité du capteur décroît et le point

où le capteur devient sensible se décale vers les valeurs plus basses de HR. Un comportement similaire a été également observé par Z. Wang et al pour des capteurs d'humidité à base de nanocrystalline $\text{LaCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ dopé K^+ [19]. Ils ont suggéré que dans le cas des hautes fréquences, l'eau absorbée ne puisse pas être polarisée et donc le phénomène diélectrique n'apparaît pas. Afin d'obtenir une bonne sensibilité sur tout le domaine de HR exploré, une faible fréquence de polarisation du capteur devrait être appliquée.

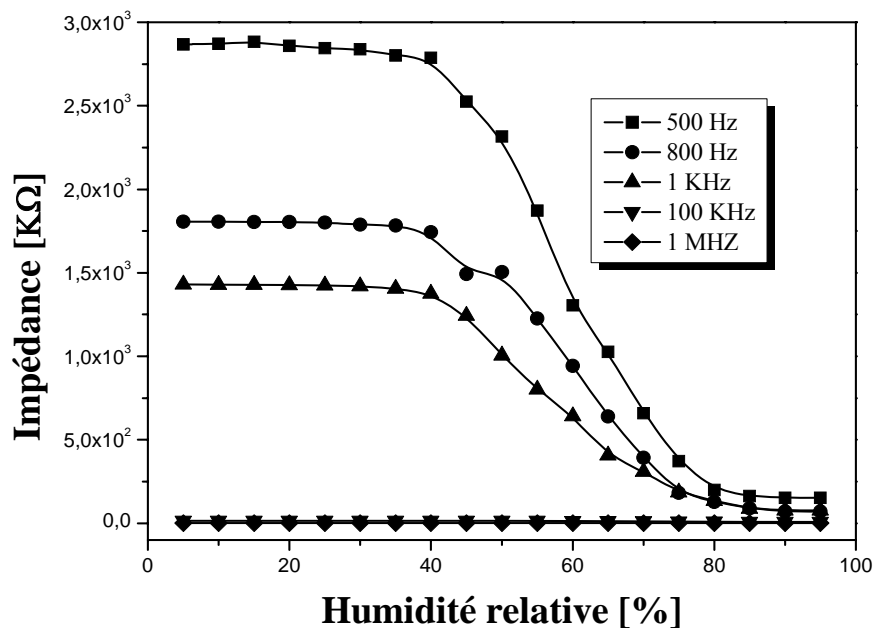


Figure III-11 : Variation de la réponse du capteur en fonction de la fréquence du signal appliqué.

Afin de bien voir l'influence de la fréquence de polarisation sur la réponse du capteur, la fig. III-12 regroupe les courbes des réponses du capteur en capacité en fonction de la fréquence pour différents taux d'HR.

On remarque que la variation de la réponse du capteur en capacité est faible pour les hautes fréquences, par contre pour les faibles fréquences on obtient un grand changement dans la valeur de la capacité. Ce comportement est dû à la polarisation des molécules d'eau absorbées qui suivent les variations du champ électrique en basses fréquences [20-22]. Cependant, pour les hautes fréquences, les molécules absorbées ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique [22-23] induisant ainsi une faible constante diélectrique. De plus, lorsque l'humidité relative augmente, on obtient une forte polarisation des molécules d'eau qui vont augmenter la

permittivité de la couche sensible. Ce comportement a été également observé par J. WANG et al [23] pour les capteurs d'humidité à base de polymère. Selon B. Yang et al [24], la variation de la capacité en fonction d'humidité relative est due à la variation de la constante diélectrique de la couche sensible par l'absorption des molécules d'eau. Autrement dit, la variation de la capacité est due probablement à la propriété diélectrique de la couche sensible et peut être exprimée par l'équation suivante [20]:

$$C = \varepsilon(HR) \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (III-3)$$

Avec A : la région de la plaque ;

d : l'épaisseur du film ;

$\varepsilon(HR)$: la permittivité diélectrique du film qui est en fonction de l'humidité relative (HR) ;

ε_0 : la constante diélectrique à 0% HR.

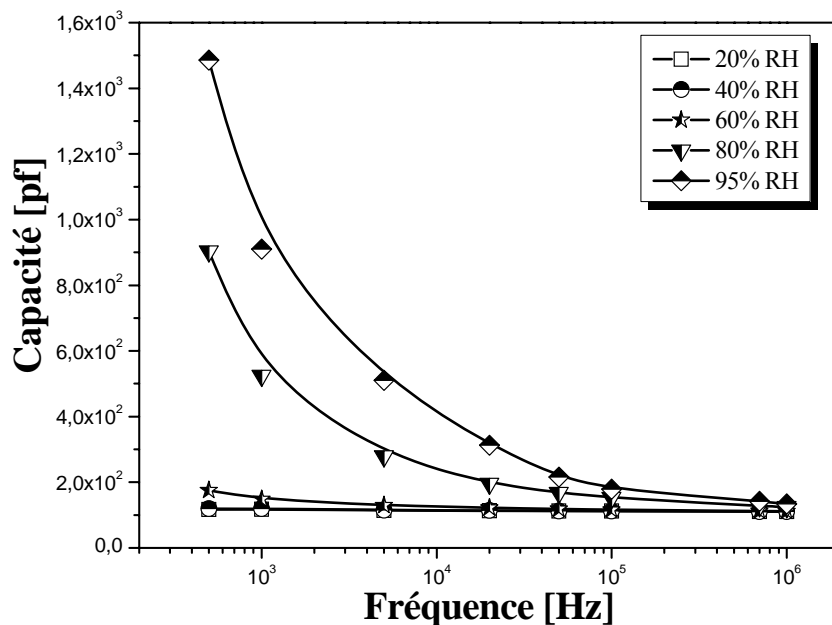


Figure III-12 : Réponse en capacité en fonction de la fréquence pour différents taux de HR.

✚ Capteur à base de TEOS

La fig. III-13 représente l'effet de la fréquence du signal de polarisation sur la réponse en impédance d'un capteur d'humidité élaboré par polymérisation plasma à partir de vapeur de TEOS dans un réacteur basse fréquence. Les mesures ont été enregistrées à une température de

27°C, une amplitude de 3 V et une fréquence allant de 100 Hz à 1 MHz. On remarque clairement sur la fig. III-13 que la valeur de l'impédance du capteur diminue en fonction de la fréquence du signal d'une part. D'autre part, le domaine d'insensibilité est inversement proportionnel aux fréquences. Ce comportement est également observé dans le capteur élaboré à base d'HMDSO. Cependant, on remarque dans ce cas qu'il y'a une haute sensibilité et une bonne linéarité de la réponse en impédance comparés à celles observées dans le cas de l'HMDSO. Cette amélioration dans la sensibilité et la linéarité de la réponse du capteur à base de TEOS est due à la différence dans la structure chimique et morphologique de couches sensibles.

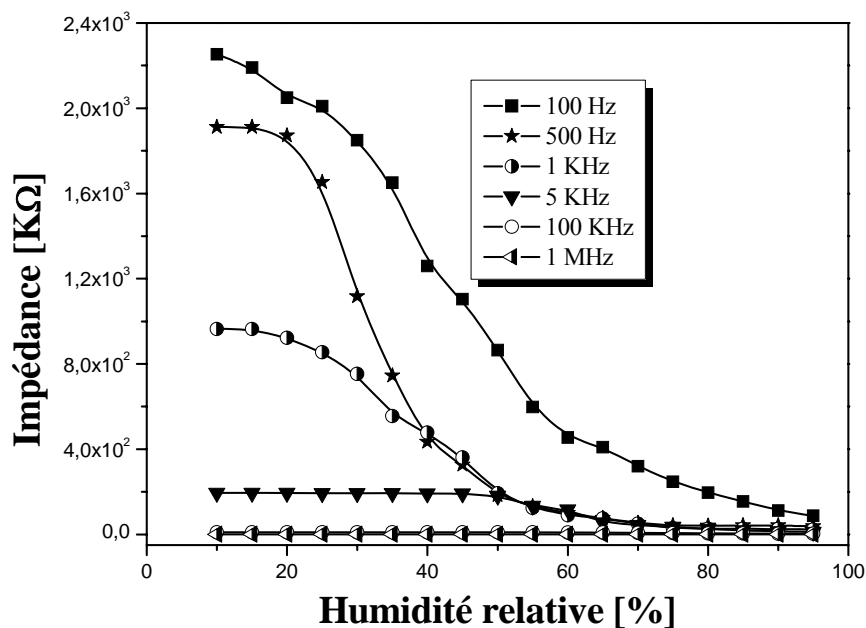


Figure III-13 : Variation de la réponse du capteur à base de TEOS en fonction de la fréquence du signal appliqué.

III.6- Diagramme du Nyquist

Plusieurs principes des mécanismes humidité/sensibilité ont été identifiés pour les polymères organiques. Le type de conduction peut être ionique ou électronique. Dans la plupart des capteurs de l'humidité à base de polymères organiques la conduction est de type ionique. Les phénomènes physiques de la conduction ionique et de la polarisation qui se produisent dans un capteur d'humidité de type résistif à base du polymère sont généralement représentés par des résistances et des capacités [25]. Selon la littérature [7], la considération d'une impédance pour expliquer principalement les phénomènes physiques de la conduction ionique et la polarisation

est représentée par le diagramme du Nyquist ($-X = -X(R)$ avec $Z = R + jX$). La fig. III-14 représente le diagramme du Nyquist d'un capteur d'humidité à partir d'HMDSO pur d'une épaisseur de 215 nm pour différentes humidités relatives en fonction de la fréquence.

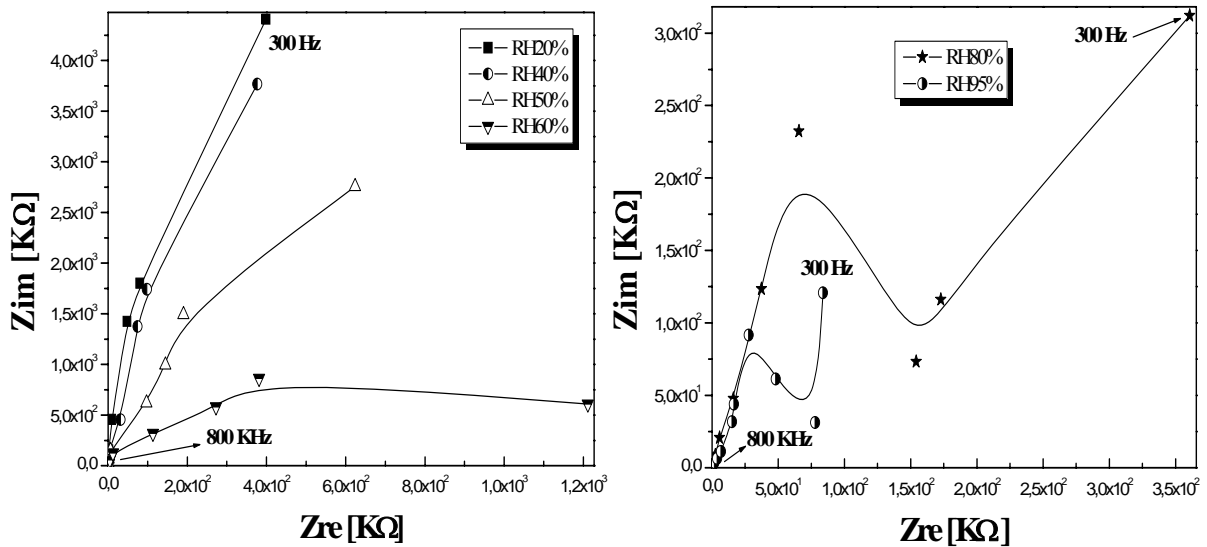


Figure III-14 : Le diagramme du Nyquist pour le capteur d'humidité à base d'HMDSO en fonction d'humidité relative.

Sur la fig. III-14 on observe deux régions concernant la variation de l'impédance du capteur d'humidité : la première correspondant à une grande variation sous forme d'un demi-cercle pour les basses fréquences et les faibles taux d'humidité. Ce comportement indique que la variation de l'impédance est purement résistif. La deuxième région est pour les taux d'humidité élevés correspondant à une diminution de la variation de l'impédance jusqu'à atteindre un demi-cercle complet. D'après la littérature, [2] la diminution des demi-cercles, représentant la variation de l'impédance en fonction de la croissance du taux d'humidité relative, est due à l'effet de la physisorption de molécules d'eau à la surface de couche sensible [2]. La diminution dans la valeur de l'impédance est due à l'augmentation dans la conductivité électrique (ion H_3O^+ et H^+) dans le film élaboré. Pour les hautes fréquences, la diminution de l'impédance à l'échelle logarithmique montre que l'impédance est purement de nature capacitive [2]. La valeur de l'impédance est presque constante sur tout le domaine de HR exploré. Cela veut dire que la capacité est pratiquement insensible à l'humidité relative. A partir de cette remarque, nous pouvons conclure que le capteur se consiste de deux parties : peut être simulé par une résistance

sensible au haut taux de HR et un condensateur relativement moins sensible. Vis-à-vis de la variation en fonction de la fréquence, le capteur est de nature capacitive pour les hautes fréquences et en peut le considérer comme une résistance pour les basses fréquences. Beaucoup de travaux dans la littérature [2][13][22] ont expliqué ce comportement par un circuit équivalent comprenant une résistance en parallèle avec un condensateur (fig. III-15).

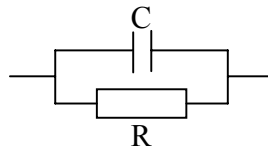


Figure III-15 : Circuit équivalent du capteur élaboré.

III.7- Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la sensibilité du capteur

III.7.1- Variation de la sensibilité du capteur en fonction du taux d'humidité pour différentes épaisseurs de la couche sensible

✚ Cas de couches sensibles élaborées à partir de l'HMDSO

La fig. III-16-a représente les variations de la réponse en impédance du capteur en fonction d'humidité relative pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche sensible. Les films ont été déposés par la technique PECVD dans un réacteur plasma basse fréquence à partir de 100% HMDSO. La puissance de décharge et la pression totale ont été maintenues fixes à 8 Watts et 0.4 mbar, respectivement. Le temps de décharge a été varié afin d'obtenir des couches avec différentes épaisseurs. Nous remarquons d'une part que l'allure de la variation de l'impédance en fonction de l'humidité relative est la même pour les différentes épaisseurs des couches sensibles et d'autre part que le domaine d'insensibilité du capteur augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible. Nous remarquons également, une diminution de la pente du domaine de sensibilité du capteur avec l'augmentation de l'épaisseur de film déposé. Cette remarque est clairement observée dans la fig. III-16-b par la diminution de la sensibilité du capteur avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible.

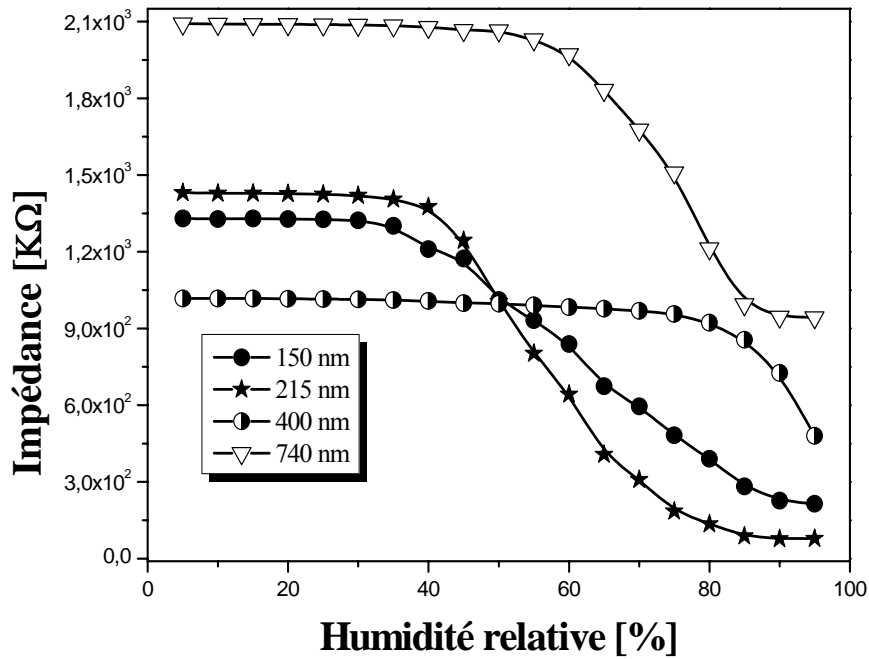


Figure III-16-a : Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en impédance du capteur.

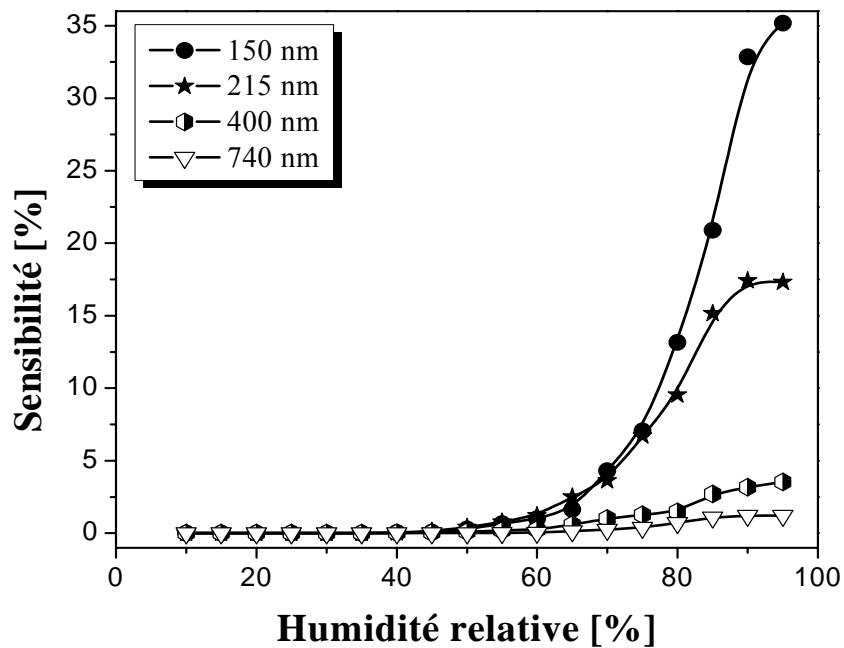


Figure III-16-b : Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la sensibilité du capteur.

Pour les faibles épaisseurs (150 nm et 215 nm), les couches sensibles présentent une forte sensibilité à la présence de la vapeur d'eau qui est due probablement à la distribution et la

dimension des pores qui assurent une bonne adsorption de molécules d'eau. Selon les travaux de Bozhi Yang et al [24], les capteurs d'humidité à base des couches sensibles de nano-pores peuvent détecter le changement de résistance et/ou de capacité avec une très haute sensibilité dû à l'adsorption des molécules d'eau (condensation capillaire) à l'intérieur des nano-pores de la couche sensible. En plus, la haute sensibilité est en rapport probablement avec la forte réaction de ces films élaborés qui sont de nature hydrophile. Par contre, pour les épaisseurs supérieures à 400 nm, on observe une faible sensibilité du capteur qui peut être attribuée à la densification du film déposé à cause de la diminution de la proportion et/ou la section des pores à travers les quelles les molécules d'eau peuvent diffuser. Suite à l'empêchement de la pénétration des molécules d'eau et l'interaction entre ces molécules et les groupements polaires à caractère hydrophile existant à la surface des films élaborés, le coefficient de diffusion aura une faible valeur. Cette observation permet de déduire que l'augmentation de l'épaisseur provoque une densification du film par conséquent une diminution du nombre ou de section des pores dans les films déposés. De ces résultats, on peut conclure que la sensibilité du capteur dépend fortement de l'épaisseur de la couche sensible et surtout de la taille et la distribution des pores considérées qui sont des paramètres importants influant sur la sensibilité du capteur d'humidité.

