

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



جامعة محمد بوضياف - المسيلة

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

كلية التكنولوجيا

FACULTE DE TECHNOLOGIE

قسم الإلكترونيك

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

FILIERE : Electronique

OPTION : Instrumentation et Maintenance Industrielle

THEME

**Contribution à l'étude de la réponse du capteur
d'humidité**

Proposé et dirigé par :

Dr. GUERMAT Noubel

Réalisé par :

BARKATI billal

N° D'ordre: 2016/IMI11/89/385

PROMOTION: JUIN 2016

Dédicace

Je dédie ce fruit de mes années d'études aux plus chers au monde à :

A la personne la plus chère pour moi dans ce monde, ma mère qui est la fleur de ma vie, le symbole de l'amour et la tendresse qui s'est sacrifier pour mon bonheur et ma réussite.

A mon père qui a fait de moi, ce que je suis aujourd'hui.

*A mes
chers frères*

A mes sœurs

A tous mes amis de la résidence. Sans oublier les étudiants (es) de la promotion 2016.

Billal barkati



REMERCIEMENT

Au nom de Dieu clément et miséricorde Dieu le grand merci lui revient, pour son aide et la volonté qu'il nous a donné pour surmonter tous les obstacles et les difficultés durant nos années d'études et de nous avoir éclairé notre chemin afin de réaliser ce modeste travail.

Je remercie également les membres de jury d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

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

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes Enseignants.

Finalement, je tiens à adresser notre très sincère remerciement à tous ceux qui m'aidé à accomplir ce travail.

Bissal barkati



SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I Les capteurs chimiques : principe de base et Généralités

I.1- Introduction	4
I.2- Définition	4
I.2.1- L'élément sensible du capteur	5
a- Les oxydes métalliques	5
b- Les matériaux polymères	6
I.2.2- L'élément physique du capteur chimique (transducteur)	6
a- Transducteur mécanique	7
b- Transducteur thermique	9
c- Transducteur optique	10
d- Capteurs électrochimiques	11
I.3- Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz	16
I.3.1- Sensibilité	16
I.3.2- Sélectivité	16
I.3.3- Réversibilité	17
I.3.4- Stabilité – Fidélité	17
I.3.5- Temps de réponse	17
I.4- Conclusion	18

Chapitre II Etat de l'art : Capteurs d'humidité résistifs et capacitifs

II. 1- Introduction	20
II.2- Capteurs d'Humidité	20
II.2.1- Air atmosphérique et air humide : définitions et propriétés	20
a- Air atmosphérique	20
b- Air humide	21

II.2.2- Domaines d'utilisation des capteurs humidité	22
II.2.3- Matériaux utilisés dans la détection d'humidité	23
a- Les capteurs d'humidité à base d'un électrolyte	24
b- Les capteurs d'humidité à base de céramique	24
c- Les capteurs d'humidité à base de polymère organique	24
II.3- Elaboration du capteur d'humidité	25
II.3.1- Fabrication de la structure interdigitée	25
II.4 - Capteurs résistifs et capacitifs	25
a- Capteurs d'humidité résistifs	26
b- Capteurs d'humidité capacitifs	29
II.5- Principe de l'adsorption moléculaire	32
II.5.1- Mécanismes d'incorporation d'un gaz dans un solide	32
II.5.1.a- Adsorption, absorption et désorption	32
II.5.1.b- Adsorption à la surface d'un solide	33
a- Adsorption monocouche et adsorption multicouche	33
b- Adsorption physique et adsorption chimique	34
II.5.1.c- Isothermes d'adsorption	37
II.6- Polarisation, permittivité et relaxation diélectrique	39
II.7- Conclusion	41

Chapitre III Résultats et discussions

III.1- Introduction	43
III.2- Modélisation de la diffusion : Loi de Fick	43
- Modèle théorique	43
III.3- Résultats	46
III.3.a- Évolution de la concentration des molécules d'eaux au sein de la couche sensible d'un capteur d'humidité	47
III.3.b- Évolution de la concentration des molécules d'eaux à l'intérieur du corps d'épreuve d'un capteur d'humidité en fonction du temps	47
III.3.c- Comparaison entre la cinétique de sorption théorique et la réponse temporelle du capteur	48

III.3.d- Evolution de la concentration de molécules d'eau dans le volume de la couche sensible en fonction du taux d'humidité relative	50
III.3.e- Modélisation de la réponse électrique du capteur	51
a- Modélisation de la variation de la capacité	51
b-Modélisation de la variation de la résistance du capteur	54
III.3.f- Etude de l'influence de la longueur de l'interdigité sur la réponse de la capacité	57
III.3.g- Etude de l'influence de la largeur de l'interdigité sur la réponse de la capacité	58
III.4- Conclusion	59
Conclusion générale	61
BIBLIOGRAPHIE	63

Introduction Générale

Introduction générale

Les performances d'un capteur sont trop 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 concentration de l'espèce cible et le temps de réponse à une diminution symétrique de 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 tout aussi critiques dans l'évaluation globale des caractéristiques d'un capteur, notamment pour des applications commerciales.

Les temps de réponse et de recouvrement publiés dans la littérature et dans les notices commerciales sont des données expérimentales qui incluent automatiquement les retards liés aux systèmes de distribution des gaz notamment le débit et le volume de la cellule de mesures dans laquelle est situé le capteur. Même si ces retards peuvent dans des cas très particuliers être réduits à quelques millisecondes, ils ne peuvent jamais être totalement supprimés. Il est donc primordial de pouvoir estimer quelle part du temps de réponse/recouvrement provient du système de distribution avant de tirer des conclusions souvent trop hâtives sur ce que nous appellerons dans cette mémoire le temps de réponse d'un capteur d'humidité, dépendant des conditions expérimentales et gouverné par des considérations essentiellement cinétiques d'absorption/désorption et de diffusion du gaz dans la couche sensible du capteur.

Pour cela, la détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou/et biochimique, présente dans les milieux biologiques ou dans l'environnement, nécessite au début de cette étude une proposition d'un modèle mathématique qui simule la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du volume de la couche sensible. Le modèle mathématique tient en compte tout les paramètres influents sur le phénomène de diffusion.

L'objectif de cette étude c'est d'élaborer un modèle mathématique à base de la loi de Fick qui régit l'évolution de la concentration des molécules d'eau en fonction du temps et de la profondeur de la couche sensible lié aux conditions de distribution du gaz, essentiellement le débit et le volume de l'enceinte de mesure, qui sont fournies à partir des résultats pratiques.

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

Dans le premier chapitre, nous commencerons par les généralités sur les capteurs chimiques, nous présenterons ensuite les différents composants d'un capteur chimique et son principe de fonctionnement. Puis nous décrivons les capteurs de gaz, les technologies du capteur de gaz disponibles et ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons quelques notions sur les capteurs d'humidité. Des généralités sur les différents types des couches sensibles utilisées pour la détection des molécules d'eau . les différents principes d'absorption des molécules de gaz seront également présentées.

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

Nous terminerons se mémoire 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. Les capteurs chimiques sont destinés à entrer en jeu au sein des dispositifs permettant le contrôle et la régulation de processus industriels, le contrôle sécurité et la surveillance de la qualité de l'air. De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site en font des outils particulièrement intéressants.

Ce chapitre commencera par une généralité sur les capteurs chimiques 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 interdigités (IDS).

I.2- Définition

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

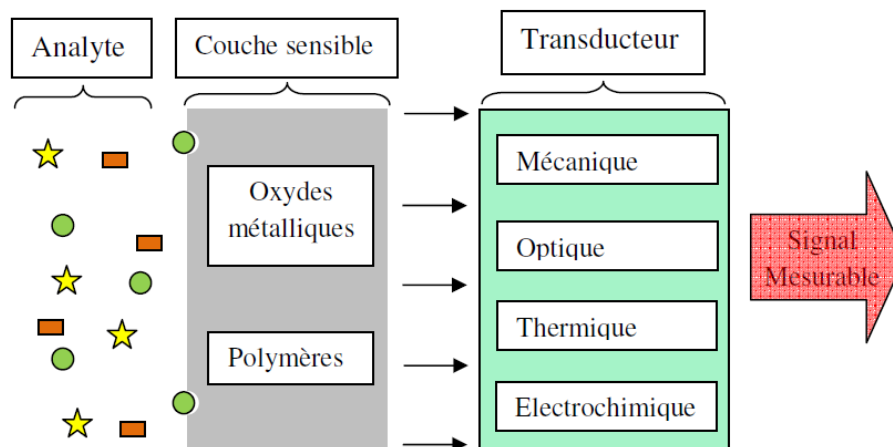


Figure I-1 : Principe de fonctionnement des capteurs chimiques [2].

Un capteur chimique (fig. I-1) est constitué essentiellement de deux composants de base reliés en série : une couche sensible, souvent appelée couche chimio-sensible, et une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur. Le principe de base d'un capteur

chimique est de détecter cette reconnaissance moléculaire et le transformer en un autre type de signal (grandeur mesurable) qui est produit par le transducteur.

I.2.1- L'élément sensible du capteur

Le principe de fonctionnement des capteurs chimiques est basé sur le choix de la couche sensible dont dépend le signal émis qui est dû à l'interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique. Ces matériaux sont choisis pour entrer en réaction spécifique avec une espèce chimique, ainsi on assure une bonne sélection. En effet, les travaux de recherches menés jusqu'à présent, s'intéressent au développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. L'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur conduit à la modification d'une grandeur physique qui est le plus souvent la résistivité du matériau et parfois la variation de la masse de l'élément sensible [3]. Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication du capteur chimique, on peut distinguer deux types de capteurs à base de dépôt du matériau (cas des oxydes métalliques, et des polymères) ou par immobilisation du matériau biologique (cas des bio-récepteurs) sur la surface du transducteur.

a- Les oxydes métalliques

Plusieurs capteurs de gaz de l'état solide basé sur les oxydes métalliques à semi-conducteurs ont été rapportés. Les principaux avantages de ces capteurs sont : facile à utiliser, robuste, à faible coût avec la possibilité de contrôler et diriger in-situ. Les oxydes métalliques de formule générale MO (M pour métal et O pour oxygène), tels que WO_3 , Y_2O_3 [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]. Dans le cas des couches minces, différentes méthodes de préparation peuvent être mises en œuvre tels que : la pulvérisation cathodique, spray ultrasonique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur (CVD classique) et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

b- Les matériaux polymères

L'utilisation des matériaux polymères dans le développement des capteurs chimiques prennent une grande importance pour les chercheurs à cause de leurs propriétés électriques et optiques intéressantes. Ces films minces élaborés à base des matériaux polymères sont avantageux parce qu'ils ont [2]:

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

En utilisant les capteurs chimiques et les techniques de la reconnaissance pour identifier les différents gaz cibles pour obtenir un capteur sélectif.... D'une part, les molécules d'une phase gazeuse peuvent diffuser dans le film polymère à partir de la forme, la taille et la polarité de ces molécules cibles. D'autre part, cette diffusion des molécules conduit à un changement de la densité, de la polarisabilité, de l'anisotropie de l'indice de réfraction et de la conductivité dans le cas des polymères conducteurs [7]. Des études ont démontrés que la sensibilité et la sélectivité sont directement reliées à la taille de grain, la morphologie de la surface et à la porosité du film déposé, donc à la technique de dépôt [8-9]. Il existe de nombreuses techniques qui permettent d'élaborer des couches minces sur une grande variété de substrats tels que la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) et PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma)[10-11].

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

Tous les capteurs chimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique ou biologique en signal utilisable généralement sous forme électrique. Le choix du transducteur dépend également de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérée ou consommée. Le transducteur assure la transformation du signal émis par la couche sensible en contact de la substance cible. Cependant, le choix du transducteur est lié au type de la réaction et les substances libérées ou consommées [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	Electrode ampérométriques
	Potentiométrie	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	Microbalance à quartz
	Piézoélectriques	Onde acoustique de surface (SAW)

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

a- Transducteur mécanique

Les capteurs mécaniques, dits aussi transducteurs mécaniques, mesurent les variations de masse à leurs surfaces. Le principe de ces transducteurs réside dans les propriétés piézoélectriques des matériaux utilisés dont l'effet piézoélectrique direct correspond au phénomène qui a lieu lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte mécanique appliquée sur ses faces (la déformation du cristal s'accompagne d'une polarisation électrique dont l'amplitude est proportionnelle à la contrainte appliquée) [2]. La piézoélectricité traduit, donc, l'interdépendance des propriétés électriques et mécaniques de certains matériaux [2]. À l'inverse, une différence de potentiel, appliquée entre les faces d'un matériau piézoélectrique, fait apparaître des contraintes au sein du matériau qui induit sa déformation: c'est l'effet piézoélectrique inverse des transducteurs piézoélectriques [2].

