

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT: D'ELECTRONIQUE
N° : 2017/IMI06/97/482



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : GENIE ELECTRIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION ET
MAINTENANCE INDUSTRIELLE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

**Par: Saadoune Boumediene
Makhlouf Haroune**

Intitulé

**Étude de la puissance de décharge plasma sur
le pouvoir d'absorption d'humidité relative par
des couches minces à partir d'HMDSO déposé
par la technique PECVD**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. Kouda Souhil	Université de M'sila	Président
Dr. Geurmat Noubeil	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. Bendib Toufik	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016 /2017

Remerciement

*Avant toutes choses, Je remercie Allah, le tout puissant, pour m'avoir donné
la force et la patience.*

*J'exprime d'abord mes profonds remerciements et ma vive connaissance à
Dr. GEURMAT NOUBEIL l'encadrée et dirigée ce travail*

*J'exprime vifs remerciements à les membres de jury pour l'honneur qu'il me fait
en acceptant de présider le soutenance et pour m'avoir honoré et accepté
D'examiner mon travail.*

*Sans oublier également mes collègues de notre promotion : Instrumentation et
Maintenance Industrielle*

*Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la
Réalisation de ce travail.*

Un grand merci à tous

Saadoune Boumediene



DEDICACE

Je commence mon dédicace pour remercier ALLAH, Parce qu'il donné moi une forte volonté de compléter.

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect A : Mon Père et Ma mère Parce qu'il vous donne-moi la confiance et le courage et toutes les possibilités pour compléter mon étude universitaire.

Mes Chers frères, qui étaient toujours favorables à moi : Aziz et Karim

Mes Chers Sœurs qui étaient le premier soutien Fatiha, Nawel, Lamya, Nessrine, Mouna.

Mes Beaux-parents et Les femmes de mes frères Hassen, Saber, Abdeslam, Ramzi et Karima, Zina.

Les enfants de mes frères, qui les adorent : Mohamed, Sofiane, Iyad, Amani, Aridje, Maram,

Mahdi, Moumen, Kinen, Cyrine, Raed, Israa, Anas, Siradj, Houssam, Farah, Sajed, Rimas, Taim.

Pour tous mes amis et j'espère que je ne l'oublierai l'un d'eux .

Pour Tous mes voisins .

Mes oncles et mes tantes et toute la famille Saadoune chacun par son nom.

Et Pour tous ceux qui me connaissent.

Saadoune Boumediene



Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon encadreur, docteur GEURMAT NEUBEIL, pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

A tous mes enseignants qui m'ont initié aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect et d'un profond amour !!!

Merci à vous tous.

Haroune.

Dédicace

Je dédie ce travail...

À mon père

À la plus belle créature qu'Allah a créée sur terre,,

À cet source de tendresse, de patience et de générosité,,

À ma mère !

À tous mes frères et ma sœur,

À tous mes amis et collègues

À tous les étudiants de la promotion 2016/2017

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

Caroune.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I: Généralités sur les capteurs chimiques

I.1- Introduction.....	03
I.2- Définition.....	03
I.2.1- L'élément sensible du capteur.....	03
I.2.2- L'élément physique du capteur chimique (transducteur).....	05
I.3- Principales caractéristiques des capteurs de gaz	11
I.3.1- Sensibilité.....	12
I.3.2- Linéarité	12
I.3.3-Sélectivité	12
I.3.4- Réversibilité	12
I.3.5- Stabilité – Fidélité	12
I.3.6- Temps de réponse	13
I.4- Capteurs d'Humidité.....	14
I.4.1- Air atmosphérique et air humide : définitions et propriétés	14
I.4.2- Domaines d'utilisation des capteurs d'humidité	15
I.4.3-Matériaux utilisés dans la détection d'humidité	16
I.5- Capteurs résistifs et capacitifs	17
I.6- Dépôt de couches minces par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)	23
I.6.1- Introduction	23
I.6.2- Mécanisme de polymérisation	24
I.7- Dépôt d'une couche mince à partir de vapeur d'hexamethyldisiloxane pure	25
I.7.1- Définition de la molécule HMDSO	25
I.7.2- La cinétique de croissance des films déposés par plasma PECVD (polymérisation)	26
I.8- Principe de l'adsorption moléculaire	29
I.8.1- Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide.....	29

I.9- Polarisation, permittivité et relaxation diélectrique	33
I.10- Conclusion	35

Chapitre II: Présentation des dispositifs expérimentaux

II.1- Introduction	36
II.2- Elaboration du capteur d'humidité	36
II.2.1- Fabrication de la structure interdigitée	36
II.2.2- Dépôts des couches sensibles par la technique PECVD	37
II.3- Caractérisation électriques du capteur élaboré	39
II.3.1- Conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré	39
II.3.2- Procédure expérimentale de l'analyse de la réponse électrique	40
II.4- Techniques de caractérisation des couches déposées	40
II.4.1- Analyse physico-chimiques (FTIR)	40
II.4.2- Ellipsométrie spectroscopique (SE)	43
II.5- Conclusion	45

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1- Introduction	46
III.2- Description de la structure étudiée	46
III.3- Les paramètres du capteur.....	47
III.3.1- Etude de la sensibilité et de la linéarité de la réponse du capteur	47
III.3.2- Etude del'hystérésis	51
III.3.3- Etude du temps de réponse	52
III.3.4- Etude de l'effet de la température sur la réponse du capteur	53
III.3.5- Etude de l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité du capteur	54

III.4- Conclusion	56
Conclusion générale	60
Bibliographie	61



INTRODUCTION
GENERALE



Introduction générale

Les capteurs de molécules sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus de production. Des besoins très importants sont apparus récemment dans l'ensemble des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine et agroalimentaire) et de l'environnement (pollution). La détection d'une espèce chimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou de sa concentration peut être faite soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou des divers spectromètres, soit à l'aide de capteurs.

Les capteurs de molécules d'eau sont largement utilisés pour la surveillance et le contrôle des processus industriels, domestiques et environnements [1]. Beaucoup de recherches menées dans les laboratoires et les universités du monde sont consacrées aux développements de capteurs moins chers, capables de générer une grande sensibilité, possédant un temps de réponse faible, une bonne réversibilité et une grande résistance à la température [2].

Les films déposés par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ont été généralement utilisés comme films de protection et d'isolation dans le domaine de la microélectronique [3]. Cependant, ils ne sont pas largement utilisés pour la fabrication des couches absorbantes. Afin qu'un film soit utilisé comme couche sensible, il doit être homogène, sans défaut même pour les faibles épaisseurs, avoir une grande stabilité thermique et chimique et adhère à de variétés de substrats. Un Film élaboré par plasma peut répondre à toutes ces exigences.

Des travaux récents rapportés dans la littérature, ont bien montré l'habilité de ces films à absorber les molécules d'eau [4]. La capacité de ces films à absorber la vapeur d'eau, par conséquent changer leurs propriétés diélectriques, suggère l'utilisation de ces films pour le développement d'un capteur humide.

Le présent travail porte précisément sur l'étude de la puissance de décharge sur le pouvoir d'absorption de molécules d'eau par des films déposés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO.

Ce mémoire est structurée en trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre a été consacré à une généralité sur les capteurs chimiques, nous présenterons ensuite les différents composants d'un capteur chimique et son principe de fonctionnement. Ainsi et le principe d'absorption de ces films, a été également présentée.

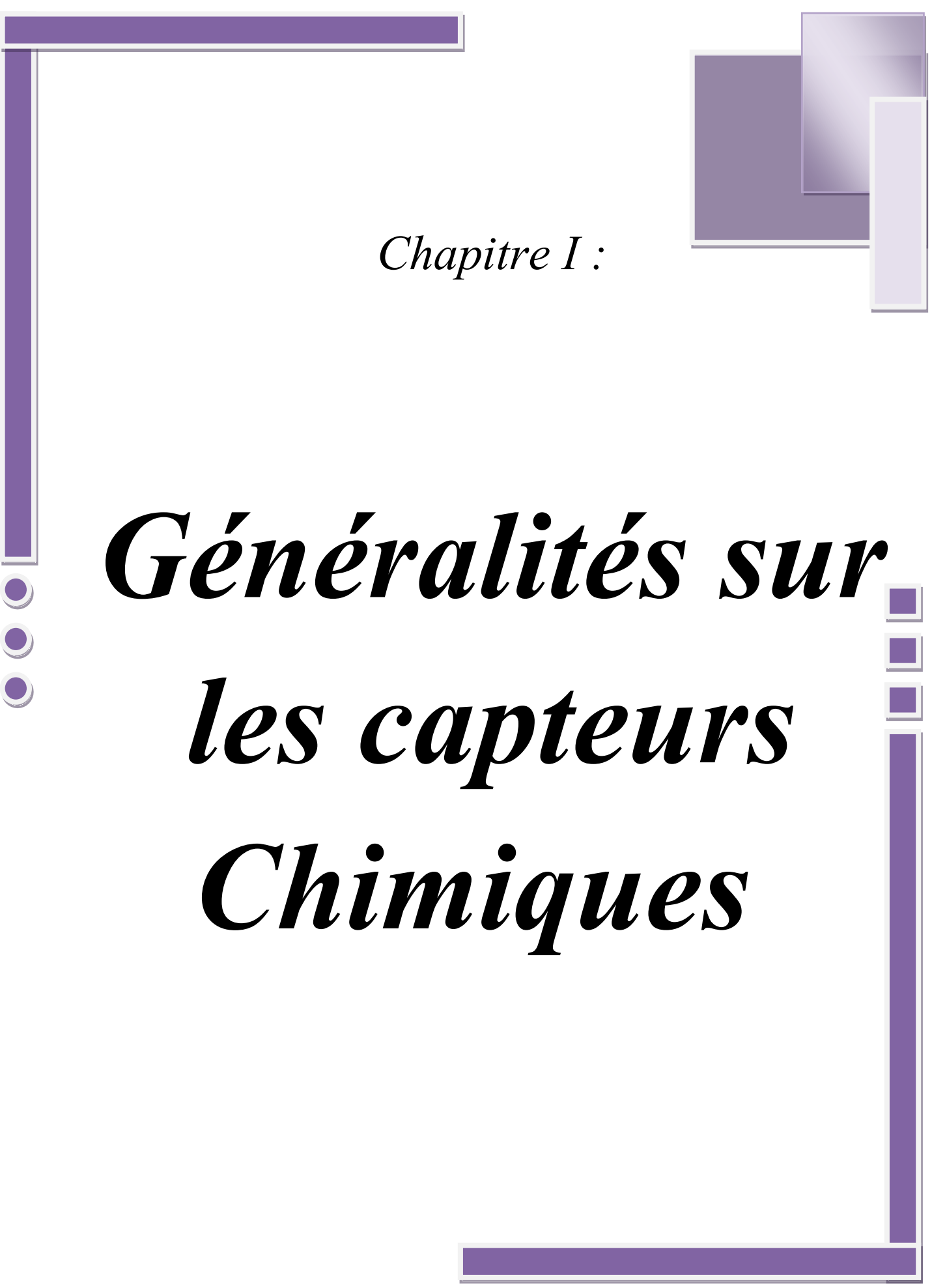
Dans le second chapitre, on commence par décrire le réacteur de dépôt plasma basse fréquence utilisé pour le dépôt des couches minces. Ensuite on présente le banc de caractérisation électrique destiné pour l'évaluation du pouvoir d'absorption de la vapeur d'eau des couches déposées. La technique FTIR pour l'analyse physico-chimique a été introduite à la fin du chapitre.