✚ Cas des couches sensibles élaborées à partir de TEOS

La fig. III-17-a représente les variations de la réponse en impédance du capteur en fonction d'humidité relative pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche sensible. Les films ont été déposés par la technique PECVD dans un réacteur plasma basse fréquence à partir de 100% de TEOS. La puissance de décharge et la pression totale ont été maintenues fixes à 10 Watts et 0.4 mbar, respectivement. Le temps de décharge a été varié afin d'obtenir des couches avec différentes épaisseurs. On remarque que le domaine d'insensibilité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à une valeur de 693 nm puis augmente pour une épaisseur de 1180 nm. Ce comportement est probablement dû au transport des ions en présence d'humidité relative, ce phénomène de transport des ions est relié directement à la morphologie et/ou l'épaisseur des films élaborés. De plus, la microstructure (porosité, dimension du grain, défauts structurels) a un grand rôle sur la résistivité électrique [15]. On peut noter également que l'épaisseur du 693 nm montre une forte détection à l'humidité relative par rapport aux autres films déposés. Cela peut être dû probablement au fait que la couche déposée contient beaucoup

de group hydroxyles à la surface qui sont responsables de l'absorption des molécules d'eau. Ces groupes d'hydroxyle fournissent les sites d'adsorption pour les molécules d'eau et jouent un rôle important dans les propriétés du capteur. Par contre, la détection à l'humidité relative pour les autres épaisseurs est plus faible que celle obtenue pour 693 nm. Ce comportement peut également expliquer le changement de morphologie et/ou de composition chimique des couches sensibles. Par conséquent, la réponse en impédance du film d'épaisseur 693 nm présente une structure très poreuse par rapport aux autres films élaborés pouvant autoriser un passage libre des molécules d'eau, donc permettre au capteur de montrer une sensibilité élevée.

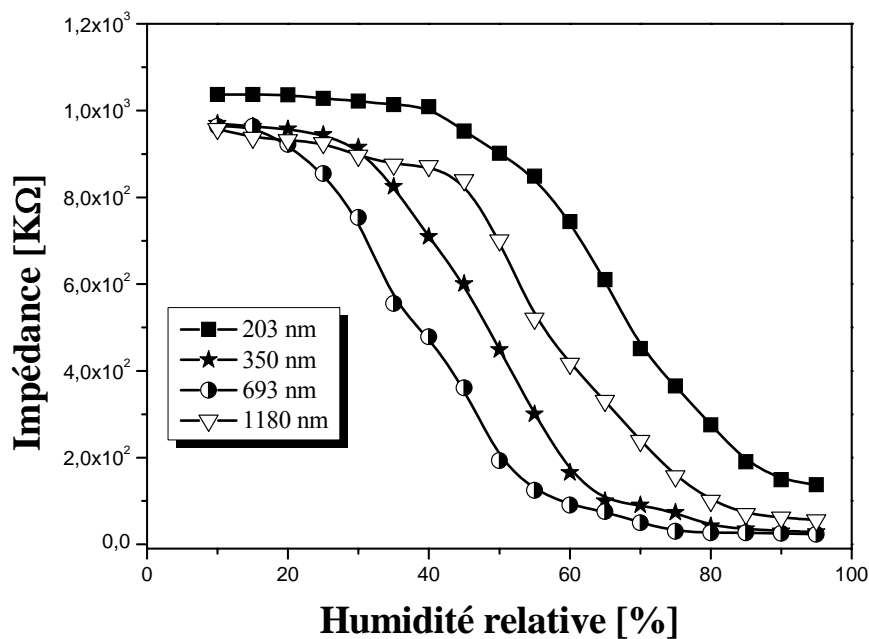


Figure III-17-a : Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en impédance du capteur.

Cette remarque est clairement observée dans la fig. III-17-b sur la courbe de variation de la sensibilité du capteur en fonction d'HR. On remarque que parmi les quatre différentes épaisseurs déposées, le film avec 693 nm d'épaisseur présente la meilleure sensibilité à la présence de vapeur d'eau.

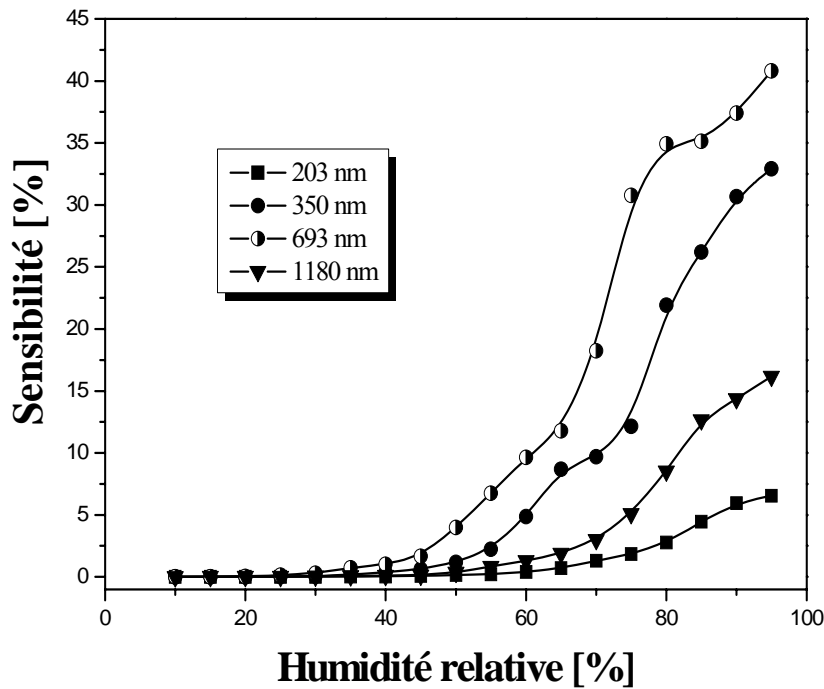


Figure III-17-b : Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en sensibilité du capteur.

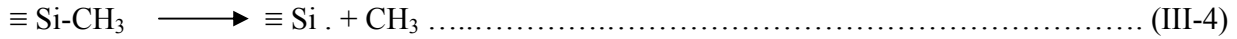
III.7.2- Analyse structurale des films déposés

✚ Cas de l'HMDSO

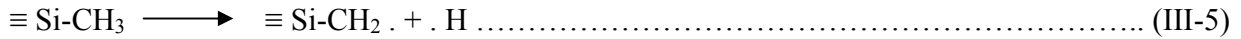
Pour interpréter l'évolution de la réponse du capteur avec l'épaisseur de la couche sensible, nous avons fait recours à la caractérisation physico-chimique des couches déposées en utilisant la spectroscopie FTIR. La fig. III-18 montre les spectres d'analyse par absorption infrarouge enregistrés sur des couches élaborées par plasma à partir d'HMDSO avec différentes épaisseurs (variant de 150 à 740 nm). La puissance de décharge injectée, la pression totale ainsi que la température sont maintenues constantes et égales à 8 Watts, 0.4 mbar et 27°C, respectivement.

Nous remarquons à partir de la fig. III-18, que l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne, d'une part, une variation de l'intensité de la bande d'absorption attribuée aux groupements Si-OH (3560 cm^{-1}) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés à 2141 cm^{-1} (Si-H) et 2966 cm^{-1} (CH_3). Ce comportement peut être dû à un processus d'activation des réactions chimiques au niveau de la surface avec l'augmentation du temps de décharge. Ce processus peut

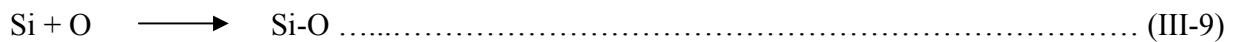
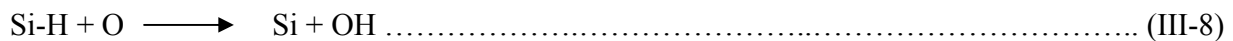
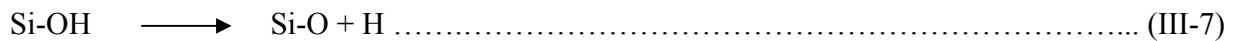
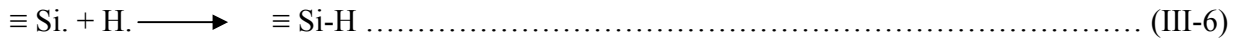
favoriser la formation des éléments Si-H et CH₃ ou la diminution des groupements Si-OH à travers les réactions chimiques suivantes [26-30]:



Et/ou



Les réactions (III-4) et (III-5) donnent :



Et/ou

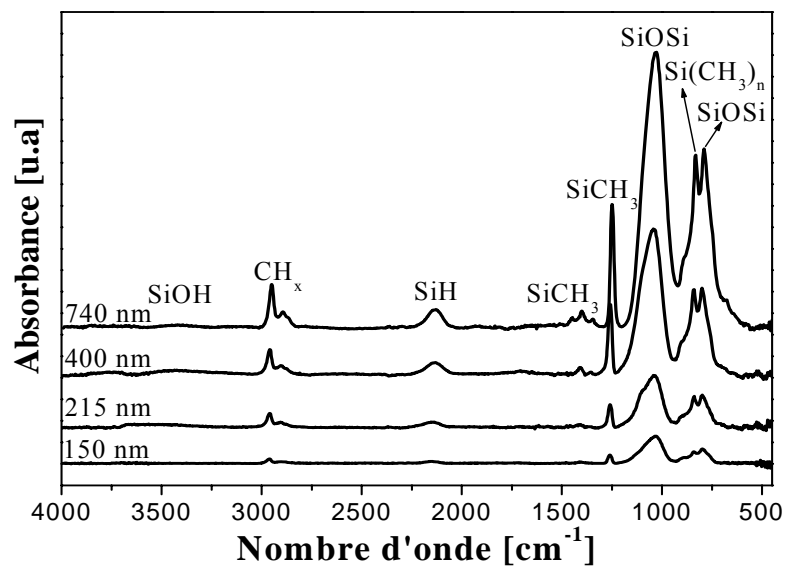
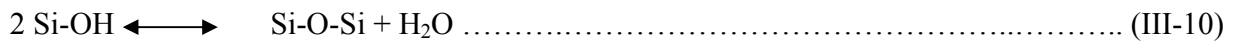


Figure III-18 : Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pures, pour différentes épaisseurs.

Pour déterminer les différentes entités qui sont responsables de la variation de la sensibilité, nous avons étudié les rapports des intensités des pics CH₃/Si-O-Si et Si-OH/Si-O-Si et ce, en faisant varier l'épaisseur. Les valeurs obtenues sont illustrées dans la fig. III-19.

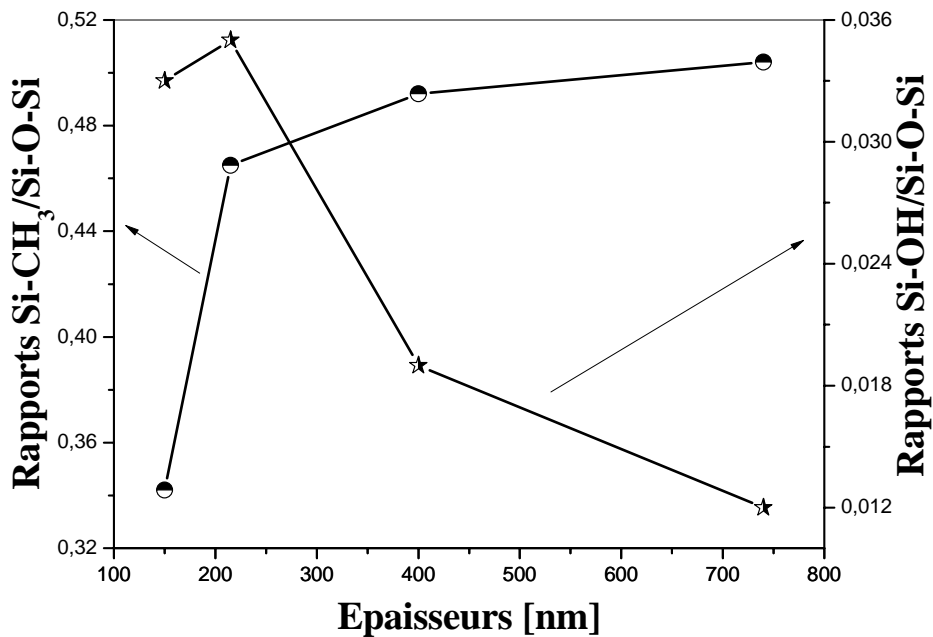


Figure III-19 : Variation du rapport d'intensité des pics Si-CH₃/Si-O-Si et Si-OH/Si-O-Si des films élaborés à partir d'un plasma de vapeurs de HMDSO pures, en fonction du temps de décharge pour une puissance de 8 Watts et une pression de 0.4 mbar.

Nous constatons une diminution du rapport Si-OH/Si-O-Si en fonction de l'épaisseur. Par contre, une augmentation du rapport CH₃/Si-O-Si. La diminution de l'intensité du pic Si-OH et l'augmentation du rapport CH₃/Si-O-Si en fonction de l'épaisseur sont probablement causées par la fragmentation de la molécule HMDSO en favorisant la création des groupements méthyles (CH₃) et le remplacement des bandes Si-OH (hydroxyle) par Si-H et peut être par Si-Si [31]. Cette probabilité est confirmée dans le tableau III-3 par l'augmentation du rapport Si-H/Si-O-Si en fonction de l'épaisseur du film élaboré. La diminution des groupements hydroxyles en cours de croissance du film a été retenue pour confirmer la densification du film élaboré [32]. S. Sahli et al [33] ont observé également un comportement similaire de la diminution des pics Si-OH accompagné avec une densification des films élaborés. En plus, la présence des groupes carbonyles donne un caractère hydrophobe à la surface des films déposés [1]. La présence des groupes carbonyles est remarquée dans les films élaborés avec une augmentation du rapport CH_x/Si-O-Si en fonction de l'épaisseur déposée comme c'est illustré dans le tableau III-3.

<i>Épaisseurs [nm]</i>	<i>Rapports Si-H/Si-O-Si</i>	<i>Rapports CH_x/Si-O-Si</i>
150	0.067	0.167
215	0.053	0.173
400	0.071	0.214
740	0.077	0.263

Tableau III-3 : Effet de l'épaisseur sur la structure des couches élaborées.

L'évolution de la position du pic d'élongation Si-O-Si et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) des films élaborés en fonction de l'épaisseur est reportée sur la fig. III-20. On remarque que la position du pic Si-O-Si tend vers les hautes fréquences à mesure que l'épaisseur du film augmente. En effet, on peut assister à un décalage de ce pic de 1022 à 1042 cm^{-1} quand l'épaisseur augmente de 150 à 740 nm, soit un déplacement de 20 cm^{-1} . Ce déplacement s'accompagne par un élargissement de l'angle Si-O-Si qui passe de 132° à 137°. Devine [34] a démontré clairement que ce décalage ne peut être induit, dans les premières monocouches, que par un effet de l'onde infrarouge, mais principalement par un changement de la nature du film.

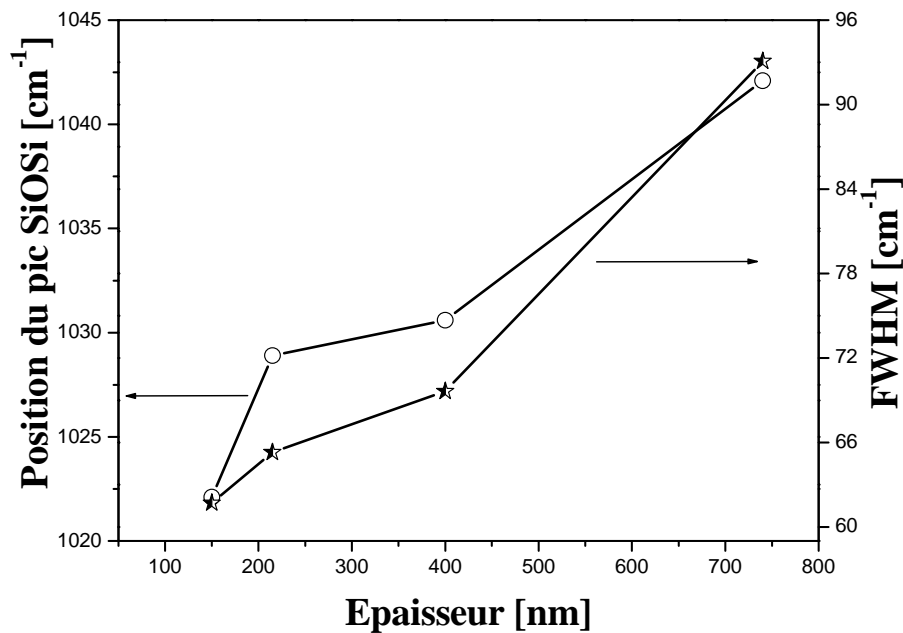


Figure III-20: Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation Si-O-Si de films élaborés en partant d'un plasma créé dans 100%HMDSO en fonction de l'épaisseur à une puissance de 8 Watts et une pression de 0.4 mbar.

Cependant, les travaux de Martinet [35] ont montré que ce déplacement peut être induit par un phénomène de multi-réflexion à l'interface, ce qui peut expliquer le changement structural

chimique des films élaborés, de nature hydrophile, à une nature hydrophobe par la diminution des groupes hydroxyles avec la croissance des épaisseurs.

Par ailleurs, nous remarquons que la largeur à mi-hauteur du pic Si-O-Si augmente en fonction de l'épaisseur de la même manière que celle de sa position. Cet élargissement correspond à une modification de la densité du film et à un réarrangement du réseau [36]. Rappelons que l'angle (θ) formé par le pont siloxane est donné par l'équation suivante [36]:

$$\nu = \nu_0 \sin \theta \dots\dots\dots (III-11)$$

Où ν_0 est une valeur empirique fixée à 1117 cm^{-1} .

✚ Cas du TEOS

Nous avons reporté sur la fig. III-21 les spectres FTIR des films élaborés à une pression de 0,4 mbar dans un plasma de vapeurs de TEOS pure avec différentes épaisseurs (203 nm, 350 nm, 693 nm et 1180 nm). La puissance de décharge a été maintenue constante durant le processus de dépôt et est égale à 10 Watts et une température de 27°C. Nous remarquons à partir de la fig. III-21 que l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne, d'une part, une variation de l'intensité de la bande d'absorption attribuée aux groupements Si-OH (3396 cm^{-1}) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés à 2250 cm^{-1} (Si-H) et 2962 cm^{-1} (CH_x).

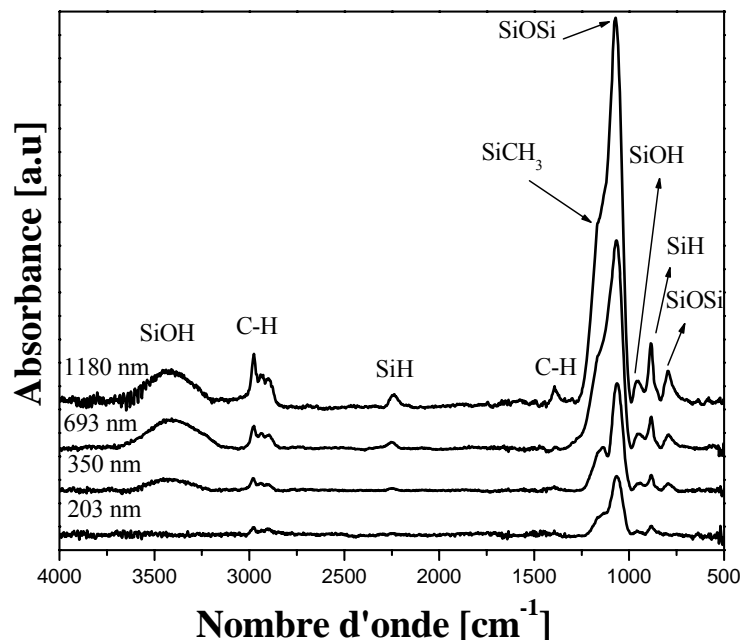
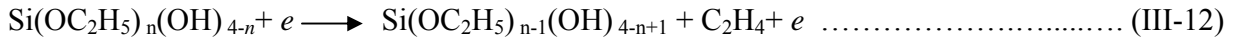
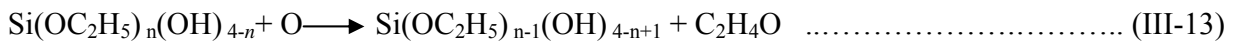


Figure III-21 : Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de TEOS pures, pour différentes épaisseurs.

Selon les travaux de Lieberman et Lichtenberg, les principaux processus de dissociation de la molécule de TEOS sont [37-38] :



avec $n = 1-4$,



avec $n = 1-4$,

La molécule de TEOS et les fragments réactifs produisent le radical C_2H_4 et l'alcool $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ par impact électronique et réaction avec l'oxygène, respectivement. En plus, les radicaux CH_3 , C_2H_5 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ sont également dissociés à une énergie relativement faible 3.6–5.2 eV.

