الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف

THÈSE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée par : BENATTOU Nadia

Intitulé

Etude des circuits de mesure d'un capteur chimique ISFET à membrane en nitrure d'aluminium

Faculté	***Génie électrique***
Département	***Electronique***
Spécialité	***Electronique***
Option	**Composants et systèmes de la microélectronique avancée**

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	*Grade*	*Qualité*	*Domiciliation*
Mekkakia Maaza Nasreddine	*Pr*	*Président*	*USTO-MB*
Hamid Azzedine	*Pr*	*Encadreur*	*CU El Bayadh*
Ahmed Foitih Zoubir	*Pr*	*Co-Encadreur*	*USTO-MB*
Mahi Djilali	*Pr*	*Examinateur*	*U de Laghouat*
Boughanmi Nabil	*Pr*	*Examinateur*	*USTO-MB*
Melati Rabia	*MCA*	*Examinateur*	*U de Mostaganem*
	-	*Invité(e)*	*-*

Année Universitaire : 2020-2021

إهـداء

أهدي ثمرة بحثي هذا إلى أغلى ما لدي في حياتي

والدي الكريمين أطال الله في عمريهما ورزقهما الصحة و العافية و إخوتي كما أخص بالذكر أستاذي الذي لم يبخل عليا بالنصيحة و الـتأطير وخصص وقته الثمين من أجل الاشراف على رسالة الدكتوراه خاصتي

وإلى كل من يعرفني و يحب ليا الخير و النجاح.

Remerciements

Au terme de ces années passées au sein de l'équipe Intégration pour l'électronique de puissance et Matériaux (IEPM), à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont rendu cette aventure possible. Hamid Azzedine et Ahmed Foitih Zoubir qui ont été mes Directeur et Co-directeur de Thèse mais surtout sans qui ce projet n'aurait pas vu le jour. Je les remercie vivement pour avoir cru en moi et pour nous avoir permis de monter ce projet. Leurs compétences, leurs expertises et leurs rigueurs scientifiques m'ont beaucoup apporté. Je les remercie de leur encadrement et des conseils avisés qu'ils ont su me prodiguer tout au long de ces années.

Je tiens également à remercier sincèrement Mr Labiodh Samir enseignant l'Université de Constantine pour son aide logistique dans la partie simulation. J'adresse également mes vifs remerciements à Mr Djoub Belkacem, enseignant à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour son aide et sa contribution essentielles à ces travaux de recherche. Ses compétences en informatiques m'ont été très précieuses et m'ont permis de découvrir de nouvelles notions en programmation.

Je suis très reconnaissante à Mr Mahi Djilali, Professeur à l'université de Laghouat, Mr Boughanmi Nabil, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mme Melati Rabia, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer au jury ainsi Mr Mekkakia Maaza Nasreddine, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour l'avoir présidé.

Je souhaite exprimer ma gratitude à tous mes collègues de l'équipe IEPM que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces années en particulier Guettaf Yacine ; Chifa, Fatima Zohra, Abderrahim, Yamina, Nisrine, Djoumana, Fatna, Imane, Belhabib, Houda, Fatiha, Imad, Mohamed, zaafrane etc. Ils ont toujours été disponibles, sympathiques et très efficaces.

Je tiens finalement à remercier très chaleureusement ma famille, dont mes parents, mes sœurs, mes frères ainsi que mon petit neveu Abdelillah pour leurs soutien et encouragements et sans qui rien n'aurait été possible.

Résumé

Les capteurs chimiques de type ISFET à membrane ou couche ionosensible possédant des caractéristiques optimales, offrent des solutions innovantes pour la détection des espèces chimiques. Cette détection se fait entre le milieu aqueux et l'isolant. Les travaux qui ont porté sur ce type des capteurs ont concerné ces couches afin d'améliorer les paramètres de détection de ces capteurs comme la sensibilité et la linéarité. Cependant, les performances de ces derniers sont affectées par la température. De ce fait, les informations fournies par le capteur ne sont plus fiables. Ceci constitue un problème majeur, puisque les opérateurs sont amenés dans beaucoup de cas à faire des mesures dans un environnement avec des températures plus ou moins élevées. L'étude de l'effet de la température sur les paramètres de détections du capteur qui sont le potentiel de surface, la linéarité et la sensibilité nous parait indispensable. Le modèle mathématique présenté dans ce travail décrit le comportement physico-chimique et thermique du capteur. Il nous a permis de mener dans un premier temps une série de simulations sur la variation de la sensibilité, du potentiel et de la linéarité par rapport à la variation du pH. Le deuxième volet de ce travail concerne l'influence de la température sur le comportement du capteur. Nous avons ainsi déterminé le coefficient de température de la sensibilité qui est une indication de performance d'un capteur. Nous avons pu constater également que la nature des membranes des capteurs (Si_3N_4, Al_2O_3, SnO_2) influe sur le coefficient de température.

Mots clé :

- Capteur chimique ISFET ;
- MOSFET ;
- Solution aqueuse ;
- pH ;
- Membrane d'AlN ;
- Potentiel ;
- Tension de seuil ;
- Sensibilité ;
- Température.

Abstract

ISFET chemical sensors offer innovative solutions for the detection of chemical species by optimizing the ionosensitive membrane or layer between the aqueous medium and the insulation. As a result, the information provided by the sensor is no longer reliable. This is a major problem, as operators are often required to take measurements in an environment with higher or lower temperatures. The study of the effect of temperature on the detection parameters of the sensor, which are the surface potential, linearity and sensitivity, seems essential. The mathematical model presented in this work describes the physico-chemical and thermal behavior of the sensor. First, it allows a series of simulations to be carried out on the variation in sensitivity, potential and linearity with respect to the variation in pH. The second part of this work concerns the influence of temperature on the behavior of the sensor. Hence the determination of the temperature coefficient of the sensitivity, which is an indication of the performance of the sensor. It is also noted that the nature of the membranes of the sensors (Si_3N_4, Al_2O_3, SnO_2) influences the temperature coefficient.

Keyword:

- Chemical sensor ISFET;
- MOSFET;
- Aqueous solution;
- pH;
- AlN membrane;
- Potential;
- Threshold voltage;
- Sensitivity;
- Temperature.

ملخص

توفر المستشعرات الكيميائية من نوع ISFET ذات الطبقة الغشائية أو الأيونية ذات الخصائص المثلى حلولا مبتكرة للكشف عن الأنواع الكيميائية ، يحدث هذا الكشف بين الوسط المائي والوسط العازل و قد ركز هذا العمل على هذا النوع من أجهزة الاستشعار على هذه الطبقات من أجل تحسين عوامل الكشف عن هذه المستشعرات مثل الحساسية و الخطية ومع ذلك فإن أداء الأخير يتأثر بدرجة الحرارة نتيجة لذلك ،لم تعد المعلومات التي يوفرها المستشعر موثوقة مما يشكل مشكلة كبيرة ، حيث يتم إحضار المشغلين في كثير من الحالات لإجراء قياسات في بيئة ذات درجات حرارة عالية أكثر أو أقل تبدو دراسة تأثير درجة الحرارة على معلمات الكشف عن المستشعر ، وهي إمكانات السطح ، الا ستجابة الخطية و الحساسية ، ضرورية بالنسبة لنا حيث يصف النموذج الرياضي المعروض في هذا البحث السلوك الفزيائي و الكيميائي و الحراري لجهاز الاستشعار الذي سمح لنا في البداية بإجراء سلسلة من عمليات المحاكاة حول تباين الحساسية و الامكانات و الخطية مقارنة بتغير الرقم الهيدروجيني.

في حين يتعلق الجزء الثاني من هذا العمل بتأثير درجة الحرارة على سلوك المستشعر لذلك حددنا معامل درجة الحرارة لحساسية وهو مؤشر على أداء المستشعر كما لاحظنا أيضا أن طبيعة أغشية المستشعرات (Si_3N_4، Al_20_3 ، SnO_2) تؤثر على معامل درجة الحرارة .

الكلمات المفتاحية

- جهاز الاستشعار الكيميائي ISFET
- موسيفيت
- محلول مائي
- الرقم الهيدروجيني
- غشاء AIN
- القدرة
- جهد العتبة
- الحساسية
- درجة الحرارة

TABLE DES MATIÈRES

1 Introduction générale **1-1**

2 Etat de l'art sur les capteurs de détection des espèces chimiques **2-2**

2.1 Introduction…….....…... 2-2
2.2 Historique..... 2-2
2.3 Généralités sur la détection des espèces chimiques et les capteurs chimiques……. 2-3
2.4 Domaines d'application……..…… 2-6
2.5 Famille des capteurs chimiques…….....….. 2-6
2.5.1 Capteurs à transduction thermique……....… 2-7
2.5.2 Capteurs à transduction mécanique…….....…… 2-7
2.5.3 Capteurs à transduction optique…….....…… 2-8
2.6 Famille des capteurs électrochimiques……...…… 2-8
2.6.1 Capteurs à détection ampérométrique…….....…… 2-8
2.6.2 Capteurs à détection conductimétriques…….....…… 2-9
2.6.3 Capteurs à détection potentiométrique…….....…… 2-9
2.6.3.1 Les électrodes ionosensibles……... 2-9
2.6.3.2 Les capteurs chimiques ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor)…….. 2-11
2.7 L'intégration des couches ionosensibles..... 2-12
2.8 Evolution des structures chimiques ISFET..... 2-14
2.8.1 Technologie…… 2-15
2.8.1.1 ISFET connectés face avant…….. 2-15
2.8.1.2 ISFET connecté face arrière…… 2-17
2.8.2 Encapsulation…….. 2-17
2.8.3 PROJET EUROPEEN SEWING 2001-2005……. 2-19
2.8.4 PROJET HEMODIA 2000-2010……... 2-21
2.8.5 PROJET ANR SWEAT 2009-2013……. 2-24
2.8.6 PROJET INNOPERF-BLE 2014-2018…… 2-26
2.9 Avantages et inconvénients des capteurs ISFET…… 2-32
2.10 Conclusion……..... 2-33