Dans le troisième chapitre, les résultats concernent la réponse en courant et en impédance des capteurs élaborés à partir des couches déposées à des variations du taux d'humidité RH, en mode d'absorption et de désorption, ont été présentés. L'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité des capteurs, a été étudié. De plus, dans ce chapitre à été consacré à la présentation des résultats relatifs aux analyses physico-chimiques des films déposés.

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



Chapitre I :



***Généralités sur
les capteurs
Chimiques***

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. Le capteur chimique est destiné 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 ainsi que les différentes méthodes de transduction utilisées dans la conception des 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 des structures interdigitées (IDS).

I.2- Définition

Un capteur chimique est un système qui utilise des réactions chimiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche chimiosélective (fig. I-1) chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique qu'on désire analyser (analyte), et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques entre le biorécepteur et la substance cible en un signal électrique [1].

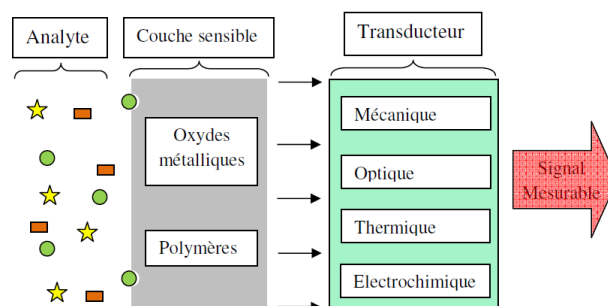


Figure I-1 : Principe de fonctionnement des capteurs chimiques [2].

I.2.1- L'élément sensible du capteur

Le fonctionnement de capteur chimique 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. Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication du capteur chimique, on peut distinguer deux types de capteurs à base des oxydes métalliques ou à base des polymères.

a- Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques de formule générale MO (M pour métal et O pour oxygène), tels que : WO_3 , Y_2O_3 [4], SnO_2 et ZnO [5] 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 [6].

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 [2]:

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

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. Cependant, le choix du transducteur est lié au type de la réaction et les substances libérées ou consommées [2].

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

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)

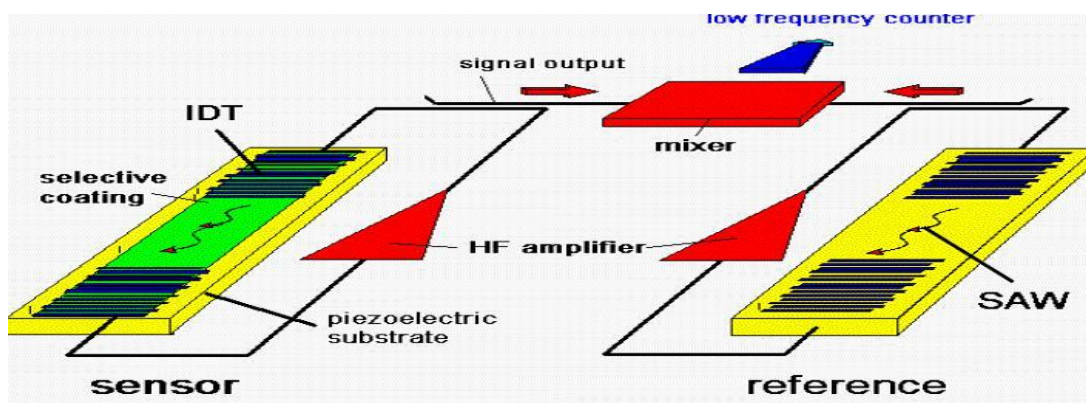


Figure I-2 : Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface SAW [28].

Ces transducteurs sont constitués de deux paires d'électrodes interdigitées déposées sur un matériau piézo-électrique (fig. I-2). L'une pour l'excitation de l'onde (émetteur), l'autre pour leur détection après propagation (récepteur).

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.

✚ Microbalance à quartz QCM (Quartz Crystal Microbalance)

La microbalance à quartz QCM (Quartz Cristal Microbalance) est constituée 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]:

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A\rho c} \Delta m \dots\dots\dots (I-1)$$

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.

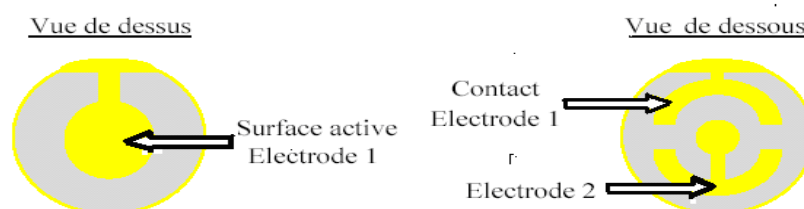


Figure I-3 : *Descriptions du cristal à quartz.*

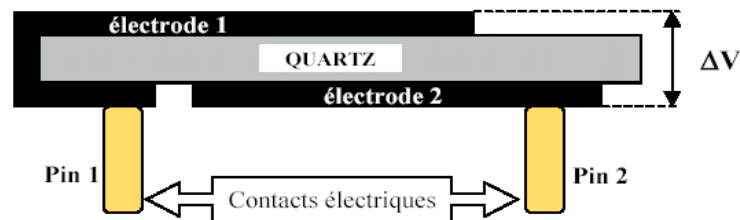


Figure I-4 : Vue d'une coupe transversale d'un quartz [7].

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. Autrement dit, 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 :

$$\Delta T = \frac{n\Delta H}{C_p} \dots\dots\dots (I-2)$$

Où : « n » est le nombre de moles de substrat ayant réagit.

c- Transducteur optique

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

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). Autrement dit, le type de reconnaissance moléculaire détermine le type de transducteur et par suite la méthode de caractérisation qui est, en général, de type ampérométrique, potentiométrique, voltamétrique ou impédancemétrique.

✚ Méthode ampérométrique

Cette technique repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. De plus, elle 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

Le principe de fonctionnement de cette méthode 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.

✚ 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]. Les capteurs impédancemétriques sont surtout basés sur la mesure de la conductivité ou de la capacité entre deux électrodes interdigitées (fig. I-7).

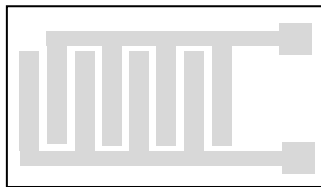


Figure I-7 : Schéma de structure d'électrodes interdigitées.

La conductivité d'une solution peut être mesurée car celle-ci dépend 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.

I.3- Principales caractéristiques des capteurs de gaz

L'utilisation d'un capteur dans les meilleures conditions, nécessite un étalonnage qui permet de connaître les incertitudes de mesure relatives aux paramètres caractéristiques du capteur. Un certificat d'étalonnage d'un capteur contient généralement les caractéristiques suivantes : sensibilité, linéarité, sélectivité, réversibilité, stabilité, temps de réponse, etc. En

revanche, un bref rappel de la définition de ces paramètres est présenté dans la suite de ce paragraphe.

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- Linéarité

C'est la zone de la réponse du capteur dans laquelle sa sensibilité est indépendante de la valeur de la grandeur mesurée.

I.3.3- 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.3.4- Réversibilité

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

I.3.5- 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.3.6- 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-8). 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.

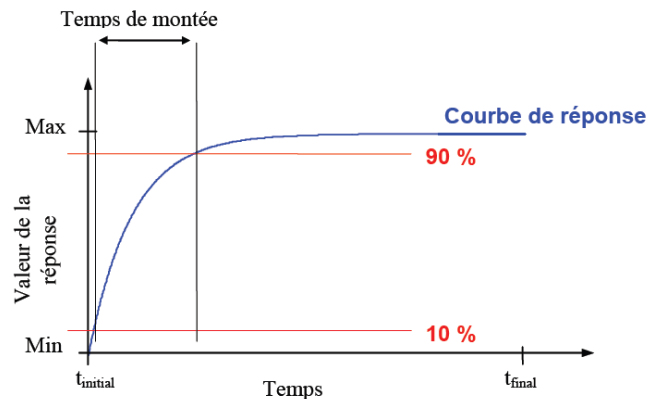


Figure I-8 : Représentation du temps de montée d'un capteur chimique.

I.4- Capteur Humide

I.4.1- Air atmosphérique et air humide : définitions et propriétés

a- Air atmosphérique

D'après l'Organisation de l'Aviation Civile International (OACI), l'air sec est défini par les postulats suivants [1]:

- ✓ 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 [1].

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 .

$$m = m_a + m_v \dots\dots\dots (I-1)$$

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 .

$$p = p_a + p_v \dots\dots\dots (I-2)$$

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 :

$$r = \left(\frac{m_v}{m_a} \right) \dots\dots\dots (I-3)$$

$P_s(T)$ (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...

$$r^s = \frac{m_v}{m_a} = \frac{m_v^* V}{m_a^* V} = \frac{287.05}{461.51} \frac{P_v}{P - P_v} = 0.622 \frac{P_v}{P - P_v} \left[\frac{\text{Kg}(d'eau)}{\text{Kg}(d'air sec)} \right] \dots\dots\dots (I-4)$$

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

m_a^* : masse volumique air sec.

- 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 :

$$d_h = \frac{P_v}{P_{s,\theta}} \dots\dots\dots (I-5)$$

L'**humidité relative** est le degré d'hygrométrie exprimé en pourcentage [1]:

$$HR = 100 \times d_h = 100 \frac{P_v}{P_{s,\theta}} \dots\dots\dots (I-6)$$

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.4.2- Domaines d'utilisation des capteurs d'humidité

Les champs d'application des capteurs d'humidité 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 [3], sécheurs [3], tissus [3-4], poudres céramiques [3], parties électroniques [3].... ;
- ❖ 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 [3], stockage de la viande gelée [3-4], fabrication du gâteau dur [3], revêtement du chocolat [4] ;
- ❖ 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 [1] ;
- ❖ 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 [5], matériel respiratoire [4], stérilisateurs [1], traitement des marchandises du caoutchouc chirurgical [1] ...

I.4.3- Matériaux utilisés dans la détection d'humidité

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 [6-7], les céramiques [6-7] et les polymères organiques [6-7].