Sur les fig. III-22 et III-23, nous avons reporté la variation des rapports d'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et Si-H/Si-O-Si et celle des rapports d'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et Si-CH₃/Si-O-Si, en fonction de l'épaisseur.

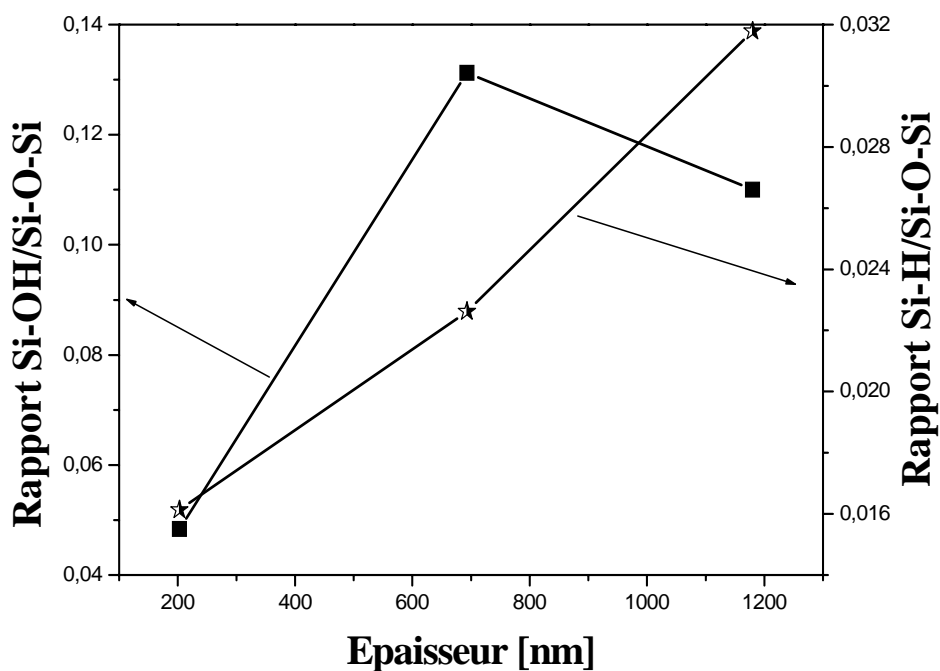


Figure III-22 : Variation du rapport d'intensité des pics Si-H/Si-O-Si et Si-OH/Si-O-Si des films élaborés à partir d'un plasma de vapeurs de TEOS pures, en fonction du temps de décharge pour une puissance de 10 Watts et une pression de 0.4 mbar.

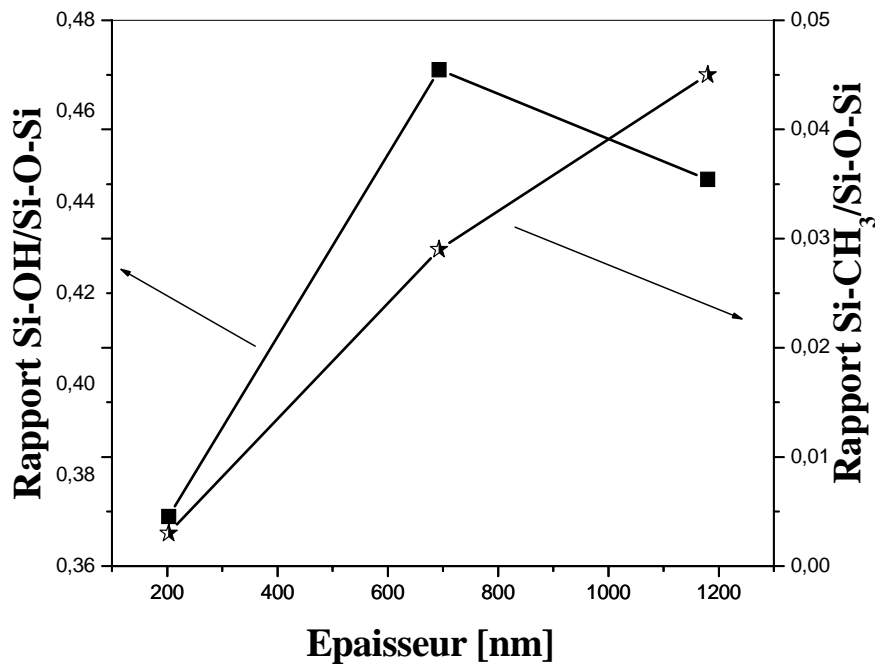


Figure III-23 : Variation du rapport d'intensité des pics Si-CH₃/Si-O-Si et Si-OH/Si-O-Si des films élaborés à partir d'un plasma de vapeurs de TEOS pures, en fonction du temps de décharge pour une puissance de 10 Watts et une pression de 0.4 mbar.

Nous remarquons une augmentation du rapport Si-OH/Si-O-Si en fonction de l'épaisseur qui tend vers un maximum pour une épaisseur de 693 nm, puis il décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale pour une épaisseur de 1180 nm, d'une part. D'autre part, on a une augmentation de deux rapports Si-H/Si-O-Si et Si-CH₃/Si-O-Si avec l'augmentation de l'épaisseur des films déposés. Les augmentations des intensités du pic Si-OH en fonction de l'épaisseur jusqu'à 693 nm est dûe probablement à la porosité des films élaborés [31]. De plus, au-dessus de 693 nm, la diminution de l'intensité du pic Si-OH et l'augmentation du rapport Si-CH₃/Si-O-Si en fonction de l'épaisseur sont probablement causées par la fragmentation de la molécule TEOS en favorisant la création des groupements méthyles (CH₃) et le remplacement des bandes Si-OH (hydroxyle) par Si-H et peut être par Si-Si [31].

La diminution des groupements hydroxyles au cours de la croissance du film a été retenue pour confirmer la densification (faible sensibilité pour le capteur) du film élaboré [32]. En plus, la présence des groupes carbonyliques donne un caractère hydrophobe à la surface des films déposés [1].

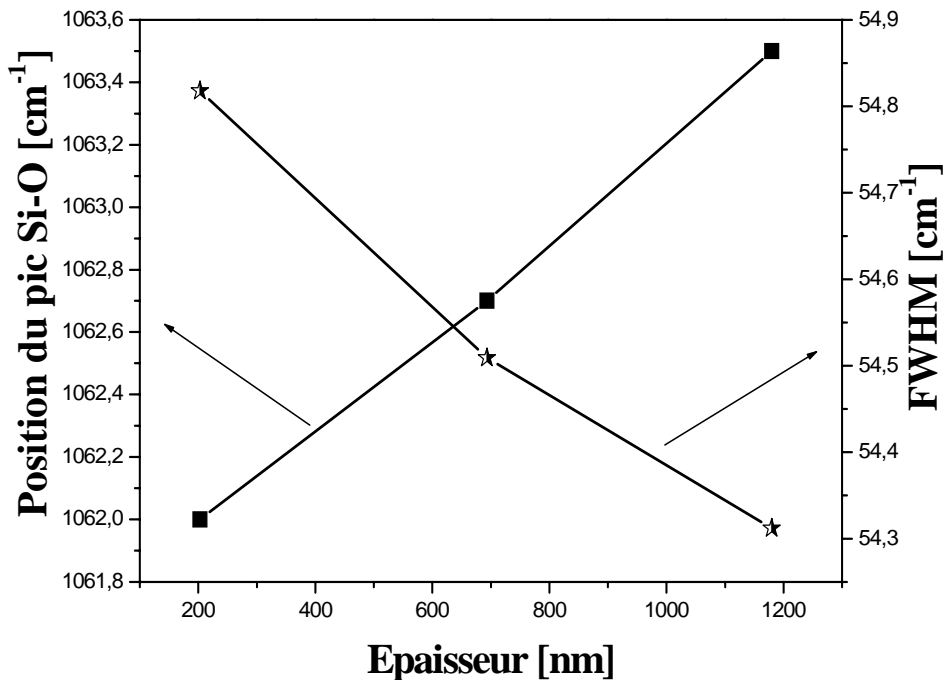


Figure III-24 : Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation Si-O-Si de films élaborés en partant d'un plasma créé dans 100% TEOS en fonction de l'épaisseur à une puissance de 10 Watts et une pression de 0.4 mbar.

L'évolution de la position du pic d'élongation Si-O-Si et sa largeur à mi-hauteur des films élaborés en fonction de l'épaisseur est reportée sur la fig. III-24. On remarque que la position du pic Si-O-Si tend vers les hautes fréquences à mesure que l'épaisseur du film augmente. En effet, on peut assister à un décalage de ce pic de 1062 cm^{-1} à 1063.5 cm^{-1} quand l'épaisseur augmente de 203 à 1180 nm, soit un déplacement de 1.5 cm^{-1} . Ce déplacement s'accompagne par une diminution de l'angle Si-O-Si qui passe de 54.818° à 54.312° . Selon G. Lucovsky et al [39] l'augmentation de la position du pic Si-O avec la diminution de sa largeur à mi-hauteur (FWHM) est dû à une augmentation dans la densité des films élaborés (accompagnés avec une diminution de la sensibilité).

III.7.3- Etude morphologique

✚ Cas d'HMDSO

La morphologie de la couche sensible est un facteur influant sur les performances du capteur. La fig. III-25 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage pour des couches d'épaisseurs 150 nm et 215 nm.

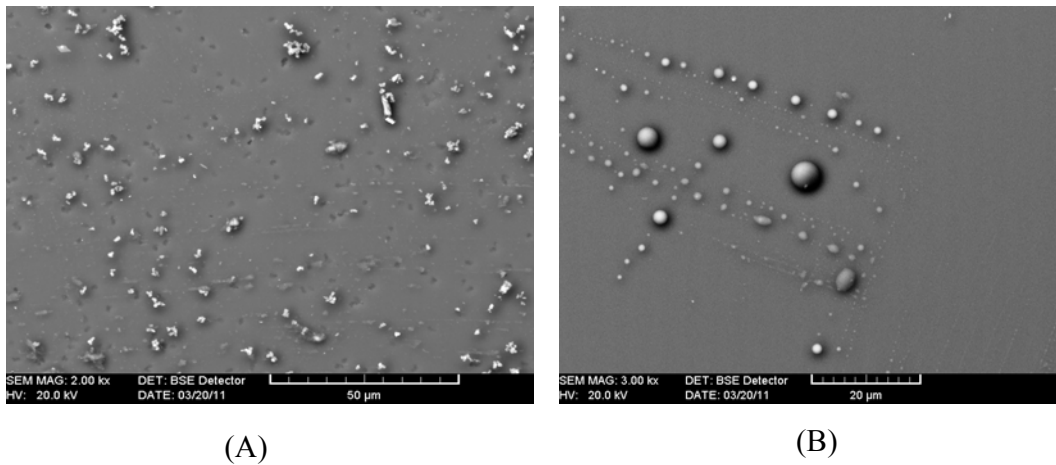


Figure III-25 : Image MEB prise dans le cas d'un film HMDSO pur pour différentes épaisseurs : (A) 215 nm. (B) 150 nm.

La morphologie de surface montre une croissance uniforme des films déposés avec une distribution des pores à travers toute la surface de la couche.

Les échantillons ont été également analysés par la technique de l'ellipsométrie, afin d'obtenir des informations sur l'évolution de l'indice de réfraction (n) en fonction de l'épaisseur. Toutefois, pour simplifier, nous ne rapporterons que les indices calculés à une longueur d'onde de 632 nm. Pour cette longueur d'onde, nous avons rapporté sur le tableau III-4 les variations d'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur. On remarque que les valeurs de l'indice de réfraction varient entre 1.62 et 1.45. Ces valeurs sont supérieures à la valeur 1.456 rapportée pour l'oxyde du silicium considéré comme non poreux mais ils sont comparables avec ceux rapportés pour des films minces déposés à partir de pure HMDSO [40]. Les hautes valeurs de l'indices de réfraction confirment une structure poreuse, donc moins dense [31].

<i>Epaisseurs [nm]</i>	<i>Indice de réfraction</i>
150	1.49
215	1.62
400	1.48
740	1.45

Tableau III-4 : Indice de réfraction des films élaborés à base d'HMDSO pour différentes épaisseurs (8 Watts et 0.4 mbar).

✚ Cas du TEOS

La fig. III-26 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage pour des couches d'épaisseurs 693 nm et 1180 nm.

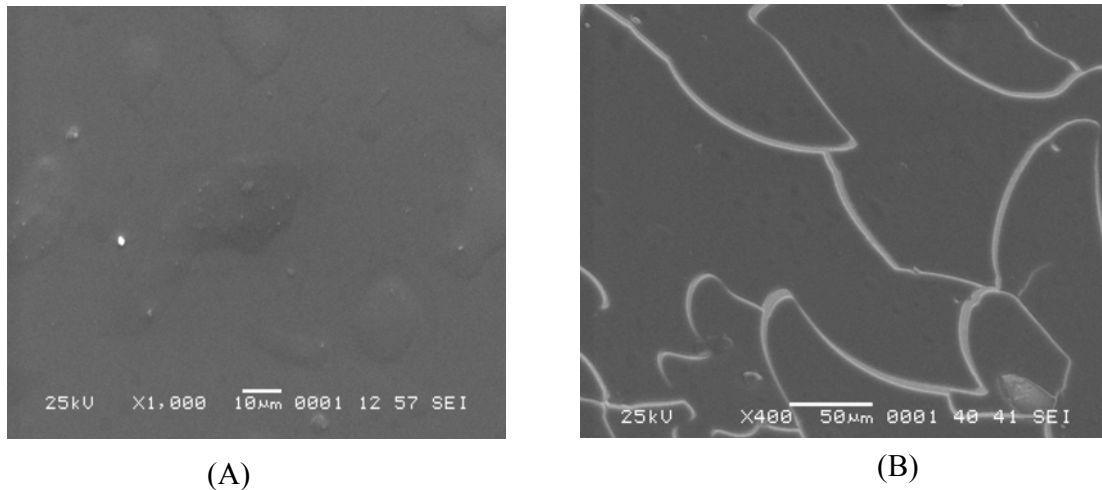


Figure III-26: Images MEB des films élaborés à partir de pure vapeur TEOS: (A) d'épaisseur 693 nm, (B) d'épaisseur 1180 nm.

Les images montrent clairement l'influence de l'épaisseur du film déposé sur la morphologie de surface. Nous observons des craques dans le film d'épaisseur 1180 nm, l'apparition des craques peut être liée à la densification du film déposé due à la création de contraintes entre les atomes du film [41]. Les mesures de l'indice de réfraction pour les trois épaisseurs sont rassemblées dans le tableau III-5 suivant :

<i>Epaisseurs [nm]</i>	<i>Indice de réfraction</i>
350	1.699483
693	1.28261
1180	1.516708

Tableau III-5 : Indice de réfraction des films élaborés à base de TEOS pour différents épaisseurs avec les conditions de dépôt suivants 10 Watts et 0.4 mbar.

L'indice de réfraction d'un milieu déterminé pour une radiation monochromatique donnée est égale au rapport de la vitesse de la lumière c dans le vide à la vitesse de phase v de cette radiation dans ce milieu. Donc la valeur de ce dernier peut donner une idée sur la densité de la couche déposée. En effet un matériau n'absorbant pas la lumière, présenter un indice de réfraction plus

élevé et par conséquent le matériau a un caractère dense. Selon K. Ito et al [42] la présence des vides dans le film réduit l'indice de réfraction, donc il sert comme une mesure de porosité. Par conséquence, les résultats obtenus dans le tableau III-5 sont en bonne corrélation avec celle de l'étude de la sensibilité du capteur d'humidité en fonction de l'épaisseur. Les valeurs de l'indice de réfraction montrent que la couche d'épaisseur 693 nm possède la faible valeur donc à une structure moins dense par rapport aux autres épaisseurs. De ces résultats on peut conclure sans doute que l'augmentation de l'épaisseur provoque une densification du film par conséquent une diminution du nombre ou de section des pores dans les films déposés donc la diminution de la sensibilité du capteur d'humidité.

III.8- Etude de l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité

III.8.1- Etude de la réponse électrique

La fig. III-27-a représente les variations de la réponse en impédance du capteur en fonction des taux d'humidité pour différentes valeurs de la puissance de décharge plasma (6, 8, 12 et 16 Watts). Le temps de décharge ainsi que la pression totale dans l'enceinte ont été maintenues fixe et égales respectivement à 5 min et 0.4 mbar.

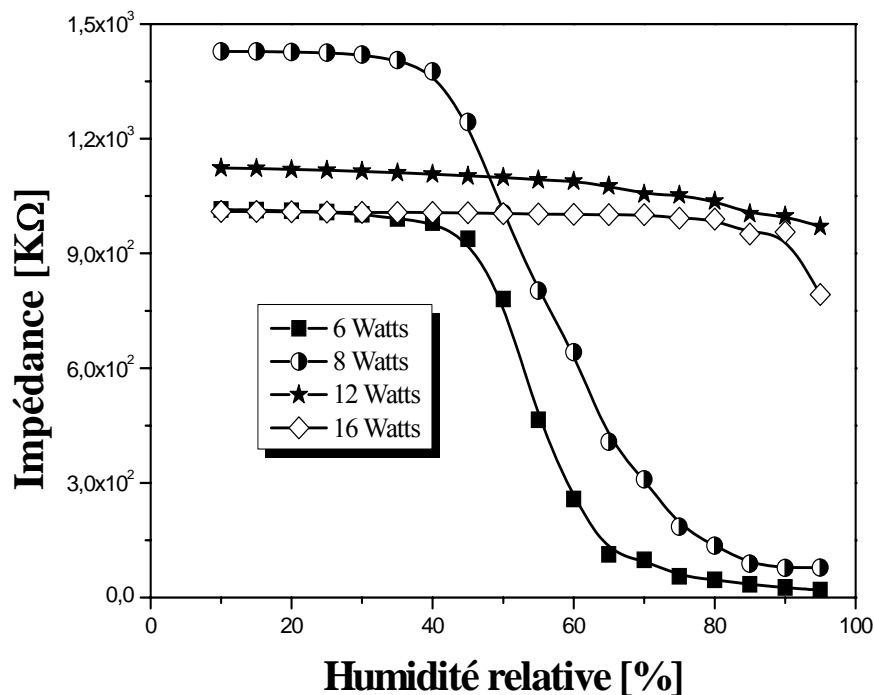


Figure III-27-a : Effet de la puissance de décharge sur la réponse en impédance du capteur.

Nous remarquons que pour toutes les valeurs de la puissance de décharge plasma, on observe une décroissance de la valeur de l'impédance du capteur en fonction du taux HR. Ce comportement a été expliqué par la diminution de la résistivité de la couche sensible avec l'augmentation du nombre des ions mobiles [1]. Cependant, l'augmentation de la puissance de décharge induit un élargissement significatif du domaine d'insensibilité du capteur accompagné d'une croissance de l'impédance. Les couches élaborées à faible puissance de décharge ont montré une meilleure sensibilité comparée à celle enregistrée sur les couches déposées avec une puissance de décharge élevée. Cette diminution du pouvoir d'absorption des films déposés est due probablement à une modification structurale des couches déposées [8]. Autrement dit, l'augmentation de la puissance de décharge se traduit par une augmentation du degré de dissociation de la molécule du monomère pendant la croissance du film. L'augmentation du degré de dissociation produit des groupements plus petits pour former un film dense à partir de la formation des groupements organiques tels que Si-H et Si-CH₃ et la diminution des groupements Si-OH. Ces groupements sont fortement condensables en raison de leurs structures fortement polaires [43]. En effet, plusieurs travaux rapportés dans la littérature concernant l'élaboration des couches minces à partir de vapeurs de molécules de HMDSO, ont montré que l'augmentation de la puissance de décharge permet l'obtention de films hautement réticulés (cross linking) [44]. Kraus et al [45] ont développé un capteur d'humidité du type capacitive à base de films élaboré à partir de vapeur HMDSN. Leurs travaux ont montré qu'une grande proportion des groupements polaires sur la surface du film et un faible degré de réticulation améliore nettement la sensibilité du capteur.