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

✚ Les transducteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)

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

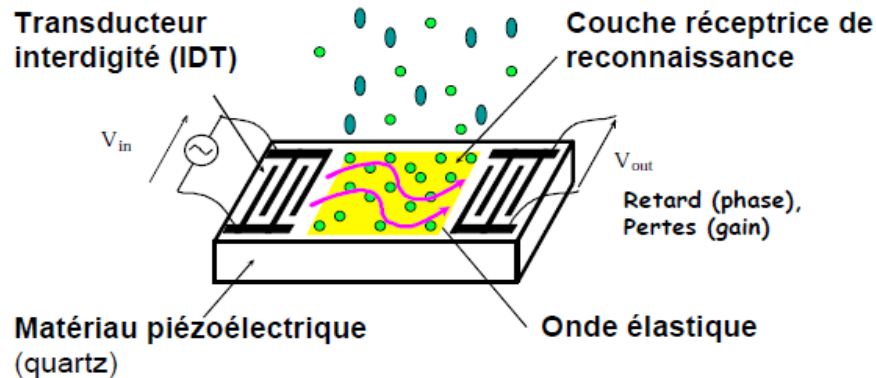


Figure I-2 : Description d'un capteur à onde acoustique de surface (SAW) [7].

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

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

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

V_p : la vitesse de phase dans le matériau.

✚ Microbalance à quartz QCM (Quartz Crystal Microbalance)

Les systèmes les plus classiques qui utilisent la transduction mécanique sont les microbalances à quartz QCM (Quartz Cristal Microbalance) [13]. Le dispositif est généralement constitué d'un solide piézoélectrique de géométrie simple dont la résonance est excitée par l'application d'une tension alternative. Cette dernière transmise par l'intermédiaire

des électrodes métalliques, en or, déposées en couches minces sur le matériau (fig. I-3 et I-4). Ces couches peuvent être adaptées avec des sondes des molécules. La fixation des molécules cibles entraîne une variation de la fréquence de résonance en modifiant la masse présente en surface. Ces systèmes permettent de mesurer les interactions en temps réel, par l'intermédiaire de la variation de leur fréquence de résonance selon la loi de Sauerbrey [14]:

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

Où ρ : la masse volumique du quartz qui est égale 2650 kg.m^{-3} ;

c : la célérité d'une onde acoustique dans la coupe du quartz ;

A : l'aire du recouvrement des électrodes ;

Δm : La masse ajoutée sur l'électrode.

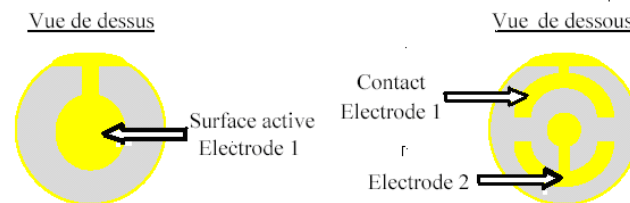


Figure I-3 : Descriptions du cristal à quartz.

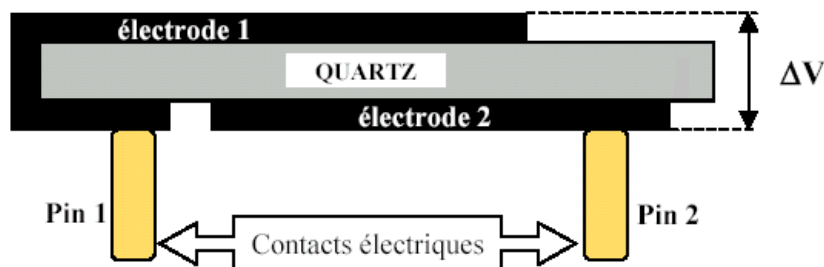


Figure I-4 : Vue d'une coupe transversale d'un quartz [7].

b- Transducteur thermique

Les capteurs thermométriques appelés aussi capteurs enthalpimétriques sont destinés à déterminer la concentration d'un substrat par la variation d'enthalpie associée à la réaction enzymatique. Cette méthode est indiquée pour les réactions exo ou endothermiques. Le changement de température (ΔT) est déterminé par un microcalorimètre et relié aux variations d'enthalpie (ΔH) et à la capacité calorifique du réacteur (C_p) par la relation suivante :

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

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

c- Transducteur optique

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

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

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

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

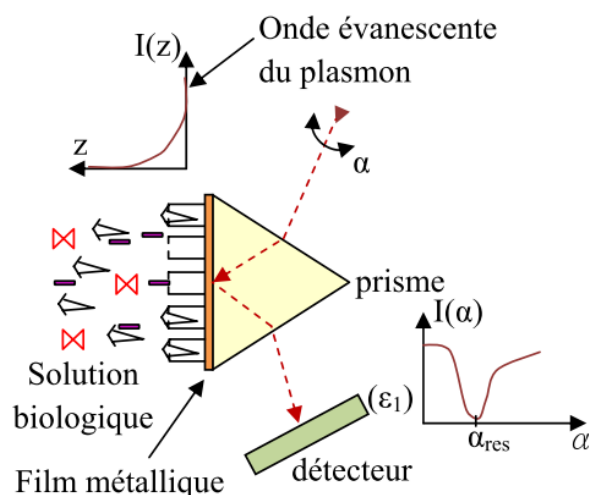


Figure I-5 : Schéma de principe de la résonance de plasmon [2].

Lorsque cette condition est réalisée, il y a couplage efficace vers le plasmon, ce qui se traduit par une chute brutale de la lumière réfléchie pour cet angle d'incidence. D'après les travaux du G. Barbillon [15], une conséquence énergétique de cette résonance est visible dans le faisceau réfléchi qui, analysé avec une barrette de photodiodes, présente une chute d'intensité à un angle défini. Cet angle d'intensité minimum est l'angle de résonance, ou angle de réflexion totale interne. Il varie en fonction de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du milieu présent dans le champ évanescent. La variation de l'indice de réfraction sera perturbée en modifiant l'angle de réflexion totale. Cette propriété est mise à profit dans des appareils commerciaux destinés à la détection de (quelques) molécules biologiques. Cette technique permet même de suivre en temps réel des phénomènes comme la fixation d'anticorps sur une surface. De plus, notons que ce principe permet d'avoir accès aux cinétiques de réaction, c'est donc un capteur biologique (fig. I-5).

d- Capteurs électrochimiques

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

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

✚ Méthode ampérométrique

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

✚ Méthode potentionométrique

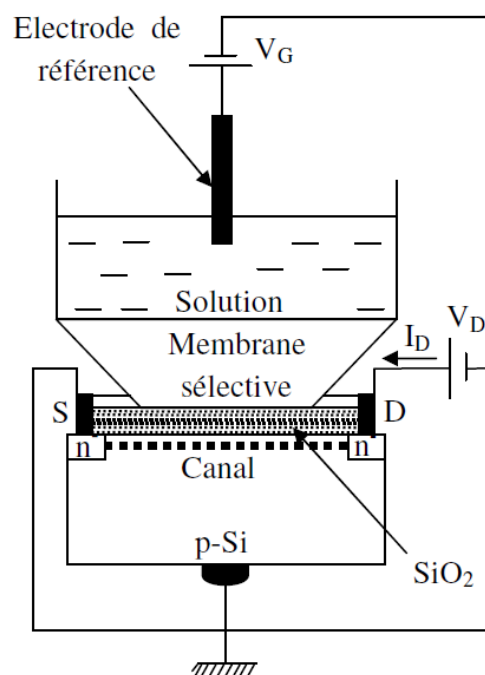


Figure I-6 : Représentation schématique d'un ISFET [2].

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

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

Le principe de base du transistor MOSFET est de pouvoir contrôler le courant circulant entre deux zones de semi-conducteur (source et drain) par l'application d'une tension V_{gs} sur la grille. L'électrode de grille métallique est isolée du drain et de la source au moyen d'un oxyde de silicium (SiO_2) et commande le courant drain source (I_{ds}) électrostatiquement. L'impédance d'entrée, extrêmement élevée de l'électrode de grille implique qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une grande tension d'entrée pour commander ce courant (I_{ds}). Dans le cas de l'ISFET, la grille métallique est remplacée par une électrode de référence, l'électrolyte à analyser et une grille isolante sensible à la concentration en ion recherché (par exemple H^+). Le potentiel de grille qui entraîne la forte inversion à l'interface oxyde-semiconducteur est appelé tension de seuil, est donné par la relation suivante [2]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où μ : mobilité moyenne des électrons dans le canal ;

W, L : largeur et longueur du canal respectivement ;

E_{ref} : potentiel appliqué sur une électrode de référence ;

V_{ds} : tension drain-source ;

V_{gs} : tension grille-source ;

Φ_{Si} : travail de sorti d'un électron du silicium ;

q : charge d'un électron ;

C_{ins} : capacité de la grille diélectrique ;

C_{ox} : capacité d'oxyde de grille ;

Q_{ox} : charge localisée dans l'oxyde ;

Q_{ss} : charge localisée à l'interface oxyde-silicium ;

Q_b : charge dans la couche de déplétion du substrat ;

χ_{sol} : potentiel de surface de solvant ;

Φ_f : potentiel différentiel entre le niveau de Fermi de silicium dopé et intrinsèque ;

ψ_0 : potentiel électrostatique qui dépend de pH.

Méthode impédancemétrique

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

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

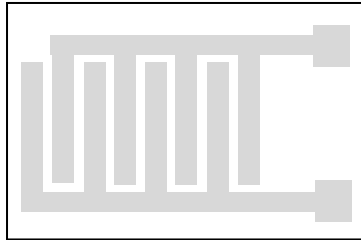


Figure I-7 : Schéma de structure d'électrodes interdigitées.

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

Pour obtenir des spectres d'impédance il y'a deux méthodes différentes [2]:

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

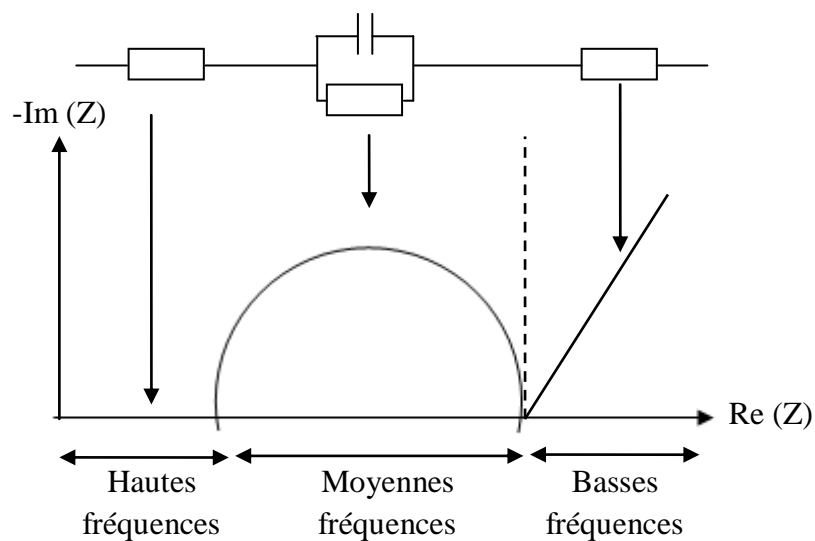


Figure I-8 : Diagramme de Nyquist.

Les circuits équivalents sont traditionnellement utilisés pour modéliser les mesures d'impédance ($Z(f) = R(f) + j X(f)$) à partir de diagramme de Nyquist (fig. I-8). Un circuit équivalent est un circuit électrique qui a le même spectre d'impédance que les résultats expérimentaux. Les valeurs et l'arrangement des éléments du circuit sont fréquemment de bonnes approximations de vrais systèmes et les données peuvent souvent être adaptées pour donner des résultats d'exactitude raisonnable. Les changements de ces valeurs peuvent nous aider dans la compréhension de l'évolution du système. Pour cela, les différentes gammes de fréquence font habituellement apparaître [2]:

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

I.3- Caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz

Le capteur de gaz est l'élément essentiel d'une chaîne de mesure dont le mesurande est la concentration de gaz. Comme pour tout instrument de métrologie, de nombreuses variables peuvent affecter ces caractéristiques. De manière générale on distingue les critères suivants de performances utilisés pour évaluer la qualité d'un capteur [2]:

I.3.1- Sensibilité

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

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

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

I.3.2- Sélectivité

Un capteur chimique idéal n'est supposé répondre qu'à l'espèce chimique recherchée. Donc, la sélectivité est définie comme le rapport de la sensibilité (S) d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz, pour des concentrations identiques. C'est donc la possibilité de distinguer un gaz dans un mélange.

I.3.3- Réversibilité

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

I.3.4- Stabilité – Fidélité

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

I.3.5- Temps de réponse

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

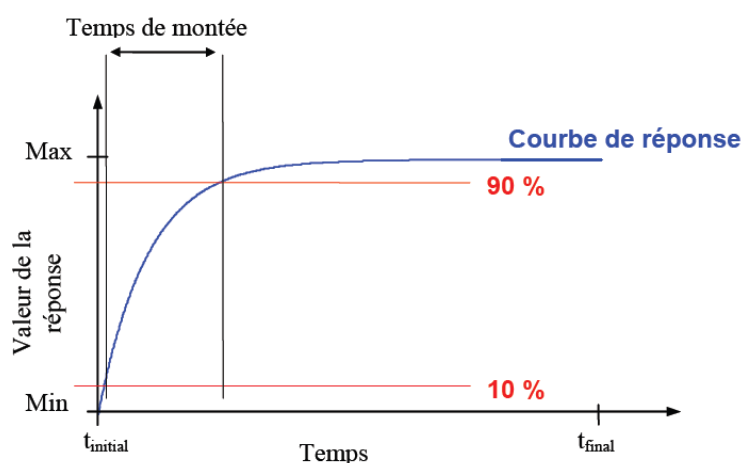


Figure I-9 : Représentation du temps de montée d'un capteur chimique.