3 Modélisation du capteur ISFET à membrane de nitrure d'aluminium **3-2**

3.1 Introduction……..... 3-2
3.2 Présentation du capteur ISFET à membrane de nitrure d'aluminium..... 3-2
3.3 Principe de fonctionnement……..... 3-6
3.4 Problématique……..... 3-7
3.5 Modèle de site Binding pour les surfaces contenant un site de liaisons Amphotères..... 3-9
3.6 Principe de la détection physico-chimique des ions hydrogène..... 3-10
3.6.1 Théorie de la double couche……..... 3-12
3.7 Modélisation du capteur ISFET à membrane d'AlN..... 3-15
3.7.1 Modèle mathématique de la partie physico-chimique……..... 3-16
3.7.1.1 Expression du potentiel de surface en fonction du ……. 3-16
3.7.1.2 Expression de la sensibilité du capteur en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s..... 3-17
3.7.1.3 Expression de la tension de seuil en fonction du potentiel de surface..... 3-17
3.7.1.4 Expression du courant de drain……. 3-18
3.7.2 Modèle mathématique de la partie thermique……. 3-19
3.7.2.1 Expression de la mobilité en fonction de la température…… 3-20
3.7.2.2 Expression du potentiel de Fermi en fonction de la température…….. 3-20
3.7.2.3 Expression de l'énergie de gap en fonction de la température…..... 3-20
3.7.2.4 Expression de la tension d'électrode de référence E_{ref} en fonction de la température..... 3-21
3.7.2.5 Expression du potentiel électrolyte-isolant en fonction de la température..... 3-21
3.7.2.6 Expression de la tension de seuil V_T en fonction de la température… 3-21
3.8 Expression du coefficient de température de la sensibilité T_{CS}…..... 3-22
3.9 Relation entre la tension de seuil et le potentiel de surface pour l'ISFET..... 3-22
3.10 Conclusion……..... 3-23

4 Comportement électrothermique du capteur ISFET **4-2**

4.1 Introduction……. 4-2
4.2 Comportement électrique du capteur……. 4-2
4.2.1 Méthode numérique retenue……. 4-2
4.3 Simulation du comportement électrique du capteur…….. 4-3
4.3.1 Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_{sil}…….. 4-3
4.3.2 Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s……. 4-4
4.3.3 Variation de la sensibilité du capteur en fonction du pH…….. 4-5
4.3.4 Influence des paramètres pK_a, pK_b sur la sensibilité…….. 4-5
4.3.5 Variation du potentiel de surface en fonction du pH…….. 4-6
4.3.6 Variation de la tension de seuil en fonction du pH…… 4-7
4.3.7 Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}……. 4-7
4.3.8 Extraction du coefficient de la transductance g_m…….. 4-8
4.3.9 Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS}…….. 4-9
4.3.10 Extraction de potentiel de surface au point nulle et pH_{PZC}…….. 4-10
4.3.11 Effet de la linéarité sur la réponse du capteur ISFET…….. 4-11
4.4 Simulation du comportement thermique du capteur ISFET……. 4-13
4.4.1 Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille ….. 4-13
4.4.2 Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille 4-15

pour différentes valeurs de pH……
4.4.3 Influence de la température sur la tension de seuil…….. 4-16
4.4.4 Influence de la température sur le potentiel de surface…….. 4-17
4.4.5 Influence de la température sur la transconductance g_m……. 4-18
4.4.6 Extraction de coefficient de température de la sensibilité T_{CS}……. 4-19
4.5 Validation du choix de la membrane de détection…… 4-19
4.5.1 Comparaison de la sensibilité…….…… 4-19
4.5.2 Comparaison de T_{CS}……. 4-23
4.6 Conclusion……. 4-24

5. Conception d'un capteur ISFET a membrane de nitrure d'aluminium 5-2
5.1 Introduction…….…… 5-2
5.2 Procédés technologiques de fabrication du capteur ISFET…… 5-2
5.2.1 Présentation de la structure MOS du capteur ISFET……. 5-2
5.2.2 Simulation des étapes de fabrication du capteur ISFET……..…….. 5-4
5.2.2.1 Phase 1 : Dépôt d'oxyde de pré-implantation……... 5-5
5.2.2.2 Phase 2 : Formation des zones actives source et le drain……. 5-6
5.2.2.3 Phase 3 : Etape de redistribution…… 5-9
5.2.2.4 Phase 4 : Formation du canal…….. 5-11
5.2.2.5 Phase 5 : Formation de l'oxyde de grille……. 5-12
5.2.2.6 Phase 6 : Dépôt de nitrure d'aluminium AlN…… 5-13
5.2.2.7 Phase 7 : Métallisation de la structure MOS…… 5-14
5.3 Optimisation des paramètres technologiques du canal du dispositif MOSFET……. 5-16
5.4 Conclusion…….…. 5-21

6. Simulation du fonctionnement des chaines de mesure contenant un capteur ISFET 6-2
6.1 Introduction……. 6-2
6.2 Macro-modélisation du capteur ISFET……. 6-2
6.3 Etude des caractéristiques électriques et chimiques de l'ISFET…… 6-4
6.4 Etude des circuits de mesure……. 6-6
6.4.1 Circuit de détection individuelle……. 6-6
6.4.2 Problème…… 6-9
6.4.3 Compensation des dérives thermique pour microsystèmes à base d'ISFET…….. 6-10
6.4.3.1 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage CIMP…….. 6-10
6.4.3.2 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage CVCC……. 6-11
6.4.3.3 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage MEMFET et ReFET…… 6-13
6.4.3.4 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage de type pont avec diode Zener…… 6-15
6.4.3.5 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage pont de Wheatstone…… 6-16
6.5 Choix du montage pour la simulation de la compensation thermique…… 6-18
6.6 Conclusion……. 6-21

7 Conclusion 7-1

Bibliographie R-1

TABLE DES FIGURES

1.1	Schéma bloc de la problématique……	1-2
1.2	Schéma bloc de la phase1……	1-3
1.3	Schéma bloc de la phase3……	1-4
2.1	Schéma de principe d'un capteur chimique……	2-1
2.2	Schéma bloc d'un capteur chimique……	2-1
2.3	Critères de qualité d'un capteur chimique……	2-5
2.4	Domaines d'application des capteurs chimiques……	2-6
2.5	Familles des capteurs chimiques……	2-6
2.6	Echelle du pH……	2-10
2.7	Schéma de principe de l'électrode de verre……....	2-10
2.8	Schéma de principe d'un ISFET (a) détection de pH, (b) détection d'enzymes……....	2-11
2.9	Capteur de glucose portatif……	2-11
2.10	Principales couches sensibles aux ions d'hydrogène……	2-12
2.11	ISFET connecté face avant……	2-16
2.12	Esquisse d'un BSC- ISFET……	2-17
2.13	Esquisse de l'encapsulation d'un ISFET……	2-18
2.14	ISFET encapsulés en utilisant la technique de moulage pour différentes applications……	2-19
2.15	Photographie d'un quart de la plaquette avec Les membranes sensibles en PSX fabriquées collectivement……	2-20
2.16	Photo d'un ISFET bâtonnet encapsulé à l'aide de silicone……	2-20
2.17	Photo des FSC-ISFET encapsulés par Micro-sens……	2-21
2.18	Substrat 6 pouces contenant les puces ISFET……	2-21
2.19	Architecture d'une puce HEMODIA……	2-22
2.20	Etape d'encapsulations (a) collage, (b) microsoudures, (c) engobage, (d) connectique……	2-22
2.21	Encapsulation du capteur (a) face avant (b) face arrière……	2-23
2.22	Photo d'une membrane déposée par jet d'encre……	2-23

2.23	Comparaison entre la réponse des membranes PSX et FPSX à une large gamme de pNa……	2-23
2.24	Module de détection……	2-24
2.25	Bandeau physiologique (a) boîtier amovible (en-dessous), (b) coque semi-rigide (au-dessus)……	2-25
2.26	Photographie d'un sujet équipé d'un bandeau physiologique, (a) poches à sueur et d'électrodes, (b) prélèvements de sueur dans une des poches sur un sujet équipé d'une tenue étanche pendant l'exercice……	2-25
2.27	Vue schématique du dessus du laboratoire sur puce. (1) microcapteur ISFET,(2) capteur de température MOSFET,(3) électrode de référence miniature,(4) électrodes de platine pour la mesure de conductivité électrique , (5) électrodes de platine interdigitées……	2-27
2.28	Photographies d'une plaquette entière à la fin du procédé……	2-27
2.29	Photos du microcapteur après assemblage……	2-27
2.30	(a) Schéma de la structure pNH4/pNO_3^- ISFET obtenue par l'intégration d'une membrane ionosensible sur un pH-ISFET générique, (b) image par microscopie optique d'un dépôt de membrane ionosensible centrée sur la zone sensible d'un ISFET……	2-28
2.31	Modèle du site de liaison du capteur pH ISFET à base de TPF……	2-29
2.32	(a) Structure des couches du capteur pH ISFET à base de TPF, (b) structure découpée par laser avec une fente enfichable……	2-29
2.33	Configuration expérimentale pour tester le pH du capteur ISFET à base de TPF……	2-29
2.34	Courbes caractéristiques mesurées par l'ISFET……	2-29
2.35	Tension de grille mesurée par le capteur ISFET à base de TPF pour différentes valeurs de pH……	2-30
2.36	Tension de grille mesurée par le capteur ISFET à base de TPF pour différentes valeurs de pH ……	2-30
2.37	Réponses échelonnées du pH mesurées pour le capteur ISFET à base de TPF……	2-30
2.38	Mesure de stabilité pour le pH du capteur ISFET à base de TPF dans différentes conditions de pH ……	2-30
2.39	Schéma de principe du capteur à architecture interdigitée……	2-31
2.40	Schéma du capteur de pH (a) intégré dans BEOL de FDSOI(b) son modèle électrostatique équivalent……	2-32
3.1	Structure interne du capteur ISFET à membrane d'AlN, L est la longueur du canal,W est la largeur du canal……	3-3
3.2	Structure cristalline du nitrure d'aluminium hexagonale……	3-3
3.3	Variation du gap en fonction du paramètre de maille……	3-4
3.4	Photographie SEM du film d'AlN déposé à 90% Ar-10% N_2 avec une pression de pulvérisation de 30 m torr, température du substrat de 150 ℃ et une puissance radio fréquence RF de 65W, (a) section transversale de la structure AlN / p-Si; (b) morphologie de surface du film d'AlN……	3-5
3.5	Domaines d'applications d'AlN……	3-5
3.6	Schéma d'un MOSFET. (a) structure interne, (b) circuit électrique……	3-6
3.7	Circuit électrique d'un ISFET. V_{DS} est la tension drain source,V_{GS} est la tension grille source, I_{DS} est le courant de drain source, D est le drain,S est la source et G la grille……	3-7
3 .8	Circuit de mesure de la sensibilité d'un capteur ISFET……	3-7
3 .9	Représentation schématique du modèle de site de Binding……	3-9