Cette remarque est clairement observée dans la fig. III-27-b par la variation de la sensibilité du capteur en fonction d'HR pour les mêmes puissances de décharge. On constate que les meilleurs résultats sont observés pour les faibles puissances de décharge entre 6 Watts et 8 Watts. Le capteur présente une forte sensibilité à l'humidité relative due probablement à la présence des pores ce qui assure l'absorption à la surface du film. Par contre, une faible sensibilité du capteur pour les puissances de décharges entre 12 Watts et 16 Watts, peut être attribuée à la densification du film déposé due à la diminution de la proportion et/ou la section des pores à travers lesquelles les molécules d'eau peuvent diffuser.

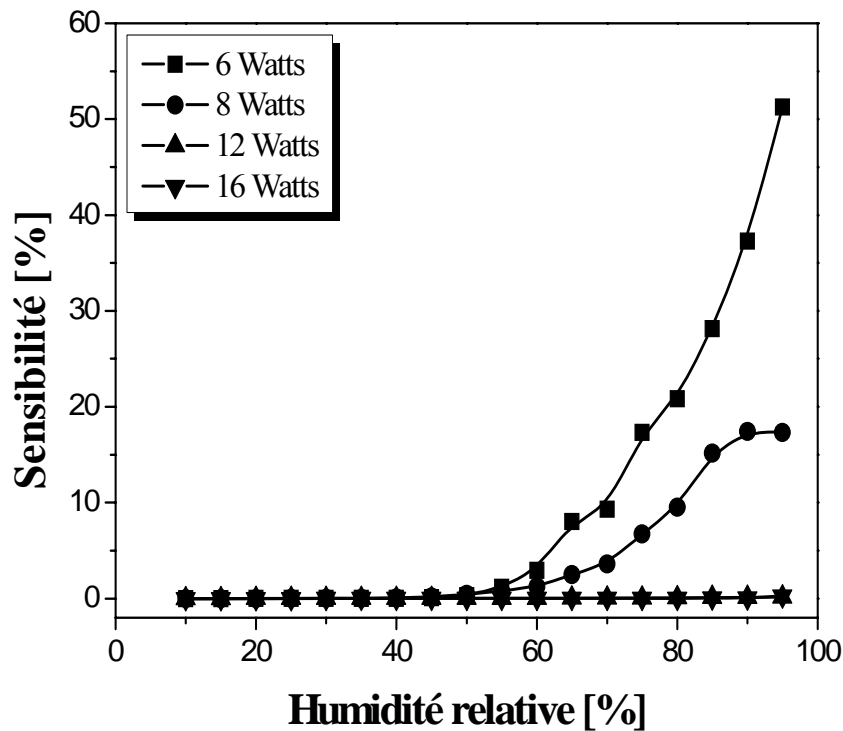


Figure III-27-b : Effet de la puissance de décharge sur sensibilité du capteur.

De ces résultats, on peut conclure que l'augmentation de la puissance de décharge mène à une diminution de la sensibilité du capteur. Cette observation permet de déduire que l'augmentation de la puissance de décharge provoque une forte densification et haute réticulation du film élaborées par conséquent une absence ou une diminution du nombre /ou de section des pores dans les films déposés.

III.8.2- Analyse physico-chimique

Sur la fig. III-28 nous avons représenté l'effet de la puissance de décharge plasma sur l'évolution des spectres FTIR des films déposés à une pression de 0,4 mbar à partir de vapeurs de HMDSO. La décharge a été créée avec une puissance variant de 6 à 16 Watts. Le temps de décharge a été maintenu constant durant le processus de dépôt et égale à 5 minutes. Nous observons un pic d'absorption à 1064 cm^{-1} et un autre vers 800 cm^{-1} attribué à Si-O-Si. Nous observons également une bande d'absorption à 1263 cm^{-1} attribuée à l'élongation de Si-CH₃ dans la molécule Si-(CH₃)_n (n=1, 2 ou 3), une à 840 cm^{-1} attribuée à l'élongation de Si-CH₃ et une

autre à 2907 cm^{-1} due à l'élongation symétrique de C-H. Ces spectres FTIR suggèrent pour ces dépôts une structure de type polymère ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$).

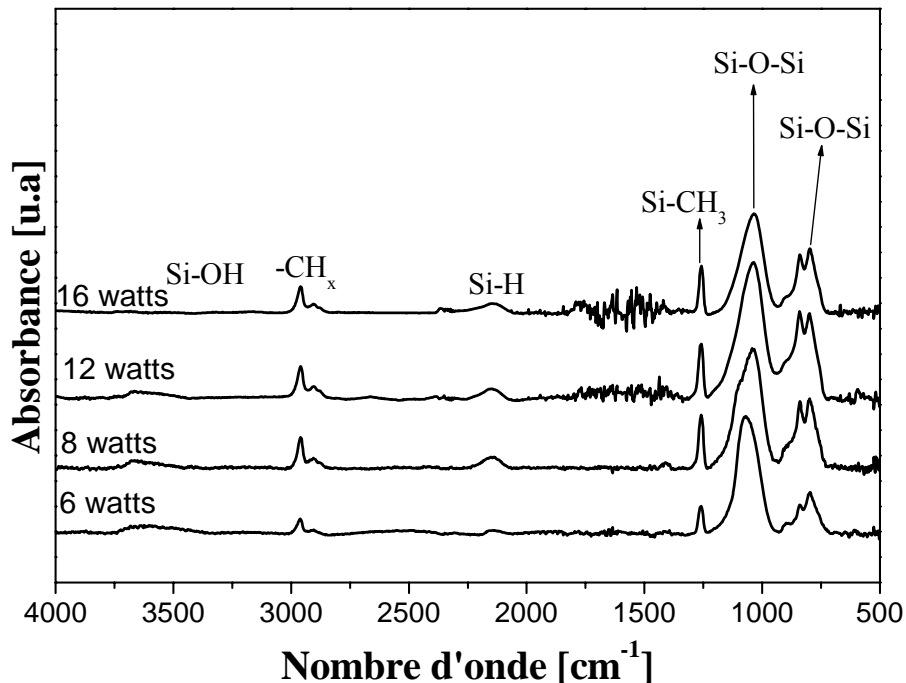


Figure III-28 : Spectres TFIR des films déposés à différentes puissances de décharge (conditions expérimentales : HMDSO pur, 0.4 mbar et un temps de décharge = 5 min).

Nous avons, ensuite regardé l'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et de celui à 1263 cm^{-1} attribué à Si-CH₃ (fig. III-28). L'augmentation de l'intensité du pic Si-O-Si avec la puissance correspond à une augmentation de la dissociation du HMDSO. En ce qui concerne le pic de Si-CH₃, l'absorbance augmente également avec la puissance, mais de façon moins importante que celle du pic de Si-O. Cette augmentation de la puissance induit une augmentation de la densité électronique et/ou de l'énergie moyenne des électrons. Ce sont donc plutôt les liaisons plus faibles qui vont se rompre au profit des liaisons Si-O qui sont plus fortes. Sur la fig. III-29 nous avons reporté la variation des rapports d'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et Si-CH₃/Si-O-Si en fonction de la puissance de décharge. Nous remarquons une légère diminution du rapport de l'intensité de Si-OH/Si-O-Si et une augmentation de celle de Si-CH₃/Si-O-Si en fonction de l'accroissement de la puissance de décharge. D'après les travaux de T. B. Casserly et al. [46] ainsi que M. Creatore [47] et al qui ont mis en évidence les mêmes comportements. L'augmentation de la puissance de décharge provoque la diminution des liaisons

Si-OH, due probablement à une désorption de l'hydrogène ou à une densification plus prononcée du film élaboré. La diminution de Si-OH peut avoir deux effets : un remplacement de Si-O par Si-H (et probablement par Si-Si) et une densification du film élaboré [31]. Delfino et al [48] ont montré que la formation de la bande Si-H empêche l'incorporation de l'eau dans les couches, ce qui peut expliquer la diminution des liaisons Si-OH en fonction de la puissance de décharge (fig. III-30). Cette diminution suggère une diminution de la porosité des films [31] et ainsi une diminution de leur pouvoir d'absorption de la vapeur d'eau. Ceci pourrait expliquer l'évolution de la réponse électrique de notre capteur en fonction de HR.

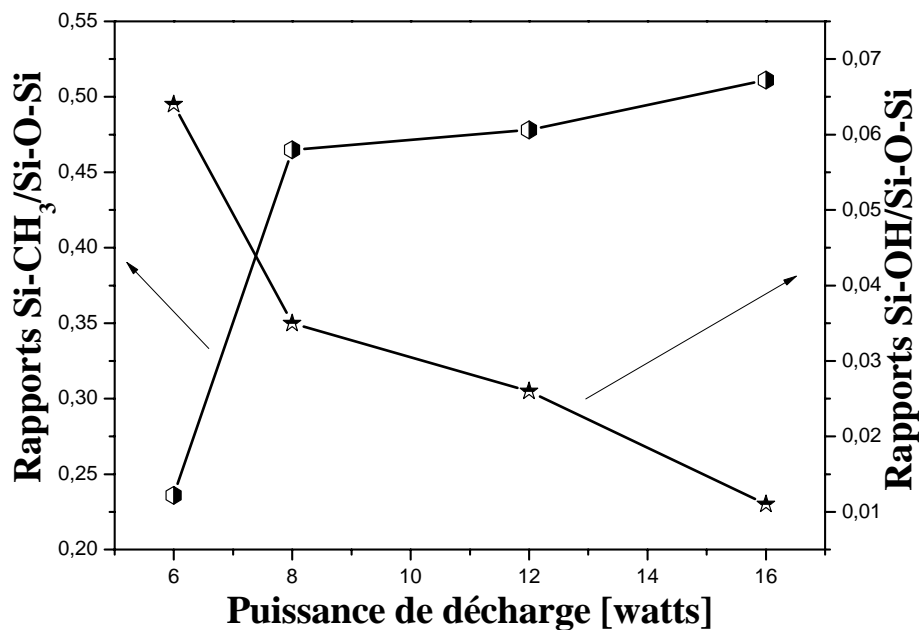


Figure III-29: Evolution du rapport d'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et Si-CH₃/Si-O-Si en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4 mbar et un temps de décharge de 5 min.

De plus, l'absorbance normalisée du pic Si-OH qui diminue avec la puissance de décharge indique la formation de la liaison Si-O-Si à travers la réaction chimique suivante [36] :



On peut expliquer cette tendance comme suit : la puissance semble favoriser un caractère plus inorganique du film et conduit à la condensation des groupements hydroxyles pour former des liaisons Si-O-Si [49].

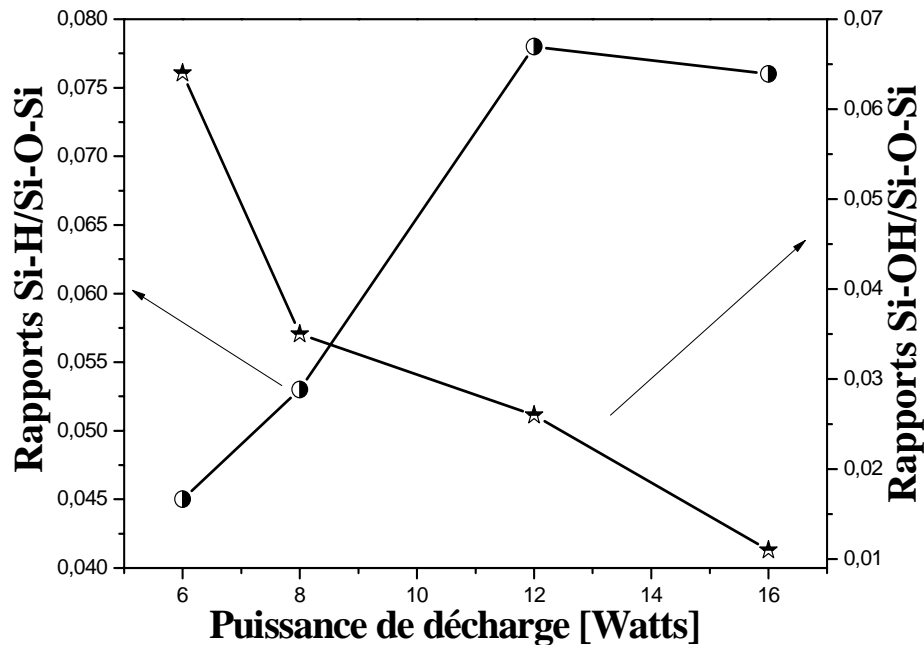


Figure III-30 : Evolution du rapport d'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et Si-H/Si-O-Si en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4 mbar et un temps de décharge de 5 min.

Afin de vérifier la densification du film, nous avons tracé sur la fig. III-31 l'évolution de la position du pic Si-O-Si et sa largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4 mbar et un temps de décharge de 5 minutes.

Nous constatons que, lorsque la puissance de décharge augmente, la position du pic Si-O-Si se décale vers les faibles nombres d'ondes. En effet, il se décale de 14 cm^{-1} d'une position de 1062 cm^{-1} pour une puissance de 6 Watts à 1048 cm^{-1} pour une puissance de 12 Watts. Alors que, l'association de la largeur à mi-hauteur de ce pic, qui augmente de 88 cm^{-1} à 110 cm^{-1} , s'accompagne par une réduction de l'angle de la liaison Si-O-Si passant de 151.32° à 132.44° (tableau III-6). Le décalage du pic Si-O-Si vers les faibles nombre d'ondes et l'augmentation de sa largeur à mi-hauteur avec la réduction de l'angle de cette liaison ont été confirmés par les travaux de Kihong et al [50], dans l'étude de films diélectriques élaborés à partir de mélanges CF_4 , Si_2H_6 et N_2O . De plus, Song et al [51] ont expliqué ce comportement par une densification du film élaboré lorsque la température du substrat augmente. D'après la littérature, la diminution dans la position du pic Si-O-Si indique une augmentation dans la densification des films déposés [52].

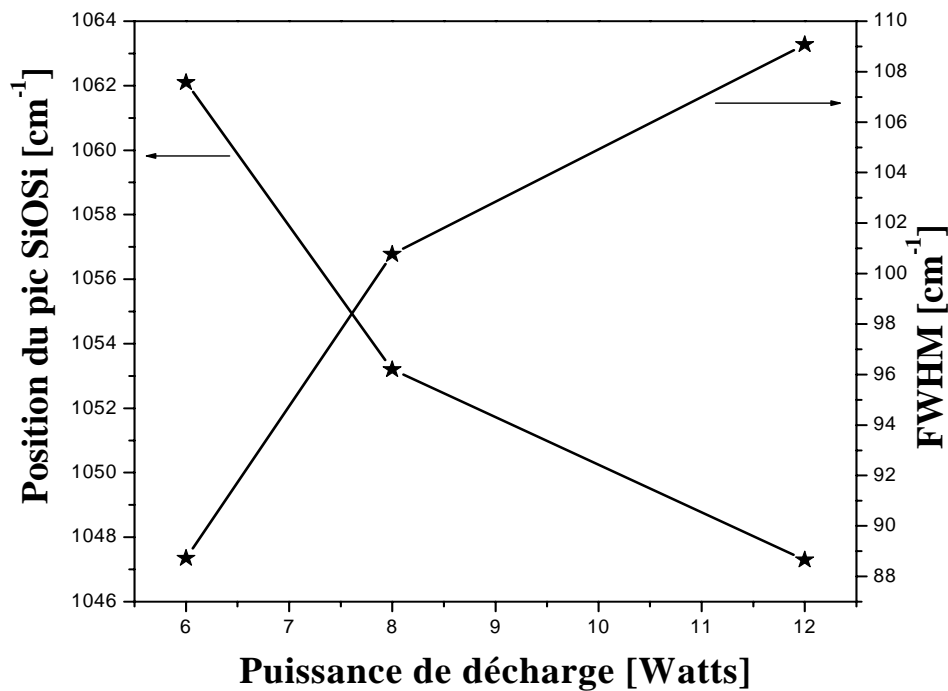


Figure III-31 : Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic Si-O-Si des films élaborés à partir de HMDSO pur, en fonction de la puissance de décharge, pour une pression de 0.4 mbar et une durée de décharge de 5 min.

<i>Puissance de décharge [Watts]</i>	<i>Angles de la liaison Si-O-Si</i>	<i>Indice de réfraction</i>
6	151.32	1.49
8	134.18	1.62
12	133.88	1.52
16	132.44	1.50

Tableau III-6 : Effet de la puissance de décharge.

III.9- Etude de l'effet du mélange HMDSO/O₂

III.9.1- Etude de la réponse en impédance

Notre intérêt dans ce projet de recherche est de trouver des conditions de décharge optimale afin d'élaborer une couche sensible à la présence de vapeur d'eau pour une large gamme de HR et avec une faible hystérésis. Pour cela, l'effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère HMDSO pendant la polymérisation plasma sur le pouvoir d'absorption des couches déposées a été également envisagé dans cette partie. Les films ont été élaborés avec une pression

totale de 0.4 mbar, une puissance de 10 Watts et un temps de décharge de 10 min. Le taux d'oxygène dans le mélange a été varié de 20 à 90%.

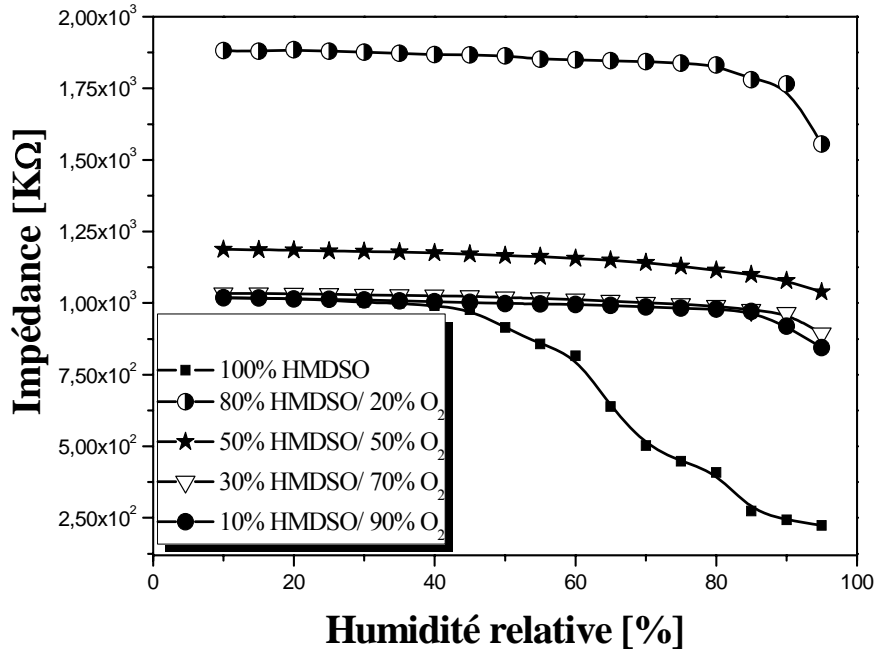


Figure III-32 : Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse en impédance du capteur.

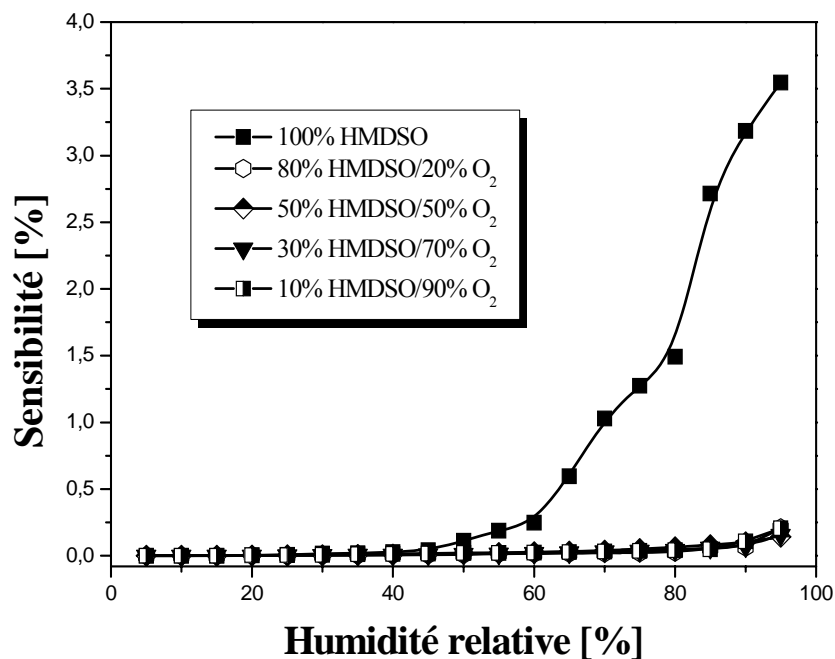


Figure III-33 : Effet de l'addition de l'oxygène sur la sensibilité du capteur.