I.6- 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 caractéristiques métrologiques des capteurs de gaz.

Chapitre II

*Généralités sur les capteurs
d'humidités*

II.1- Introduction

Pendant ces dernières années les capteurs sont devenus primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus industriels. Le capteur d'humidité étudié dans le cadre de ce mémoire se compose de deux parties : des couches sensibles sont à base de matériaux organiques et les électrodes interdigités à base d'Aluminium.

Dans un premier temps, nous présentons dans ce chapitre quelques notions sur les capteurs d'humidité. Des généralités sur les différents types des couches sensibles utilisées pour la détection des molécules d'eau . les différents principes d'absorption des molécules de gaz seront également présentées.

II.2- Capteurs d'Humidité

II.2.1- Air atmosphérique et air humide : définitions et propriétés

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

a- Air atmosphérique

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

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

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

L'humidité qui peut être sous forme de :

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

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

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

b- Air humide

L'humidité exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. En général, quand on parle de mesure d'humidité, on fait allusion au taux d'humidité exprimé en (%) qui est en fait l'humidité relative. La détermination de cette mesure est complexe, car elle est étroitement liée à d'autres grandeurs physiques telles que la température et la pression [19].

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 .

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

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 .

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

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 :

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

$P_s(T)$ (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...

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

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

m_a^* : masse volumique air sec.

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

- Degré hygrométrique et humidité relative

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

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

L'**humidité relative** est le degré d'hygrométrie exprimé en pourcentage [19]:

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

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**.

II.2.2- Domaines d'utilisation des capteurs d'humidité

Le taux d'humidité, avec la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées, de part l'influence de ces paramètres sur le fonctionnement des systèmes [20]. La miniaturisation des dispositifs a généralisé la diffusion des capteurs. Les champs d'application comprennent :

- ❖ Dans l'**industrie gazière** : une pollution de gaz par l'humidité pouvant entraîner un changement de la composition chimique, contrôle de l'humidité dans les usines [21], sécheurs [21], fours [21], papier [21-22], tissus [21-22], poudres céramiques [21], parties électroniques [21].... ;

- ❖ 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 [21], stockage de la viande gelée [21-22], fabrication du gâteau dur [21], revêtement du chocolat [22] ;
- ❖ 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, protection de plantations (prévention de la rosée) [19] ;
- ❖ Pour le **confort domestique** et de **consommation** : contrôle de la sécheresse de l'air climatisé, automobiles (détection de pluie), électroménager.... ;
- ❖ Dans le domaine de l'**équipement électronique** : pour le fonctionnement optimum des appareillages sensibles à l'humidité ou aux décharges électrostatiques favorisées par une hygrométrie trop importante, et notamment la fiabilité des systèmes ;
- ❖ Dans le **médicale** : mesure du taux d'humidité de l'air expiré, détection de fuite dans un système fluide de traitement du sang [23], matériel respiratoire [22], stérilisateurs [19], traitement des marchandises du caoutchouc chirurgical [19], médicaments, produits biologiques...

II.2.3- Matériaux utilisés dans la détection d'humidité

C'est bien connu que les paramètres importants pour les capteurs d'humidités sont le temps de la réponse, la sensibilité, la stabilité à longue durée, hystérésis, la linéarité et la sélectivité [19]. Par conséquent il est important d'améliorer ces propriétés pour les différentes applications des capteurs. Autrement dit, le principe de fonctionnement de ce genre de capteur est basé sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'humidité relative. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec l'humidité relative pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Ces dernières années, il y a un grand intérêt dans le développement des nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. D'après la littérature, les matériaux utilisés pour les fabrications des capteurs d'humidité comme couches sensibles sont : les électrolytes [24-25], les céramiques [24-25] et les polymères organiques [24-25].

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

Les solutions électrolytes sont des conducteurs ayant la propriété de conduire le courant électrique par transport simultané vers les électrodes. Leur application est dominante dans les batteries de haute-énergie, les dispositifs d'affichage électrochromique et les cellules de carburant [19]. Selon les travaux de M. Matsuguchi et al [26], les poly-électrolytes sont des matières de base excellentes pour les capteurs d'humidité résistives, parce que leur conductivité électrique varie avec l'absorption des molécules d'eaux. Ce type de capteur souffre de l'instabilité à taux élevé d'humidité.

b- Les capteurs d'humidité à base de céramique

La plupart des travaux de recherche concernant la détection d'humidité se sont concentrés sur l'utilisation de céramique comme matériau de base pour développer des capteurs commerciaux dus à la possibilité d'intégrer et miniaturiser dans des appareils électroniques. Ces matériaux montrent quelque supériorité dans la performance à cause de leurs faibles coûts, leurs résistances élevées à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, leurs stabilités thermiques, leurs réponses rapides aux changements d'humidité et leurs résistances à la corrosion [19]. Néanmoins, ce type de sonde présente des inconvénients majeurs liés à la faible sensibilité et le manque de la réversibilité du à la sorption chimique des molécules d'eau qui besoin d'une régénération périodique par "nettoyage par la chaleur" [27].

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 [24]. L'intérêt porté aux polymères comme matériaux de reconnaissance dans les capteurs d'humidités est leur variété et disponibilité permettant d'offrir une large gamme de propriétés physico-chimiques. De plus ces matériaux peuvent être adaptés à de nombreuses technologies de transducteurs, à cause de leurs caractéristiques uniques telles que : la facilité à mettre en œuvre, l'adhésion à une grande variété de substrats (Verre, métal, ..), la faible permittivité diélectrique et une bonne stabilité thermique et mécanique [19].

II.3- Elaboration du capteur d'humidité

Le capteur d'humidité proposé dans le cadre de ce mémoire comprend de couches sensibles à partir de matériau de type polymère organique sur des structures interdigitées (IDS). Les structures IDS ont été élaborées sur des substrats en verre.

II.3.1- Fabrication de la structure interdigitée

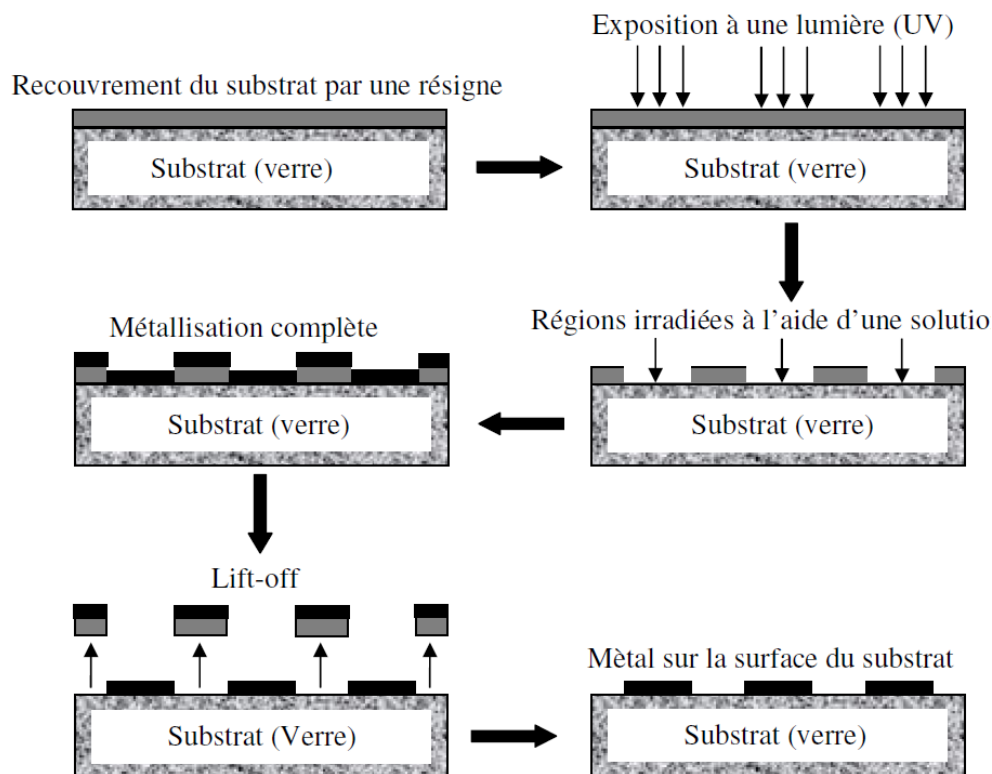


Figure II-1 : Procédé de gravure et développement d'interdigitée [19].

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.

II.4- Capteurs résistifs et capacitifs

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eaux sont classées dans deux catégories, c'est, le type résistif et capacitif. On peut concevoir un capteur avec deux électrodes recouvertes d'une couche de matériau

sensible à l'humidité. Ce type de structure se comporte comme une résistance en parallèle avec une capacité. En règle générale ; la capacité augmente quand l'humidité croît tandis que la résistance diminue. En effet, la constante diélectrique de l'eau est très grande devant celle du diélectrique du capteur. Dès qu'un peu d'eau pénètre dans le matériau, la constante diélectrique de la structure s'élève de manière significative. La résistance diminue car la présence de l'eau favorise la conduction des électrons dans le matériau.

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

Les capteurs d'humidité commercialement développés sont faits principalement à base de films du polymère ou de céramique poreuse [23]. La variation de la résistivité et/ou de la constante diélectrique avec l'humidité pour les capteurs à couches sensibles polymères et certains capteurs à base de céramiques (par ex. Al_2O_3 ou ZnO). Un matériau permettant d'avoir une bonne structure capacitive est souvent un mauvais conducteur, c'est à dire que sa résistance sera trop importante ($> 10^7 \Omega$).

a- Capteurs d'humidité résistifs

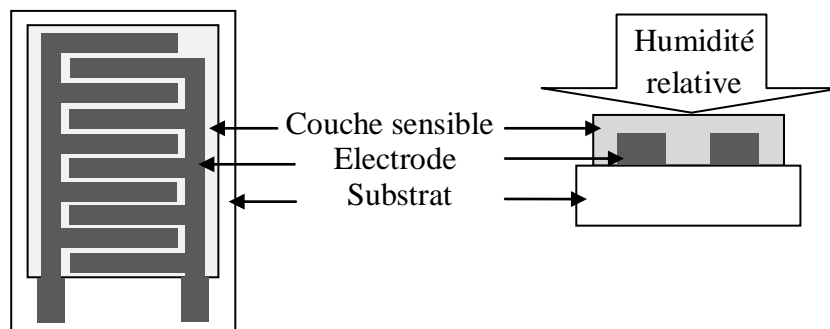


Figure II-2 : Schéma d'un capteur d'humidité résistif.

Parmi les différents types des capteurs d'humidité développés, les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que la haute sensibilité, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût [28]. De plus, ces capteurs d'humidité résistifs sont des appareils qui convertissent l'humidité de l'air par un changement de l'impédance. Cela peut être mesuré par un courant, un voltage ou une résistance. Ici, il y a trois groupes de matières comme couche sensible qui ont d'importance particulière: céramiques, polymères et électrolytes [23]. Les recherches sur les capteurs sont basées principalement pour former des films sensibles pour améliorer leur durabilité et la stabilité sous environnement humide [28]. Suivant la littérature la plus grande part des capteurs résistifs étant constitués d'une céramique

comme couche sensible. Pour cela nous allons donc discuter les mécanismes de conduction et de l'influence de la porosité dans le cas particulier des céramiques. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitifs, c.-à-d. un appareil à base d'IDE planaire [23]. Les capteurs résistifs sont basés sur la variation de la partie réelle de l'impédance avec l'humidité relative (HR).

✚ Mécanisme de conduction

Les mécanismes de conduction ont été mis en évidence par Fagan pour des capteurs céramiques, et d'après Kulwicki [29], ils sont aussi valables pour les capteurs polymères, à condition que la couche sensible contienne des ions non liés.

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

Lors de l'exposition à l'humidité, des molécules d'eau fortement liées occupent les sites disponibles. Cette couche, une fois formée, n'est plus affectée par l'exposition à l'humidité mais peut être thermiquement désorbée. Les couches supérieures sont adsorbées physiquement. L'eau adsorbée de cette manière se dissocie à cause des importants champs électriques de la couche adsorbée chimiquement : $2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. 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. II-3).

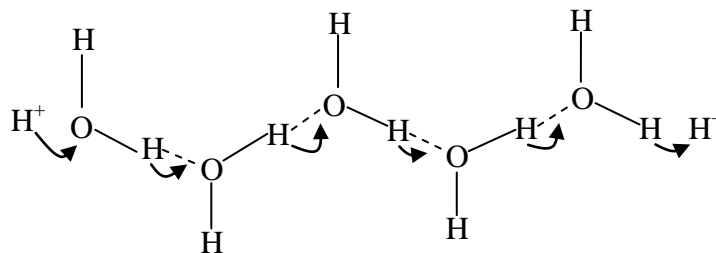


Figure II-3 : Schéma du mécanisme de Grothuss[30].