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. Selon les travaux de M. Matsuguchi et al [8], 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'eau. Ce type de capteur souffre de l'instabilité à taux élevé d'humidité.

b- Les capteurs d'humidité à base de céramique

Le faible coût, la résistance élevée à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, la stabilité thermique, la réponse rapide et la résistance à la corrosion rendent les céramiques fortement prometteuses pour être utilisés comme sondes d'humidité [1]. Néanmoins, ce type de sonde présente des inconvénients majeurs liés à la faible sensibilité et le manque de la réversibilité due à la sorption chimique des molécules d'eau qui besoin d'une régénération périodique par "nettoyage par la chaleur" [9].

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 [6]. L'intérêt porté au capteur d'humidité à base de polymère organique permette 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 : la facilité à mettre en œuvre, l'adhésion à une grande variété de substrats, la faible permittivité diélectrique et une bonne stabilité thermique et mécanique [1].

I.5- Capteurs résistifs et capacitifs

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eau sont classées dans deux catégories, c'est, le type résistif et capacitif.

a- Capteurs d'humidité résistifs

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 [10]. 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. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitifs, c.-à-d. un appareil à base d'IDE planaire [5]. Les capteurs résistifs sont basés sur la variation de la partie réelle de l'impédance avec l'humidité relative (HR).

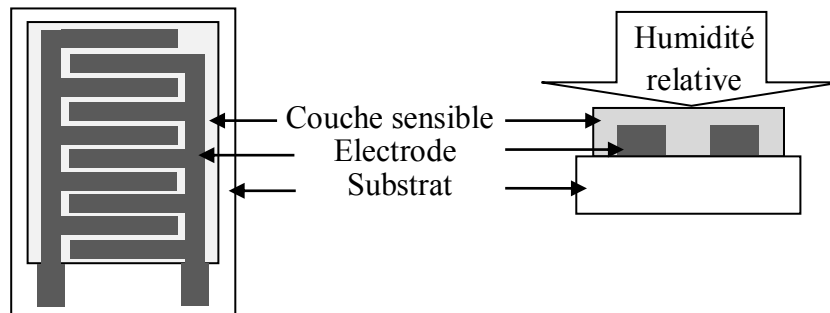


Figure I-9 : Schéma d'un capteur d'humidité résistif.

✚ Mécanisme de conduction

Les mécanismes de conduction ont été mis en évidence par Fagan pour des capteurs céramiques, et d'après Kulwicki [11], ils sont aussi valables pour les capteurs polymères, à condition que la couche sensible contienne des ions non liés.

À 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 : $2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. 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-10).

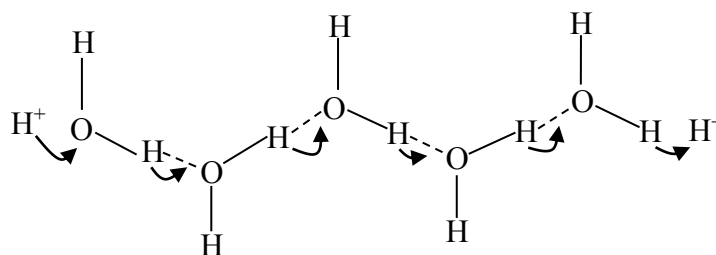


Figure I-10 : Schéma du mécanisme de Grothuss [46].

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 différents mécanismes de transport des charges qui interviennent au cours de l'adsorption d'après W. Qu et al [12] 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	$\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$
Adsorption chimique	Ionique	H^+ - déplacement par saut sur la surface de céramique
Adsorption physique, 1 ^{ère} couche	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_2O adjacentes sur une petite surface
Adsorption physique, couches supérieures	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_2O 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 [1]).

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. [4], la réponse du capteur dépend de la distribution et la taille des 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 reliée à la taille des pores de la couche sensible. Ce phénomène est donné par l'équation de Kelvin [13]:

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln \frac{P_s}{P}} \dots\dots\dots (I-7)$$

Où r_k : Rayon du pore ;

γ : Tension ;

M : Poids des molécules d'eau ;

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.

D'après la littérature [14], 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 [14] :

$$\log\left(\frac{R(HR)}{R_0}\right) = \frac{\log a - \log r_H^n}{1 + b/r_H^n} \dots\dots\dots (I-8)$$

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

b- Capteurs d'humidité capacitifs

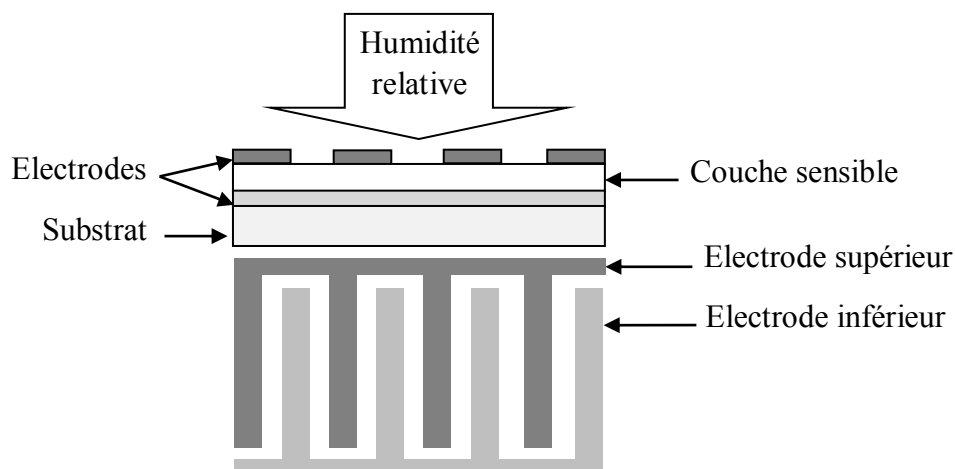


Figure I-11 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrodes superposées.

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-11).

Les principaux avantages des capteurs de gaz capacitifs sont :

- ✓ leur faible coût de conception ;

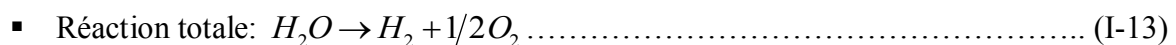
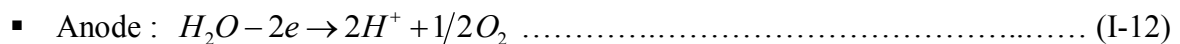
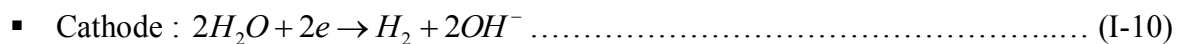
- ✓ la simplicité de mise en œuvre de leurs interfaces électroniques ;
- ✓ leur miniaturisation.

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 [1].

✚ Mécanismes de détection de l'humidité

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 [1].

D'après la littérature [16], 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 [16]:



Selon les travaux de Youngdeuk Kim et al [17], la variation de la capacité pour un diélectrique polyimide en fonction d'HR peut être exprimée par l'équation suivante:

$$C = \varepsilon(HR) \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (I-14)$$

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

I.6.1- Introduction

La polymérisation plasma est analogue au dépôt PECVD (Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition, en français : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) ou les

éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. La seule différence porte sur le gaz réactif appelé monomère. Celui-ci peut être un hydrocarbure (alcanes C_nH_{2n+2} , alcènes C_nH_{2n} , acétylène : C_2H_2 et molécules cyclique), un fluorocarbure (C_nF_{2n+2} , C_nF_{2n}), un organométallique (triméthylaluminium TMA, tétraméthyltin TMT) ou organosilicié (tétraéthylorthosilicate TEOS, hexaméthylidisiloxane HMDSO, tétraméthylsilane TMS). La polymérisation plasma permet de modifier la surface de différents matériaux, entre autre des polymères, sans altérer le volume de ceux-ci, en déposant un film mince. Ces films regroupent plusieurs avantages comme [17] :

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

La haute température utilisée dans la plupart des techniques pour élaborer des couches minces est un inconvénient majeur, surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats [40].

I.6.2- Mécanisme de polymérisation

L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicauxetc.). Ces espèces réactives vont être générées à travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres [41]. La fig. I-12 schématise le procédé plasma dans le cas d'un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymère à partir d'une vapeur d'organométallique.

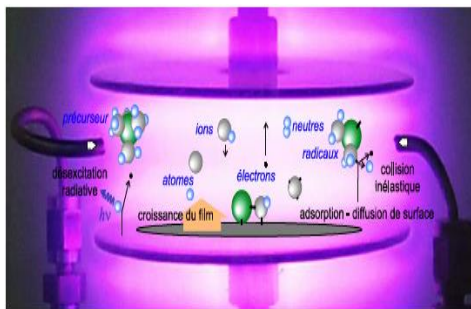


Figure I-12 : Etapes d'un procédé de dépôt hétérogène phase gazeuse – surface solide [42].

I.7- Dépôt d'une couche mince à partir de vapeur d'hexamethyldisiloxane pure

I.7.1- Définition de la molécule HMDSO

Le produit de synthèse utilisé pour le dépôt des couches minces employé dans notre étude est un monomère de la famille des organosiliciés, il s'agit de l'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Sa formule chimique semi-développée est représentée sur la figure suivante :

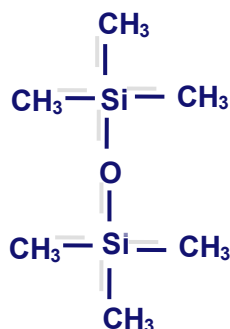


Figure I-13 : Formule chimique semi-développée de la molécule de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO).

Comme la plupart des organosiliciés, le HMDSO n'est ni toxique ni explosif, il se présente sous la forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur [34, 35]. 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 I-3.

<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 I-3 : *Nature et mode de vibration des différents pics présents dans le spectre du HMDSO liquide, d'après Christophe vallée [1].*

I.7.2- La cinétique de croissance des films déposés par plasma PECVD (polymérisation)

La polymérisation plasma est analogue au dépôt PECVD où les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. Les mécanismes de polymérisation plasma, par analogie avec la polymérisation classique, impliquent :

- ✓ un amorçage par dissociation par impact électronique de la molécule initiale en radicaux précurseurs,
- ✓ une propagation par réaction en chaîne (oligomérisation) des précurseurs avec le monomère,
- ✓ une terminaison par condensation et réaction à la surface [29].