La fig. III-32 présente les variations d'impédance en fonction de HR pour des capteurs élaborés dans un réacteur plasma à partir de pure vapeur d'HMDSO et en mélange avec de l'oxygène pour

différentes proportions. On remarque clairement que l'ajout de d'oxygène avec le monomère augmente le domaine d'insensibilité et diminue considérablement la sensibilité du capteur. Cette remarque est clairement observée dans la variation de la sensibilité du capteur en fonction d'HR (fig. III-33) pour les mêmes pourcentages d'oxygène. Les films élaborés avec de pures vapeurs d'HMDSO sont nettement sensibles à la présence de molécules d'eau que les couches déposées avec le même monomère mais dilué avec de l'oxygène. La faible sensibilité observée pour les couches élaborées avec le mélange HMDSO/O₂ peut être due à une formation d'une structure plus dense, donc une réduction de la porosité.

III.9.2- Analyse physico-chimique

Sur la fig. III-34 nous avons représenté l'effet de l'ajout de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation sur l'évolution des spectres FTIR des films déposés à une pression de 0,4 mbar à partir d'un mélange HMDSO/Oxygène avec différentes proportions. Nous remarquons à partir de la fig. III-34, que sous l'effet de l'augmentation de la proportion de l'oxygène, il y a formation et augmentation de l'intensité de certains groupements avec une absence d'autres. Concernant le spectre du film élaboré avec 90% d'O₂, on remarque l'absence de pics associés aux liaisons $-(CH_3)_x$ et l'évolution des pics Si-O-Si et de la bande Si-OH. L'absence du pic $-(CH_3)_x$ mène vers une densification du film déposé.

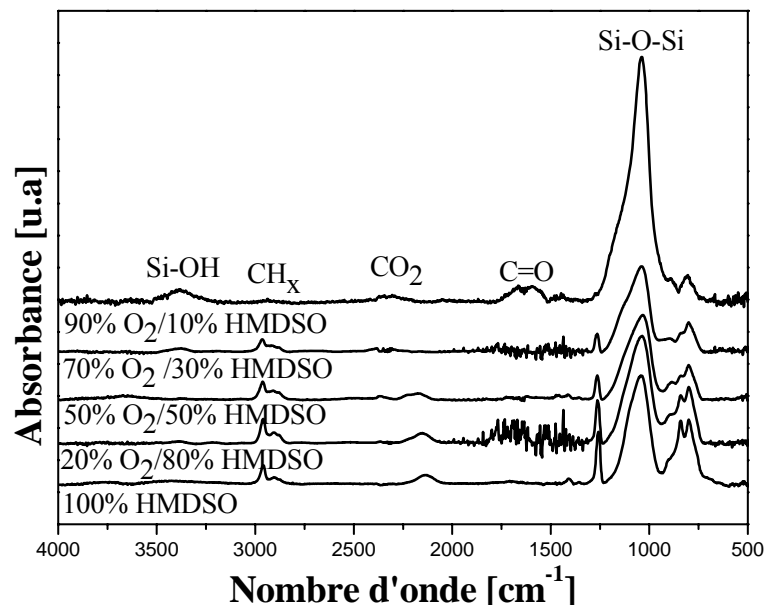


Figure III-34 : Evolution des spectres infrarouges d'échantillons élaborés à partir du mélange HMDSO/O₂, avec une puissance de décharge de 10 Watts, pression totale de 0.4 mbar et une durée de dépôt de 10 min.

Sur les fig. III-35 et III-36, nous avons représenté les évolutions des rapports des pics Si-OH/Si-O-Si, Si-CH₃/Si-O-Si et Si-H/Si-O-Si en fonction du taux d'oxygène.

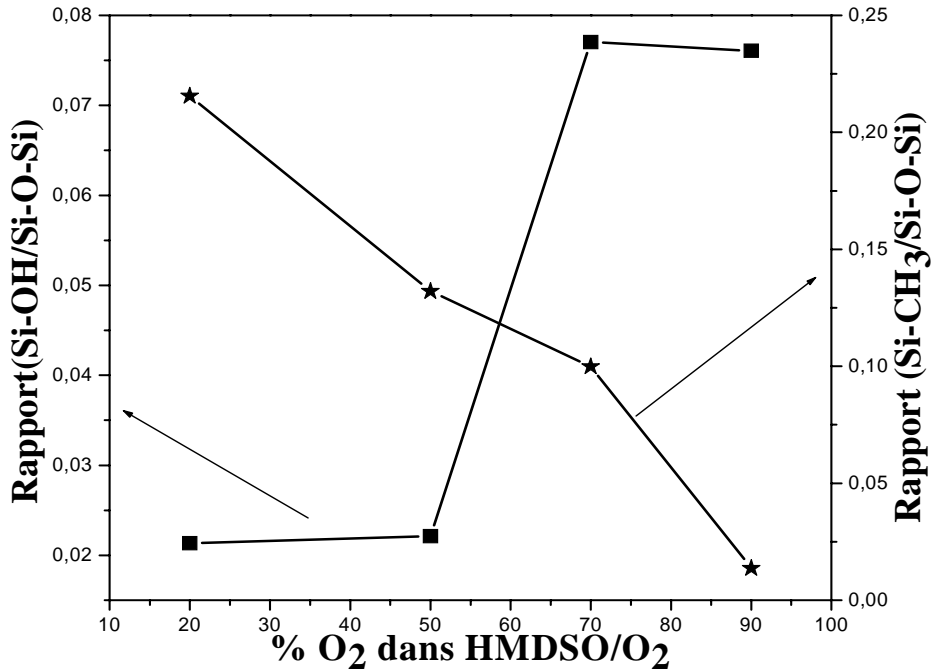
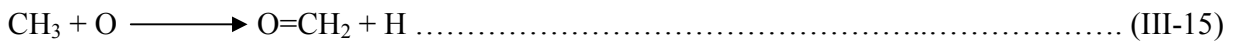


Figure III-35 : Evolution du rapport de l'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et CH₃/Si-O-Si pour des films élaborés en mélange à 0.4 mar et un temps de décharge de 10 min.

Nous avons enregistré une décroissance des rapports Si-CH₃/Si-O-Si et Si-H/Si-O-Si accompagnée par une augmentation du rapport Si-OH/Si-O-Si en fonction du taux d'oxygène additif. Selon Arup Jyoti Choudhury et al [52], la diminution dans l'intensité du pic Si-(CH₃)_x peut indiquer une structure du film réticulé (cross linking). La diminution des groupements Si-CH₃ et Si-H, qui disparaissent pour un fort taux d'oxygène (90%), peut être expliquée par la formation des liaisons Si-OH en fonction du pourcentage d'O₂ dans le mélange HMDSO/O₂. Cela est confirmé par la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène en formant par conséquent des liaisons Si-OH comme suit [29]:



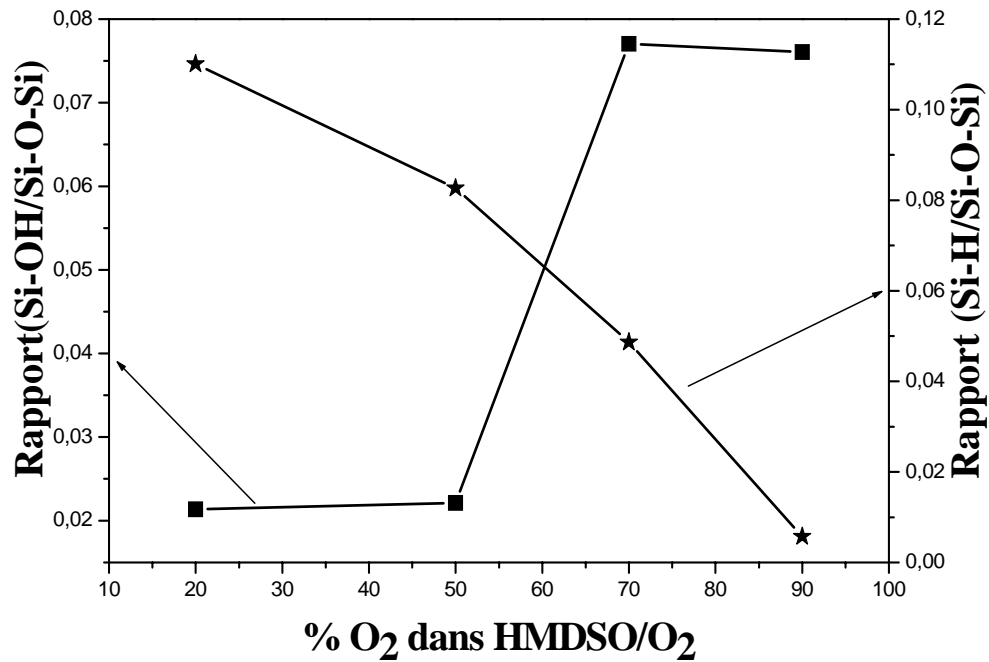


Figure III-36 : Evolution du rapport de l'intensité des pics Si-OH/Si-O-Si et Si-H/Si-O-Si pour des films élaborés en mélange à 0.4 mar et un temps de décharge de 10 min.

Delfino et al [48] ont prouvé que la formation des liaisons Si-H empêche l'incorporation de l'eau dans les couches. Ce résultat est confirmé par la diminution de l'intensité du pic OH dans les spectres infrarouges pour les faibles taux d'O₂. Benissad et al [31] ont montré également, que la diminution de l'hydrogène et du carbone dans les films élaborés peut être attribuée à la disparition des groupements organiques due au phénomène de gravure assisté par la présence des atomes d'oxygène.

Mélange O ₂ % / HMDSO%	Épaisseur [nm]	Intensité du pic Si-O-Si	Indice de réfraction à 632 [nm]
HMDSO pur	1028	2.94E-4	1.4768
50% O ₂ /50% HMDSO	540	2.2E-4	1.4809
70%O ₂ / 0% HMDSO	467	2.65E-4	1.5024
90%O ₂ /10% HMDSO	162	4.17E-4	1.5055

Tableau III-7 : Caractéristiques structurales des couches déposées d'après HMDSO/O₂.

L'augmentation d'indice de réfraction pour ces films en fonction du taux d'oxygène additif peut avoir plusieurs origines, telles qu'un excès d'atomes de silicium dans les films (soit la présence de liaisons Si-Si) et/ou la présence de carbone. D'après les résultats obtenus dans le tableau III-7, nous pensons que ce haut indice de réfraction ne peut pas être expliqué par une augmentation dans le contenu du carbone et nous suggérons qu'il pourrait être attribué à la densification des films élaborés à la présence de liaison Si-Si.

III.10- Conclusion

Des films organosiliciés ont été déposés sur des substrats interdigités pour le développement d'un capteur d'humidité.

Concernant l'évaluation des caractéristiques essentielles du capteur, les résultats ont montré que l'impédance du capteur décroît avec l'augmentation du taux de HR.

Les courbes de sensibilités pour le cycle d'adsorption et de désorption étaient similaires présentant une faible hystérésis et une bonne propriété réversible de détection.

Le temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre 8 et 34 s et 8 et 68 s pour les capteurs à base d'HMDSO et le TEOS, respectivement.

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

L'étude fréquentielle de la réponse en impédance du capteur montre une diminution significative de la sensibilité avec l'augmentation de la fréquence du signal d'excitation et pour obtenir une bonne sensibilité sur tout le domaine de HR exploré, une faible fréquence de polarisation du capteur devrait être appliquée.

Le diagramme du Nyquist montre que le comportement du capteur vis-à-vis des changements de HR peut être modélisé par un circuit électrique comprenant une résistance en parallèle avec une capacité.

La caractérisation physico-chimique des couches déposées par spectroscopie FTIR a révélé une diminution de l'intensité du pic Si-OH et l'augmentation de l'intensité du pic Si-H avec l'augmentation de durée de décharge plasma menant vers une densification de la structure des couches sensibles.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont montré une croissance uniforme des films déposés avec une distribution des pores à travers toute la surface de la couche.

L'augmentation de la puissance de décharge permet l'obtention de films hautement réticulés (cross linking) par conséquent une absence ou une diminution du nombre /ou de section des pores dans les films déposés.

L'addition de l'oxygène avec le monomère HMDSO pendant la polymérisation plasma réduit considérablement le pouvoir d'absorption de molécules d'eau des couches déposées due à l'absence des pics associés aux liaisons $-(CH_3)_x$ et l'évolution des pics Si-O-Si.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Kyoko Yatsuzuka, Yoshio Higashiyama and Kazutoshi Asano, “*Fundamental characteristics of hydrophilic polymer (Polyether Block Amide) as a humidity sensor*”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L 461 – L 463.
- [2] Kuyyadi P. Biju, Mahaveer K. Jain, “*Sol–gel derived TiO₂:ZrO₂ multilayer thin films for humidity sensing application*”, Sensors and Actuators B 128 (2008) 407–413.
- [3] Madhavi V. Fuke, P.V. Adhyapak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, R.C. Aiyer, “*Electrical and humidity characterization of m-NA doped Au/PVA nanocomposites*”, Talanta 78 (2009) 590–595.
- [4] Milind V. Kulkarni, Annamraju Kasi Visi Viswanath, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, “*Synthesis, Characterization, and Morphology of p-Toluene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline: A Material for Humidity Sensing Application*”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 43, 2161–2169 (2005).
- [5] K. Arshaka , K.Twomey and D.Egan, “*A Ceramic Thick Film Humidity Sensor Based on MnZn Ferrite*”, Sensors 2002, 2, 50-61.
- [6] R. Sundaram and K. S. Nagaraja, “*Solid state electrical conductivity and humidity sensing properties of WO₃–Y₂O₃ composites*”, phys. stat. sol. (a) 201, No. 3, 529–535 (2004).
- [7] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira, “*AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors*”, Sensors and Actuators B 107 (2005) 353–359.
- [8] I.Fratoddi, P.Altamura, A.Bearzotti, A.Furlani, M.V.Russo, “*Electrical and morphological characterization of poly(monosubstituted)acetylene based membranes: application as humidity and organic vapors sensors*”, Thin Solid Films 458 (2004) 292–298.
- [9] Mujie Yang, Yang Li, Xiaowei Zhan, Mingfang Ling, “*A Novel Resistive-Type Humidity Sensor Based on Poly(p-diethynylbenzene)*”, Received 13 July 1998; accepted 10 April 1999.
- [10] D. Patil, Y.K. Seo, Y. K. Hwang, J. S. Chang, P. Patil, “*Humidity sensitive poly(2,5-dimethoxyaniline)/WO₃ composites*”, Sensors and Actuators, vol. B 132, , pp. 116–124, Jan. 2008.
- [11] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “*Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development*”, Thin Solid Films 517 (2009) 4455–4460.

- [12] Long Yu Li, Yong Fen Dong, Wei Fen Jiang, Hui Fang Ji, Xin Jian Li, “*High-performance capacitive humidity sensor based on silicon nanoporous pillar arra*”, Thin Solid Films 517 (2008) 948–951.
- [13] C.P.L. Rubinger, C.R. Martins, M.-A. De Paoli, R.M. Rubinger, “*Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization*”, Sensors and Actuators B 123 (2007) 42–49.
- [14] Wei Fen Jiang, Min Jia, Yu Sheng Wang, Long Yu Li, Xin Jian Li, “*Accelerated resistive humidity sensing properties of silicon nanoporous pillar array*”, Thin Solid Films 517 (2009) 2994–2996.
- [15] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, “*Structure and humidity sensitive electrical properties of the Sn^{4+} and/or Mo^{6+} substituted Mg ferrite*”, Sensors and Actuators B 115 (2006) 589–595.
- [16] Z. Yao, M. Yang, Sens. Actuators B 117 (2006) 93.
- [17] Yang Li, Mujie Yang, “*Humidity sensitive properties of substituted polyacetylenes*”, Synthetic Metals 129 (2002) 285–290.
- [18] Mikko Björkqvist, Jarno Salonen, Jaani Paski, Ensio Laine, “*Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor*”, Sensors and Actuators A 112 (2004) 244–247.
- [19] Zhuyi Wang, Cheng Chen, Tong Zhang, Hailing Guo, Bo Zou, Rui Wang, Fengqing Wu, “*Humidity sensitive properties of K^+ -doped nanocrystalline $\text{LaCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$* ”, Sensors and Actuators B 126 (2007) 678–683.
- [20] Youngdeuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park, “*Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide*”, Sensors and Actuators B 141 (2009) 441–446.
- [21] Jing Wang, Bao Kun Xu, Sheng Ping Ruan, Shi Ping Wang, “*Preparation and electrical properties of humidity sensing films of BaTiO_3 /polystyrene sulfonic sodium*”, Materials Chemistry and Physics 78 (2003) 746–750.
- [22] Pi-Guey Su, Wen-Yuan Tsai, “*Humidity sensing and electrical properties of a composite material of nano-sized SiO_2 and poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate)*”, Sensors and Actuators B 100 (2004) 417–422.

- [23] Jing Wang, Kaihe Shi, Lihua Chen, Xiaojun Zhang, “*Study of polymer humidity sensor array on silicon wafer*”, Journal of Materials Science 39 (2004) 3155 – 3157.
- [24] Bozhi Yang, Burak Aksak, Qiao Lin, Metin Sitti, “*Compliant and low-cost humidity nanosensors using nanoporous polymer membranes*”, Sensors and Actuators B 114 (2006) 254–262.
- [25] S. Agarwal, G.L. Sharma, “*Humidity sensing properties of (Ba, Sr)TiO₃ thin films grown by hydrothermal–electrochemical method*”, Sens. Actuators, vol. B 85, pp. 205–211, 2002.
- [26] E. Bouvier, “*Etude de la nature de couches barrières à l’oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d’élaboration*”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (1999).
- [27] M.T. Kim, J. Lee, “*Characterization of amorphous SiC:H films deposited from hexamethyldisilazane*”, Thin Solid Films 303 (1997) 137–179.
- [28] Chien-Tsung Wang, Chun-Lung Wu, I-Chereng Chen, Yi-Hsiao Huang, “*Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films*”, Sensors and Actuators B 107 (2005) 402–410.
- [29] M.F.A.M. van Hest, A. Klaver, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, “*Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin films*”, Thin Solid Films 449 (2004) 40–51.
- [30] L. Zajickova, V. Bursikova, Z. Kucrova, J. Franclova, P. Stahel, V. Perina, A. Mackova, “*Organosilicon thin films deposited by plasma enhanced CVD: Thermal changes of chemical structure and mechanical properties*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1255–1259.
- [31] N. Benissad, K. Aumaille, A. Granier, A. Goulet, “*Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*”, Thin Solid Films 384 (2001) 230–235.
- [32] M.L.P. da Siva, I.H. Tan, A.P. Nascimento Filho, E. Galeazzo, D.P. Jesus, “*Use of plasmerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane (HMDS) films for sensor developpemt*”, Sensors and Actuators B 91 (2003) 362–369.
- [33] S. Sahli, Y. Segui, S. Ramdani and Z. Takkouk, “*R.f. plasma deposited from hexaméthylidisiloxane-oxygen mixtures*”, Thin Solid films 250 (1994) 206–212.