3.10	Ions libres dissous entourés de molécules d'eau……	3-10
3.11	Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaine électrochimique……	3-11
3.12	Redistribution des charges à l'interface solide/électrolyte……	3-12
3.13	Modèles utilisés pour décrire la double couche……	3-13
3.14	Distribution des espèces chargées et variation du potentiel de surface selon Helmholtz……..	3-13
3.15	Représentation de la double couche électrique par le modèle de Gouy-Chapman. (a) variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse, (b) distribution des espèces chargées dans la couche diffuse……	3-14
3.16	Répartition des charges à l'interface solide/liquide Selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern……..	3-15
3.17	Circuit électrique équivalent de la structure ISFET……..	3-15
3.18	Facteurs influençant le comportement d'ISFET……	3-19
3.19	Variation de la tension de seuil de l'ISFET en fonction des termes Relatifs au potentiel de surface, à l'électrode de référence et au semi-conducteur……..	3-22
3.20	Evolution de la caractéristique d'un ISFET en fonction de la concentration de l'ion détecté……	3-23

4.1	Variation du potentiel de surface Ψ_0 en fonction du pH, $pHpzc$=8.27, K_a =1.37x10^{-8},K_b= 2.1x10^{-9} , C_{DL}=20 µF/cm^2 , pour différentes valeurs de $N_{Sil,}$ N_{nit}=0 et K_n=0……	4-4
4.2	Variation du potentiel de surface Ψ_0 en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s……	4-4
4.3	Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs deN_s……	4-5
4.4	Variation de pK_a, et pK_b en fonction de la sensibilité, pour S=55 mV/pH……..	4-6
4.5	Variation du potentiel de surface Ψ_0 en fonction du pH, Pour différentes valeurs de K_a/K_b……	4-6
4.6	Variation de la tension de seuil en fonction du pH……	4-7
4.7	Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}, pour différentes valeurs de pH……	4-7
4.8	Extraction de la tension de seuil et du coefficient de la transconductance, Pour V_{DS} =0.5 V, pH=5.2, T=52°C……	4-8
4.9	Variation de la tension V_{GS} en fonction de pH, pour différents régimes de fonctionnement……	4-9
4.10	Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS}, pour différentes valeurs de pH……	4-10
4.11	Variation du potentiel de surface en fonction de pH……	4-10
4.12	Variation de la racine d*u* courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}, Pour le MOSFET et pH-ISFET……	4-11
4.13	Variation du courant de drain I_{DS} en fonction de pH,pour différentes valeurs de V_{GS}……	4-12
4.14	Variation de la tension de grille V_{GS} en fonction de pH,pour I_{DS} =0.3mA……..	4-12
4.15	Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille, pour des températures variant de 5°C à 55°C avec un pas de 10°C pour l'exposant a=1.18……	4-13
4.16	Variation de la tension de seuil en fonction de la température ambiante…..	4-14

4.17 Variation de la mobilité en fonction de la température ambiante…… 4-14
4.18 Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille, pour des températures variant de 5°C à 55°C avec un pas de 10°C pour l'exposant a=1.08…… 4-15
4.19 Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille, pour des températures variant de 5°C à 55°C avec un pas de 10°C, pour l'exposant a=1.08 et des pH=1 et 7…… 4-15
4.20 Evolution des points isothermes, pour differentes valeurs de pH……. 4-16
4.21 Variation de la sensibilité du capteur sur la variation de la tension de seuil en fonction du pH pour des températures variant de 5°C à 65°C avec un pas de 10°C…….. 4-16
4.22 Variation de la tension de seuil en fonction de la température pour V_{DS} =0.5 V, *pH*=6…… 4-17
4.23 Variation de la sensibilité du capteur avec le potentiel de surface en fonction du pH, pour différentes températures…….. 4-17
4.24 Variation du potentiel de surface en fonction de la température ambiante, pour pH=6…….. 4-18
4.25 Variation de la transconductance g_m en fonction de la température, Pour V_{DS} = 0.5V, pH =6…… 4-18
4.26 Variation de la sensibilité en fonction de la température dans une solution aqueuse pour une gamme de températures variant de 5°C à 65°C avec un pas de 10°C…… 4-19
4.27 Variation la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en Si_3N_4……. 4-20
4.28 Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en Al_2O_3…… 4-21
4.29 Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en TiO_2……... 4-21
4.30 Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en SnO_2……. 4-22
4.31 Représentation graphique de la sensibilité des différentes membranes….. 4-22
4.32 Variation de la sensibilité en fonction de la température pour différentes membranes…… 4-23

5.1 Schéma d'une structure MOSFET à canal N…… 5-2
5.2 Maillage du dispositif…….. 5-4
5.3 Dépôt d'oxyde de pré implantation…….. 5-5
5.4 Simulation de la formation du substrat…… 5-5
5.5 Simulation du dépôt d'oxyde de pré implantation……. 5-6
5.6 Dépôt de la résine protectrice…….. 5-6
5.7 Simulation du dépôt de la résine protectrice…….. 5-6
5.8 Ouverture des fenêtres de la source et drain……. 5-7
5.9 Simulation de l'étape d'ouverture des fenêtres source et drain…….. 5-7
5.10 Formation des régions source et de drain N^+…… 5-7
5.11 Simulation de l'étape de formation de la région du drain…… 5-8
5.12 Simulation de l'étape de formation de la région du drain et source……... 5-8
5.13 Profils de distribution des ions d'arsenic implantés dans le substrat…… 5-8
5.14 Structure bidimensionnelle simulée par ATHENA avant redistribution…….. 5-9
5.15 Cycle thermique de redistribution des atomes implantés sous atmosphère inerte d'azote…… 5-9
5.16 Profil de dopage des ions d'arsenics après l'étape de redistribution durant le recuit…… 5-10

5.17 Structure bidimensionnelle simulée par ATHENA après redistribution……. 5-10
5.18 Gravure de l'oxyde précédemment formé…… 5-11
5.19 Simulation de l'étape de gravure de l'oxyde précédemment formé……... 5-11
5.20 Implantation des ions d'arsenic dans le canal……... 5-11
5.21 Simulation de l'étape d'implantation des ions d'arsenic dans le canal…… 5-12
5.22 Simulation de l'étape d'implantation des ions d'arsenic dans la source…… 5-12
5.23 Formation d'oxyde de grille…… 5-12
5.24 Cycle thermique de la formation d'oxyde de grille…… 5-13
5.25 Simulation de l'étape de formation de l'oxyde de grille…… 5-13
5.26 Dépôt de nitrure d'aluminium…… 5-13
5.27 Simulation de l'étape de dépôt de nitrure d'aluminium…… 5-14
5.28 Simulation du déplacement de nitrure d'aluminium…… 5-14
5.29 Formation des contacts métalliques…… 5-14
5.30 Simulation de l'étape de formation des contacts métalliques…… 5-15
5.31 Simulation des contacts dans région source…… 5-15
5.32 Structure finale du composant simulée sous ATHENA…… 5-16
5.33 Tension de seuil en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré implantation…… 5-17
5.34 Variations du courant de drain en fonction de la polarisation de grille……... 5-17
5.35 Profondeur du canal en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré implantation…… 5-18
5.36 Profondeur des ions d'arsenic dans le canal simulé sous ATHENA implanté à 50 keV avec 40 nm de SiO_2…….. 5-19
5.37 Concentration d'arsenic à la surface du canal en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré implantation….. 5-19
5.38 Profil de distribution d'impuretés d'arsenic dans le canal dans le substrat de type P avec une dose de 10^{12} cm $^{-2}$ à 50 keV et 40 nm d'oxyde de pré-implantation…… 5-20
5.39 Coupe 2D du transistor NMOSFET à canal préformé simulée par ATHENA…….. 5-20