La croissance des films déposés par plasma PECVD est essentiellement de nature radicale. Ces espèces se trouvent en quantité relativement importante dans le plasma (10^3 à 10^5 fois plus que les électrons). La fragmentation dans la phase gazeuse, génératrice de radicaux, est donc déterminante dans la conception du dépôt. Toutefois, les réactions développées entre la surface et le plasma ne se résument pas à une adsorption de radicaux. L'élaboration de la couche est assez complexe. Les réactions sont principalement d'ordre chimique. Les éléments qu'elles utilisent sont les ions, les électrons, les radicaux et les photons issus de la phase gazeuse et la couche en croissance. Il faut également tenir compte des espèces désorbées par le substrat, de la température de celui-ci et du flux d'arrivée des espèces à la surface. Ces processus sont résumés sur la fig. I-14. Ces considérations ont amené certains auteurs à proposer des modèles de croissance [32]. On retiendra ceux énoncés par Bell et Yasuda [29, 32].

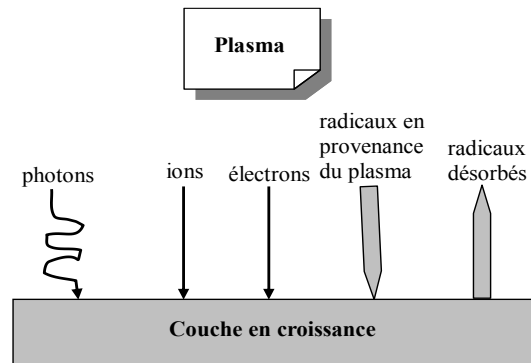


Figure I-14 : Espèces mises en jeu dans les réactions plasma surface.

❖ Mécanisme de polymérisation de Bell [29, 32]

Ce modèle distingue les espèces de la première génération formées dans la phase gazeuse lors de collisions électrons-molécules. Ces réactions produisent des ions ou plus généralement des radicaux qui vont à leur tour réagir dans les espèces de la deuxième génération. Ces réactions font partie des phases d'initiation et de propagation du phénomène.

Le signe $^{\circ}$ désigne un radical.

Les indices $_g$ sont attribués aux molécules présentes dans la phase gazeuse.

$n+x$ représente le degré de polymérisation.

S : substrat.

R : radical.

M : monomère.

P : chaîne polymère.

e^- : électron.

• Initiation dans la phase gazeuse :

Constitution de centres réactifs (radicaux).

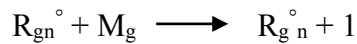


• Propagation dans la phase gazeuse :

Formation du polymère par additions successives des motifs le constituant. Cette addition consiste en une réaction d'une molécule avec le polymère en cours de formation (conservation d'un centre actif).

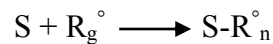
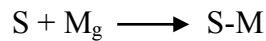
La propagation peut se développer selon deux voies :

- Soit dans la phase gazeuse :

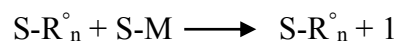
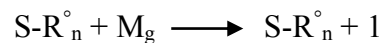


- Soit à la surface du substrat après absorption de radicaux ou de monomères issus de la phase gazeuse :

* Absorption à la surface du substrat :



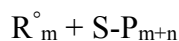
* Propagation à la surface du substrat :



Ces phases sont suivies par la terminaison et la ré-initiation du procédé

- **Terminaison :**

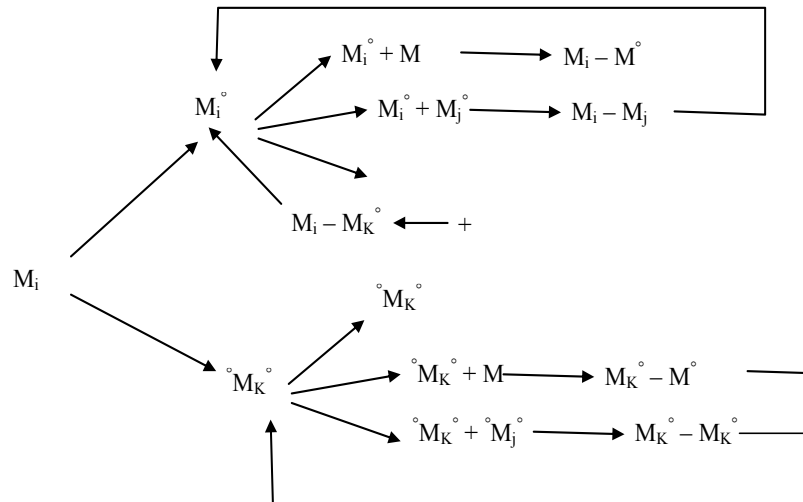
Destruction des centres réactifs.



❖ Mécanisme de polymérisation de Yasuda [36]

Le schéma au-dessous retrace les diverses réactions possibles à partir d'un monomère et des radicaux. Les indices **i**, **j** et **k** traduisent le degré de polymérisation. Les espèces responsables de la polymérisation sont ici des radicaux comprenant un ou deux sites actifs ce qui est figuré par les signes °. Le phénomène a tout comme dans le modèle de Bell, recours à un processus d'activation des espèces. Il est plus complet puisqu'il tient compte des éventuelles désactivations (recombinaisons) survenant en cours de polymérisation, ces deux mécanismes se déroulant simultanément.

Une importante densité de radicaux reste piégée lors de l'élaboration (10^{17} à 10^{20}). Ces radicaux auront tendance à se recombinaison avec l'oxygène présent dans le plasma s'il y a lieu. Dans le cas contraire, c'est avec l'oxygène de l'air ambiante que se produit cette recombinaison.



I.8- Principe de l'adsorption moléculaire

I.8.1- Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide

Dans cette partie, nous allons définir les processus d'adsorption, d'absorption et de désorption.

I.8.1.a- Adsorption, absorption et désorption

La fig. I-15 représente les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz ou d'une vapeur dans un solide.

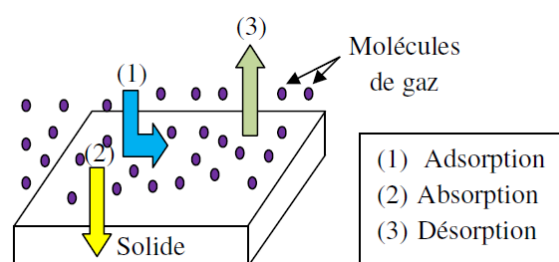


Figure I-15 : Absorption, adsorption et désorption d'un gaz dans un solide [1].

✚ 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.8.1.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 [18]. 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) [1].

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 [19] selon les dimensions des pores. La formation d'une couche d'eau adsorbée physiquement conduit à la condensation de la vapeur d'eau.

✚ 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 [1]. 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 [19][21]. 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 [21].

I.9- Polarisation, permittivité et relaxation diélectrique

La permittivité totale ϵ_t d'un diélectrique se manifeste par l'augmentation de la capacité d'un condensateur que l'on constate lorsque l'espace inter-électrode, initialement vide, est rempli d'un isolant condensé. Cette augmentation est liée à l'aptitude du matériau à se polariser dans un champ, à cause des déplacements en sens opposés des charges positives et négatives.

$$\epsilon_t = \frac{C}{C_o} \epsilon_o \dots\dots\dots (I-15)$$

Où : C est la capacité du condensateur rempli d'un matériau diélectrique, C_o est la capacité géométrique (capacité du condensateur vide) et ϵ_o est la permittivité du vide. Du point de vue macroscopique, la polarisation \vec{P} d'un matériau isotrope et reliée au champ électrique extérieur appliqué \vec{E} et au déplacement électrique \vec{D} . Dans le cas de faibles champs appliqués, les équations de \vec{E} et \vec{D} sont :

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi \vec{E} \dots\dots\dots (I-16)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \dots\dots\dots (I-17)$$

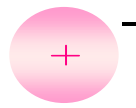
Où ϵ_r est la permittivité relative (constante diélectrique) du matériau et χ la susceptibilité diélectrique du matériau ($\epsilon_r = 1 + \chi$).

Ces équations montrent que le déplacement naît de la contribution du vide ou de la contribution géométrique ($\epsilon_0 \vec{E}$) et de la contribution de la polarisation du matériau \vec{P} . Cette polarisation peut provenir de quatre types de mécanismes de polarisation : électronique, ionique (atomique), dipolaire et iner-faciale (charge d'espace) [23].

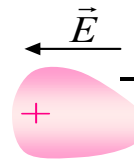
- ✓ **La polarisation électronique** : elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet relativement peu intense et a un temps d'établissement très court (environ 10^{-15} s).
- ✓ **La polarisation ionique ou atomique** : elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. L'inertie des masses mises en jeu augmente le temps de manifestation d'un facteur de 10^3 à 10^4 par rapport à la polarisation électronique.
- ✓ **La polarisation dipolaire ou d'orientation dipolaire** : si les molécules soumises au champ électrique possèdent un moment dipolaire permanent, elles ont tendance à s'orienter suivant le sens de ce champ. Le temps d'établissement est beaucoup plus important que lors du phénomène de polarisation précédemment cité et varie entre 10^{-9} et 10^5 s en raison de la grande diversité des dipôles impliqués et de leurs environnements moléculaires.
- ✓ **La polarisation inter-faciale ou par charge d'espace** : elle est due à la présence dans le matériau de porteurs de charges (électronique ou ionique) en excès. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ. Cette polarisation provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux phases qui ont des permittivités et des conductivités différentes. Ce mécanisme induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ($>10^3$ s).

Lorsqu'on soumet le matériau à un champ électrique dynamique, les différents types de polarisation apparaissent successivement. Pour les temps courts les entités les plus légères arrivent à suivre le champ. En fonction du temps, les entités les plus lourdes auront le temps de réagir à la présence du champ électrique.

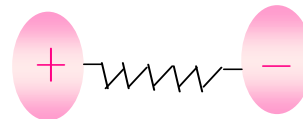
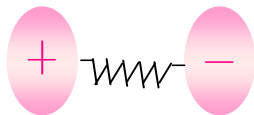
Sans champ électrique



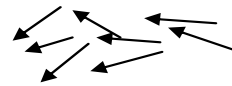
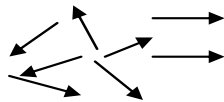
Avec champ électrique



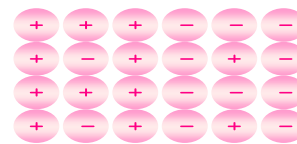
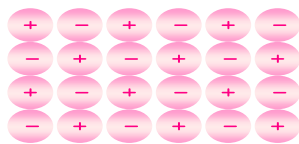
(a) Polarisation électronique.



(b) polarisation ionique.



(c) polarisation d'orientation.



(d) polarisation de charge d'espace.

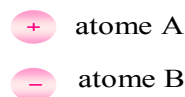


Figure I-16 : Représentation schématique des différents types de polarisation.

I.10- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les capteurs chimiques ainsi que leurs différents types. Nous avons présenté également quelques notions sur les matériaux utilisés pour la détection des espèces chimiques. Finalement, nous avons présenté aussi les principales caractéristiques des capteurs de gaz.