- [34] R. A. B. Devine, “*structural nature of the Si/SiO₂ interface through infrared spectroscopy*”, Appl. Phys. Lett, 68(22), 3108 (1996).
- [35] C. Martinet, R.A.B.Devine, “*Comparison of experimental and calculated TO and LO oxygen vibrational modes in thin SiO₂ films*”, J. of-Non. Cryst. Sol. 187, 96 (1995).
- [36] Aziz Zenasni, “*Couche à faible permittivités diélectriques élaborées par plasma Micro-onde d’organosilicies*”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [37] K. Takizawa, Y. Mori, N. Miyatake, K. Murata, “*Characteristics of monopole antenna plasmas for TEOS PECVD*”, Thin Solid Films, 516 (2008) 3605–3609.
- [38] R.A.M. Carvalho, R.R. Lima, A.P. Nascimento Filho, M.L.P. Silva, N.R. Demarquettec, “*Plasma polymerized TEOS films for nanochannels formation and sensor development*”, Sensors and Actuators B 108 (2005) 955–963.
- [39] G. Lucovsky, M.J. Manitini, J.K. Srivastava, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 530.
- [40] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, “*Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma: effect of oxygen fraction*”, Vacuum 82 (2008) 742.
- [41] Jennifer Ubrig, “*Encapsulation de dispositifs sensibles à l’atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD*”, Thèse de doctorat de l’Ecole Polytechnique, (2007).
- [42] K. Ito, T. Oka, Y. Kobayashi, R. Suzuki, T. Ohdaira, “*Variable-energy positron annihilation study of subnanopores in SiOCH-based PECVD films*”, Radiation Physics and chemistry 76 (2007) 213.
- [43] Masanobu Matsuguchi, Nozomi Maeda, Yoshiro Sakai, “*Competitive sorption of water vapor and CO₂ in photocrosslinked PVCA film for a capacitive-type humidity sensor*”, Journal of applied polymer science, vol. 83, 401-407 (2002).
- [44] M^{me}. Elena Fernandez Ibañez, “*Etude de la carbonisation et l’activation de précurseurs végétaux durs et mous*”, Thèse de doctorat, Université de Granada, (2002).
- [45] F. Kraus, S. Cruz, J. Müller, “*Plasma polymerized silicon organic thin films from HMDSN for capacitive humidity sensors*”, Sens. Actuators B Chem. 88 (2003) 300-311.
- [46] T. B. Casserly, K. K. Gleason, “*Chemical vapor deposition of organosilicon thin films from methylmethoxysilanes*”, Plasma Process. Polym., 2, 679-687 (2005).

- [47] M. Creatore, F. Palumbo, R. D'agostino, P. Fayet, “*RF plasma deposition of SiO-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimization*”, Surf. Coat. Technol., 142-144, 163-168 (2001).
- [48] M. Delfino, W. Tsai, G. Reynolds, M.E. Day, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3426.
- [49] Camille Petit-Etienne, “*Dépôt d’oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à base pression et à pression atmosphérique sur de l’acier: application aux propriétés anticorrosion*”, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2007).
- [50] Kihong Kilm, Daehyuk Kwon, G.S. Lee, “*Properties of low dielectric constant fluorinated silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition*”, Thin Solid Films 332 (1998) 369-374.
- [51] Juho Song, G.S. Lee, P.K. Ajmera, “*Chemical and electric properties of low temperature plasma enhanced CVD silicon oxide films using Si₂H₆ and N₂O*”, Thin Solid Films 270 (1995) 512-516.
- [52] Arup Jyoti Choudhury, Joyanti Chutia, Hemen Kakati, Shruti A. Barve, Arup Ratan Pal, Neelotpal Sen Sarma, Devasish Chowdhury, Dinkar S. Patil, “*Studies of radiofrequency plasma deposition of hexamethyldisiloxane films and their thermal stability and corrosion resistance behavior*”, Vacuum 84 (2010) 1327-1333.

Chapitre IV

*Modélisation
de la structure étudiée*

Chapitre IV :

Modélisation de la structure étudiée

IV.1- Introduction

La modélisation de tout système permet de prédire son fonctionnement et a posteriori d'optimiser son efficacité. Dans le cas du capteur d'humidité à base de film organosilicié, plusieurs mécanismes physiques distincts entrent en compte. Nous nous sommes d'abord intéressés à la problématique de l'évolution temporelle de la concentration de molécules d'eau dans la couche sensible. En suite, nous avons également étudié les spécificités du phénomène de transport électrique dans la structure élaborée en se basant sur l'analyse des mesures présentées dans le chapitre précédent.

IV.2- Rappels théoriques sur le phénomène de diffusion

IV.2.1- Mécanisme de diffusion

La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre, comme résultat des mouvements aléatoires des molécules. En fait, il existe deux approches différentes concernant la diffusion de molécules d'eau dans un matériau composite [1] :

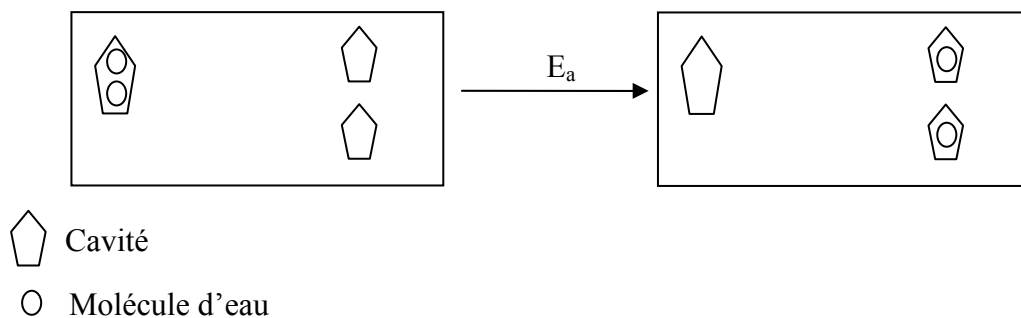


Figure IV-1 : Théorie de volume libre.

- ✓ La première est la théorie du volume libre selon laquelle les molécules d'eau migrent vers les espaces libres du matériau (cavités). Les espaces libres comprennent les espaces entre les macromolécules entremêlées du polymère et les espaces dans les zones interfaciales entre les constituants du matériau. Lorsque notre matériau est mis au contact de l'eau, la diffusion d'eau dépendra de la quantité de cavités ainsi que de leurs dimensions. Les molécules d'eau se déplacent d'un site à l'autre avec une énergie d'activation E_a .

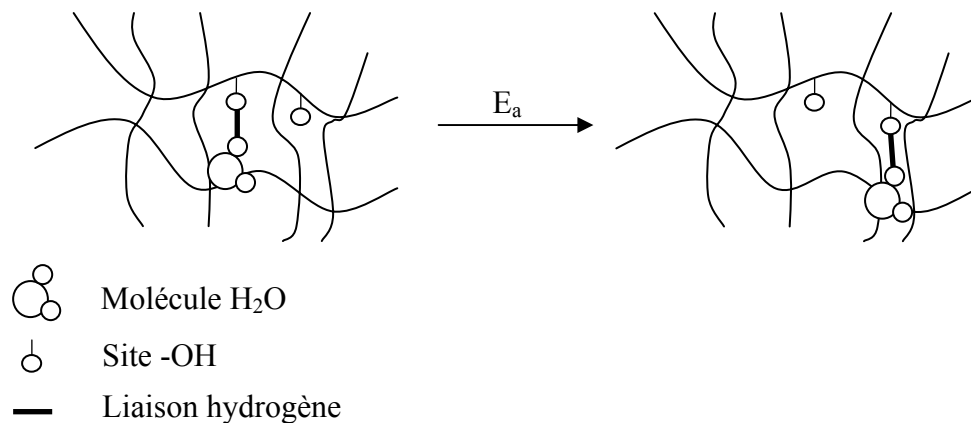


Figure IV-2 : Diffusion moléculaire.

- ✓ La seconde est une approche moléculaire où la diffusion d'eau serait liée à la présence de sites polaires dans les chaînes du polymère. Selon cette théorie, le matériau qui possède de nombreux sites hydrophiles, se lie doublement (et parfois triplement) avec chaque molécule d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. La diffusion se ferait alors d'un site à l'autre, par un phénomène de piégeage- dépiégeage (la molécule d'eau doit se dépiéger d'un site et puis migrer pour se trouver de nouveau piégée sur un autre site).

IV.2.2- Modélisation de la diffusion : Loi de Fick

IV.2.2.a- Modèle théorique

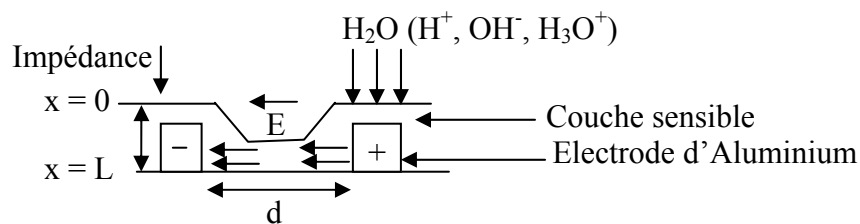


Figure IV-3 : Schéma du modèle théorique.

Pour la mesure du temps de réponse, la concentration des molécules d'eaux instantanée "vue" par le capteur peut approximativement être décrit par le modèle de **Fick**. Cependant, les deux phénomènes de diffusion décrits précédemment peuvent être décrits par plusieurs modèles mathématiques, dont le modèle de **Fick**. Ce modèle de diffusion suppose que le milieu de diffusion est macroscopiquement isotrope, que la structure et les caractéristiques de diffusion sont les mêmes relativement aux différentes directions de diffusion en tous points de ce milieu. Il peut être présenté brièvement comme suit : si nous

admettons que des molécules d'eau introduites dans le matériau sont susceptibles de se déplacer d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration.

Le modèle de diffusion d'humidité relative dans la couche sensible déposée est caractérisé par un coefficient de diffusion, le flux des molécules d'eaux à travers notre matériau est décrit par l'équation :

$$J = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \dots\dots\dots (IV-1)$$

Avec :

J : le flux ou quantité des molécules d'eaux diffusant à travers une surface par unité de temps (g.m⁻²) ;

C(x, t) : concentration d'humidité (nombre de molécule d'eau par unité de volume, g.m⁻³) ;

∂C(x, t)/∂x : le gradient de concentration normalement à la surface de diffusion ;

D : coefficient de diffusion d'humidité ou diffusivité. Sa valeur dépend des conditions physiques (nature du milieu, élément diffusant, température).

Il faut noter que les phénomènes de diffusion dans les polymères sont thermiquement activés. La vitesse de diffusion dépend de la température et le coefficient de diffusion D varie suivant la loi d'Arrhenius [2]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \dots\dots\dots (IV-2)$$

Avec,

D₀ : facteur pré exponentiel (m².s⁻¹) ;

E_a : énergie d'activation apparente pour le processus de diffusion (J.mol⁻¹) ;

K : constante de Botzmann (1.38 10⁻²³ J.K⁻¹) ;

T : température (K).

L'énergie d'activation **E_a** représente la barrière énergétique que les molécules d'eau ont à franchir pour sauter d'un site à l'autre dans la matrice du matériau. En absence de champ électrique, l'énergie de saut est fournie par l'agitation thermique (KT).

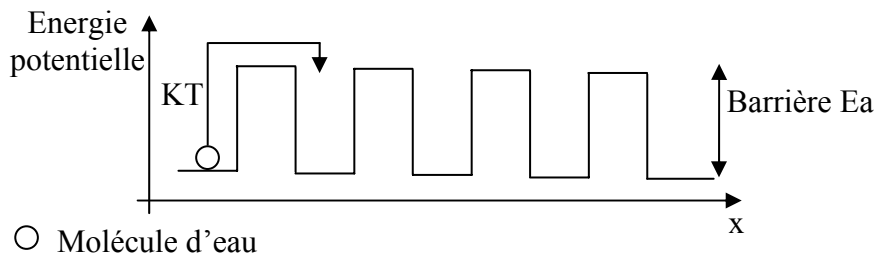


Figure IV-4 : Mécanisme de saut d'une molécule d'eau dans la matrice du matériau.

La première loi de **Fick** se transforme en considérant qu'il y a une conservation globale du nombre de molécules d'eau, autrement dit que la différence des flux entrant et sortant dans un volume donné multiplié par le temps est égale à la variation du nombre de molécule dans ce volume pendant le même intervalle de temps. Nous obtenons donc la deuxième loi de **Fick** [3] avec une seule dimension (diffusion unidimensionnelle):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \dots\dots\dots (IV-3)$$

Le modèle mathématique présenté par cette équation de diffusion régit l'évolution de la concentration en molécules d'eau en fonction du temps et de la profondeur. Ce modèle de diffusion suppose qu'aucune humidité n'est présente à l'intérieur du film dans son état initial et que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration de l'humidité dans le film. La résolution numérique de ce genre de problèmes, passe dans la plus part des cas par une discrétisation du domaine de résolution et l'application des conditions initiales et les conditions aux limites.

L'évolution de la concentration surfacique en fonction du temps $C(t)$ (cinétique de diffusion) est calculée par l'intégration directe de la concentration local $C(x, t)$ calculé en tout point de l'épaisseur et à chaque instant t . Dans ce cas, la cinétique de diffusion est donné par :

$$C(t) = \int_0^L C(x,t) dx \dots\dots\dots (IV-4)$$

Le plus souvent deux méthodes numériques différentes sont utilisées pour résoudre les équations aux dérivés partielles. La méthode des différences finis MDF et la méthode d'éléments finis MEF. Dans notre cas nous avons utilisé la méthode des différences finis MDF.

Autrement dit, pour suivre la cinétique de diffusion on va calculer le temps caractéristique de diffusion donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{L^2}{D} \dots\dots\dots (IV-5)$$

Où τ : est le temps caractéristique de la diffusion.

Le temps caractéristique de la diffusion est une grandeur expérimentale qui permet d'estimer l'avancement de la réaction. Pour des temps de l'ordre de $\frac{\tau}{2}$, l'essentiel du processus de la diffusion a eu lieu.

IV.2.2.b- Résolution numérique de l'équation de diffusion

Pour résoudre l'équation de diffusion, on la remplace par un problème approché (système d'équation linéaire), basé sur un modèle discret du phénomène concerné (discrétisation du film).

✚ Technique de discrétisation

On dit qu'une grandeur est continue ou continument variable lorsqu'elle peut prendre des valeurs infiniment proches l'une de l'autre. Par opposition on dit qu'une grandeur est discrète si elle ne peut prendre que des valeurs discernables l'une de l'autre. L'opération de passage d'une grandeur continue à une grandeur discontinue s'appelle discrétisation. Cette discrétisation est opérée par échantillonnage de la grandeur continue. On subdivise le domaine de diffusion en k tranches d'épaisseur Δx et on affecte la diffusion sur des petits intervalles de temps Δt . En tenant compte de l'évolution de la diffusion en fonction du temps, on obtiendra le maillage suivant (Δx et Δt). L'incrément de distance (profondeur) est indexé par (i) et l'incrément de temps par (j) (fig. IV-5).

Le maillage de la fig. IV-5 est formé par les droites x_i et t_j avec :

$$x_i = i. \Delta x \quad (i = 1,2,3,\dots\dots\dots k)$$

$$t_j = j. \Delta t \quad (j = 1,2,3,\dots\dots\dots t_{max})$$

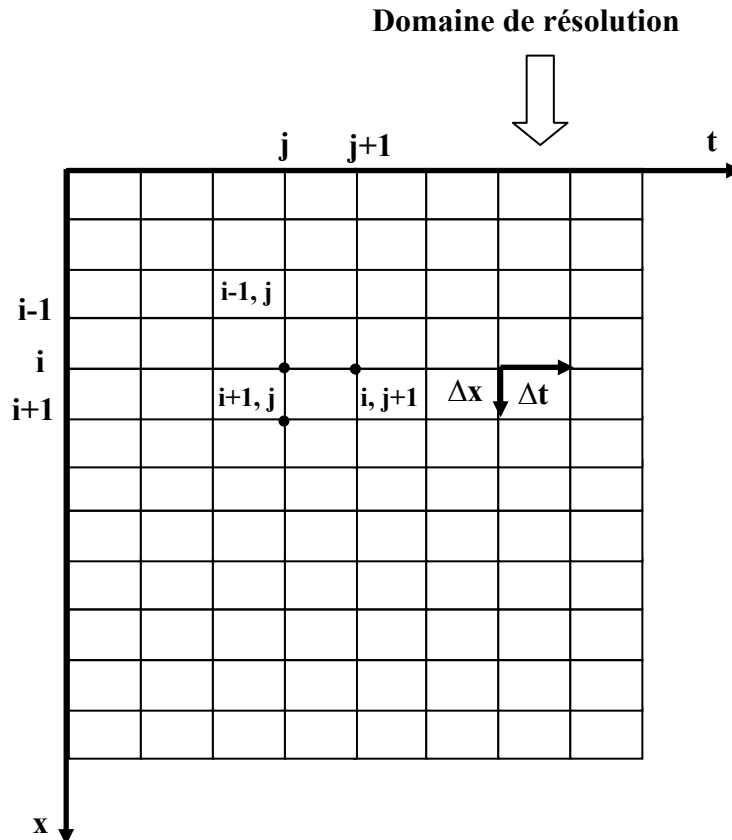


Figure IV-5 : *Discrétisation du domaine de résolution.*

✚ Discrétisation de l'équation de diffusion

L'échantillon à une forme de rectangulaire mince. La surfaces exposée aux molécules d'eau sont supposées infinies, ce qui veut dire que les dimensions latérales sont très grandes devant l'épaisseur L , $L \ll I$ et I est la longueur de la surface, la diffusion aura donc lieu principalement à travers cette surface (pas de diffusion par les bords) ;

Dans l'analyse actuelle, avant exposé l'échantillon à l'humidité, on le suppose qu'aucune humidité relative n'est présente à l'intérieur du film dans son état initial et que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration d'humidité relative dans le film. En plus, on n'assume que la cinétique de diffusion donnée par la loi de **Fick**.

Dans ce qui suit, nous allons déterminer les valeurs approchées de la solution cherchée aux nœuds du domaine de résolution de la fig. IV-5.

On note :

$$C(x_i, t_j) = C(i \Delta x, j \Delta t) = C(i, j) \dots\dots\dots (IV-6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C(i, j) - C(i-1, j)}{\Delta x} \dots\dots\dots (IV-7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C(i, j) - C(i, j-1)}{\Delta t} \dots\dots\dots (IV-8)$$

Nous pouvons déduire donc :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{(C(i+1, j) - C(i, j)) - (C(i, j) - C(i-1, j))}{\Delta x^2}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C(i+1, j) - 2C(i, j) + C(i-1, j)}{\Delta x^2} \dots\dots\dots (IV-9)$$

Le modèle représenté par l'équation de diffusion (IV-3) aura pour forme approchée :

$$\frac{C(i, j+1) - C(i, j)}{\Delta t} = D \frac{(C(i+1, j) - 2C(i, j) + C(i-1, j))}{\Delta x^2} \dots\dots\dots (IV-10)$$

Après organisation des termes la forme approchée (IV-10) aura la forme suivante :

$$C(i, j+1) - C(i, j) = \frac{D \Delta t}{\Delta x^2} (C(i+1, j) - 2C(i, j) + C(i-1, j)) \dots\dots\dots (IV-11)$$

Avec le coefficient de diffusion D reste constant au cours du temps, si on pose :

$$A = \frac{D \Delta t}{\Delta x^2} = cte$$

L'expression (IV-11) devient :

$$C(i, j+1) = AC(i+1, j) + (1 - 2A)C(i, j) + AC(i-1, j) \dots\dots\dots (IV-12)$$

$C(i, j)$: représente la valeur de la concentration à l'instant t et la position $x(t)$;

$C(i, j + 1)$: représente la valeur de la concentration à l'instant $t+\Delta t$ et la position $x(t+\Delta t)$.

Les k tranches représentent k plans de concentrations égaux perpendiculaires au plan de diffusion (pas de diffusion latérale), chaque plan est représenté par un point de concentration $C(i, j)$, les k points décrivent le profil de concentration. La diffusion est alors assurée par un transfert entre les nœuds du maillage.

Il est clair donc que le nouveau profil de concentration pour chaque durée d'absorption pourra être déduit à partir de l'étape précédente.

A partir de l'expression (IV-12), le profil de concentration représenté par k points, après une durée d'absorption $j.\Delta t$ est défini par la résolution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} C(1, j + 1) = AC(2, j) + (1 - 2A)C(1, j) + AC(0, j) \\ C(2, j + 1) = AC(3, j) + (1 - 2A)C(2, j) + AC(1, j) \\ \dots \\ C(i, j + 1) = AC(i + 1, j) + (1 - 2A)C(i, j) + AC(i - 1, j) \dots \\ \dots \\ C(k, j + 1) = AC(k + 1, j) + (1 - 2A)C(k, j) + AC(k - 1, j) \end{cases} \dots (IV-13)$$

La résolution de ce système par cette façon n'est pas possible, car le nombre des inconnues est supérieur au nombre d'équations. Donc, nous avons utilisé les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes.