6.1 Macro modèle du circuit équivalent de pH-ISFET…… 6-2
6.2 Montage électrique du circuit de mesure de variation d'I_{DS} en fonction de V_{GS}…… 6-3
6.3 Courbe de la caractéristique $I_{DS}=f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de $V_{GS,}$ avec pH = 7 ,T= 27°C et T_{OX} = 14.03^{e}-4 m, L =50 µm…… 6-4
6.4 Courbe de la caractéristique du pH-ISFET $I_{DS}=f(V_{GS})$ pour différentes valeurs de V_{DS} avec pH = 7 ,T= 27°C et T_{OX} = 14.03^{e}-4 m, L =50 µm…….. 6-4
6.5 Courant de drain pour différentes valeurs de température…….. 6-5
6.6 Courbe de la caractéristique $I_{DS}=f(V_{GS})$ pour différentes valeurs de pH…… 6-6
6.7 Circuit de détection individuelle…… 6-7
6.8 Simulation de circuit de détection individuelle sous PSPICE…….. 6-7
6.9 Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la tension V_{pH} (Circuit de détection individuelle)……. 6-8
6.10 Diagramme de sensibilité du capteur ISFET obtenu par le circuit de détection individuelle (membranes AlN et Si_3N_4)…….. 6-9
6.11 Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température (Circuit de détection individuelle)…… 6-9
6.12 Circuit CIMP avec feed-back, (a) Direct, (b) Indirect…… 6-10
6.13 Circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante. 6-11

6.14	Simulation PSPICE du circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante…….	6-12
6.15	Courbe de la sensibilité du capteur dans le circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante……..	6-12
6.16	Variation de la tension sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante)…….	6-13
6.17	Circuit composé d'une pair ISFET/MEMFET et ReFET……..	6.14
6.18	Simulation PSPICE du fonctionnement du capteur dans le circuit composé d'une paire ISFET/MEMFET et ReFET……..	6-14
6.19	Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit composé d'une paire ISFET/MEMFET et ReFET)……	6-15
6.20	Circuit de type pont avec diode Zener……	6-15
6.21	Simulation PSPICE du fonctionnement du capteur dans le circuit du montage de type pont avec diode Zener……	6-16
6.22	Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit de mesure à base de type pont avec diode Zener)…..	6-16
6.23	Circuit de type pont de Wheatstone (a) direct, (b) indirect……..	6-17
6.24	Simulation PSPICE du fonctionnement du capteur dans le circuit de mesure à base de pont de Wheatstone……..	6-17
6.25	Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit de mesure à base de pont de Wheatstone)……	6-18
6.26	Représentation graphique de la sensibilité des différents circuits de mesure (membrane d'AlN)……	6-19
6.27	Représentation graphique de T_{CF} des différents Circuits de mesure (membrane d'AlN)…….	6-20

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Résumé des autres travaux ……..	2-26
2.2	Sensibilité obtenues pour différentes couches diélectriques…….	2-31
2.3	Avantages et inconvénients des capteurs chimiques ISFET……	2-32
3.1	Sensibilités obtenues pour différentes couches diélectriques utilisées comme isolant de grille dans les capteurs ISFET……	3-8
3.2	Comparaison des taux de dérive du pH = 7 pour différents matériaux de détection…….	3-8
4.1	Données des traveaux connexes……..	4-20
4.2	Sensibilité des différentes membranes de détection……..	4-22
4.3	Sensibilité des différentes membranes de détection……..	4-23
4.4	T_{CS} des différentes membranes de détection……...	4-24
4.5	T_{CS} des différentes membranes de détection (travaux connexes)……	4-24
5.1	Grandeur optimales de la structure ISFET……...	5-16
6.1	Sensibilité du capteur ISFET maintenu par le circuit de détection individuelle pour les deux membranes…….	6-8
6.2	Comparaison entre les circuits……	6-18
6.3	Comparaison de la sensibilité et le coefficient de dérive thermique pour les quatre circuits de mesure……..	6-19
6.4	Comparaison de la sensibilité des différents circuits (membranes AlN et Si_3N_4)……...	6-20
6.5	Comparaison de T_{CF} des différents circuits (membranes AlN et Si_3N_4)……..	6-20

LISTE DES SYMBOLES

ψ_0	Potentiel de surface	mV
pH	Potentiel hydrogène	
k_a	Constante d'acidité	
k_b	Constante de basicité	
σ_0	Charge par unité de surface	
N_S	Nombre total de sites par unité de surface	$/m^2$
C_{Gouy}	Capacité de Gouy-Chapman	
C_{Helm}	Capacité de Helmholtz	
N_{sil}	Densité de site actif de Silane	$/m^2$
N_{mit}	Densité de site actif de Nitrite	
K_N	Constante de partition de Silane et de Nitrite	
N_s	Densité totale des sites à l'interface SiO_2/électrolyte	$/m^2$
pH_{pzc}	*pH* au point de charge nulle	
β	Terme correctif de l'ISFET	
C_{DL}	Capacité de l'interface à double couche électrolyte/oxyde	$\mu F/cm^2$
K	Constante de Boltzmann	
q	Charge élémentaire	c
T	Température	°K
S	Sensibilité	mV/pH
E_{ref}	Tension de l'électrode de référence	V
X_{sol}	Potentiel dipolaire de surface électrolyte/ isolant	mV
W_M	Travail de sortie du métal	
$V_{T(MOSFET)}$	Tension de seuil dans la structure MOSFET	V
W_S	Travail de sortie du semi-conducteur	V
ϕ_f	Différence de potentiel entre le niveau de Fermi du silicium dopé et son niveau intrinsèque	V
Q_b	Densité de charge de la couche de déplétion du semi-conducteur	
Q_{ox}	Charge fixe dans l'isolant (Oxyde)	
Q_{ss}	Densité de charge par unité de surface à l'interface semi-conducteur/isolant	
C_{ox}	Capacité de l'isolant de grille par unité de surface	nF/cm^2

W_M	Travail de sortie du métal	V
μ_n	Mobilité des électrons	$Cm^2/(V.S)$
V_T	Tension de seuil	V
g_m	Transductance du canal	A/V^2
$V_{T\,(ISFET)}$	Tension de seuil du transistor ISFET	V
n_i	Concentration intrinsèque des porteurs de charge	cm^{-3}
$E_g(0)$	Energie du gap pour l'aluminium de nitrure	V
E_{REF}	Potentiel de l'électrode de référence	mV
I_{DS}	Courant drain source	A
V_{DS}	Tension drain source	V
V_{GS}	Tension grille source	V
T_{CR}	Coefficient de température de l'électrode de référence	mV/°C
T_{CI}	Coefficient de température de l'interface potentiel électrolytique isolant	mV/pH °C
T_{CS}	Coefficient de température de la sensibilité	mV/°pH
T_{CF}	Coefficient de dérive thermique	mV/°C
ΔI_{DS}	Variation du courant drain source	A
ΔV_T	Variation de la tension de seuil	V
D	Dose par implantation pour ajuster la tension de seuil	cm^{-2}
C_G	Capacité de la grille	nF/cm^2
ε_0	Permittivité diélectrique du vide	
ε_{SiO2}	Permittivité diélectrique de l'oxyde de silicium	
ε_{AlN}	Permittivité diélectrique du nitrure d'aluminium	
t_{SiO2}	Epaisseur de l'oxyde de silicium	nm
t_{AlN}	Epaisseur du nitrure d'aluminium	nm
$X_{jS/D}$	Profondeur des jonctions source/drain	µm
T_{OX}	Epaisseur d'oxyde de pré-implantation	nm
N_a	Concentration pour le dopage du substrat	cm^{-3}
L	Longueur de grille	µm
W	Largeur de grille	µm

ISFET	Ion-sensitive field effect transistor
CVCC	Constant voltage constant curent
ReFET	Electrode Reference Field Effect Transistor
MEMFET	Membrane Field Effect Transistor
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
EIS	Electrolyte-Insulator-Semiconductor
TST	Transistor
MOS	Metal Oxyde Semi- conductor
CIMP	Complementary ISFET/MOSFET pair
OP	Amplificateur opérationnel
Ref	Electrode de référence
SOC	System on a chip

CHAPITRE

1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Durant ces dernières années, les capteurs chimiques ont été utilisés dans divers domaines aussi bien appliqués que fondamentaux. Leurs applications sont très diverses et s'adressent à des secteurs très variés, comme l'agro-alimentaire, la domotique, la santé, la pharmaceutique, la sécurité civile et militaire et l'environnement [86, 23,92]. Nous pouvons citer comme application à titre d'exemple, la détection des espèces chimiques telles que les concentrations ioniques, l'oxygène, les espèces biologiques telles que les enzymes ou encore le pH [15,63,94,109]. Les capteurs ISFET ont suscité un intérêt majeur en raison de leur petite taille, leur réponse rapide et leur faible impédance de sortie. Leur inconvénient majeur est qu'ils sont sujets à une grande instabilité thermique, affectant ainsi leurs performances et conduisant à l'inexactitude des mesures [23,98].

Récemment, le domaine des capteurs chimiques à effet de champ ou ChemFET (Chemically Modified Field Effect Transistors) a connu un développement remarquable. Ceci est le résultat de trois facteurs principaux qui ont à la fois vivement animé la recherche dans ce domaine et fortement incité à développer de nouveaux capteurs.

Le premier de ces facteurs est le besoin très vif en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines à savoir : environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle, monitoring médical, etc. Le second facteur est lié à la généralisation de l'automatisation dans le génie des

procédés. Quant au troisième facteur, celui-ci fait appel à l'outil récent des méthodes de micro fabrication de l'électronique dans la technologie de réalisation des capteurs. Ce dernier point est sans doute le plus notable car il donne accès au domaine des fabrications collectives avec les avantages qui lui sont liés de bas coût d'où les capteurs jetables, de gain en fiabilité et d'adaptation aux microcircuits deviennent envisageables [45,96]. Ces avantages ont naturellement orienté la conception des capteurs vers la miniaturisation à l'échelle micronique.