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

Les différents mécanismes de transport des charges qui interviennent au cours de l'adsorption d'après W. Qu et al [31] sont présentes dans le tableau II-1 pour une couche de $MnWO_4$.

<i>Etat d'adsorption</i>	<i>Type de conduction</i>	<i>Mécanisme de transport</i>
San eau	Electrique	$Mn^{2+} + Mn^{3+} = Mn^{3+} + Mn^{2+}$
Adsorption chimique	Ionique	H^+ - déplacement par saut sur la surface de céramique
Adsorption physique, 1 ^{ère} couche	Ionique	H^+ - transfert entre les molécules H_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 II-1: Mécanisme de transport des charges en fonction de l'adsorption (ex : couche sensible de $MnWO_4$ [19]).

✚ 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. [22], la réponse du capteur dépend de la distribution et la taille des pores. De plus, le phénomène d'absorptions est proportionnel aux différentes tailles des pores, Micro (< 2 nm), meso (2–50 nm) et macroporosité (> 50 nm) [23], par la quantité des molécules d'eaux dans ces pores. À basse humidité relative (%HR), la conduction est due au proton qui saute entre ions de l'hydroxyle sur la première couche qui absorbe chimiquement les molécules d'eaux, cependant, avec plus des molécules de l'eau sont adsorbées physiquement dans la couche sensible, l'eau commence à être condensée dans les pores capillaires. Avec la croissance d'humidité relative, la vitesse de la diffusion des molécules d'eaux est reliée à la taille des pores de la couche sensible. Ce phénomène est donné par l'équation de Kelvin [32]:

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

Où r_k : Rayon du pore ;

γ : Tension ;

M : Poids des molécules d'eaux ;

ρ : Densité d'eau ;

R : Constant du gaz ;

T : Température absolue ;

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

Le changement dans les propriétés électriques pour la couche sensible déposée sur des électrodes interdigitée en fonction d'humidité relative a été enquêté par plusieurs techniques, parmi eux l'impédancemétrie. D'après la littérature [33], 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 [33] :

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

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

De plus, selon Marina Cole et al. [34], la variation de la résistance en fonction d'humidité relative est donnée par l'équation suivante :

$$R = R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right] \dots\dots\dots (II-9)$$

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

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

K_H : est un coefficient de la sensibilité ;

K_S : est un coefficient de la température ;

b- Capteurs d'humidité capacitifs

En raison de la forte permittivité de l'eau, l'humidité présente dans l'air ambiant est un interférent important pour les capteurs capacitifs. Pour cela, la majorité des capteurs d'humidité commerciaux miniaturisés sont des capteurs capacitifs. De plus, la plus part des capteurs d'humidité capacitifs ont été à base d'une couche sensible de polymère, à cause de la faible constante diélectrique relative à celle de l'eau (fig. II-4).

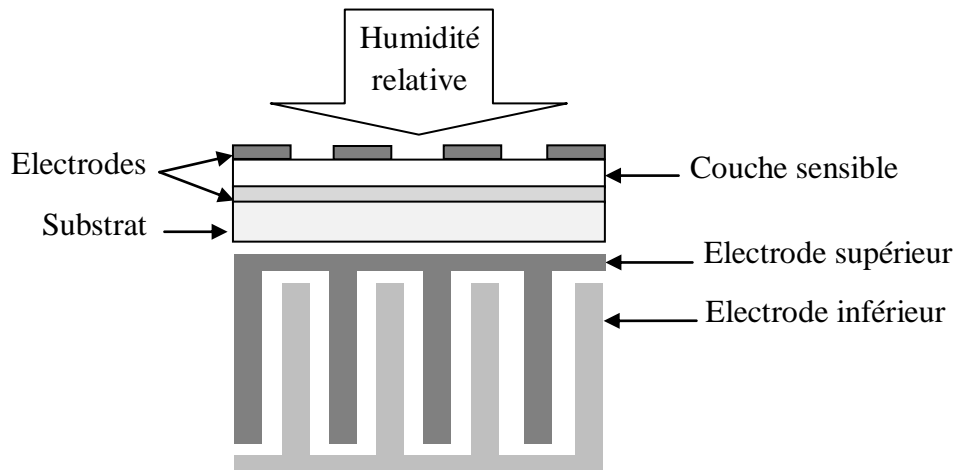


Figure II-4 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrodes superposées.

Les principaux avantages des capteurs de gaz capacitifs sont :

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

Leur principal défaut est le manque de sélectivité, qui induit un manque de précision sur les mesures, en plus l'instabilité pour les hautes températures [19].

✚ Mécanismes de détection de l'humidité

Pour illustrer le principe de la détection capacitive, nous allons présenter un exemple de capteur d'humidité capacitif à couche sensible. La sensibilité, le temps de la réponse et la linéarité du capteur capacitif sont en fonction des géométries des électrodes parallèles (grille, serpent, concentrique, damier et ronde). La valeur d'une capacité dépend de ses dimensions et de la permittivité de sa couche diélectrique. Lorsque l'analyte est adsorbée dans le film diélectrique, les propriétés physiques du film sont modifiées, et trois propriétés en particulier influencent la capacité du capteur [19]:

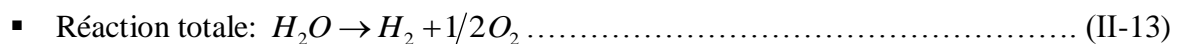
- ❖ la constante diélectrique de la matrice analyte-film sensible, qui est différente de celle du film sensible seul ;
- ❖ le volume du film ;
- ❖ la répartition des lignes de champ dans et autour du capteur.

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

Le principe d'un capteur d'humidité capacitif est le suivant : on met entre deux électrodes un matériau sensible à l'humidité. Le capteur se comporte alors comme une résistance en parallèle avec une capacité (fig. II-4). On choisit un matériau isolant, de sorte que la résistance soit très importante. La permittivité du diélectrique étant très faible (typiquement de l'ordre de 3) par rapport à celle de l'eau (80), la capacité de la structure varie avec la quantité d'eau absorbée (la capacité augmente avec l'adsorption de l'humidité et diminue avec la désorption).

Les capteurs capacitifs sont basés sur le changement diélectrique des films minces en fonction de la vapeur de l'eau. Les propriétés de ces capteurs sont déterminées par les propriétés des films minces et la géométrie de l'électrode. La variation de capacité induite par l'adsorption dépend uniquement de la variation de la constante diélectrique de la matrice analyte-polymère, variation qui peut être positive ou négative [19].

D'après la littérature [35], 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 [35]:



Selon les travaux de Youngdeuk Kim et al [36], la variation de la capacité pour un diélectrique polyimide était directement proportionnelle à l'humidité relative peut être exprimée par l'équation suivante:

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

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.

II.5- Principe de l'adsorption moléculaire

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

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

II.5.1.a- Adsorption, absorption et désorption

La fig. II-5 représente les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz ou d'une vapeur dans un solide.

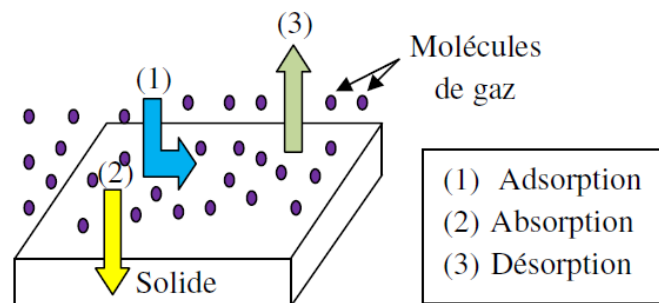


Figure II-5 : *Absorption, adsorption et désorption d'un gaz dans un solide [19].*

✚ 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.

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

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

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

a- Adsorption monocouche et adsorption multicouche

Une petite goutte de fluide à une plus grande pression de vapeur qu'un film mince [37]. 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) [19].

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

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

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr \dots\dots\dots (II-15)$$

Ces forces mises en jeu se résument-en :

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

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent un ensemble de molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules engendrant de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre deux dipôles soit attractive [19].

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

Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones [39].

Ce potentiel, appelé aussi potentiel « 6-12 », combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbât/adsorbant donné par [38] :

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \dots\dots\dots (II-16)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances [39].

Les grandeurs ε , σ et r_0 étant des valeurs particulières, avec [39] :

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

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

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

Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption, elle implique le transfert d'électrons entre le solide et le gaz, ce qui conduit à la formation d'un composé chimique entre le solide et les couches supérieures de molécules adsorbées. Dans ce cas, les électrons sont échangés entre le gaz adsorbé et la surface. La structure électronique du gaz est perturbée de façon assez importante tandis que celle de la surface est dans une moindre dimension [19]. 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 [38][40]. 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 [40].

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

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

La distinction entre ces deux processus d'adsorption est assez difficile à faire. Lorsque l'énergie d'adsorption est inférieure à 5 kcal, on parle d'une adsorption physique, par contre, lorsqu'elle est supérieure à 5 kcal, on parle d'une adsorption chimique. Aux alentours de 5 kcal, la distinction entre les deux procédés est souvent arbitraire. Une molécule peut être

adsorbée physiquement et chimiquement sur la même surface, elle sera d'abord adsorbée physiquement puis cette adsorption sera convertie en une adsorption chimique.

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

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

II.5.1.c- Isothermes d'adsorption

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [40]. L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur et de la nature du gaz et du solide [40].

$$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \dots\dots\dots (II-17)$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \dots\dots\dots (II-18)$$

Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon les allures suivantes :

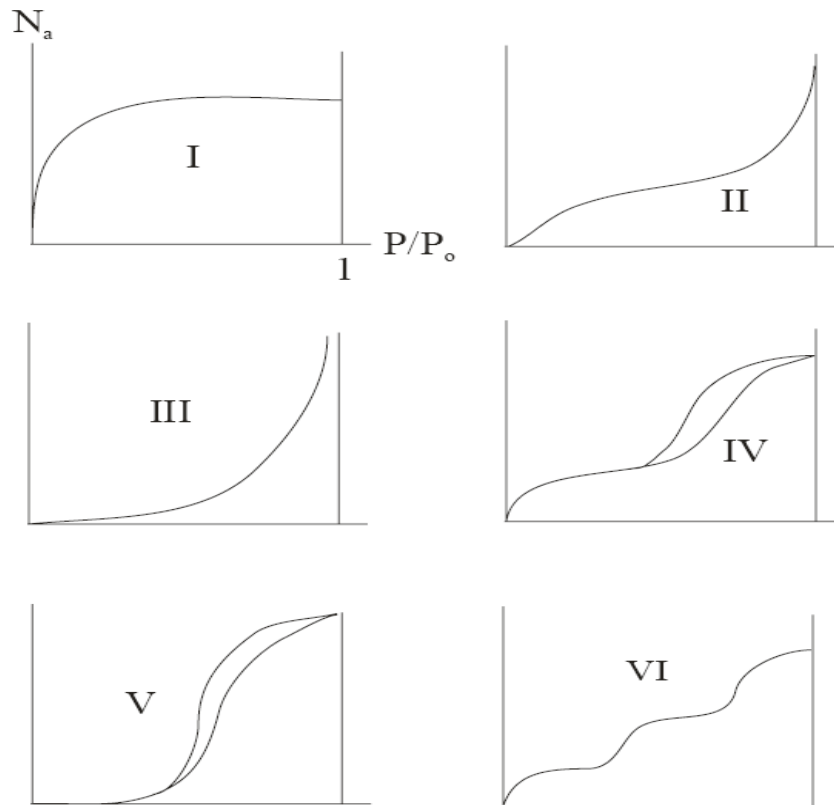


Figure II-6 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [40].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et les adsorbants [40].

- ◆ Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en mono couche correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [40].
- ◆ Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ◆ Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant et des interactions adsorbât-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène) [40].

- ◆ Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [40].
- ◆ Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [40].
- ◆ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [40].

II.6- 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.

$$\epsilon_t = \frac{C}{C_o} \epsilon_o \dots\dots\dots (II-19)$$

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 est 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 :

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi \vec{E} \dots\dots\dots (II-20)$$

$$\vec{D} = \epsilon_o \epsilon \vec{E} = \vec{P} + \epsilon_o \vec{E} \dots\dots\dots (II-21)$$

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 ($\epsilon_o \vec{E}$) et de la contribution de la polarisation du matériau \vec{P} . Cette

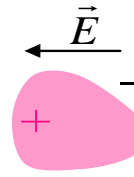
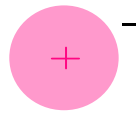
polarisation peut provenir de quatre types de mécanismes de polarisation : électronique, ionique (atomique), dipolaire et inter-faciale (charge d'espace) [41].

- ✓ **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).

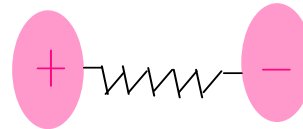
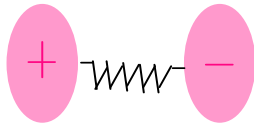
Lorsqu'on soumet le matériau à un champ électrique dynamique, les différents types de polarisation apparaissent successivement. Pour les temps courts les entités les plus légères arrivent à suivre le champ. En fonction du temps, les entités les plus lourdes auront le temps de réagir à la présence du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

Sans champ électrique

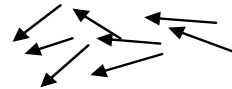
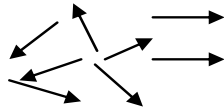
Avec champ électrique



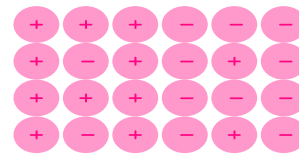
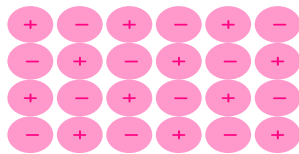
(a) Polarisation électronique.