+ Application des conditions initiales et aux limites

Pour éliminer le problème posé par $C(0, j)$ et $C(k + 1, j)$ nous allons appliquer les deux conditions aux limites suivantes :

a) En surface :

Si on considère que la concentration en surface est égale à la concentration juste au voisinage de la surface, nous pouvons écrire : $C(0, j) = C(1, j) = C_{\max}$

En appliquant cette condition à (IV-11), on obtient :

$$C(1, j + 1) = AC(2, j) + (1 - A)C_{\max} \dots (IV-14)$$

b) En profondeur :

Si on considère que la concentration est constante, très loin de la surface (faible diffusion), nous pouvons écrire : $C(k + 1, j) = C(k, j) = 0$

En appliquant cette condition à (IV-12), il vient :

$$C(k, j + 1) = AC(k - 1, j) \dots (IV-15)$$

A partir de (IV-14) et (IV-15) le système (IV-13) aura la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} C(1, j + 1) = AC(2, j) + (1 - A)C_{\max} \\ C(2, j + 1) = AC(3, j) + (1 - 2A)C(2, j) + AC_{\max} \\ \dots\dots\dots \\ C(i, j + 1) = AC(i + 1, j) + (1 - 2A)C(i, j) + AC(i - 1, j) \dots\dots\dots (IV-16) \\ \dots\dots\dots \\ C(k, j + 1) = AC(k - 1, j) \end{array} \right.$$

IV.3- Résultats de la modélisation

IV.3.a- Comparaison entre la cinétique de sorption théorique et la réponse temporelle du capteur

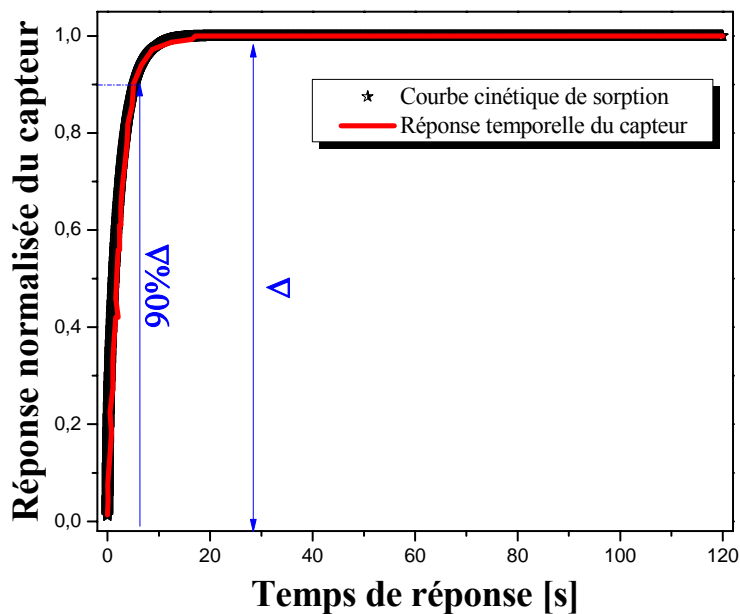


Figure IV-6 : Comparaison entre la courbe expérimentale de sorption cinétique la courbe théorique du processus de diffusion de molécules d'eau.

Après résolution du système d'équations aux dérivées partielles (équations IV-16 et IV-4) par la méthode des différences finies en tenant compte des conditions initiales et aux limites définies ci dessus, la courbe théorique de cinétique de sorption normalisée à été comparée avec la courbe de la réponse temporelle du capteur normalisée (fig. IV-6), afin de montrer que le processus de diffusion est Fickian. Le fittage des courbes théoriques avec les courbes expérimentales ont permis d'estimer les différents paramètres responsables du comportement de la cinétique de sorption. Selon Uksong Kang et al [3] le temps de réponse du capteur d'humidité peut être amélioré par le changement de la géométrie du capteur ou par l'augmentation du coefficient de diffusion. La géométrie du capteur est maintenue fixe pendant cette étude, donc, le seul paramètre responsable de la cinétique de sorption est le

coefficient de diffusion. Un bon accord entre le processus de diffusion théorique et la cinétique expérimentale de sorption de molécules d'eau a été obtenu avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est dans le même ordre de grandeurs que celle publiée dans la littérature [4]. De plus, à partir de l'équation IV-5, le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de $\tau = 18.49 \text{ s}$. Autrement dit, la diffusion suit la loi de Fick pour un temps caractéristique correspondant à $\frac{\tau}{2} = 9.24 \text{ s}$.

La comparaison de la courbe expérimentale de cinétique de sorption d'humidité avec la courbe du processus de diffusion obtenue par simulation donne une information globale sur la variation de la concentration des molécules d'eau, qui permet éventuellement de mettre en évidence la localisation des lignes de courant dans la couche sensible. On peut donc affirmer que la conduction dans la couche sensible étudiée est dans le volume du matériau (fig. IV-7).

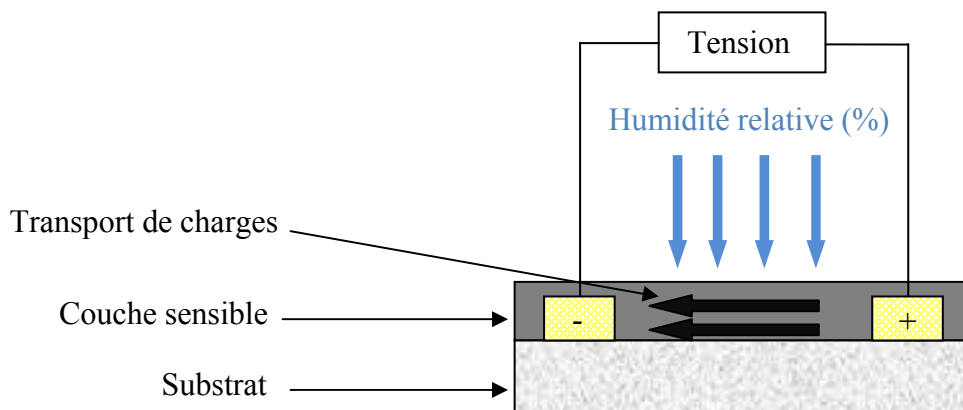


Figure IV-7 : Transport de charges localisé sous surface dans la couche sensible poreux.

Les différentes valeurs des temps caractéristique de diffusion calculés à partir de la relation (IV-5) sont mentionnées dans le tableau IV-1 pour différentes épaisseurs de la couche sensible:

<i>Épaisseurs [nm]</i>	<i>Coefficient de diffusion [cm^2/s]</i>	<i>Temps caractéristique de diffusion [s]</i>	$\frac{\tau}{2}$ [s]
150	$2.5 \cdot 10^{-11}$	9	4.5
215	$2.5 \cdot 10^{-11}$	18.49	9.24
400	$2.5 \cdot 10^{-11}$	64	32
740	$2.5 \cdot 10^{-11}$	219.04	109.52

Tableau IV-1 : Les différentes valeurs du temps caractéristique de diffusion.

D'après le tableau IV-1, nous remarquons une augmentation du temps caractéristique de diffusion avec l'augmentation de l'épaisseur des couches sensibles. Ce comportement est dû

probablement à la densification des films déposés. Autrement dit, à la diminution des pores dans les films élaborés qui favorise la diffusion d'humidité relative. Les résultats montrent par ailleurs que pour une épaisseur de 215 nm on obtient un temps caractéristique de diffusion égale à 9.24 s. Cette valeur est dans le même ordre de grandeur que la valeur trouvée expérimentalement pour le temps de réponse du capteur (8 s). Donc, on peut conclure que la cinétique de sorption du capteur d'humidité est basée sur la diffusion de molécules d'eau qui suit la loi de Fick.

IV.3.b- Evolution de la concentration de molécules d'eau dans le volume de la couche sensible en fonction du taux d'humidité relative

La fig. IV-8 représente les variations de la densité de molécules d'eau diffusée à l'intérieur de la couche sensible en fonction du taux d'humidité relative.

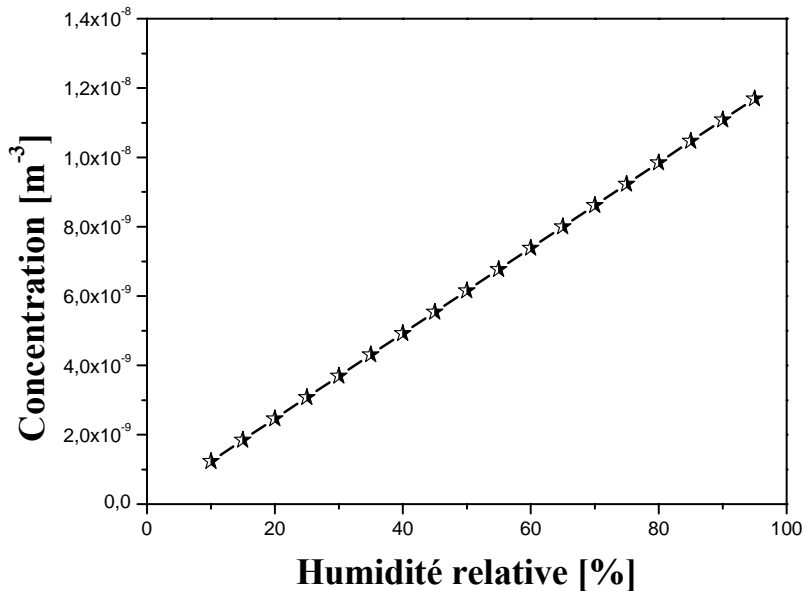


Figure IV-8 : Variation de la concentration des molécules d'eau à l'intérieur du film en fonction d'humidité relative.

On remarque que la concentration des molécules d'eau absorbée varie linéairement en fonction d'humidité relative. D'après la littérature, la diffusion dépend fortement de la taille, de la rigidité, de la forme de la molécule diffusante et des facteurs externes (température, épaisseur de la couche sensible, la pression...). Ce comportement est similaire à celle observé par Meares et al [5] sur la diffusion de molécules d'eau dans le polymère. Par conséquent, le modèle permettant de décrire la diffusion des molécules d'eau dans le film élaboré est basée sur la théorie du volume libre selon laquelle les molécules d'eau migrent vers les espaces libres du film déposés (présence des pores). De plus, l'augmentation de la concentration des

molécules d'eau diffusée en fonction d'humidité relative est dû probablement à la structure de la couche déposée mais également à la nature du diffusant. Autrement dit, d'une façon générale l'énergie d'activation augmente avec la masse molaire de l'espèce diffusante. Pour cela, la diffusion est également activée par la pression P (nombre des molécules d'eau dans l'enceinte) qui fait intervenir un second paramètre d'activation [6].

IV.3.c- Modélisation de la réponse en impédance du capteur

Plusieurs travaux dans la littérature ont été présentés [7-9] pour modéliser les variations de la réponse en impédance concernant ce type de capteur. Selon le diagramme de Nyquist (chapitre III), la structure élaborée peut être modélisée avec un circuit équivalent composé d'une résistance en parallèle avec un condensateur ($|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}}$). Pour cela, avant de modéliser la réponse en impédance du capteur il faut d'abord modéliser les variations de la résistance et de la capacité en fonction du HR.

a- Modélisation de la variation de la capacité

Selon les travaux de Youngdeuk Kim et al [10], la variation de la capacité pour un diélectrique polyimide était directement proportionnelle à l'humidité relative et peut être exprimée par l'équation suivante:

$$C = \varepsilon(HR) \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{A}{d}\right) \dots\dots\dots (IV-17)$$

Où A : est la région de la plaque ;

d : l'épaisseur du film ;

$\varepsilon(HR)$: la permittivité diélectrique du film qui est en fonction d'humidité relative (HR) ;

ε_0 : la constante diélectrique à 0% HR.

D'après la littérature [3], le changement de la permittivité diélectrique du film $\varepsilon(HR)$ avec l'absorption d'humidité relative est linéaire selon la relation suivante :

$$\varepsilon_{r(HR)}(x,t) = u.C(x,t) \dots\dots\dots (IV-18)$$

Où u : est une constante caractérise la couche sensible [3] ;

C(x,t) : est la concentration de molécule d'eau.

La capacité est calculée en utilisant (IV-17) et (IV-18) et en intégrant le long de la direction de diffusion [3]:

$$C_{film}(t) = \int_0^L \epsilon_0 \epsilon_r(x,t) \frac{b \cdot dx}{d} \dots \dots \dots (IV-19)$$

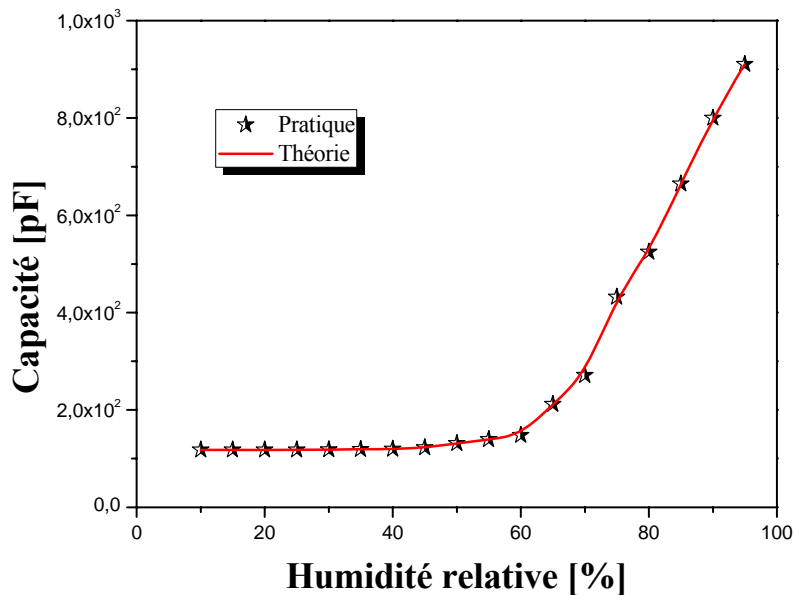


Figure IV-9 : Comparaison entre la réponse en capacité expérimentale et théorique du capteur.

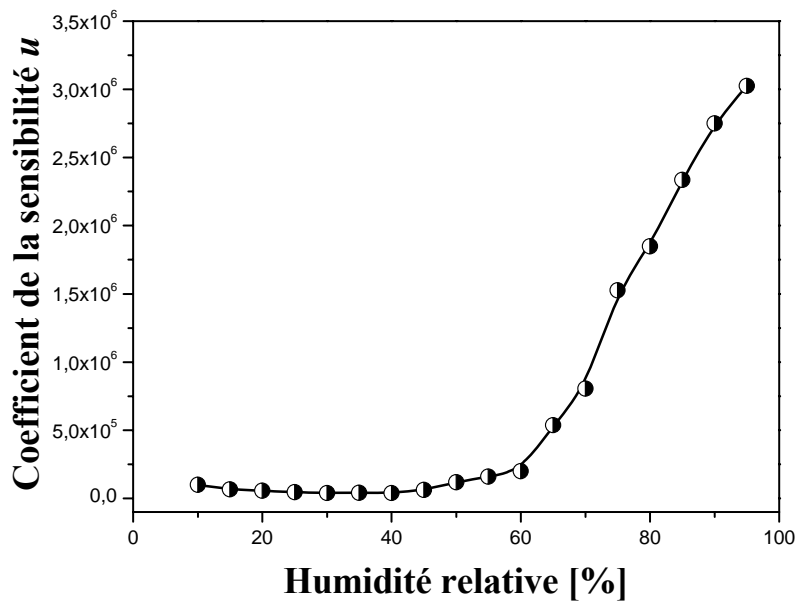


Figure IV-10 : Variation du coefficient de la sensibilité d’après le modèle de Uksong Kang.

La fig. IV-9 représente une comparaison entre les valeurs expérimentales de la capacité avec celle issue du modèle théorique. Le bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales a été obtenu pour des valeurs de u variant entre $1 \cdot 10^6$ et $3.02 \cdot 10^6$. Ceci résultat montre que le coefficient u dépend de la concentration des molécules d’eau diffusée. Les variations de coefficient u d’ajustement du modèle de Youngdeuk Kim en fonction de HR sont représentées

sur la fig. IV-10. On constate que la valeur de coefficient u augmente avec l'augmentation de HR. La variation de coefficient u est de la forme exponentielle en fonction d'humidité relative.

b- Modélisation de la variation de la résistance du capteur

Selon les travaux de Marina Cole et al. [11], la variation de la résistance en fonction d'humidité relative est donnée par l'équation suivante :

$$R = R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right] \dots\dots\dots (IV-20)$$

Où : R_0 : est la résistance du capteur mesuré dans en présence d'un gaz de référence, généralement air sec ;

$C(x,t)$: est la concentration de molécules d'eau ;

T : est la température en degrés Kelvin ;

K_S : est un coefficient de la température ;

k_H : est un coefficient de la sensibilité.

La fig. IV-11 représente une comparaison entre les valeurs expérimentales de la résistance avec celle issue du modèle théorique.

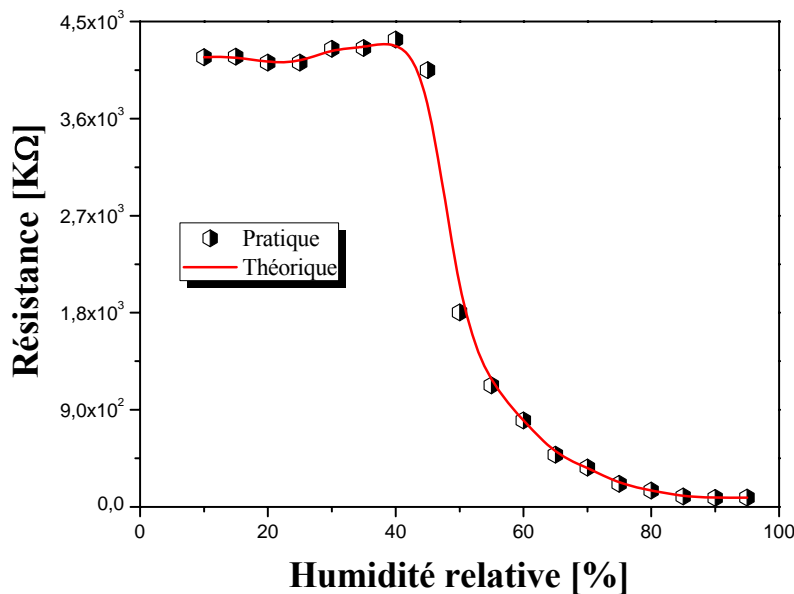


Figure IV-11 : Comparaison entre les valeurs de la résistance expérimentale et théorique du capteur.

Le bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales a été obtenu pour des valeurs de k_H variant entre $7.75 \cdot 10^8$ et $1.7 \cdot 10^6$. Les variations du coefficient de la sensibilité (k_H) en fonction de HR sont présentées sur la fig. IV-12. Le coefficient de sensibilité k_H décroît lorsque HR augmente.

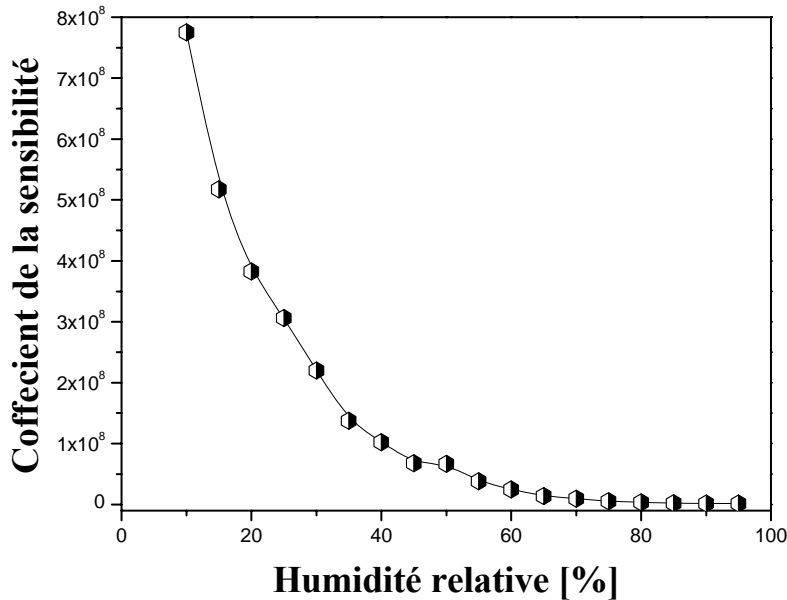


Figure IV-12 : Variation du coefficient de la sensibilité d’après le modèle de Marina Cole.

c- Modélisation de l’impédance du capteur

L’objectif de cette partie du chapitre est de modéliser la réponse en impédance du capteur en fonction d’humidité en utilisant les modèles théoriques de la variation de la capacité et de la résistance. La variation de la réponse en impédance du capteur est donnée par la relation suivante (circuit RC parallèle):

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 C^2 \omega^2}} \dots\dots\dots (IV-21)$$

$$|Z| = \frac{R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right]}{\sqrt{1 + \left[R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right] \right]^2 \left[u.C(x,t). \epsilon_0 . \left(\frac{A}{d}\right) \right]^2 (2\pi f)^2}} \dots\dots\dots (IV-22)$$

La fig. IV-13 représente l’évolution de la réponse théorique et expérimentale du capteur en impédance pour des variations de HR allant de 10 jusqu’à 95% avec une fréquence du signal égale à 1 KHz.