Plus particulièrement, pour le secteur biomédical, les capteurs chimiques génèrent des attentions et des investissements considérables, car ils sont caractérisés par leur compacité, leur simple conception technologique, un faible coût, en plus d'une petite taille et d'une faible consommation d'énergie permettant leur utilisation dans ce domaine. Ces capteurs sont associés à des temps de réponse aussi brefs que possible, qui les rendent aptes dans une utilisation en temps réel.

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons aux capteurs chimiques à ion sélectif à effet de champ ou ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) développés en 1970 par P. Bergveld [7]. Ces derniers pourront remporter un grand succès par leurs applications dans le domaine médical, afin d'assurer la surveillance de certains paramètres dans le sang (pH, pK, pCa, pCO_2, ….etc.), et l'urine.

Rappelons que l'ISFET est un transistor MOS à effet de champ où MOSFET (Metal- Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) à grille métallique isolé dans une solution dont le principe est basé sur une détection des espèces chimiques dans un milieu liquide. Les ISFET sont plus avantageux par rapport aux électrodes de mesures de pH en verre (la méthode la plus courante utilisée pour mesurer le pH) vu leur petite taille, leur réponse rapide, leur production en volume élevée et une basse impédance de sortie, en plus de la possibilité d'intégration de l'électronique avec le capteur sur la même puce. Tous ces avantages sont réunis pour rendre ces capteurs largement utilisables dans le domaine biomédical où de l'environnement.

La problématique

Etant donné un capteur ISFET avec membrane de nitrure d'aluminium immergé dans une solution tampon de pH, il s'agit d'étudier par simulation l'optimisation des performances de détection. Le problème abordé dans ce mémoire se décompose en trois phases, voir figure 1.1 :

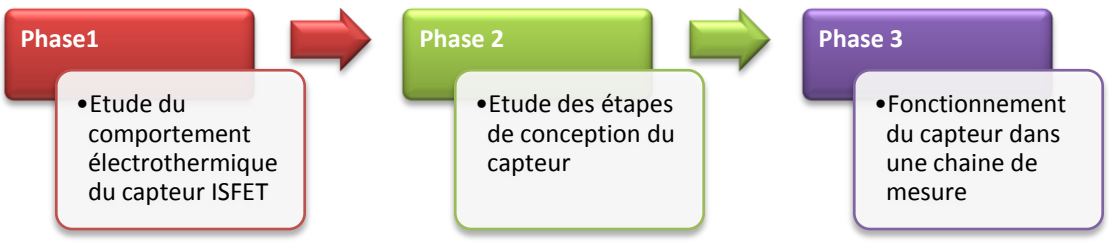


FIGURE 1.1 – Schéma bloc de la problématique

1. Etude du comportement électrothermique du capteur ISFET

Dans cette première étape nous présentons l'étude de l'influence de la température sur les paramètres de détection de ce type de capteur, nous pouvons citer le potentiel de surface, la tension de seuil, la sensibilité, la linéarité et la réponse du capteur. Il s'agit d'extraire les caractéristiques de détection telles que l'évolution du potentiel de surface, la sensibilité aux ions à détecter, la dérive, la linéarité, l'effet de la température sur la réponse du capteur et la sensibilité à la température ; en essayant de résoudre plus particulièrement les équations qui régissent son fonctionnement par la simulation numérique (figure 1.2). Dans un premier temps ces paramètres sont déterminés par simulation numérique à travers la résolution des équations non-linéaires composant le modèle mathématique du capteur. En effet, le point le plus important de notre travail est de traiter des équations non linéaires. Cela signifie qu'il nous a été impossible d'utiliser des méthodes habituelles dont la résolution de ces équations, c'est pour cette raison que nous avons orienté vers les méthodes numériques. Le but est d'extraire le coefficient de température de la sensibilité T_{CS} de la membrane d'AlN. Le T_{CS} donne une indication sur la corrélation entre la sensibilité et la température du capteur. En effet, plus le T_{CS} est petit, plus la sensibilité du capteur est grande. Cette partie s'achève par une comparaison avec des capteurs ayant des membranes différentes (Si_3N_4, Al_2O_3, SnO_2). Nous avons pu établir que la nature de la membrane a une influence directe sur le T_{CS}.

Donc, seules les propriétés chimiques des couches ionosensibles déterminent les caractéristiques du capteur chimique ISFET telle que la sensibilité et la sélectivité. C'est pour cette raison que nous voulons comparer les caractéristiques pysicochimiques des membranes de nitrure de silicium et d'oxyde d'aluminium,l'oxyde de l'anthanide,l'oxyde d'étains avec notre membrane.

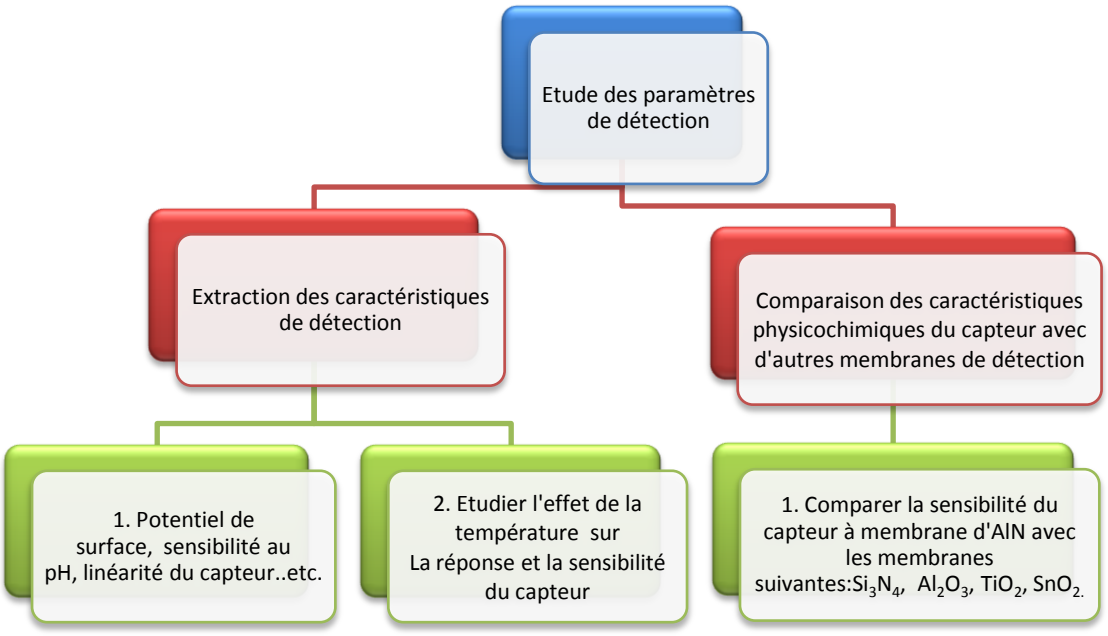


FIGURE 1.2 – Schéma bloc de la phase1

2. Etude des étapes de conception du capteur

La détection d'une espèce chimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou de sa concentration dans tous les domaines touchant à la chimie et à la biochimie (environnement, alimentation, pharmacie, médecine,…etc.) peuvent être réalisées soit à l'aide d'instruments d'analyse classiques tel que le chromatographe, qui est généralement complexe, coûteux, volumineux et souvent difficile à mettre en œuvre, soit à l'aide des capteurs chimiques mis au point depuis une quarantaine d'années appelés plus couramment les microcapteurs qui ont l'avantage d'être compatibles avec les technologies de la microélectroniques. Les capteurs chimiques sont des dispositifs simples, constitués d'une partie chimiquement sensible (couche sensible) permettant la reconnaissance chimique, et d'un système transducteur transformant les grandeurs chimiques en un signal électrique facilement exploitable [45, 46,96].

L'utilisation des technologies de la microélectronique pour la réalisation de ces capteurs, donne une possibilité d'intégration et une production à faible coût. Le procédé technologique des microcapteurs pH-ISFET est basé sur les étapes standards de la technologie silicium qui doit être adapté aux particularités des capteurs chimiques. Cette deuxième partie est consacrée principalement à l'étude des étapes de fabrication du procédé technologique (oxydation, diffusion, gravure,…etc.) du dispositif ISFET à membrane de nitrure d'aluminium.

3. Fonctionnement du capteur ISFET dans une chaine de mesure

Dans le cadre de ce projet de thèse, nous nous intéressons à l'étude des différents circuits de mesure de pH pour le capteur ISFET au travers d'une modélisation et simulation de ce microcapteur chimique pH-ISFET. Le but est d'examiner sa réponse électrique et sa sensibilité aux ions à détecter avec une membrane d'AlN, voir figure 1.3. Cette étape s'achève par une comparaison de l'efficacité de la membrane avec d'autres issues de la littérature.

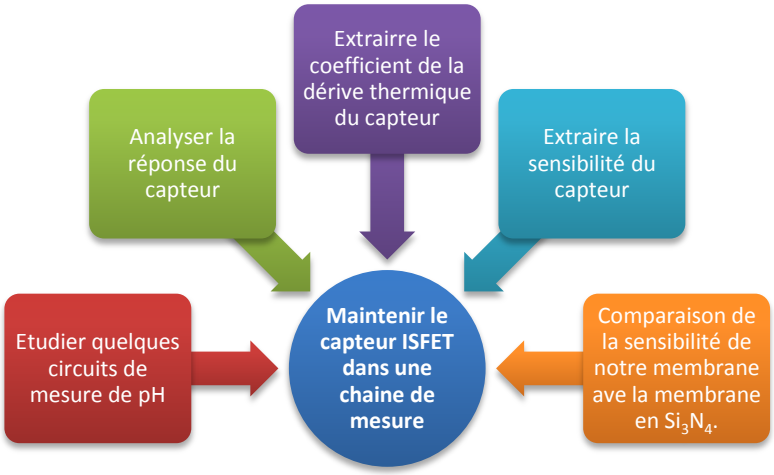


FIGURE 1.3 – Schéma bloc de la phase 3

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le chapitre 2, présente l'historique des capteurs chimiques. Dans un premier temps, nous détaillons l'évolution des structures chimiques ISFET, théorie, technologie et encapsulation, puis, dans un second temps, la diversité des membranes existantes et leur intégration sur silicium.