Chapitre II :



***Présentation
Des Dispositifs
Expérimentaux***

II.1- Introduction

Le capteur d'humidité étudié dans le cadre de ce mémoire 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 d'un matériau organique déposé par décharge plasma à partir de monomère organosilicié. Les électrodes interdigités 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 d'un matériau organique. 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 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 d'un matériau organique 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 fabriquées au laboratoire plasma et conversion de l'énergie, université Paul Sabatier de Toulouse [15].

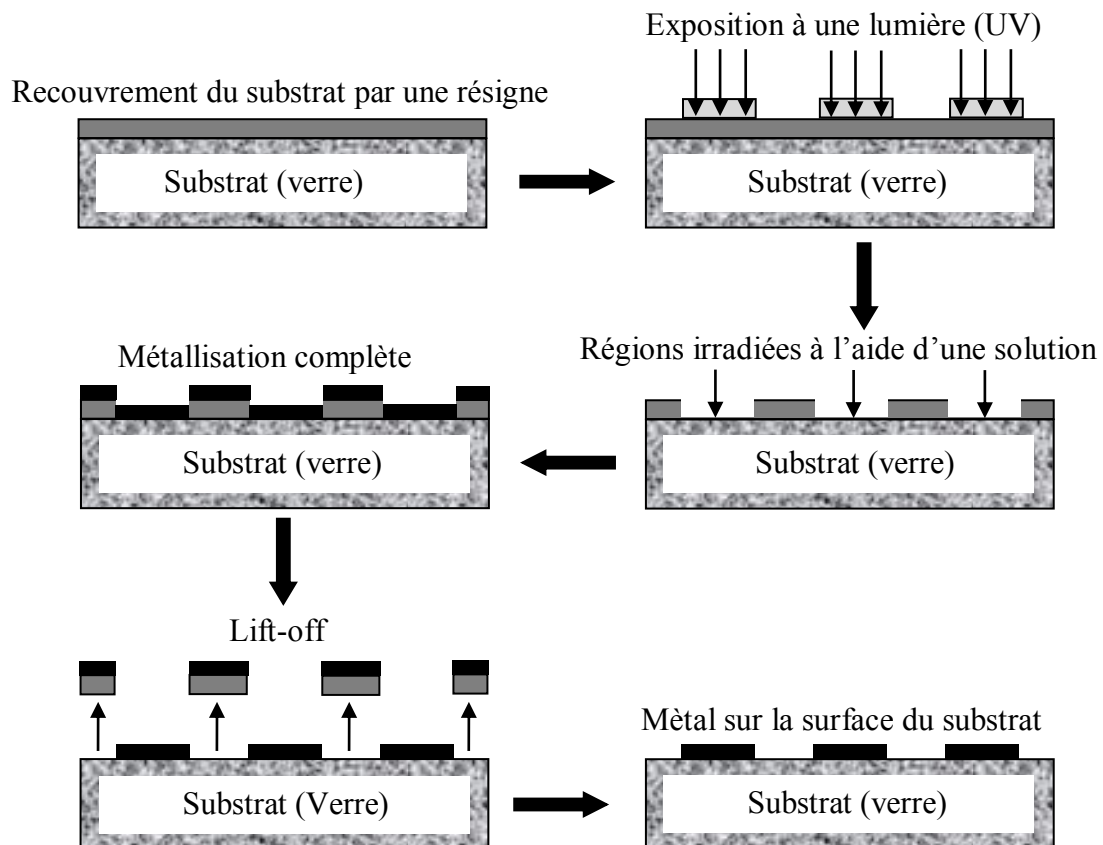


Figure II-1 : Procédé de gravure et développement d'interdigitée.

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

a- Description du réacteur PECVD basse pression

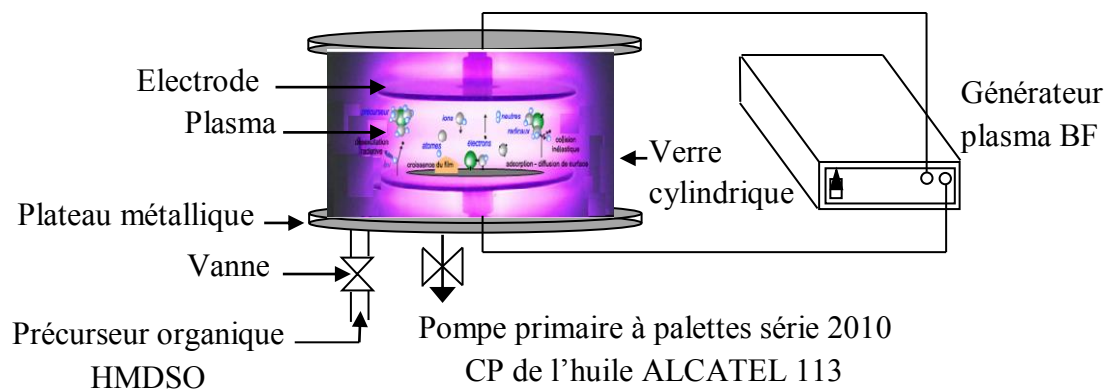


Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma.

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. Le précurseur organique utilisé pour l'élaboration des couches minces dans notre travail est l'hexaméthylsiloxane (HMDSO).

b- 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 (HMDSO). Le gaz monomère est introduit à l'aide d'une vanne micrométrique manuelle fixée au plateau métallique inférieure. 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. Après on réintroduit notre monomère à l'aide d'une vanne micrométrique pour une pression fixe égale à 0.4 mbar durant cette étude. On fixe la puissance de décharge pour une valeur de 8 Watts à l'aide d'un potentiomètre afin d'avoir une décharge lumineuse homogène sans étincelle entre les deux électrodes.

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

- ✓ des substrats en silicium intrinsèque pour les mesures physico-chimiques (FTIR) ;
- ✓ 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 électriques du capteur élaboré

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

La fig. II-3 schématise le dispositif de caractérisation électrique mis au point dans ce travail pour l'évaluation de la réponse du capteur d'humidité élaboré à base de films d'HMDSO. 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 courant et en impédance à des variations de HR ont été réalisées à l'aide un multimètre de type Keithley 6512 et d'un pont RLC modèle HP 4280A, 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.

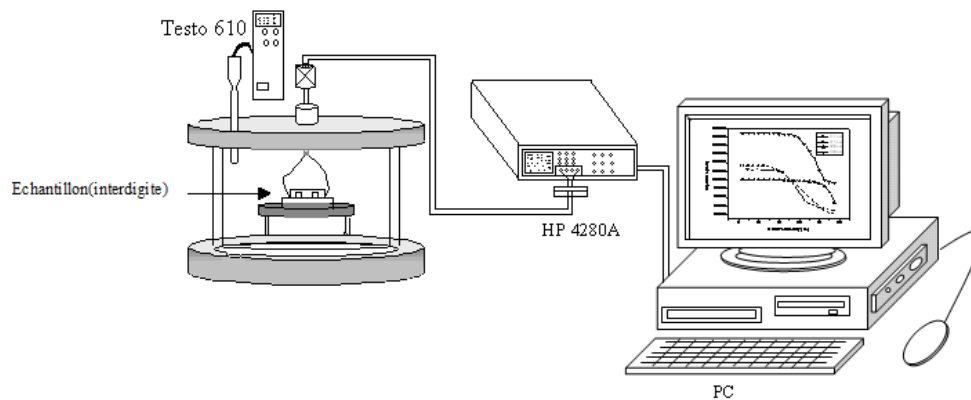


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de réponse du capteur.

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

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.

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 courant et en impédance 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-4) : 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.

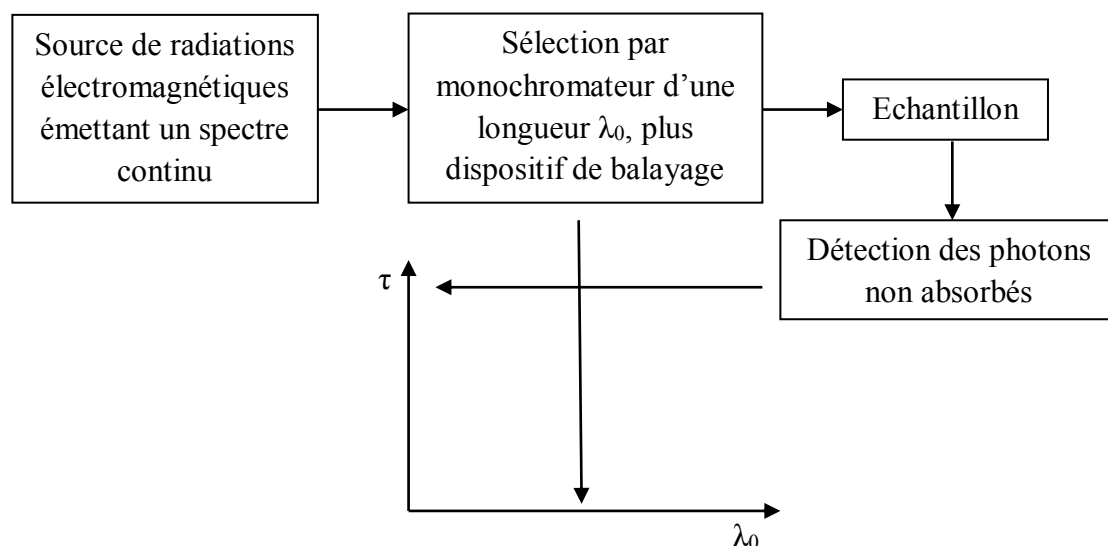


Figure II-4 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.

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 [20].

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) [22].

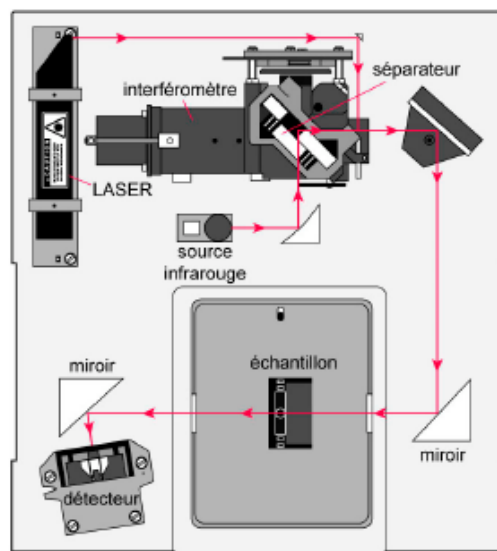


Figure II-5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [22].

Le spectromètre infrarouge est composé de (fig. II-5) :

- 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 de Constantine 1.