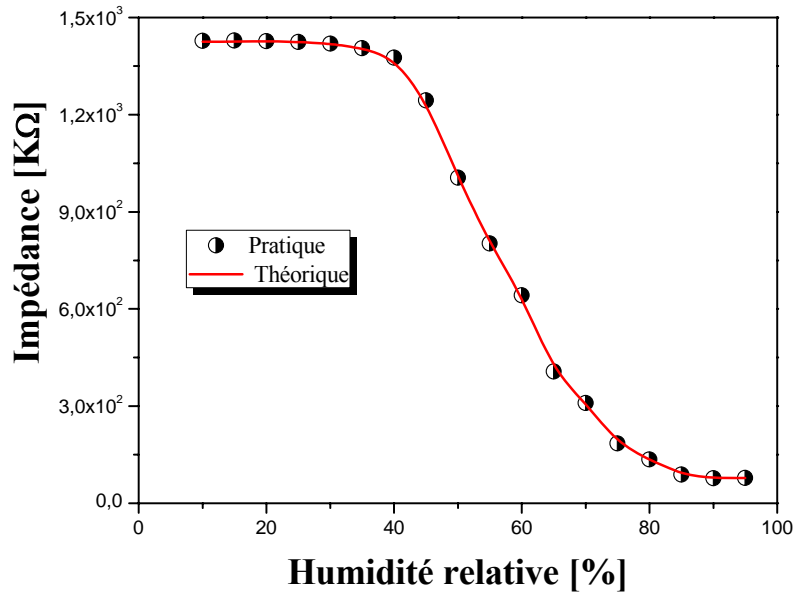


Figure IV-13 : Evolution de la réponse du capteur en impédance théorique et expérimentale.

La courbe de la réponse en impédance théorique issue de ce modèle est en bon accord avec la courbe de réponse expérimentale (fig. IV-13). Ce comportement montre que les modèles théoriques utilisés pour les variations de la capacité et de la résistance simulent bien la réponse en impédance du capteur sur tout le domaine de HR exploré.

IV.4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons simulé le processus de diffusion dans les couches sensibles élaborées par polymérisation plasma. La réponse du capteur en impédance à des variations de HR a été également modélisée en utilisant les valeurs de la concentration de molécules d'eau issue de la simulation du processus de diffusion. Le coefficient de diffusion a été estimé par procédure de fittage de la courbe de cinétique de sorption et la courbe théorique de diffusion. Les résultats de simulations ont montré une augmentation du temps caractéristique de diffusion avec l'augmentation de l'épaisseur des couches sensibles. Les variations des valeurs de la capacité théorique ont montré une augmentation du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR, cependant, les variations théoriques de la résistance ont montré une diminution du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Pham Hong Thinh, “*Caractérisation et modélisation du comportement diélectrique d’un matériau composite soumis à un vieillissement hydrothermique*”, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier Grenoble, (2005).
- [2] E.H. Wong, R. Rajoo, “*Moisture absorption and diffusion characterisation of packaging materials—advanced treatment*”, *Microelectronics Reliability* 43 (2003) 2087–2096.
- [3] Uksong Kang and Kensall D. Wise, “*A High-Speed Capacitive Humidity Sensor with On-Chip Thermal Reset*”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 47, No. 4, April 2000.
- [4] Henry Kahn and L. A. Girifalco, “*Mathematics of diffusion controlled precipitates with time-dependent boundary conditions*”, *J. Phyr. Chtm. Solids*. 1975. Vol. 36. pp. 919-925. Pergamon Press. Printed in Great Britain.
- [5] P. Meares, “*Sorption and diffusion in polymers*”, *Europeen Polymer Journal*, V2, 1966, Pergamon Press LTD, Printed in England, P95-106.
- [6] Jérôme Lezervant, “*Activation des phenomenes de migration dans les emballages : application à la securité alimentaire des aliments emballes*”, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [7] C.P.L. Rubinger, C.R. Martins, M.-A. De Paoli, R.M. Rubinger, “*Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization*”, *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 42–49.
- [8] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira, “*Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process*”, *Sensors and Actuators B* 101 (2004) 183–190.
- [9] Jia-Rui Huang, Min-Qiang Li, Zhong-Ying huang, Jin-Huai Liu, “*A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes*”, *Sensors and Actuators A* 133 (2007) 467–471.
- [10] Youngdeuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park, “*Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide*”, *Sensors and Actuators B* 141 (2009) 441–446.
- [11] Marina Cole, Nicola Ulivieri, Jesus Garcia-Guzman, Julian W. Gardner, “*Parametric model of a polymeric chemoresistor for use in smart sensor design and simulation*”, *Microelectronics Journal* 34 (2003) 865–875.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Des films organosiliciés ont été déposés sur des substrats interdigités pour le développement d'un capteur d'humidité. Les dispositifs interdigités ont été fabriqués par la technique de photolithographie semblable à celle utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Les couches sensibles à la présence de vapeur d'eau ont été déposées sur les substrats interdigités dans un réacteur plasma basse fréquence à partir de deux types de monomère (l'HMDSO et le TEOS) pure ou en mélange avec de l'oxygène. L'évaluation de la réponse du capteur à des variations de l'humidité relative a été enregistrée dans une enceinte de mesure élaborée dans le cadre de ce projet de recherche.

Concernant l'évaluation des caractéristiques essentielles du capteur, les résultats ont montré que l'impédance du capteur décroît avec l'augmentation du taux de HR. La réponse à des variations de HR a été expliquée par l'augmentation de la conduction ionique due au processus de diffusion des molécules d'eau à travers la présence possible des pores dans les couches sensibles.

Les courbes de sensibilités pour le cycle d'absorption et de désorption étaient similaires présentant une faible hystérésis et une bonne propriété réversible de détection.

Le temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre 8 et 34 s et 8 et 68 s pour les capteurs à base d'HMDSO et le TEOS, respectivement. Ces temps de réponse et de recouvrement apparaissent extrêmement courts comparativement à ceux habituellement obtenus avec les capteurs d'humidité de type résistifs, généralement qui sont de l'ordre de quelques dizaines de secondes, voire de plusieurs minutes.

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

L'étude fréquentielle de la réponse en impédance du capteur montre une diminution significative de la sensibilité avec l'augmentation de la fréquence du signal d'excitation et le point où le capteur devient sensible se décale vers les valeurs plus basses de HR. Afin d'obtenir une bonne sensibilité sur tout le domaine de HR exploré, une faible fréquence de polarisation du capteur devrait être appliquée.

Le diagramme de Nyquist montre que le comportement du capteur vis-à-vis des changements de HR peut être modélisé par un circuit électrique comprenant une résistance en parallèle avec une capacité.

La caractérisation physico-chimique des couches déposées par spectroscopie FTIR a révélée une diminution de l'intensité du pic Si-OH et l'augmentation de l'intensité du pic Si-H avec l'augmentation de la durée de décharge plasma (augmentation de l'épaisseur des films déposés). Le remplacement des groupements hydroxyles OH par les groupements Si-H mène vers une densification de la structure des couches sensibles, donc vers une diminution de la sensibilité du capteur.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont montré une croissance uniforme des films déposés avec une distribution des pores à travers toute la surface de la couche.

L'augmentation de la puissance de décharge induit un élargissement significatif du domaine d'insensibilité du capteur accompagné d'une croissance de l'impédance. L'augmentation de la puissance de décharge permet l'obtention de films hautement réticulés (cross linking) par conséquent une absence ou une diminution du nombre /ou de section des pores dans les films déposés.

L'addition de l'oxygène avec le monomère HMDSO pendant la polymérisation plasma réduit considérablement le pouvoir d'absorption de molécules d'eau des couches déposées due à l'absence des pics associés aux liaisons $-(CH_3)_x$ et l'évolution des pics Si-O-Si.

Dans ce travail nous avons aussi contribué à la modélisation du processus de diffusion dans les couches élaborées par polymérisation plasma et la réponse du capteur en impédance à des variations de HR. Le coefficient de diffusion a été estimé par procédure de fittage de la courbe de cinétique de sorption et la courbe théorique de diffusion. Les résultats de simulations ont montré une augmentation du temps caractéristique de diffusion avec l'augmentation de l'épaisseur des couches sensibles. Les variations des valeurs de la capacité théorique on montré une augmentation du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR, cependant, les variations théoriques de la résistance on montré une diminution du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une analyse topographique de la surface des films déposés par la technique AFM (Atomic Force Microscopy). Il serait également intéressant de faire une étude sur l'effet des variations de la géométrie des électrodes interdigités sur la réponse du capteur.

Bilan scientifique

Publications internationales

- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development’’, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4455–4460.
Available on line at: www.sciencedirect.com
- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Water molecule sensitive layers deposited from hexamethyldisiloxane/oxygen mixture at low temperature’’, *Materials Science Forum* Vol. 609 (2009) pp 69-73.
Available on line at: www.scientific.net

Publications nationales

- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Electrical and structural characterisation of plasma-polymerized TEOS thin films as humidity sensors’’, *M. J. Condensed Matter* Volume 12, Number 3 (December 2010) 208 12.
- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Effects of discharge parameters on the humidity sensing properties of thin organosilicon films elaborated by PECVD from hexamethyldisiloxane’’, *Al-Azhar Bull. Sci. Special Issue: (SWAPT)*, pp 87-92, 2007.

Communications internationales et nationales

- **Noubeil Guermat**, Azzedine Bellel, Salah Sahli, Yvan Segui and Patrice Raynaud, ‘‘HUMIDITY SENSING PROPERTIES OF HMDSO PLASMA THIN FILM’’, First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA’2011), Oum El-Bouaghi – Algeria May 23rd - 25th 2011.
- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Electrical and structural characterisation of plasma-polymerized TEOS thin films as humidity sensors’’, 10th International Conference on Condensed Matter and Statistical Physics (CIPMCPS-2010), Béni-Mellal, Maroc 25-26 mars 2010.
- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane and Tetraethoxysilane as Humidity Sensors

Materials'', International Conference on Electrical Engineering (ICEE2009), Boumerdes – Algeria 05-07 December 2009.

- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Water molecule sensitive layers deposited from Hexamethyldisiloxane/Oxygen mixture at low temperature’’, Thin Films and Porous Materials (ICTFPM’08), Algiers – Algeria 19-22 May 2008.
- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Effet de la Puissance de Décharge Plasma sur le Pouvoir D’absorption de Vapeurs D’eau par des Couches Minces Déposées à Partir de Molécules de HMDSO’’, La physique et ses Applications U.S.T.O.MB (CIPA’2007), Oran – Algeria 02-04 Decembre 2007.
- **N. GUERMAT**, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, P. RAYNAUD, ‘‘Effects of discharge parameters on the humidity sensing properties of thin organosilicon films elaborated by PECVD from hexamethyldisiloxane’’, Second Workshop & Training Program on Cheap Plasma Technology Applications in Industry and Environment, Egypt 10th – 15th November 2007.

Résumé :

La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou/et biochimique, 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 un moindre coût. Les biocapteurs sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers de recherche scientifique (fondamentale et appliquée). Dans ce projet de recherche, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des films organosiliciés pour le développement d'un capteur d'humidité. Les couches sensibles ont été déposées par polymérisation plasma à partir de deux types de monomères sur des substrats interdigités. Les électrodes interdigitées ont été fabriquées par la technique de photolithographie semblable à celle utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. L'étude sur les caractéristiques essentielles du capteur a montré que l'impédance du capteur décroît avec l'augmentation du taux d'humidité relative (HR). La réponse à des variations de HR a été expliquée par l'augmentation de la conduction ionique due au processus de diffusion des molécules d'eau à travers la présence possible des pores dans les couches sensibles. Les courbes de sensibilités pour le cycle d'adsorption et de désorption ont montré une bonne propriété de réversibilité de détection. Le temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre de 8 et 34 s et 8 et 68 s pour les capteurs à base d'HMDSO et le TEOS, respectivement. L'étude de la fiabilité du capteur a montré que les capteurs élaborés à partir des films organosiliciés possèdent une stabilité raisonnable à long terme. L'étude fréquentielle de la réponse en impédance du capteur montre une diminution significative de la sensibilité avec l'augmentation de la fréquence du signal d'excitation. Le diagramme de Nyquist montre que le comportement du capteur vis-à-vis des changements de HR peut être modélisé par un circuit électrique comprenant une résistance en parallèle avec une capacité. La caractérisation physico-chimique des films élaborés par spectroscopie FTIR a révélé un remplacement des groupements hydroxyles OH par les groupements Si-H menant vers une densification de la structure des couches sensibles, donc vers une diminution de la sensibilité du capteur. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont montré une croissance uniforme des films déposés avec une distribution des pores à travers toute la surface de la couche. L'augmentation de la puissance de décharge permet d'obtenir des films hautement réticulés (cross linking) par conséquent une absence ou une diminution du nombre/ou de section des pores dans les films déposés. L'addition de l'oxygène avec le monomère HMDSO pendant la polymérisation plasma réduit considérablement le pouvoir d'absorption de molécules d'eau due à l'absence des pics associés aux liaisons $-(CH_3)_x$ et l'évolution des pics Si-O-Si. Dans ce travail nous avons aussi contribué à la modélisation du processus de diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du volume des couches élaborées. Le coefficient de diffusion a été estimé par procédure de fittage de la courbe de cinétique de sorption et la courbe théorique de diffusion. Les résultats de simulations ont montré une augmentation du temps caractéristique de diffusion avec l'augmentation de l'épaisseur des couches sensibles, ce qui confirme la diminution de la sensibilité pour les films épais.

Mots clés : Couches sensibles, plasma, HMDSO, TEOS, capteur d'humidité.

Abstract

The detection and the monitoring of chemical and/or biochemical species activity present in the environment, has become a serious task. Common methods for analyzing these chemical species are gas chromatography, mass spectrometry and infrared spectroscopy. Although these methods are accurate and reliable, they are expensive, require large quantities of samples and are time consuming. An attractive alternative method is the use of real-time sensors that can be placed in situ and reducing the need for sample collection and expensive off site analysis. In this research project, we have been interested in the use of organosilicon films for humidity sensor development. The sensitive layers were deposited in glow discharge plasma starting from two types of monomers on interdigital substrates. The interdigital electrodes were fabricated using standard photolithography technique similar to that used in semiconductors industry. The evaluation of sensor characteristics showed that the impedance of the sensor decrease with the increase in the rate of relative humidity (RH). The response toward RH variations was explained by the increase in ionic conduction due to diffusion process of water molecules through the possible presence of pores in the sensitive layers. The curves of sensitivities for the cycle of adsorption and desorption showed a good reversible property of detection. The response and recovery time were in the order of 8 and 34 s and 8 and 68 s for the sensors elaborated from HMDSO and TEOS, respectively. The study of sensor reliability showed a reasonable stability. The variation of the sensor response with the frequency of the applied signal showed a significant reduction in the sensor sensitivity with the increase of the frequency. The Nyquist plots indicated that the sensor response to RH variations can be modelled as an electrical circuit comprising a resistance in parallel with a capacity. The physico-chemical characterization of the sensitive layers by FTIR spectroscopy revealed a replacement of the hydroxyls groups OH by Si-H groups leading to structure densification. The images obtained by electron scanning microscopy showed a uniform films growth with a uniform distribution of the pores through the entire layer surface. The increase in the power of discharge induced a cross linked structure leading to the absence and/or reduction in the number of section of the pores in deposited films. The addition of oxygen with HMDSO monomer during polymerization plasma reduces considerably the absorption of water molecules due to the absence of the peaks associated with $-(\text{CH}_3)_x$ grouping and the evolution of Si-O-Si peak. In this work, we have also contributed to the theoretical study of the diffusion process of water molecules inside the bulk of the elaborate layers. The diffusion coefficient was estimated by fitting procedure of the sorption kinetics curve with the theoretical curve of diffusion process. The simulations results showed an increase in time characteristic of diffusion with the increase of sensitive layers thickness, which confirms the reduction in the sensitivity for thicker films.

Keywords: Sensitive layers, plasma, HMDSO, TEOS, humidity sensor.

ملخص

كشف و تقييم نشاط نوع كيميائي او بيوكيميائي، الوجود في الوسط البيولوجي أو البيئي، يحتاج إلى توفير وسائل التحليل متقدمة و غالبا ما تكون مكلفة. هذا البديل يحتاج إلى وضع وسائل تمتلك خصائص ومؤهلات كبيرتين ذات جدوى، ذات البساطة، ذات السرعة، الانتقائية التي لا تكلف كثيرا. اللواقط البيولوجية أصبحت اليوم تحتل أهمية كبرى من خلال استعمالها المتعددة في ميادين مختلفة في البحث العلمي (أساسية و تطبيقية). في مشروع البحث هذا، سنهتم باستعمال شرائح السيلسيوم العضوية لتطوير لاقط الرطوبة. الطبقات الحساسة المحضرة بطريقة تقنية البلازمية باستعمال نوعين من الغاز على أقطاب اللاقط وضعت باستعمال تقنية فوطليطوگرافى المشابهة لتلك التقنية المستعملة في صناعة أنصاف النواقل. دراسة الخصائص الأساسية للاقط بينت بأن استجابة اللاقط تنقص عند زيادة نسبة الرطوبة. التجاوب مع اختلاف الرطوبة النسبية يفسر عن طريق زيادة سير الأيونات التي مردها إلى مسار انتشار جزيئات الماء من خلال الوجود الممكن للثغور في الطبقات الحساسة. منحنيات الحساسية التابعة لدورة الامتصاص وعدم الامتصاص بينت خاصية جيدة لإمكانية الرجوع إلى الالتقاط. وقت التجاوب وإعادة التحصيل هم على التوالي من 8 إلى 34 ثا ومن 8 إلى 68 ثا بالنسبة للواقط التي تعمل باستعمال غاز HMDSO و TEOS. دراسة جودة اللواقط بينت بان اللواقط المصنوعة من شرائح السيلسيوم العضوية تمتلك استقرار عادي على المدى الطويل. الدراسة الموجية لتجاوب في مجال استجابة اللاقط بينت انخفاضا ظاهرا للحساسية مع صعود موجة إشارة التحريض. سلم نيكويست اظهر بان تصرف اللاقط في مواجهات التغيرات الرطوبة النسبية نستطيع تمثيله عن طريق دارة كهربائية تتكون من المقاومة و السعة على التوازي. طريقة وضع الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لشرائح الموضوعية عن طريق FTIR اظهرت استبدال مجموعات الهيدروكسيل OH بمجموعات SiH التي تؤدي إلى تكثيف طبقات الحساسية. إذا نحو انخفاض حساسية اللاقط. الصور الملتقطة عن طريق MEB بينت نمو للتغيرات مع التوزيع الجيد على سطح طبقة الموضوعية. ارتفاع في قدرة التفريغ تسمح بالحصول على شرائح عالية التشابك (cross linking) وهذا راجع إلى غياب أو انخفاض عدد الثغرات أو أقطارها في الشرائح الموضوعية. زيادة الأكسجين في الخليط HMDSO أثناء تقنية البلازما ينقص بشكل محسوس قدرة امتصاص جزيئا الماء التي مرده إلى غياب رابطة $(CH_3)_x$ - وتطور الرابطة Si-O-Si. في هذا العمل قمنا أيضا بالمساهمة في تمثيل مسار الانتشار جزيئات الماء داخل حجم الطبقات الموضوعية. إن معامل الانتشار قد قدر عن طريقة إجراء فيطاح لمنحنى سرعة الامتصاص والمنحنى النظري للانتشار. إن نتائج الدراسة النظرية بان زيادة زمن ذي الخصائص الانتشار مع الزيادة في سمك طبقات الحساسية، والذي يؤكد انخفاضا في حساسية الشرائح السمكية.

كلمات المفتاح : شرائح حساسة، بلازما، HMDSO، TEOS، لاقط الرطوبة.