Dans le chapitre 3, nous présentons le capteur ISFET à membrane d'AlN. Dans un premier temps, nous parlerons de son principe de fonctionnement, puis nous détaillerons la problématique de détection et le site de Binding. Le modèle mathématique retenu comprend les parties physico-chimique et thermique. Enfin, nous décrirons la relation qui lie la tension de seuil avec le potentiel de surface.

Le chapitre 4, est consacré aux résultats de simulation du modèle mathématique présenté et discuté dans le chapitre précédent. Ce dernier transcrit le comportement électrothermique du capteur ISFET. Ces résultats de simulation concernent le comportement physico-chimique ainsi que l'effet de la température sur les paramètres de détection du capteur ISFET.

Le chapitre 5, concerne la conception d'un capteur ISFET à membrane de nitrure d'aluminium. Les différentes étapes du procédé technologique de fabrication du capteur ISFET ainsi que l'optimisation de ses paramètres technologiques et électriques sont présentées et discutées dans ce chapitre.

Le chapitre 6, présente différents circuits de chaine de mesure dans lesquelles nous avons inséré le capteur ISFET pour la détection et la mesure de l'activité ionique d'une solution. Le but de ces simulations est d'extraire le coefficient de compensation thermique et éventuellement le corriger. Rappelons que ce coefficient a une influence directe sur la sensibilité du capteur.

Enfin, nous conclurons par des perspectives se rapportant à ces travaux de recherche.

Références

[7] P. Bergveld, Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measure-ments, Biomedical engineering, IEEE Transactions on, 70,(1970).

[15] T. Brazzini, A. Bengoechea Encabo and M. A. Sánchez Garcia, Investigation of AlInN barrier ISFET structures with GaN capping for pH detection. Sensors and Actuators B: Chemical, *Sens. Actua B: Chemical.,*2013,176, p 704-707.

[23] J. L. Chiang, S. S. Jan, Y. C. Chen, and J. C. Chou, Sensing characteristics of ISFET based on AlN thin film. In Optoelectronic Materials and Devices II, *Int. Soci. Optics. Photoni.,* 2000, 4078, p689-696.

[45] I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETS pour l'analyse de l'eau, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Année 2005.

[46] I. Humenyuk, S. Palomar, D. Lagrange, S. Assie, B.Franck, P.Marcoul, D.Medale, A.Martinez, P. Temple-Boyer, Study On pH-ISFET Temperature Effect Using Implemented MOS Transistor , *Int. Conf Gdynia*, Poland 2006, pp 528-532.

[63] G. Maulion, Conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques innovants appliqués à la détection de gaz. 2015. Thèse de doctorat.

[86] J. C. O.Pereira, A. G. Avila, J. C. Briceño, Lipid Vesicle Detection using ISFET devices,*J. Briceño.,*2013, (69),p89-95.

[98] C. Toumazou, T.S. L. K. Thay, P. Georgiou, A new era of semiconductor genetics using ion-sensitive field-effect transistors: the gene-sensitive integrated cell, *Math. Physi. Engin. Sci.,*2014, 372(2012), p 20130112.

[92] Y. C. Syu, W. E.Hsu and C. T. Lin, field-effect transistor biosensing: Devices and clinical applications, *ECS. J. Soli. Stat. Sci. Technol.,* 2018, 7(7), p Q3196.

[94] A.V.Surmalyan, Surface potential behavior in ISFET based bio-(chemical) sensor, *Arme. J. Physi.*2012, 5(4), 194, p 194-202.

[96] B. Torbiero, Développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[109] H. Wu, J. Wang, X. Kang, et al. Glucose biosensorbased on immobilization of glucose oxidase in platinum nanoparticles/graphene/chitos an nano composite film. Talanta, 2009, vol. 80, no 1, p. 403-406.

Le travail présenté dans ce manuscrit a donné lieu à :

- Une publication internationale

- **N. Benattou,** A. Hamid, Z. Ahmed Foitih, Y. Guettaf, M. H. Hamid et C. Aber**.** "Effect of Temperature On the Performance of an Ion-Sensitive Field-Effect Transistor-Type Chemical Sensor with Aluminum Nitride Membrane", Journal of Materials Engineering and Performance, November 2020.

- Une communication internationale

- **N. Benattou** et T. Boutchacha. "Etude des paramètres de détection d'un capteur chimique avec membrane en Nitrure d'Aluminium", ICEE, November 2013, USTO, ORAN Algérie.

CHAPITRE

2

ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS DE DETECTION DES ESPECES CHIMIQUES

Sommaire

2.1	**Introduction**…….....…..	**2-2**
2.2	**Historique**.....	**2-2**
2.3	**Généralités sur la détection des espèces chimiques et les capteurs chimiques**…….	**2-3**
2.4	**Domaines d'application**……..……	**2-6**
2.5	**Famille des capteurs chimiques**…….....…..	**2-6**
2.5.1	Capteurs à transduction thermique……...…	2-7
2.5.2	Capteurs à transduction mécanique…….....……	2-7
2.5.3	Capteurs à transduction optique…….....……	2-8
2.6	**Famille des capteurs électrochimiques**……...……..	**2-8**
2.6.1	Capteurs à détection ampérométrique…….....……	2-8
2.6.2	Capteurs à détection conductimétriques…….....……	2-9
2.6.3	Capteurs à détection potentiométrique…….....……	2-9
2.6.3.1	Les électrodes ionosensibles……...	2-9
2.6.3.2	Les capteurs chimiques ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor)……..	2-11
2.7	**L'intégration des couches ionosensibles**.....	**2-12**
2.8	**Evolution des structures chimiques ISFET**.....	**2-14**
2.8.1	Technologie……	2-15
2.8.1.1	ISFET connectés face avant……..	2-15
2.8.1.2	ISFET connecté face arrière……	2-17

2.8.2 Encapsulation…….. 2-17
2.8.3 PROJET EUROPEEN SEWING 2001-2005……. 2-19
2.8.4 PROJET HEMODIA 2000-2010……... 2-21
2.8.5 PROJET ANR SWEAT 2009-2013……. 2-24
2.8.6 PROJET INNOPERF-BLE 2014-2018…… 2-26
2.9 Avantages et inconvénients des capteurs ISFET…… **2-32**
2.10 Conclusion……..... **2-33**

2.1 Introduction

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. De plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation et d'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale d'analyse. Depuis une trentaine d'années, ils font face à l'avènement des capteurs chimiques appelés plus couramment microcapteurs [31, 33, 36, 37,78]. Ces dernières années, le domaine des microcapteurs a connu un développement remarquable sous la pression de trois facteurs principaux :

- ✓ Le besoin en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans les domaines tels que l'environnement, la santé, l'agroalimentaire, ….
- ✓ La généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés ;
- ✓ La recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédicale ou environnementale.

L'utilisation des techniques de la microélectronique dans le domaine des microcapteurs permet en particulier d'envisager des productions massives à faible coût. Ainsi a vu le jour la réalisation de différents types de microcapteurs tels que les microélectrodes, les microleviers, les transistors chimiques à effet de champ, les microbalances à quartz, …

Cependant, l'intense activité de recherche n'a induit à ce jour que peu de réalisations commerciales. Une des raisons du peu de commercialisation de ces capteurs est la sévérité des contraintes de la fonctionnalisation d'un transducteur par une molécule spécifique. Mais les dernières barrières qui empêchent un développement commercial généralisé des microcapteurs ne vont certainement pas manquer de s'écrouler sous la forte pression qui constitue l'attrait d'un équipement d'analyse de taille réduite, permettant des tests simples et rapides, et nécessitant une préparation limitée des échantillons [96].

Dans ce chapitre nous nous intéressons successivement à l'historique et à l'évolution des capteurs chimiques ISFET : théorie, technologie et encapsulation. Un accent particulier est mis sur la diversité des membranes existantes et leur intégration sur silicium.

2.2 Historique

Bien que la détection de l'adsorption d'un gaz par un semi-conducteur solide soit connue depuis 1925 Heiland, le développement des capteurs s'est fait très lentement.

Les principales dates des découvertes intéressantes et commercialisation de ces capteurs sont les suivantes :

- ✓ **1923** : Découverte du capteur à combustion catalytique ;
- ✓ **1938 :** Découverte du capteur d'humidité à base de films de LiCl ;
- ✓ **1952 :** Découverte du capteur à gaz de type galvanique ;
- ✓ **1962** : Découverte des capteurs à base d'électrolyte solide ;
- ✓ **1962 :** Découverte des capteurs à base de films oxydes métalliques (MOS) (T.Seiyama& N. Taguchi) ;
- ✓ **1964 :** Commercialisation des capteurs à gaz de types thermiques (thermistor) et découverte des capteurs QMB (King) ;
- ✓ **1965 :** Commercialisation des capteurs à combustion catalytique ;
- ✓ **1966** : Découverte du détecteur de glucose ;
- ✓ **1967 :** Commercialisation des capteurs MOS (Figaro Co) ;
- ✓ **1970** : Découverte de l'ISFET (Ion-Sélective Field-Effect Transistor) ;
- ✓ **1975 :** Découverte du capteur d'hydrogène de type FET ;
- ✓ **1976 :** Commercialisation des senseurs à oxygène pour le contrôle de la combustion de l'essence dans les voitures (BOSCH Co.) ;
- ✓ **1976 :** Commercialisation du capteur d'humidité à base de $MgCr_2O_4$-TiO_2 (Matsushita Co.) ;
- ✓ **1976 :** Commercialisation du capteur à hydrogène de type FET ;
- ✓ **1977 :** Découverte des polymères conducteurs ;
- ✓ **1978 :** Découverte des capteurs optiques ;
- ✓ **1979 :** Découverte des capteurs SAW (Wohltjen&Dessy) ;
- ✓ **1982 :** Découverte du nez électroniques «electronicnose » Persaud, Dodd ;
- ✓ **1985 :** Commercialisation de l'ISFET ;
- ✓ **1995 :** Découverte de la langue électronique ;
- ✓ **1995**: Introduction de la nanotechnologie et des techniques de miniaturisation (MEMS, etc…) dans le développement des capteurs.