(b) polarisation ionique.



(c) polarisation d'orientation.



(d) polarisation de charge d'espace.

+ atome A

- atome B

Figure II-7 : Représentation schématique des différents types de polarisation.

II.7- Conclusion

Ce chapitre a été consacré à un état de l'art sur les capteurs d'humidité. Cet état de l'art été articulé autour des deux principaux domaines concernés par ce mémoire. La première partie été consacré aux quelques notions sur les capteurs d'humidité à base des trois types des couches sensibles. La seconde partie été consacré aux différents phénomènes d'absorptions des molécules d'eau.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1- Introduction

La modélisation de tout système permet de prédire son fonctionnement et a posteriori d'optimiser son efficacité. Dans le cas du capteur d'humidité à base de polymère, plusieurs mécanismes physiques distincts entrent en compte. Nous nous sommes d'abord intéressés à élaborer un modèle mathématique à base de la loi de Fick qui régit l'évolution de la concentration des molécules d'eaux en fonction du temps et de la profondeur de la couche sensible pour des conditions initiales et aux limites. De plus, nous avons également faire une comparaison entre les valeurs théorique obtenu à partir de notre modèle mathématique élaboré avec les valeurs pratiques fournie d'après les travaux de N. Guermat et al. [42].

III.2- Modélisation de la diffusion : Loi de Fick

III.2.a- Modèle théorique

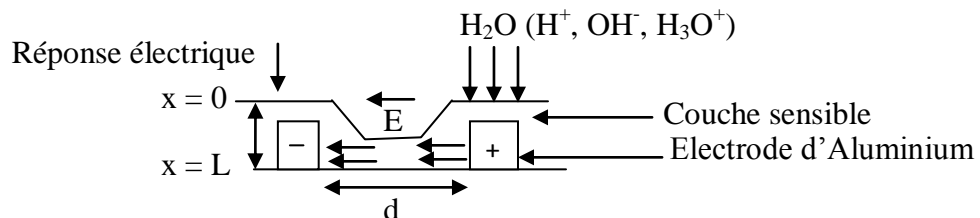


Figure III-1 : Schéma du modèle théorique.

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

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

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

Avec :

J : le flux ou quantité des molécules d'eau diffusant à travers une surface par unité de temps (g.m^{-2}) ;

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

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

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

Il faut noter que les phénomènes de diffusion dans les polymères sont thermiquement activés. La vitesse de diffusion dépend de la température et le coefficient de diffusion **D** varie suivant la loi d'Arrhenius [43] :

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

Avec,

D₀ : facteur pré exponentiel ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

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

K : constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$) ;

T : température (K).

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

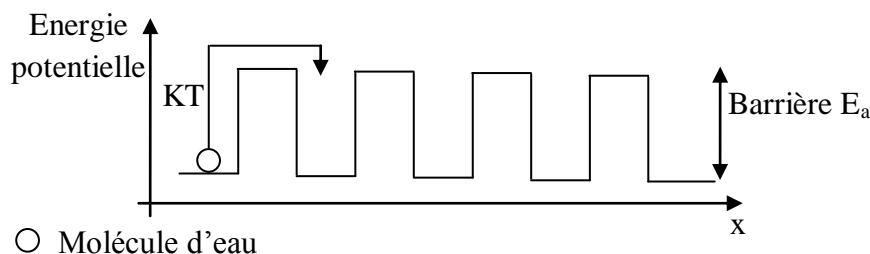


Figure III-2 : Mécanisme de saut d'une molécule d'eau dans la matrice du matériau.

La première loi de **Fick** se transforme en considérant qu'il y a une conservation globale du nombre de molécules d'eau, autrement dit que la différence des flux entrant et sortant dans un volume donné multiplié par le temps est égale à la variation du nombre de molécule dans ce volume pendant le même intervalle de temps. Nous obtenons donc la deuxième loi de **Fick** [44] avec une seule dimension (diffusion unidimensionnelle) :

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

Le modèle mathématique présenté par cette équation de diffusion régit l'évolution de la concentration en molécules d'eau en fonction du temps et de la profondeur. Ce modèle de diffusion suppose qu'aucune humidité n'est présente à l'intérieur du film dans son état initial et que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration de l'humidité dans le film.

A partir de la méthode de la séparation de variable, on trouve :

$$C(x,t) = (A \sin \lambda_n x + B \cos \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \dots\dots\dots (III-4)$$

Avec A et B sont des constantes de l'intégrale.

D'après l'équation de Fick on remarque est une relation linéaire, pour cela la solution le plus générale obtenu c'est par l'addition des solutions de l'équation (III-4).

Donc on a la solution générale est de la forme :

$$C(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin \lambda_n x + B_n \cos \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \dots\dots\dots (III-5)$$

Où les coefficients A_n , λ_n et B_n sont déterminés par les conditions initiales et aux limites qui sont les suivantes :

- $C(x, 0) = C_s$: la concentration initiale ;
- $C(L, t) = 0$.

D'où la solution est :

$$C(x,t) = C_s + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n} C_s (\cos(n\pi) - 1) \sin\left(\frac{n\pi(x-L)}{2L}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{4L^2} Dt\right) \right] \dots\dots\dots (III-6)$$

Pour que le modèle mathématique exprime fidèlement la variation de la réponse du capteur en impédance en fonction d'humidité relative, il s'agit de trouver la valeur optimale du coefficient de diffusion :

Représente l'organigramme qui interprète notre programme principal structuré en Matlab.

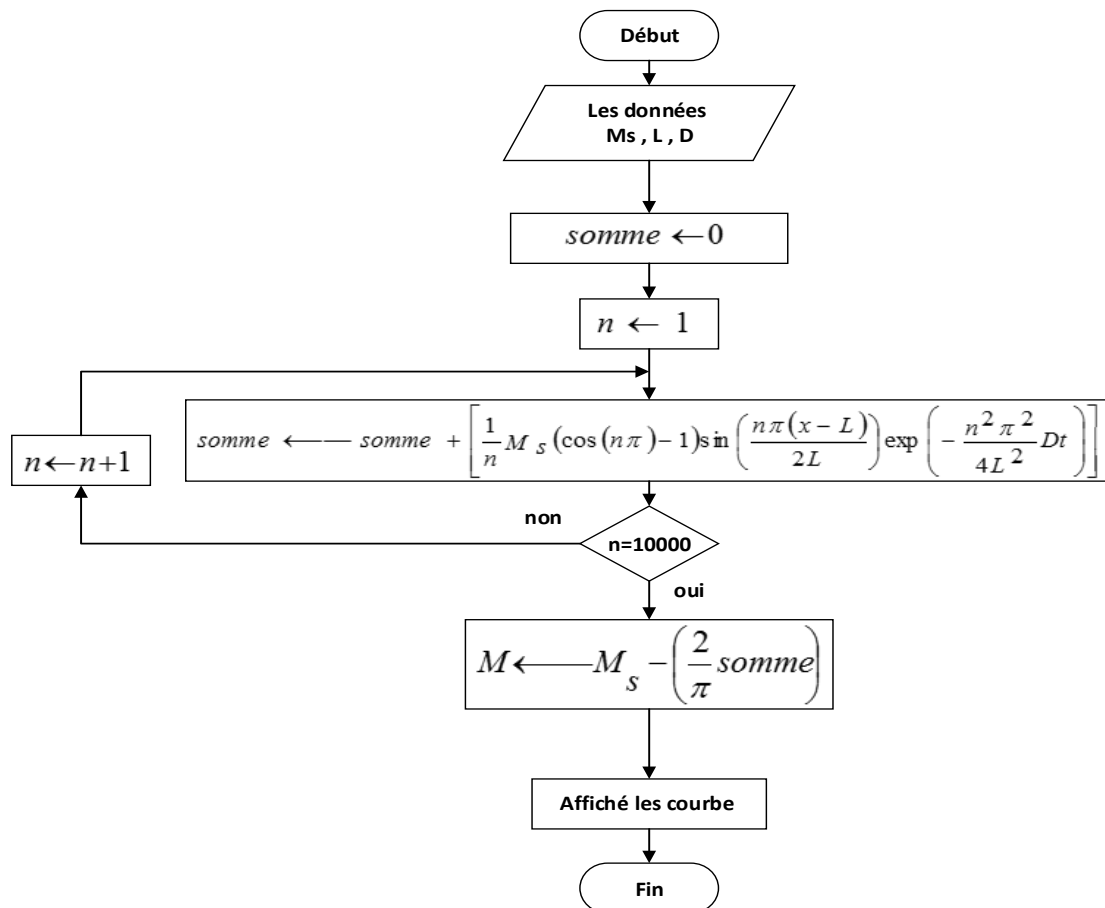


Fig. III-3 : Organigramme pour le programme principale.

III.3- Résultats

La diffusion dépend fortement de la taille, de la rigidité et de la forme de la molécule diffusante, aussi des facteurs externes tel que : la température, épaisseur de la couche sensible, la pression.... Nous détaillons ci après l'effet de quelques uns de ces facteurs.

III.3.a- Évolution de la concentration des molécules d'eaux au sein de la couche sensible d'un capteur d'humidité

La figure suivante représente un exemple de calcul du profil de concentration pour différents temps t , depuis 0 seconde jusqu'à 120 secondes.

Le coefficient de diffusion moléculaire des molécules d'eaux dans la couche sensible à base de polymère est pris égal à $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De plus, pour savoir qu'une diffusion suit la loi de Fick, il faut que le coefficient de diffusion soit indépendant de la concentration [45].

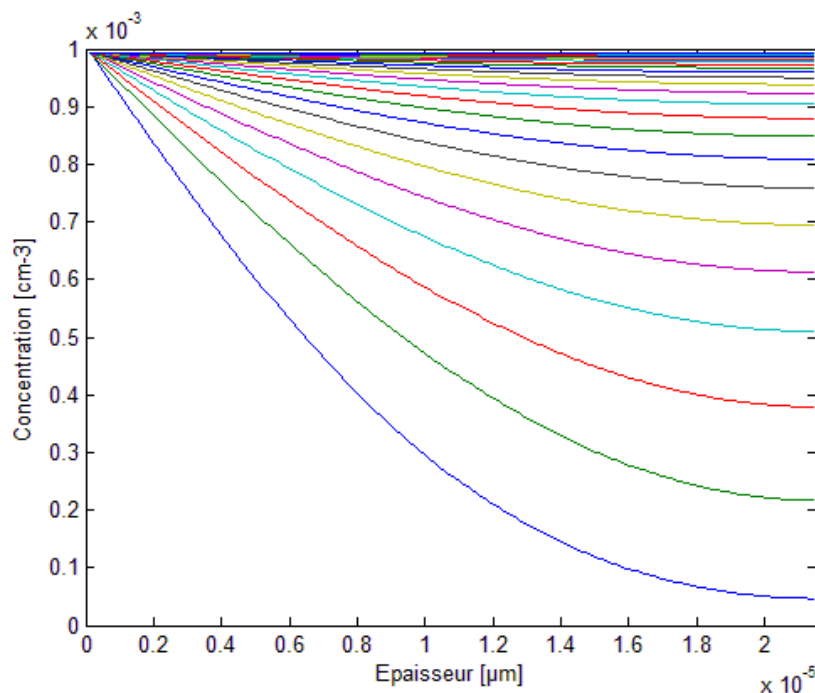


Figure III-4 : Variation de la concentration des molécules d'eaux au sein d'un film homogène d'épaisseur $L = 215 \text{ nm}$, pour une concentration initialement $C(x, t) = 8.90 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$.