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)

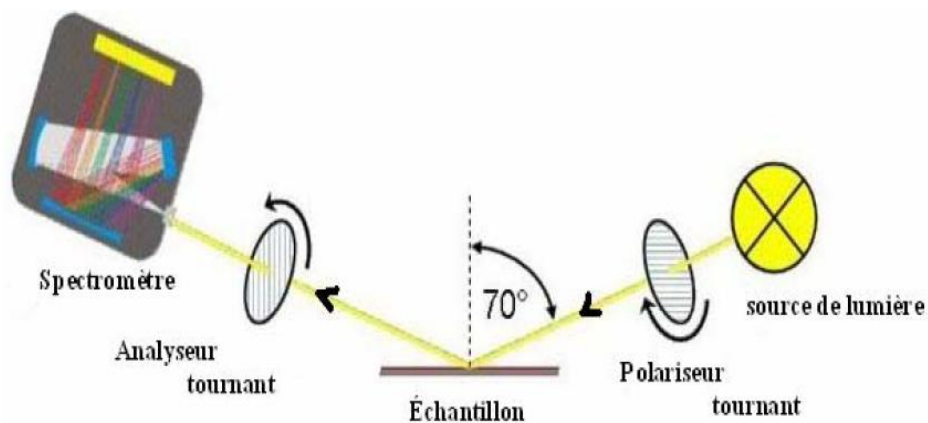


Figure II-6 : Schéma simplifié de l'ellipsomètre spectroscopique (SpecEl-2000-VIS) [24].

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-6). 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 intervenant 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-7, 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 :

$$r_p = \frac{Erp}{Eip} = \frac{\tilde{N}_1 \cos \Phi_0 - \tilde{N}_0 \cos \Phi_1}{\tilde{N}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{N}_0 \cos \Phi_1} \dots\dots\dots (II-$$

2)

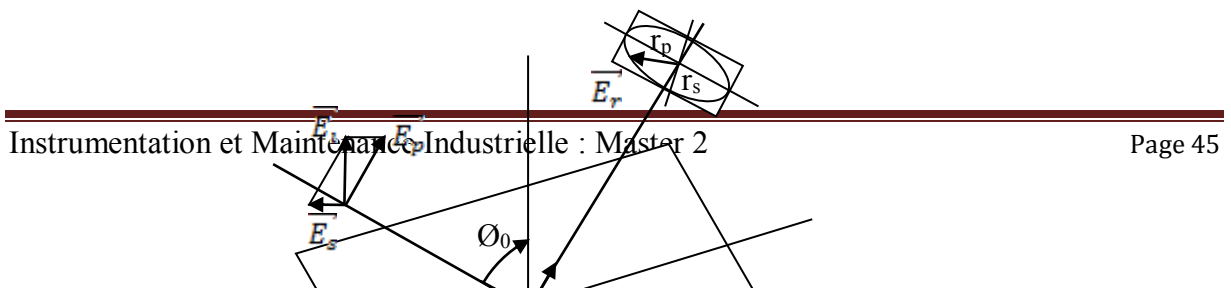
$$r_p = \frac{Erp}{Eip} = \frac{\tilde{N}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{N}_1 \cos \Phi_1}{\tilde{N}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{N}_1 \cos \Phi_1} \dots\dots\dots (II-$$

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)



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.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.



Chapitre III :



*Résultats et
Discussions*

III.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à une température de 27°C et une humidité relative variant entre 10% d'humidité relative (HR) et 95% HR sur des capteurs élaborés par la technique PECVD à partir de 100% HMDSO dans un réacteur plasma basse fréquence (19 KHz).

Nous sommes intéressés dans ce mémoire à étudier en détail l'influence de la puissance de décharge sur les propriétés du capteur d'humidité (tels que : la sensibilité, la linéarité, la réversibilité et le temps de réponse) élaboré à base des films HMDSO pur.

III.2- Description de la structure étudiée

La fig. III-1 montre la structure qui permettra de détecter la présence des molécules de vapeur d'eau. Les couches sensibles à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) pur ont été déposées sur des interdigites en aluminium évaporé sur des substrats en verre par la technique PECVD dans un réacteur plasma basse fréquence (19 KHz). La pression totale et l'épaisseur sont maintenues constantes égales à 0.4 mbar et 215 nm, respectivement. Avant le dépôt des couches sensibles, les deux extrémités des doigts sont reliées à des fils en cuivre au moyen d'une colle conductrice afin de polariser le capteur après le dépôt.

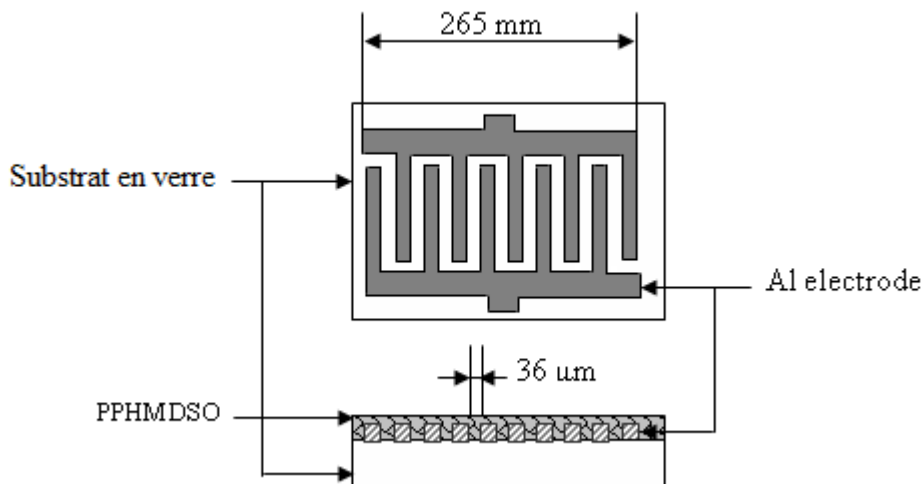


Figure III-1 : Structure du capteur de molécules

Les différents paramètres géométriques à prendre en compte lors du dimensionnement de la structure sont fixés comme indiqué dans le tableau suivant.

<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.

Après l'élaboration de la couche sensible par la polymérisation plasma à partir du monomère HMDSO, la structure obtenue correspond à un capteur d'humidité du type résistive. Dans le cas de ce type de capteur, généralement la détection électrique est basée sur les changements de l'impédance due à l'absorption des molécules de gaz. La sensibilité a été évaluée par la mesure de l'intensité du courant traversant la structure et l'impédance électrique correspondante.

III.3- Les paramètres du capteur

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

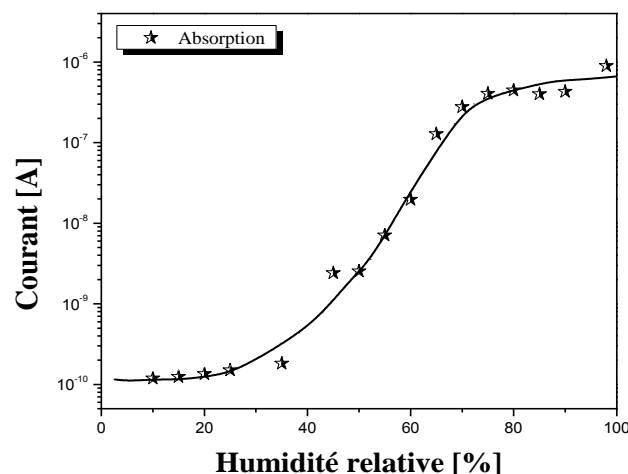


Figure III-2 : Réponse en courant à des variations de HR [47].

La fig. III-2 représente l'évolution de la réponse en courant du capteur d'humidité élaboré à partir de vapeur de HMDSO pur, une couche mince de 215 nm d'épaisseur, une pression totale de 0.4 mbar et une puissance de décharge de 8 Watts en fonction du taux d'humidité relative (RH). La mesure a été effectuée à une température de 27°C, sous une tension de 3 V et une fréquence de 1 KHz et une humidité relative (RH) variant de 10 à 95 %. On remarque que pour les faibles 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. Cependant, pour des taux d'humidité élevés (de 25 jusqu'à 95% HR), une croissance abrupte du courant a été détectée et le courant du capteur augmente avec l'augmentation de l'humidité relative à cause du mécanisme d'absorption des molécules d'eau augmentant aussi le courant. L'intensité du courant change de 10^{-10} A à 10^{-6} A dans le domaine exploré de HR. On remarque aussi, une bonne sensibilité avec une linéarité acceptable entre 30% jusqu'à 70% de l'humidité relative. 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 (monosubstitué) acétylène [25].

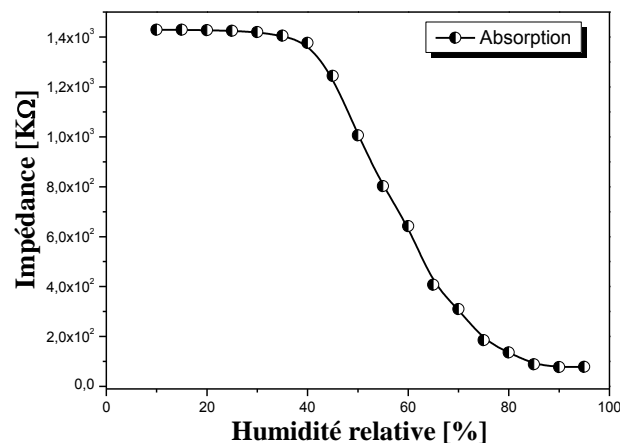


Figure III-3 : Variation de la réponse en impédance du capteur élaboré à base d'HMDSO [47].

Sur la fig. III-3 est reportée la variation de la réponse en impédance en fonction de l'humidité relative (HR). Entre 10 et 35% de RH, le capteur élaboré ne montre aucun changement significatif de la valeur de l'impédance électrique dont la valeur reste aux environs de $10^6 \Omega$. Cependant, lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 40%, la valeur

de l'impédance électrique décroît significativement jusqu'à atteindre une saturation (une valeur minimale de $10^4 \Omega$) pour les taux d'humidité relative supérieurs à 85%. Ce comportement a été observé sur des capteurs fabriqués à base de films minces de silica aerogel [26]. Cette 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^- [6-7], ($H_2O \longrightarrow OH^- + H^+$ ou $H_2O \longrightarrow OH^+$) [28]. Sous l'effet de l'application d'un champ électrique, les ions pénètrent à l'intérieur du volume du film déposé par un phénomène de diffusion avec une vitesse plus grande pour les ions H^+ à cause de leur faible poids (une mobilité plus grande que celle d'autres ions mobiles) [27]. 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. Cependant, lorsque les chaînes des films deviennent suffisamment hydratées (mouillées), on obtient une saturation dans les valeurs de l'impédance [30]. 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 (voir la fig. III-4) [25].

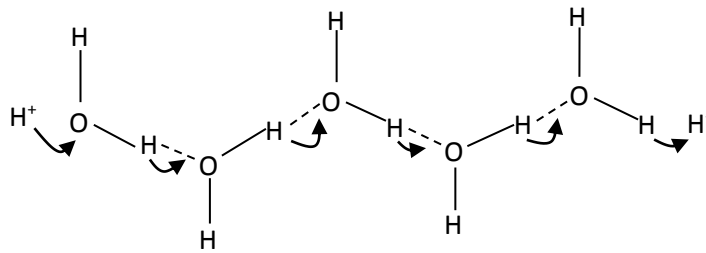


Figure III-4 : Mécanisme de conduction ionique de Grothuss.