2.3 Généralités sur la détection des espèces chimiques et les capteurs chimiques

Dans le cadre de cette thèse, nos travaux de recherches sont consacrés au secteur de l'environnement et plus précisément à l'analyse des eaux (public, stations d'épuration, rejets industriels, nappes phréatiques…). L'eau est l'un des éléments les plus répandus sur terre, 70% du globe est recouvert d'eau et elle est indispensable à toute vie. En même temps les eaux sont excessivement touchées par la pollution, qui peut entraîner un véritable danger pour l'écosystème [33,37]. On distingue plusieurs types de pollution des eaux (physique, chimique, organique et microbiologique) qui peuvent avoir des origines différentes. Donc, il est très important de contrôler la qualité des eaux. Nous nous intéresserons à la pollution chimique qui est due à des substances indésirables (nitrates, ammoniacs, phosphates…) ou dangereuses (métaux lourds et autres micropolluants), qui provoquent de profonds déséquilibres chimiques (acidité, salinité) ayant des effets biologiques. La plupart des produits toxiques proviennent de

l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels.

Le contrôle de la pollution chimique consiste à détecter en temps réel la concentration ou la présence des espèces chimiques, des ions, des molécules, des bactéries…, dans des milieux aqueux pour prévenir et estimer le danger. Il existe une cinquantaine d'espèces chimiques à contrôler dans l'analyse détaillée des eaux [16,45]. Les ions les plus importants pour le contrôle et le suivi des eaux sont les suivants : Hydrogène (H^+), ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), chlore (Cl^-), calcium (Ca^{2+}), fluorure (F^-), phosphate (PO_4^{3-}), ...Plusieurs techniques d'analyse des milieux aqueux sont utilisées [63]. La plus simple et la moins précise est l'utilisation du papier pH. Mais la plupart des méthodes classiques d'analyse des particules chimiques dans l'eau (spectrométrie, chromatographie, colorimétrie,…) sont coûteuses, volumineuses et souvent difficiles à mettre en œuvre. Aussi, le marché fait appel au développement d'analyseurs d'eau portatifs à base de capteurs chimiques miniatures, performants et à faible coût. Ces capteurs doivent posséder une bonne sensibilité, une bonne sélectivité, une bonne stabilité dans le temps et de plus ils doivent être faciles à utiliser. Enfin, on s'oriente vers l'emploi de systèmes multicapteurs qui donnent rapidement une information fiable concernant le milieu analysé. De nombreux dispositifs ont été développés pour répondre aux demandes citées ci-dessus. Tous les capteurs chimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique en signal détectable, un matériau de détection sensible à l'espèce chimique recherchée (ions, ...). En général les capteurs chimiques sont utilisés pour détecter les espèces chimiques telles que les concentrations ioniques, le pH [33,78], l'oxygène, ou des espèces biologiques telles que les enzymes par exemple.

Un capteur chimique ou biochimique est un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce spécifique) en un signal facilement exploitable pour l'analyse [11,33,66] voir figure 2.1.

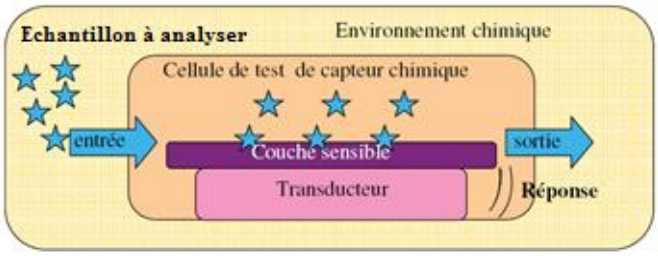


FIGURE 2.1 – Schéma de principe d'un capteur chimique

Il permet la traduction de la concentration d'une espèce chimique en signal électrique. Ce dispositif est constitué, comme représenté en figure 2.2, d'une partie de reconnaissance (film sensible) couplée à un système de transduction qui transforme le processus de reconnaissance en en un signal électrique qui est filtré, amplifié puis converti d'un signal analogique en un signal digital, qui peut être traité pour extraire l'information voulue.

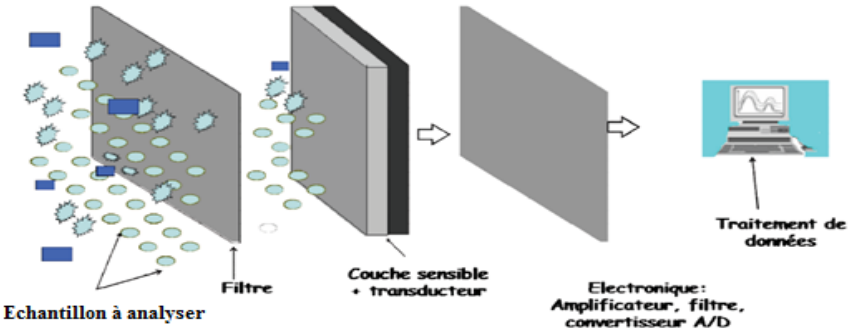


FIGURE 2.2 – Schéma bloc d'un capteur chimique

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût (achat et entretien) et leur temps de réponse relativement court. Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédés en ligne. Les performances des capteurs sont caractérisées par les paramètres suivants : la sensibilité, la limite de détection, la sélectivité, la sensibilité vis-à-vis des interférents.

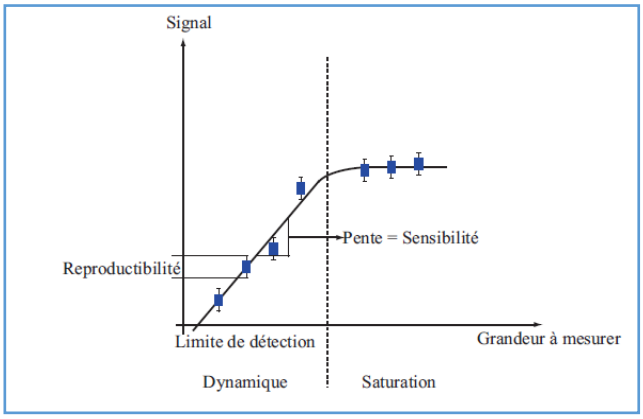


FIGURE 2.3 – Critères de qualité d'un capteur chimique

Le choix et les limites d'un type de capteurs chimiques sont liés à des paramètres qui peuvent influencer leur rôle et leur fonctionnement, voir figure 2.3, [41, 112], nous pouvons citer :

- ✓ La sensibilité : elle change dans un signal mesuré par unité de concentration ;
- ✓ La limite de détection : la valeur la plus basse de concentration qui peut être détectée par un capteur, dans des conditions définies ;
- ✓ La gamme dynamique : la gamme de concentration entre la limite de détection et la valeur de concentration supérieure ;
- ✓ La sélectivité : la réponse d'un capteur chimique est liée à l'espèce à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques ;

- ✓ Le temps de réponse : c'est le temps nécessaire pour que le signal de sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale ;
- ✓ La stabilité : c'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un certain temps lors d'une exécution ;
- La reproductibilité : C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

2.4 Domaines d'application

Les capteurs chimiques sont particulièrement intéressants en raison de leur sensibilité élevée, de leur sélectivité, de leur simplicité de mise en œuvre et de leur faible coût [78]. Ils font partie des premiers capteurs à avoir atteint le stade commercial avec un vaste domaine d'applications (médicales, industrielles, environnementales et agricoles) voir figure 2.4.

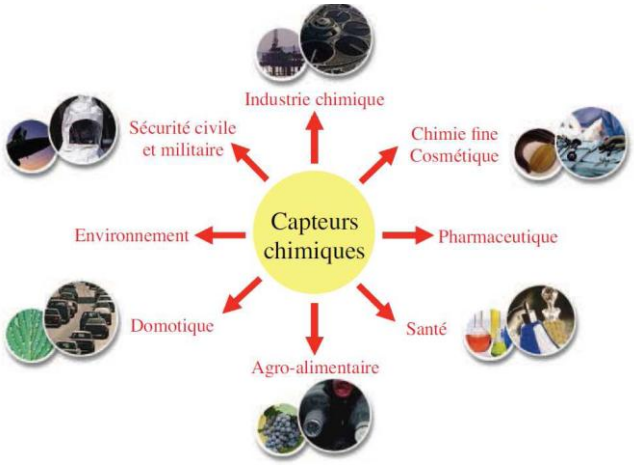


FIGURE 2.4 – Domaines d'application des capteurs chimiques

L'électrochimie offre en effet des perspectives intéressantes quant à la miniaturisation et à l'industrialisation à faible coût de capteurs simples, fiables et robustes. Afin d'accéder à des niveaux de sensibilité comparables à ceux atteints par les techniques de laboratoire [53], de nombreuses recherches pour l'amélioration des capteurs électrochimiques sont en cours. Les applications de ces capteurs sont très diverses et s'adressent à des secteurs très variés.

2.5 Famille des capteurs chimiques

Il existe de nombreuses familles de capteurs chimiques pour l'analyse en phase liquide. Chacune d'elles ayant des modes d'analyse spécifiques et adaptés au milieu à étudier, voir figure 2.5 [53].