III.3.b- Évolution de la concentration des molécules d'eaux à l'intérieur du corps d'épreuve d'un capteur d'humidité en fonction du temps

Après résolution de l'équation de Fick (équation III-3) par une solution analytique en tenant compte des conditions initiales et aux limites définies ci-dessus. L'évolution de la concentration surfacique en fonction du temps $C(t)$ (cinétique de diffusion) est calculée par l'intégration directe de la concentration local $C(x, t)$ calculé en tout point de l'épaisseur et à chaque instant t . Dans ce cas, la cinétique de diffusion est donné par :

$$C(t) = \int_0^L C(x,t) dx \dots\dots\dots (III-7)$$

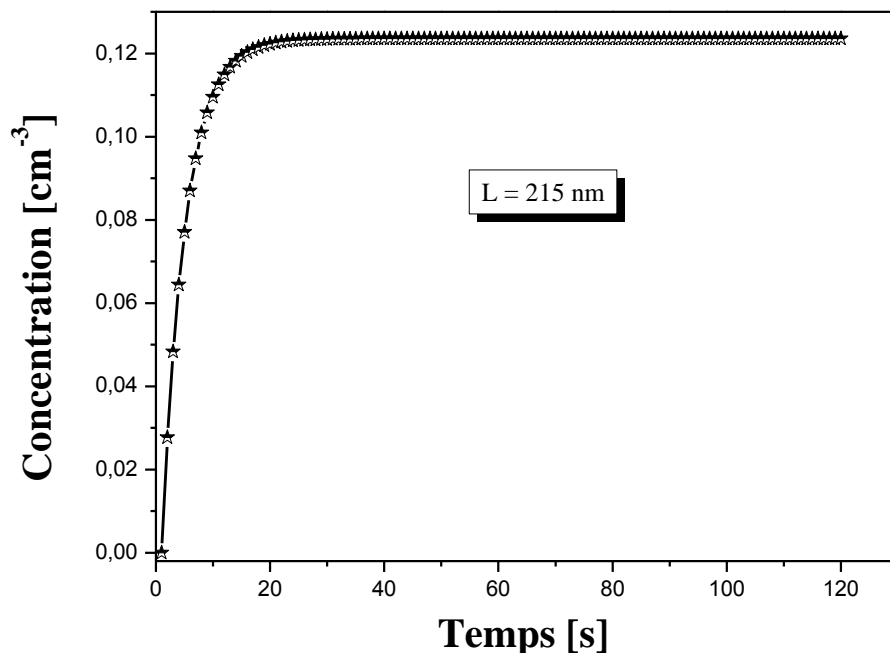


Figure III-5 : *Évolution de la diffusion de la concentration des molécules d’eaux à l’intérieur du corps d’épreuve d’un capteur d’humidité en fonction du temps*

La fig. III-5 représente la courbe théorique de cinétique de sorption pour une épaisseur du film égale à 215 nm et une température constante de 27 °C. On remarque une augmentation de la concentration des molécules d’eau diffusé dans la couche sensible en fonction du temps jusqu’à 20 secondes d’une part. D’autre part, au-delà de cette valeur (20 secondes) la cinétique d’absorption est constante (saturation). Ce comportement est dû probablement que les molécules d’eau sont déplacé de la région de forte concentration (concentration surfacique) vers la région de faible concentration à l’intérieur de la couche sensible jusqu’à on obtient une équilibre entre les deux régions (les molécules d’eau à l’extérieur et l’intérieur du film). Ce résultat confirme que le processus d’absorption de la cinétique d’absorption est Fickian.

III.3.c- Comparaison entre la cinétique de sorption théorique et la réponse temporelle du capteur

La fig. III-6 représente une comparaison entre les valeurs de la courbe théorique de cinétique de sorption normalisée avec les valeurs de la courbe pratique de la réponse temporelle du capteur d’humidité normalisée [42], afin de montrer que le processus de diffusion est Fickian. Le fittage des courbes théoriques avec les courbes expérimentales ont

permis d'estimer les différents paramètres responsables du comportement de la cinétique de sorption. Selon Uksong Kang et al [44] le temps de réponse du capteur d'humidité peut être amélioré par le changement de la géométrie du capteur ou par l'augmentation du coefficient de diffusion. La géométrie du capteur est maintenue fixe pendant cette étude, donc, le seul paramètre responsable de la cinétique de sorption est le coefficient de diffusion. Un bon accord entre le processus de diffusion théorique et la cinétique expérimentale de sorption de molécules d'eau a été obtenu avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est dans le même ordre de grandeurs que celle publiée dans la littérature [45].

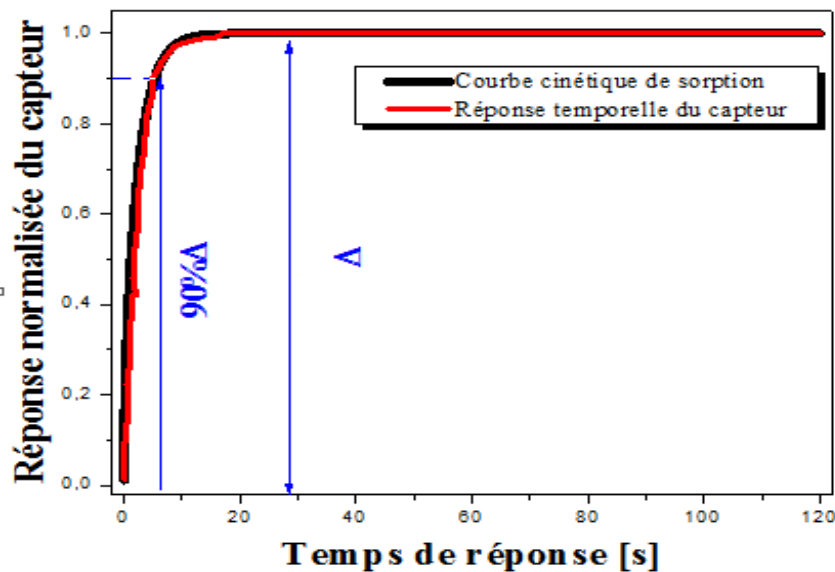


Figure III-6 : Comparaison entre la courbe expérimentale de sorption cinétique et la courbe théorique du processus de diffusion de molécules d'eau.

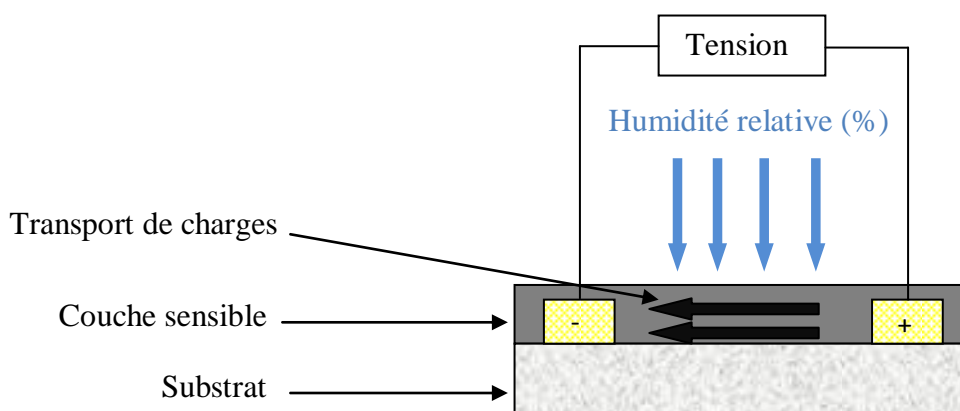


Figure III-7 : Transport de charges localisé sous surface dans la couche sensible poreux

La comparaison de la courbe expérimentale de cinétique de sorption d'humidité avec la courbe du processus de diffusion obtenue par simulation donne une information globale sur la variation de la concentration des molécules d'eaux, qui permet éventuellement de mettre en évidence la localisation des lignes de courant dans la couche sensible. On peut donc affirmer que la conduction dans la couche sensible étudiée est dans le volume du matériau (fig. III-8).

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

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

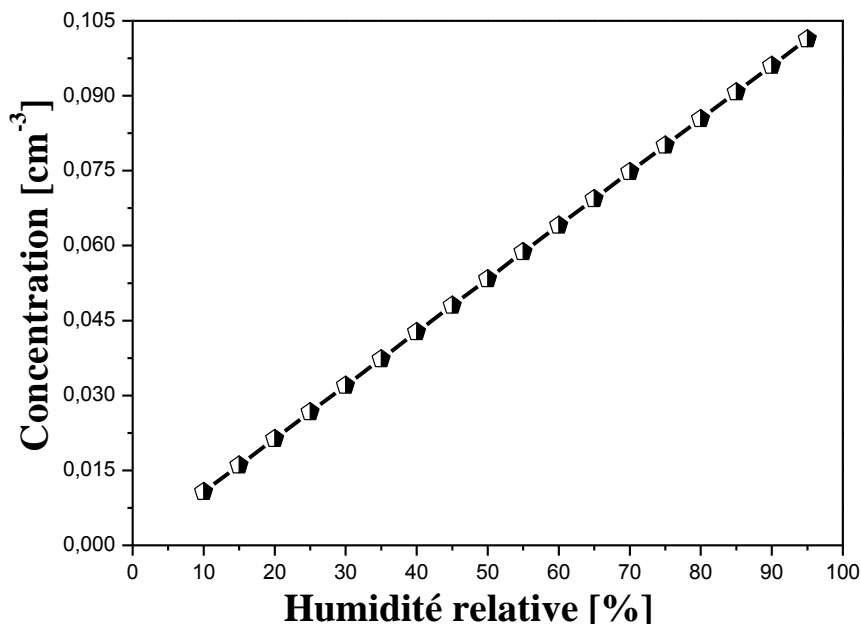


Figure III-8 : *Variation de la concentration des molécules d'eau à l'intérieur du film en fonction d'humidité relative.*

On remarque que la concentration des molécules d'eau absorbée varie linéairement en fonction d'humidité relative. D'après la littérature, la diffusion dépend fortement de la taille, de la rigidité, de la forme de la molécule diffusante et des facteurs externes (température, épaisseur de la couche sensible, la pression...). Ce comportement est similaire à celle observé par Meares et al [45] sur la diffusion de molécules d'eau dans le polymère. Par conséquent, le modèle permettant de décrire la diffusion des molécules d'eau dans le film élaboré est basée sur la théorie du volume libre selon laquelle les molécules d'eau migrent vers les espaces libres du film déposés (présence des pores). De plus, l'augmentation de la concentration des molécules d'eau diffusée en fonction d'humidité relative est dû

probablement à la structure de la couche déposée mais également à la nature du diffusant. Autrement dit, d'une façon générale l'énergie d'activation augmente avec la masse molaire de l'espèce diffusante. Pour cela, la diffusion est également activée par la pression P (nombre des molécules d'eau dans l'enceinte) qui fait intervenir un second paramètre d'activation [46].

III.3.e- Modélisation de la réponse électrique du capteur

a- Modélisation de la variation de la capacité

Dans cette étude nous avons utilisé une structure capacitive à électrodes interdigitée coplanaires. Cette capacité comprend deux électrodes en Aluminium recouvertes d'une couche sensible à l'humidité. La structure permettant de détecter la présence des molécules de vapeur d'eau est schématisée sur la fig. III-9.

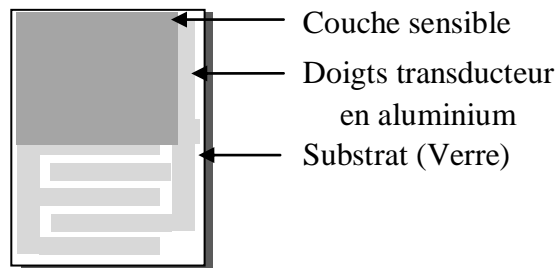


Figure III-9 : *Capacité coplanaire à électrodes interdigitée.*

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

- La surface du capteur ;
- L'espacement des électrodes ;
- La longueur des électrodes ;
- La largeur d'électrode ;
- Le nombre des électrodes ;
- L'épaisseur des électrodes.

Les paramètres géométriques de notre structure interdigitée sont fixés comme indiqué dans le tableau.

<i>Description</i>	<i>Dimension</i>
Espacement des électrodes	36 μm
Longueur des électrodes	2.65 cm
Largeur d'électrode	0.025 cm
Nombre des électrodes	80
Surface du capteur	5.46 cm ²
Epaisseur des électrodes	100 nm

Tableau: Paramètre géométriques de la structure d'interdigitée.

Selon la littérature, la variation de la capacité est due probablement à la propriété diélectrique de la couche sensible et peut être exprimée par l'équation suivante [51] :

$$C = \varepsilon(HR) \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (III-8)$$

Avec A : la région de la plaque ;

d : l'épaisseur du film ;

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

ε_0 : la constante diélectrique à 0% HR.

De plus, la variation de la permittivité diélectrique du film $\varepsilon(HR)$ avec l'absorption d'humidité relative est donnée par la relation suivante [44] :

$$\varepsilon_{r(HR)}(x,t) = u.C(x,t) \dots\dots\dots (III-9)$$

Où u : est une constante caractérise la couche sensible [44] ;

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

La fig. III-10 montre l'évolution de la capacité théorique calculée d'après l'équation (III-5) en fonction d'humidité relative pour une épaisseur de la couche sensible égale à 215 nm. On remarque que la capacité théorique augmente avec l'augmentation d'humidité relative. Ce comportement a été également observé par J. Wang et al [52] pour les capteurs d'humidité à base de polymère. Selon Bozhi Yang et al [49], la variation de la capacité en fonction d'humidité relative est due à la variation du constant diélectrique de la couche sensible par l'absorption des molécules d'eau.

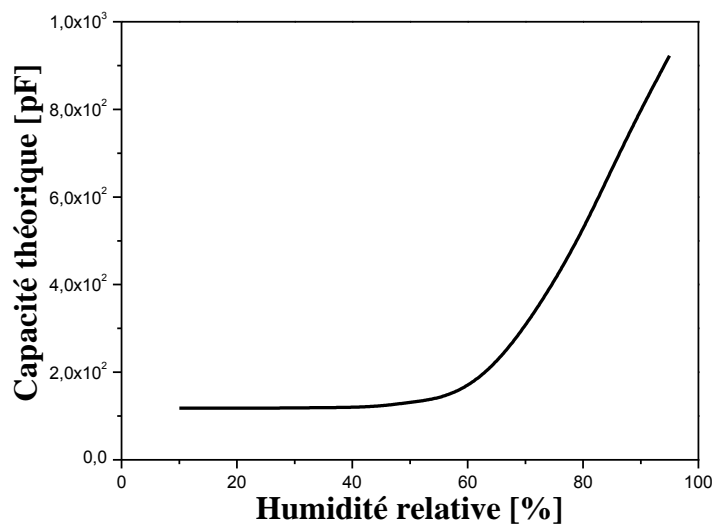


Figure III-10 : Variation de la réponse en capacité théorique du capteur en fonction d'humidité relative pour une épaisseur $L = 215$ nm.