Pour interpréter la réponse du capteur élaboré à base d'HMDSO, nous avons fait recours à la caractérisation physico-chimique de la couche déposée en utilisant la spectroscopie FTIR. Sur la fig. III-5 nous avons représenté les spectres FTIR du film déposé à partir de vapeur d'HMDSO pur.

Nous remarquons sur le spectre d'absorption infrarouge du film élaboré à partir de HMDSO pur ; la présence du pic d'absorption le plus intense autour de 1026 cm^{-1} . Ce pic est un mode d'élongation asymétrique correspondant à la liaison Si-O-Si. Un autre pic, de plus faible intensité associé à l'élongation symétrique de la même liaison Si-O-Si apparaît aux environs de 796 cm^{-1} . Cependant cette fréquence peut correspondre au mode de rotation de CH_3 et/ou d'élongation de la liaison Si-C dans le groupement $Si-(CH_3)_2$. Par ailleurs des pics d'absorption, de différentes intensités, associés à différentes vibrations des liaisons $Si(CH_3)_x$ ($x=2-3$) apparaissent vers 838 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} . De même, nous observons un pic de faible intensité situé vers 2149 cm^{-1} , ce dernier correspond à

l'élongation de la liaison Si-H. Une large bande d'absorption apparaît entre 3200 et 3700 cm^{-1} , elle est attribuée à la vibration des OH présents dans les groupements Si-OH ou dans de l'eau absorbée.

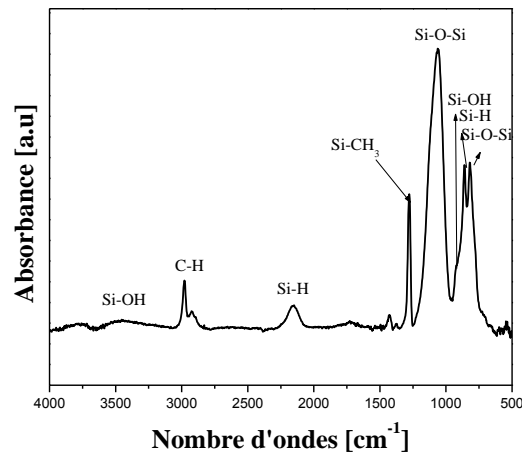


Figure III-5 : Spectre d'absorption infrarouge d'un film élaboré à partir d'un plasma créé dans de HMDSO pur, avec une puissance de 8 Watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm [48].

Les différents pics d'absorption qui peuvent apparaissent dans le spectre FTIR de films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO pures, sont reportés dans le tableau III-2.

<i>HMDSO nombre d'ondes [cm⁻¹]</i>	<i>Mode de vibration</i>
794	Si-O-(CH ₃) _{1,2}
827	Si-(CH ₃) ₃
1027	Si-O-Si
1258	Si-CH ₃
1409	C-H
2141	Si-H
2959	C-H
3674	Si-OH

Tableau III-2 : Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur le spectre de films élaborés à partir de vapeurs d' HMDSO.

III.3.2- Etude de l'hystérésis

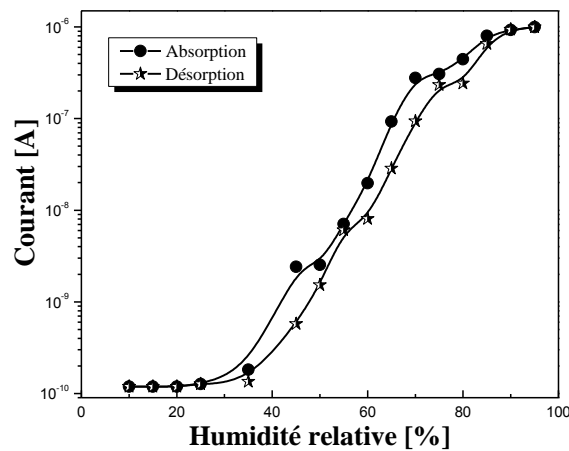


Figure III-6 : Réponse en courant en mode adsorption et désorption du capteur élaboré à base d'HMDSO.

La fig. III-6 présente l'évolution de la réponse en courant du capteur d'humidité en une absorption et de désorption mode en fonction de RH. On remarque que le détecteur possède une faible hystérésis égale à 4%, cela montre que la réversibilité (absorption/désorption) peut être rapidement atteinte avec ce type de capteur. Cette valeur d'hystérésis peut être considérée comme acceptable en comparant avec celle des capteurs d'humidité commerciaux, qui varie de 1.2 à 5% [45]. Ce 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 mécanisme de dissociation et l'autre proportion de molécules d'eau est physisorbée à travers les pores présents à la surface du film par phénomène de diffusion [45]. Par contre, pendant la phase de désorption, la physisorption de molécules d'eau est seulement responsable de la conduction ionique [45].

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 application 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 temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption sont montres dans la fig. III-7.

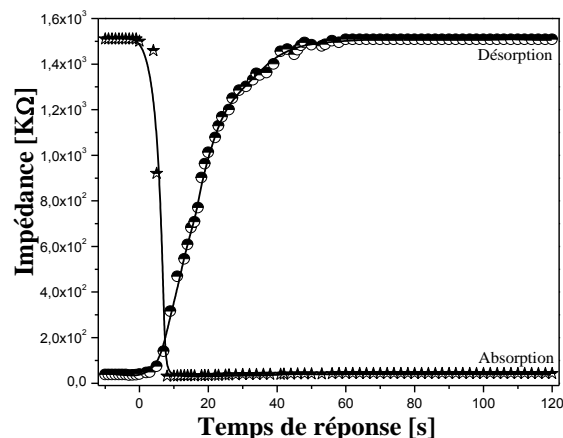


Figure III-7 : Temps de réponse et de recouvrement de capteur élaboré à base d'HMDSO [47].

On constate sur la fig. III-7 que le temps de réponse est plus court que le temps de recouvrement pour la couche sensible à base d'HMDSO. Les temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre 8 et 34 s, 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 [39]. De plus, selon Wei Fen Jiang et al [42] 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 [43].

De ces résultats nous pouvons conclure que le capteur d'humidité à base d'HMDSO déposé par la technique PECVD contient des pores, qui facilitent la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur du volume.

III.3.4- Etude de l'effet de la température sur la réponse du capteur

La fig. III-8 montre la réponse en impédance du capteur d'humidité à base d'HMDSO relevée pour différentes températures entre 15°C et 35°C à une fréquence de 1 KHz, une amplitude du signal d'excitation de 3 V et une épaisseur de 215 nm.

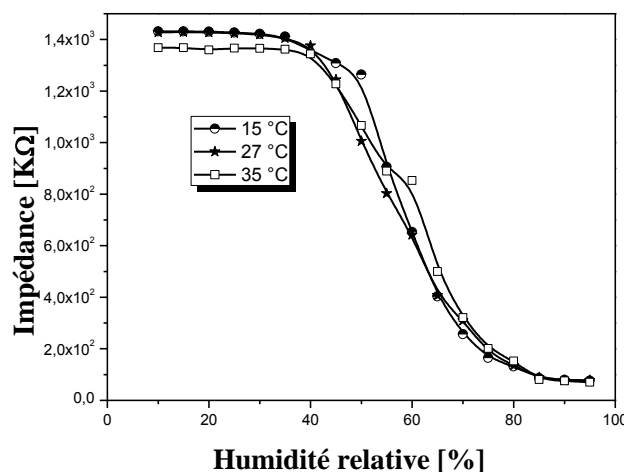


Figure III-8 : Effet de la température sur la réponse du capteur d'humidité.

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 [44], 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.

III.3.5- Etude de l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité du capteur

La fig. III-9 représente les variations de la réponse en courant du capteur en fonction du taux d'humidité pour différentes valeurs de puissance de décharge plasma BF (6, 8, 12 et 16 Watts). L'épaisseur de la couche sensible ainsi que la pression totale dans l'enceinte ont été maintenues constants et égales respectivement à 215 nm et 0.4 mbar.

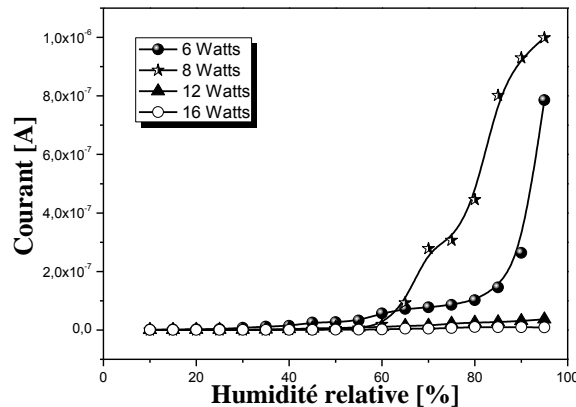


Figure 9 : Effet de la puissance de décharge plasma sur la réponse en courant du capteur.

Nous remarquons d'une part, que pour toutes les valeurs de la puissance de décharge plasma, on observe une croissance de la valeur du courant du capteur en fonction du taux HR. On peut expliquer ce comportement par la diminution de la résistivité de la couche sensible avec l'augmentation du nombre des ions mobiles [27]. D'autre part, l'augmentation de la puissance de décharge induit un élargissement significative du domaine d'insensibilité du capteur accompagné d'une décroissance du courant. De plus, une diminution de la pente de la croissance du courant avec l'augmentation de la puissance de décharge a été observée. Cette diminution du pouvoir d'absorption des films déposés est due probablement à la morphologie de la surface des couches déposées [25]. En effet, plusieurs travaux reportés 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) [31].

De ces résultats, on peut conclure que la sensibilité du capteur diminue avec l'augmentation de la puissance de décharge. Cette observation permet de déduire que l'augmentation de la puissance de décharge provoque une densification du film par conséquent une diminution du nombre ou de section des pores dans les films déposés.

Pour interpréter la diminution de la réponse du capteur élaboré avec l'augmentation de la puissance de décharge, nous avons eu recours à la caractérisation physico-chimique des couches déposées en utilisant la spectroscopie FTIR. Sur la fig. 10 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. L'épaisseur de la couche sensible a été maintenue constante durant le processus de dépôt et égale à 215 nm. Signalons que les liaisons Si-H et Si-OH identifiées dans les films élaborés, n'existent pas dans la composition chimique de base du monomère utilisé. L'intensité des pics attribués aux liaisons Si-(CH₃)_x et Si-H augmente avec la puissance de décharge. En effet, l'augmentation de la puissance de décharge induit une augmentation de la densité d'électrons dans le plasma entraînant une dissociation plus efficace du monomère dans la phase gazeuse et ainsi un changement des propriétés chimiques et physiques des films élaborés [37].