La fig. III-11 représente une comparaison entre les valeurs expérimentales de la capacité d'après N. Guermat et al [50], avec celle issue du modèle théorique. Le bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales a été obtenu pour un coefficient de diffusion égale à $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

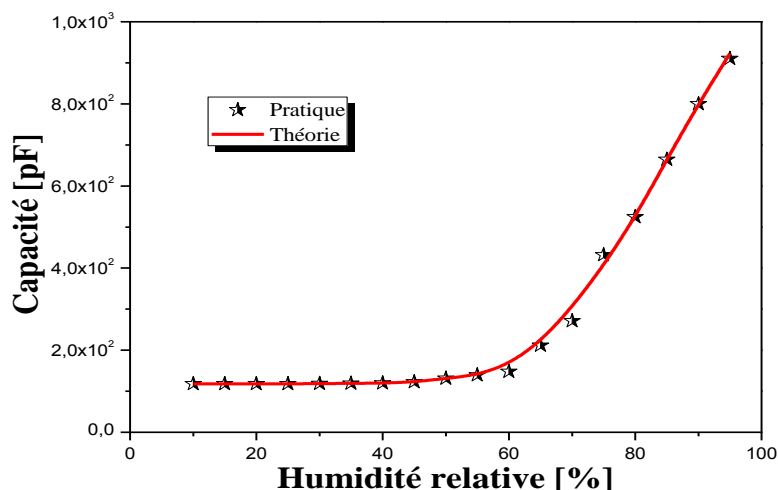


Figure III-11 : Comparaison entre la réponse en capacité expérimentale [50], et théorique du capteur d'humidité pour une épaisseur égale à 215 nm.

b- Modélisation de la variation de la résistance du capteur

Selon les travaux de Marina Cole et al [54], la variation de la résistance en fonction d'humidité relative est donnée par l'équation suivante :

$$R = R_0 \left[k_H C(x,t) \exp\left(\frac{K_{sH}}{T}\right) \right] \dots\dots\dots (III-10)$$

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

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

T : est la température en degrés Kelvin ;

K_S : est un coefficient de la température ;

k_{sH} : est un coefficient de la sensibilité.

La fig. III-12 montre l'évolution de la résistance théorique calculée d'après l'équation (III-8) en fonction d'humidité relative pour une épaisseur de la couche sensible égale à 215 nm. On constate que les valeurs de la résistance théorique décroît avec la croissance d'humidité relative. Entre 10 et 35% de RH, les valeurs montrent que le capteur d'humidité était peu sensible à la présence des molécules d'eau. Les valeurs de calculs de la réponse du capteur ne montre aucun changement visible de la résistance électrique, dont la valeur de cette

dernière été aux environs de $10^6 \Omega$. Cependant lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 35%, la valeur de la résistance électrique décroît significativement jusqu'à atteindre une valeur minimale de $10^3 \Omega$. Ce comportement a été également observé sur des capteurs basés sur des films mince de polymère [55]. L'interprétation de la réponse en résistance du capteur est basée sur le processus de diffusion des molécules d'eau à travers la présence possible des ports dans le film déposé. L'application d'un champ électrique provoque la dissociation de la molécule d'eau. Par conséquent, la diminution de la résistance du capteur avec l'augmentation du taux d'humidité relative est due à la dissociation de la molécule d'eau en ions mobiles H^+ et OH^- . Ces ions pénètrent à l'intérieur du volume du film par phénomène de diffusion avec une vitesse plus grande pour les H^+ à cause de leurs concentrations et leurs faibles poids qui introduit une mobilité plus grande que d'autres ions mobiles [56]. Donc la forte présence des ions H^+ peut contribuer à la décroissance de la résistance du film au taux d'humidité relative élevé. Lorsque les chaînes des films deviennent suffisamment hydratées (mouillées), on obtient une saturation dans les valeurs de la résistance [57].

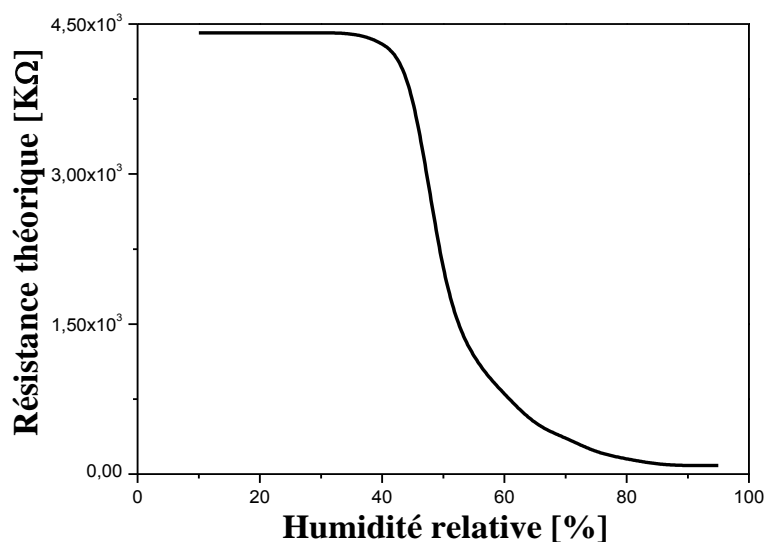


Figure III-12 : Variation de la réponse en résistance théorique du capteur en fonction d'humidité relative pour une épaisseur $L = 215 \text{ nm}$.

La fig. III-13 représente une comparaison entre les valeurs expérimentales de la résistance [50], avec celle issue du modèle théorique.

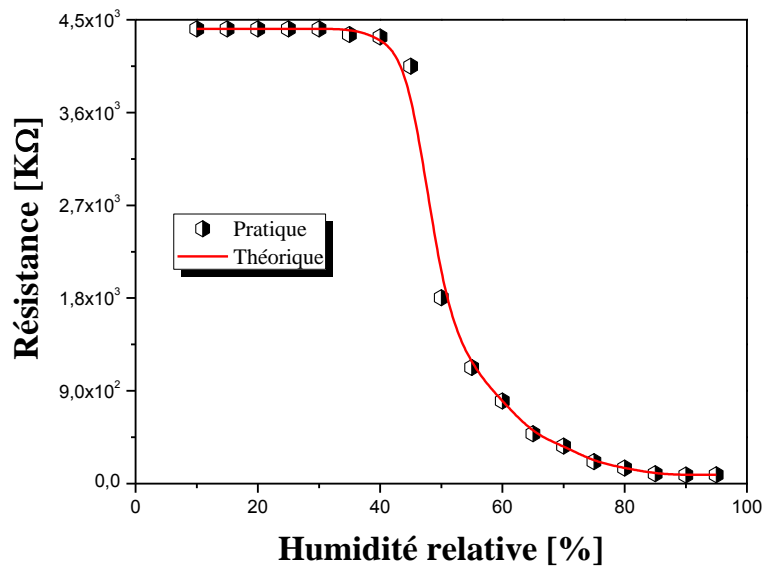


Figure III-13 : Comparaison entre les valeurs de la résistance expérimentale [50], et théorique du capteur.

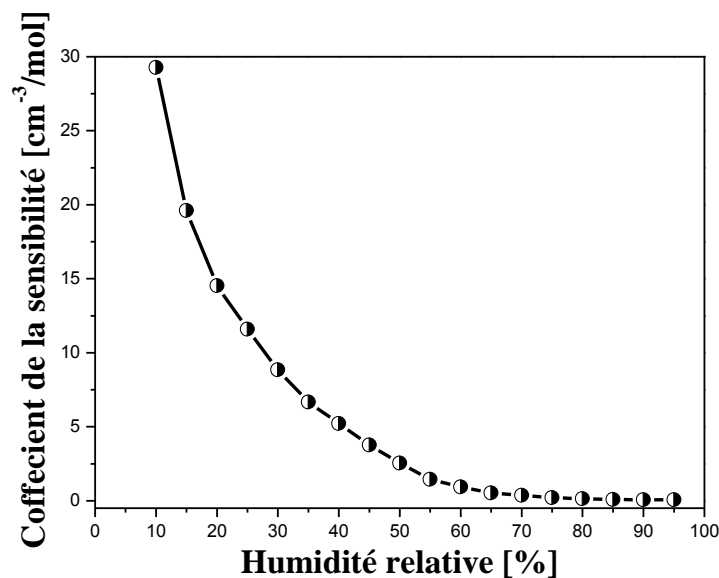


Figure III-14 : Variation du coefficient de la sensibilité d'après le modèle de Marina Cole.

Le bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de la résistance en fonction d'humidité relative a été obtenu pour des valeurs de un coefficient de sensibilité (k_H) variant entre 29.27 et 0.064 $\text{cm}^{-3}/\text{mol}$ et un coefficient de la température (K_{sH}) égale à 31.32 $^{\circ}\text{C}$. Les variations du coefficient de la sensibilité (k_H) en fonction de HR sont présentées sur la fig. III-17. Le coefficient de sensibilité k_H décroît lorsque HR augmente.

III.3.f- Etude de l'influence de la longueur de l'interdigité sur la réponse de la capacité

La variation de la capacité en fonction d'humidité relative est dépende le type de matériau diélectrique entre les deux armatures et la géométrie des électrodes. Pour cela, en utilisant les équations de propagation des champs électriques, nous calculons une capacité entre chaque paire de doigts de la structure, en supposant que chaque doigt de la structure est assimilé à un fil uniformément chargé. Pour trouver la valeur totale de la capacité, il suffit de multiplier par le nombre d'électrodes.

Selon les travaux de Laville Ciline [51], la variation de la capacité pour une paire de doigts de l'interdigite était directement proportionnelle à l'humidité relative et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r (HR) \cdot Long}{\ln\left(\frac{Larg + Larg/2}{Larg/2}\right)} \left(\frac{Long}{2 \cdot Larg} - 1\right) = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r (HR) \cdot Long}{\ln(3)} \left(\frac{Long}{2 \cdot Larg} - 1\right) \dots \dots \dots (III-12)$$

Où

Long : longueur électrode ;

Larg : largeur d'une électrode ;

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

ε_0 : la constante diélectrique à 0% HR.

La fig. III-15 montre la variation de la capacité en fonction de la longueur de l'interdigité. On remarque qu'il y a une augmentation des valeurs de la capacité en fonction de la longueur de l'interdigité par rapport à l'humidité relative. Cette augmentation est du à la relation direct de a capacité par rapport la longueur de ID. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Laville Ciline [51].

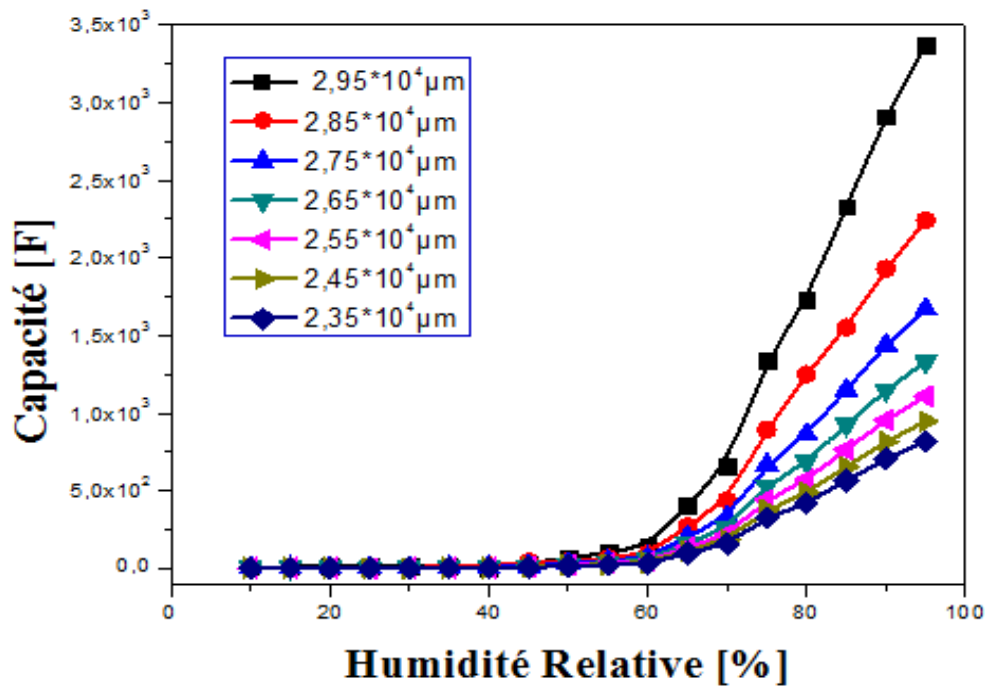


Figure III-15 : Evolution de la capacité en fonction de la longueur de l'interdigité.

III.3.g- Etude de l'influence de la largeur de l'interdigité sur la réponse de la capacité

La figure III-16 montre l'évolution de la capacité en fonction de la largeur de l'interdigité. On peut remarquer que la réponse en capacité du capteur diminue en fonction de la largeur de l'interdigité. Ce résultat est en bon accord avec l'équation (III-12).

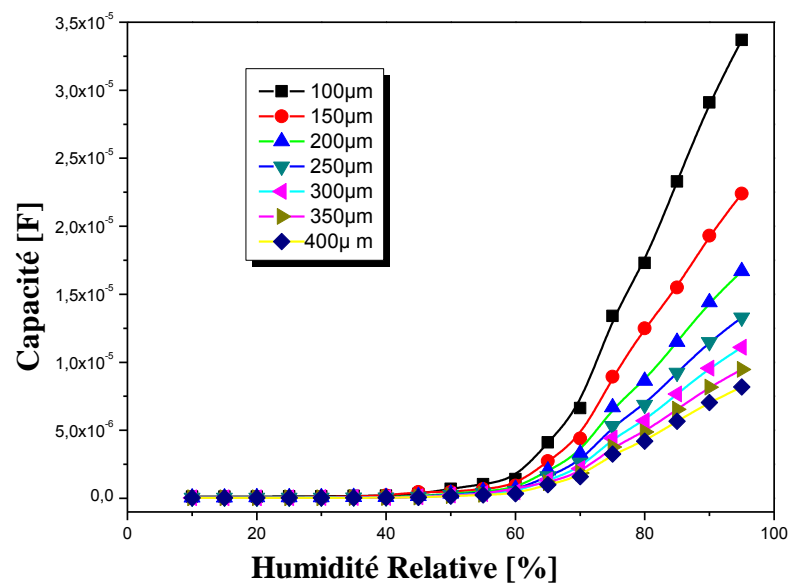


Figure III-16 : Evolution de la capacité en fonction de la largeur de l'interdigité.

III.4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons simulé le processus de diffusion dans les couches sensibles à base de polymère. Les réponses du capteur en capacité et en résistance à des variations de HR ont été également modélisées en utilisant les valeurs de la concentration de molécules d'eau issue de la simulation du processus de diffusion. Le coefficient de diffusion a été estimé par procédure de fittage de la courbe de cinétique de sorption et la courbe théorique de diffusion. Les résultats de simulations ont montré une augmentation du temps caractéristique de diffusion avec l'augmentation de l'épaisseur des couches sensibles. Les variations des valeurs de la capacité théorique on montré une augmentation de la permittivité relative avec l'augmentation du taux de HR et dépend de la géométrie des électrodes d'interdigitées, cependant, les variations théoriques de la résistance on montré une diminution du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La convergence de différentes disciplines telles que la chimie, la physique, la microélectronique et la biologie, a mis en valeur un nouveau espace scientifique en plein essor ces dernières années : c'est le domaine des capteurs chimiques ou biologiques. C'est un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée. La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou/et biochimique, présente dans les milieux biologiques ou dans l'environnement.

Tout au long de ce travail nous avons développé un modèle mathématique qui modélise le processus de diffusion dans les couches de polymère et la réponse du capteur en impédance à des variations d'humidité relative pour des conditions initiales et aux limites fournies à partir des résultats pratiques. Le modèle mathématique tient en compte tous les paramètres influents sur le phénomène de diffusion. Le coefficient de diffusion a été estimé par la procédure de fittage de la courbe de cinétique de sorption et la courbe théorique de diffusion. Les variations des valeurs de la capacité théorique ont montré une augmentation de la permittivité relative avec l'augmentation du taux de HR et dépendent de la géométrie des électrodes d'interdigitées, cependant, les variations théoriques de la résistance ont montré une diminution du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une étude de la réponse du capteur d'humidité en 2D et 3D pour bien comprendre le phénomène d'absorption des molécules d'eau à l'intérieur de la couche sensible. De plus, développer un modèle mathématique qui exprime l'évolution du processus de désorption des molécules d'eau. Il serait également intéressant de faire une autre étude sur l'effet du coefficient de diffusion variable.

Bibliographies

BIBLIOGRAPHIE**Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] Houcine Barhoumi, “*Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application "biocapteur" en hémodialyse rénale*”, Thèse de Doctorat, Université de Monastir, 2006.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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, pp. 529–535, 2004.
- [5] Wenmin Qu, Andrea Haeusler, Joerg-Uwe and Wojtek Wlodarski, “*Thick-film Gas and Humidity sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides*”, IEEE, 0-7803-4513-4/99/\$10.00, 1999.
- [6] Hitoshi Murguruma and Isao Karube, “*Plasma-polymerized films for biosensors*”, Elsevier Science B.V, 1999.
- [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, pp. 472–479, 2007.
- [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, pp. 441–446, 2009.
- [10] Rino Morent, Nathalie De Geyter, Sandra Van Vlierberghe, Peter Dubruel, Christophe Leys, Etienne Schacht, “*Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure*”, Surface & Coatings Technology 203, pp. 1366–1372, 2009.
- [11] D. Theirich, Ch. Soll, F. Leu, J. Engemann, “*Intermediate gas phase precursors during plasma CVD of HMDSO*”, Vacuum 71, pp. 349–359, 2003.

- [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, , pp. 1-15, 2008.
- [15] Grégory Barbillon, “*Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d’espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*”, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2007.
- [16] Iryana Humenyuk , “*Developpement des microcapteurs chimiques ChemFETs pour l’analyse de l’eau*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2005.
- [17] Sylvain Rouillard, “*Développement de méthodes impédancemétriques et biochimiques pour la détection rapide d’une faible contamination bactérienne en milieu liquide complexe*”, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Grignon, 2004.
- [18] Benoit Torbiero, “*Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2006.

Références bibliographiques du chapitre II

- [19] 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.
- [20] 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, pp. 347–351, 2007.
- [21] Enrico Traversa, “*Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments*”, Sensors and Actuators B 23, pp. 135-156, 1995.
- [22] Antonio Esteban-Cubillo, Jean-Marc Tulliani, Carlos Pecharroman, José S. Moya, “*Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor*”, Journal of the European Ceramic Society 27, pp. 1983–1989, 2007.

- [23] Ludurczak Willy, “*Capteur d’humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package*”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [24] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “*Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development*”, *Thin Solid Films*, vol 517, pp. 4455–4460, 2009.
- [25] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “*Humidity Sensing and Electrical Properties of HMDSO Plasma Thin Film*”, *Journal of New Technology and Materials (JNTM)*, Vol. 02, pp. 25-28, 2012.
- [26] 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.
- [27] 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).
- [28] Xin Lv, Yang Li, Peng Li, Mujie Yang, “*A resistive-type humidity sensor based on crosslinked polyelectrolyte prepared by UV irradiation*”, *Sensors and Actuators B* 135 (2009) 581–586.
- [29] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “*Water molecule sensitive layers deposited from hexamethyldisiloxane/oxygen mixture at low temperature*”, *Materials Science Forum* Vol. 609, pp. 69-73, 2009.
- [30] W. Qu et al, “*Thick film humidity sensor based on porous MnWO₄ material*”, *Measurement Science and Technology*, vol. 8, pp. 593-600, 1997.
- [31] 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, pp. 353–359, 2005.
- [32] Z.M. Rittersma, “*Recent achievements in miniaturised humidity sensors-a review of transduction techniques*”, *Sensors and Actuators A* 96, pp. 196-210, 2002.
- [33] Marina Cole, Nicola Ulivieri, Jesus Garcia-Guzman, Julian W. Gardner, “*Parametric model of a polymeric chemoresistor for use in smart sensor design and simulation*”, *Microelectronics Journal* 34, pp. 865–875, 2003.

- [34] G. Casalbore-Miceli, M.J. Yang, N. Camaioni, C.-M. Mari, Y. Li, H. Sun, M. Ling “*Investigations on the ion transport mechanism in conducting polymer films*”, Solid State Ionics 131, pp. 311–321, 2000.
- [35] 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, pp. 441–446, 2009.
- [36] 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.
- [37] E. Bouvier, “*Etude de la nature de couches barrières à l’oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d’élaboration*”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 1999.
- [38] Mohammed Abdelbassat Slasli, “*Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*”, Thèse de Doctorat, Université de Namur, 2002.
- [39] Gaétan Couderc, “*Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*”, Thèse de Doctorat, Université de Lyoni, 2002.
- [40] 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.
- [41] Noureddine Zouzou, “*Étude de la mobilité moléculaire du pen destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, 2002.

Références bibliographiques du chapitre III

- [42] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “*Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development*”, Thin Solid Films, vol 517, pp. 4455–4460, 2009.
- [43] Gabriel Bernardo, Rudra Prosad Choudhury, Haskell W. Beckham, “*Diffusivity of small molecules in polymers: Carboxylic acids in polystyrene*”, Polymer 53, pp. 976-983, 2012.
- [44] Uksong Kang and Kensall D. Wise, “*A High-Speed Capacitive Humidity Sensor with On-Chip Thermal Reset*”, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 47, No. 4, 2000.

-
- [45] R. Yu. Kosenko, A.YE. Chalykh, A.L. Iodonskh and G.YE. Zaikou, “*Steady diffusion of acids in polyamide*”, Polymer Science USSR.V28, pp. 2776-2781,1986.
- [46] Henry Kahn and L. A. Girifalco, “*Mathematics of diffusion controlled precipitates with time-dependent boundary conditions*”, J. Phyr. Chtm. Solids, Vol. 36, pp. 919-925, 1975.
- [47] P. Meares, “*Sorption and diffusion in polymers*”, Europeen Polymer Journal, Vol. 2, pp. 95-106, 1966.
- [48] Jérôme Lezervant, “*Activation des phenomenes de migration dans les emballages : application à la securité alimentaire des aliments emballes*”, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [49] Bozhi Yang, Burak Aksak, Qiao Lin, Metin Sitti, “*Compliant and low-cost humidity nanosensors using nanoporous polymer membranes*”, Sensors and Actuators B 114, pp. 254–262, 2006.
- [50] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, “*Humidity Sensing and Electrical Properties of HMDSO Plasma Thin Film*”, Journal of New Technology and Materials (JNTM), Vol. 02, pp. 25-28, 2012.
- [51] Céline Laville, “*Étude et réalisation d’un capteur d’humidité pour un microsysteme médical : structures capacitives à diélectriques polymères*”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2001.
- [52] J. Wang, K. Shi, L. Chen, X. Zhang, “*Study of polymer humidity sensor array on silicon wafer*”, Journal of Materials Science 39, pp. 3155 – 3157, 2004.
- [53] 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, pp. 441–446, 2009.
- [54] Marina Cole, Nicola Ulivieri, Jesus Garcia-Guzman, Julian W. Gardner, “*Parametric model of a polymeric chemoresistor for use in smart sensor design and simulation*”, Microelectronics Journal 34, pp. 865–875, 2003.
- [55] Basudam Adhikari, Sarmishtha Majumdar, “*Polymers in sensor applications*”, Prog. Polym. Sci. 29, pp. 699–766, 2004.
- [56] Kyoko Yatsuzuka, Yoshio Higashiyama and Kazutoshi Asano, “*Fundamental characteristics of hydrophilic polymer (Polyether Block Amide) as a humidity sensor*”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 461 – 463, 1993.

- [57] Milind V. Kulkarni, Annamraju Kasi Visi Viswanath, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, “*Synthesis, Characterization, and Morphology of p-Toluene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline: A Material for Humidity Sensing Application*”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, pp. 2161–2169, 2005.

Résumé :

Dans ce travail nous avons élaboré un modèle mathématique à base de la loi de Fick qui régit l'évolution de la concentration des molécules d'eaux en fonction du temps et de la profondeur de la couche sensible pour des conditions initiales et aux limites fournies à partir des résultats pratiques. Le modèle mathématique tient en compte tous les paramètres influents sur le phénomène de diffusion. Le coefficient de diffusion a été estimé par procédure de fittage de la courbe de cinétique de sorption et la courbe théorique de diffusion. Les variations des valeurs de la capacité théorique ont montré une augmentation de la permittivité relative avec l'augmentation du taux de HR et dépendent de la géométrie des électrodes d'interdigitées, cependant, les variations théoriques de la résistance ont montré une diminution du coefficient de sensibilité avec l'augmentation du taux de HR.

Mots clés : Capteur d'humidité, Loi de Fick, temps de réponse.

Abstract

In this work we developed a mathematical model based on Fick's law that governs the evolution of the concentration of water molecules as a function of time and depth of the sensitive layer for initial and boundary conditions provided from the practical results. The mathematical model takes into account all the parameters influencing the diffusion phenomenon. The diffusion coefficient was estimated by procedure fitted curve sorption kinetics and theoretical diffusion curve. The variations in the values of the theoretical capacity is shown to increase the relative permittivity with the increase in HR and depends on the geometry of the interdigital electrodes, however, the theoretical variation of the resistance is shown to decrease the coefficient of sensitivity with increasing rate HR.

Key words: Humidity sensor, Fick, response times