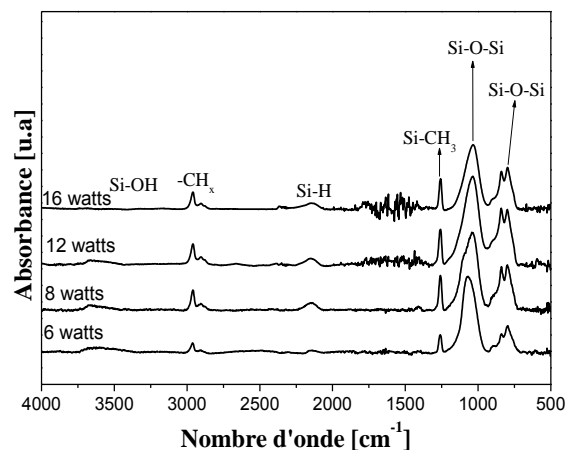


Figure III-10 : Spectres FTIR des films déposés à différentes puissance de décharge (conditions expérimentales : HMDSO pur, 0.4 mbar et une épaisseur = 215 nm) [48].

Sur la fig. III-11, nous avons reporté la variation des rapports d'intensité des pics Si-OH/SiOSi et CH₃/SiOSi, en fonction de la puissance de décharge. Nous remarquons une légère diminution du rapport de l'intensité de Si-OH/SiOSi et une augmentation de celle de SiCH₃/SiOSi en fonction de l'accroissement de la puissance de décharge. 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. Delfino et al [38], 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. Cette diminution suggère une diminution de la porosité des films [37], 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 RH.

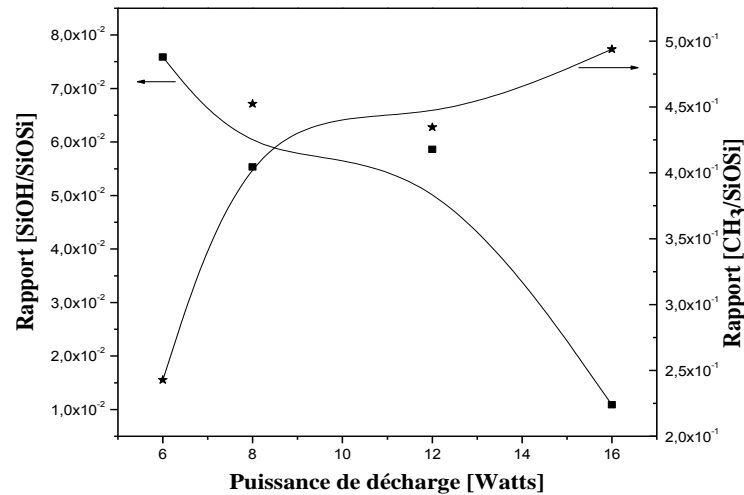


Figure 11 : Evolution du rapport d'intensité des pics Si-OH/SiOSi et CH₃/SiOSi en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm [48].

III.4- Conclusion

L'étude de l'effet de la puissance de décharge plasma sur le pouvoir d'absorption de vapeurs d'eau par des couches minces déposées dans un réacteur plasma basse fréquence par la technique PECVD à partir de molécules d'hexamethyldisiloxane a été menée. Les mesures de la réponse électrique des capteurs élaborés avec ces couches minces ont montré que lorsque la puissance de décharge augmente, une diminution de leur pouvoir d'absorption de l'humidité est observée.

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 pour le capteur à base d'HMDSO, respectivement.

La caractérisation par spectroscopie FTIR a montré que la croissance de la puissance de décharge induit une plus grande densification des couches déposées, par la formation d'une plus grande proportion des liaisons SiOSi, Si-H et SiCH₃ et la diminution des groupements hydroxyles amenant ainsi à des films moins poreux et expliquant par conséquent le comportement de ces derniers vis-à-vis de l'absorption d'humidité.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Des films organosiliciés à partir d'HMDSO 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. L'évaluation de la réponse du capteur à des variations de l'humidité relative a été enregistrée dans une enceinte de mesure. De ces résultats, on peut conclure que :

L'évolution de la réponse en courant et en impédance des capteurs élaborés à partir des couches déposées en fonction des variations de RH allant de 10 à 95%, en mode d'absorption et de désorption, montre que les couches élaborées par polymérisation plasma sont sensibles à la présence de molécules d'eau avec une hystérésis égale à 4%. Cela montre la viabilité d'utiliser ce type de matériau comme couche absorbante et la réversibilité absorption/désorption est facile à atteindre.

L'effet de la puissance de décharge induit un élargissement significatif du domaine d'insensibilité du capteur accompagné d'une décroissance du courant. 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.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'analyse physico-chimique des films déposés dont l'effet toujours à la puissance de décharge sur la composition chimique des couches sensibles, a été étudié. Cette étude montre également que l'augmentation de la puissance de décharge induit la formation des liaisons SiOSi, SiH et SiCH₃ et diminue les hydroxyles en formant ainsi des films non poreux.

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



BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1] Houcine Barhouni, "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 plasmopolymerized 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, "Développement 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 liquid 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] " spectroscopie infrarouge ", [http: www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf)
- [21] Z.M. Rittersma, "Recent achievements in miniaturised humidity sensors-a review of transduction techniques", *Sensors and Actuators A* 96 (2002) 196-210.
- [22] Jean- François Lelievre, "Elaboration de SiNx : H par PECVD optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïques", *Thèse de Doctorat, Université de Lyon*, (2007).
- [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] Manuel d'utilisation SpecEI-2000-VIS, Mikropack, "Operating instructions of spectroscopic ellipsometer".
- [25] 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.
- [26] K. Arshaka, K. Twomey and D. Egan, "A Ceramic Thick Film Humidity Sensor Based on MnZn Ferrite", *Sensors* 2002, 2, 50-61.
- [27] 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).

- [28] 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.
- [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] 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.
- [31] 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.
- [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 ZnCr₂O₄–K₂CrO₄ 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] 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.
- [38] 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 array", *Thin Solid Films* 517 (2008) 948–951.
- [39] 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.
- [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] 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.
- [43] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, "Structure and humidity sensitive electrical properties of the Sn⁴⁺ and/or Mo⁶⁺ substituted Mg ferrite", *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 589–595.
- [44] Yang Li, Mujie Yang, "Humidity sensitive properties of substituted polyacetylenes", *Synthetic Metals* 129 (2002) 285–290.
- [45] Mikko Björkqvist, Jarno Salonen, Jaani Paski, Ensio Laine, "Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor", *Sensors and Actuators A* 112 (2004) 244–247.
- [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] Noubel Guermat, "Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma", *Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine*, 2011.
- [48] Noubel Guermat, "Étude du pouvoir d'absorption d'humidité de films minces déposés à partir de vapeurs d'HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO)", *Mémoire de Magister en Science, Université de Constantine*, 2006.

المخلص

ان دراسة تأثير قوة تفريغ البلازما المستخدمة لإعداد طبقات رقيقة من (HMDSO) النقي في مفاعل البلازما منخفض التردد باستعمال تقنية PECVD على قدرة امتصاص الرطوبة من خلال بيان التغيرات في استجابة التيار الكهربائي والمقاومة لأجهزة الاستشعار التي تم اعدادها بواسطة هذه الطبقات الرقيقة وتعرضها لمختلف نسب الرطوبة RH% (بين 10% و 95%). حيث أن الزيادة في قوة التفريغ تؤدي إلى زيادة في مقاومة الرقاقة التي تم اعدادها وتخفيض مجال عملها من حساسية (وبالتالي إلى انخفاض في جزئياتها من قدرة امتصاص الماء). أظهرت الخصائص الفيزيائية لجهاز FTIR الطيفي أن الزيادة في قوة تفريغ البلازما تحرض على التكتيف بكمية معتبرة للرقاقات وبالتالي انخفاض في مجموعات silanol (OH-Si) المدمجة في الطبقات المودعة. وبالإضافة إلى ذلك، كانت منحنيات الحساسية لدورة الامتصاص والامتزاز مع محاكات التباطؤ في الاستجابة والرجوع للحالة الأولية ضعيفة أي خصائص استجابة عكسية جيدة. وأخيراً، فإن زمن الاستجابة والرجوع للحالة الأولية في ما يقارب 8 و 34 ثانية للحساس الذي أساسه HMDSO، على التوالي.

كلمات البحث: الأغشية الرقيقة. البلازما. سداسي الميثيل disiloxane . جهاز استشعار الرطوبة.

Résumé :

L'étude de l'effet de la puissance de décharge plasma utilisée pour l'élaboration de couches minces d'Hexaméthylsiloxane (HMDSO) pur dans un réacteur plasma basse fréquence par la technique PECVD sur leur pouvoir d'absorption de l'humidité a été suivie par le relevé de l'évolution de la réponse en courant et en impédance de capteurs élaborés avec ces couches minces et soumis à différents taux d'humidité relative RH% (entre 10% et 95%). L'augmentation de la puissance de décharge induit une augmentation de l'impédance des films élaborés et un élargissement de leur domaine d'insensibilité, (par conséquent à une diminution de leur pouvoir d'absorption de molécules d'eau). La caractérisation physico-chimique par spectroscopie FTIR a montré que l'augmentation de la puissance de décharge plasma induit une plus importante densification des films élaborés et ainsi une diminution des groupements silanols (Si-OH) incorporés dans les couches déposées. De plus, 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. Finalement, le temps de réponse et de recouvrement sont de l'ordre 8 et 34 s pour le capteur à base d'HMDSO, respectivement.

Mots clés : Couches minces ; plasma ; Hexaméthylsiloxane ; capteur d'humidité.

Abstract:

The study of the effect of the plasma discharge power used for the preparation of thin layers of pure Hexamethylsiloxane (HMDSO) in a low frequency plasma reactor by the PECVD technique on their moisture absorption power was studied. Followed by a survey of the evolution of the current and impedance response of sensors developed with these thin films and subjected to different relative humidity RH% (between 10% and 95%). The increase in discharge power induces an increase in the impedance of the films produced and an expansion of their domain of insensitivity (consequently to a decrease in their absorption power of water molecules). The physicochemical characterization by FTIR spectroscopy showed that the increase in the plasma discharge power induces a greater densification of the elaborated films and thus a decrease of the silanol groups (Si-OH) incorporated in the deposited layers. Moreover, the sensitivity curves for the adsorption and desorption cycle were similar with low hysteresis and good reversible detection property. Finally, the response and overlap time are of the order of 8 and 34 s for the HMDSO-based sensor, respectively.

Key words: Thin films; Plasma; Hexamethylsiloxane; Humidity sensor.