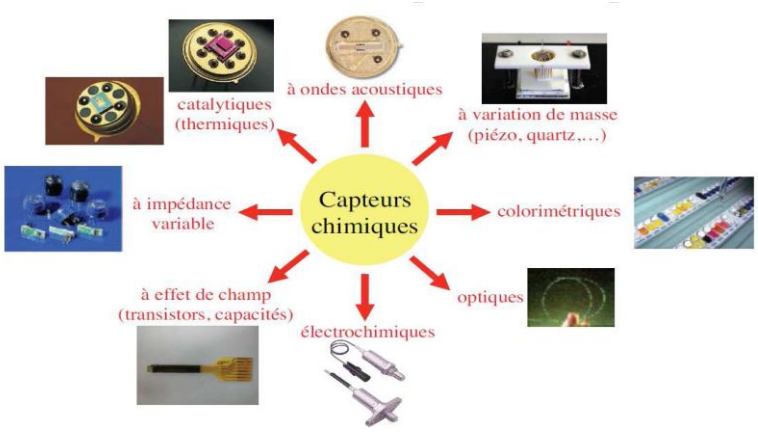


FIGURE 2.5 – Familles des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont des appareils de mesure qui transforment une propriété chimique (concentration, pression, etc.) d'une substance spécifique en un signal dont l'intensité est proportionnelle à la concentration du corps à analyser (gaz ou liquide).Selon les interactions avec les espèces chimiques (absorption, réaction chimique, transfert de charge, ...etc., les propriétés physico-chimiques de la couche sensible, telles que la masse, le volume, les propriétés optiques,...etc., vont changer. Ces changements des propriétés de la couche sensible peuvent être détectés par différents transducteurs et transformés en un signal électrique. Le signal mesuré est traduit par un changement de la valeur initiale du courant, du potentiel, de la conductivité ou de la fréquence [10,45]. Selon le mode de transduction on peut classer les capteurs chimiques en quatre catégories : capteurs thermiques, capteurs mécaniques (ou capteurs sensitifs aux masses), capteurs optiques et capteurs électrochimiques.

2.5.1 Capteurs à transduction thermique

Les méthodes de mesures basées sur la transduction thermique utilisent les propriétés endothermiques et exothermiques de certaines réactions chimiques. La variation de température est corrélée à la quantité de molécules cibles. Cette variation peut ensuite être mesurée par un capteur calorimétrique comme une thermistance [63, 49,59].

2.5.2 Capteurs à transduction mécaniques

Avec le développement des microsystèmes, de nombreuses investigations sont apparues récemment notamment pour les détecteurs mécaniques. En effet, avec la réduction en taille, la sensibilité de ces capteurs s'est nettement améliorée, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants. La plupart des transducteurs à ondes acoustiques utilisent un matériau piézoélectrique pour la génération et la propagation de l'onde. Les transducteurs mécaniques piézoélectriques se réfèrent à la génération d'un champ électrique oscillant pour créer l'onde acoustique, déformant le matériau, et dont la propagation est mesurée par la conversion des charges générées, dû à la déformation,

en un champ électrique [11,21, 59, 66]. Plusieurs types de matériaux piézoélectriques peuvent être utilisés pour les transducteurs à onde acoustique. Parmi eux, les plus communs sont le quartz, la tantalite de lithium ($LiTaO_3$). Les premiers dispositifs à avoir été mis au point sont des systèmes à onde de volume (BAW) pour Bulk Acoustic Wave). Il s'agit des résonateurs à quartz ou microbalance à cristal de quartz (QMB). Les seconds sont des dispositifs à onde de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave).

2.5.3 Capteurs à transduction optique

Différentes méthodes de transduction optiques ont été utilisées dans les capteurs chimiques. Le principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter. Ces dernières années, l'utilisation de ces capteurs est devenue très répandue grâce à leur grande capacité à sonder des surfaces et des films de façon non destructive. Ces capteurs permettent la mesure in situ et en temps réel, possèdent une bonne sensibilité et un faible temps de réponse, détection simultanée de différents analyses et une possibilité de miniaturisation [11,21, 59, 66]. Le capteur à fibre optique contient trois parties : émetteur (laser, LED...), optrode et détecteur (photodiode). L'optrode est la partie principale du capteur, elle sert comme indicateur de changement de ses propriétés. En fonction des propriétés chimiques d'une solution, l'onde est modifiée. Cette modification permet de connaître les paramètres à analyser de la solution. Les techniques les plus courantes utilisées sont : la spectrométrie (Raman, colorimétrie, fluorescence) et l'interférométrie (adsorption, résonance de surface).

De nombreuses espèces (bios) chimiques et biologiques peuvent être mesurées (pH, pCO_2, glucose, bactéries, cations des métaux, …). Néanmoins, les équipements pour ces techniques restent coûteux et difficiles à mettre en place, et l'environnement électromagnétique ambiant perturbe les mesures. Cependant, ce type des capteurs restent souvent coûteux, non jetables et difficilement transportables. De plus, ils sont perturbés par la lumière naturelle [42,45, 95].

2.6 Famille des capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont soit des capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solutions soit des capteurs d'espèces gazeuses. Les capteurs d'espèces ioniques sont basés sur des méthodes de détection électrochimique et classés en trois catégories suivant leur mode de détection (transduction) : l'ampérométrique, conductimétrique et potentiométrique. Nous allons les détailler dans le paragraphe suivant.

2.6.1 Capteurs à détection ampérométrique

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction…) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la

tension appliquées entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [115]. La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrodes de travail. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, de carbone ou modifiées chimiquement (CME) [21, 66].

2.6.2 Capteurs à détection conductimétriques

Les capteurs conductimétriques sont basés sur la mesure de la conductance entre deux électrodes. Pour les milieux aqueux, la conductance peut être mesurée, car celle-ci est liée à la concentration des ions. Il est aussi possible de déposer une couche sensible entre les électrodes. En présence d'espèces piégées sur la couche sensible, la réaction provoquée par ces espèces conduit à un changement de la conductance de la couche sensible. L'avantage principal de la détection conductimétriques est qu'un grand nombre des réactions implique une diminution ou une augmentation de l'espèce chargée. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteur [87,108, 114]. Un tel mode de transduction est également très rapide, peu coûteux, n'exige pas une électrode de référence et convient à la miniaturisation. Par contre, ce mode de transduction est caractérisé par de faibles sélectivités et sensibilité [45].

2.6.3 Capteurs à détection potentiométrique

La mesure potentiométrique a été pour longtemps une partie significative d'analyse chimique instrumentale. Dans de tels capteurs, l'information analytique est obtenue en convertissant la réponse chimique en un signal électrique, qui est proportionnel à la concentration (activité) générée ou consommée dans le processus chimique. Un tel mécanisme de transduction est très attirant pour des opérations des biocapteurs en raison de sa sélectivité, sa simplicité, son coût de revient assez bas. Cependant, il est moins sensible et souvent plus lent par rapport aux capteurs ampérométriques [111]. Les dispositifs potentiométrique se distinguent selon deux types de transduction sont les électrodes sélectives aux ions (ISE) et les transistors à effet de champ sensibles aux ions (ISFET).

2.6.3.1 Les électrodes ionosensibles (EIS)

Ce sont les plus anciens du capteur potentiométrique. Ce type de capteurs est constitué d'une électrode de travail ou de mesure sur laquelle est fixée une membrane ionosensible (Ion Selective Electrode) et une électrode de référence. L'électrode ionosensible mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le potentiel de l'électrode de mesure varie lorsque l'électrolyte provoque une interaction avec la membrane ionosensible. Ce potentiel est proportionnel à la concentration des ions. Ces EIS servent dans plusieurs domaines d'application avec une large gamme de détection. Cependant, elles sont fragiles, coûteuses, non intégrables et ont besoin

d'une maintenance régulière. Ces capteurs sont commercialisés comme des capteurs de pH mais peuvent trouver beaucoup d'autres applications chimiques ou biologiques, de nombreux exemples étant cités dans la littérature [18, 50,60].

Le pH, qui varie de 0 à 14 en solution aqueuse, traduit la concentration des ions H_3O^+ présents dans une solution. En 1909 le biochimiste Danois Sorensen a développé l'échelle des pH, voir figure 2.6 et introduit la définition du pH comme l'opposé du logarithme décimal de cette concentration exprimée en mol/litres, voir équation 2-1.

$$pH = -\log\left[H_2O^+ \right] \qquad (2\text{-}1)$$

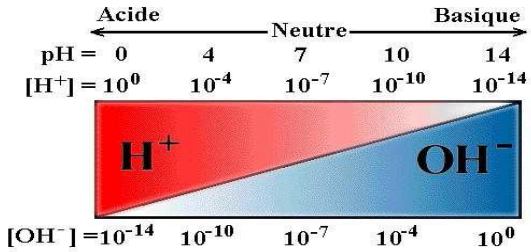


FIGURE 2.6 – Echelle du pH

Plusieurs méthodes existent pour mesurer le pH : les indicateurs colorés (rouge phénol), les bandes de pH (papier pH), les méthodes à électrodes métalliques (électrode d'hydrogène [78,84], électrode à la quinhydrone [79] et électrode d'antimoine [21, 75]) qui utilisent le principe potentiométrique. La majorité des pH-mètres commercialisés aujourd'hui utilisent la différence du potentiel entre deux électrodes dans une solution, comme l'électrode de verre [86,101]. L'électrode de verre est couramment utilisée pour la mesure du pH. Elle est constituée d'une membrane très fine de verre sensible aux ions H_3O^+ et d'une électrode de référence interne voir figure 2.7. Elle est souvent combinée avec une électrode de référence (l'électrode au Calomel).

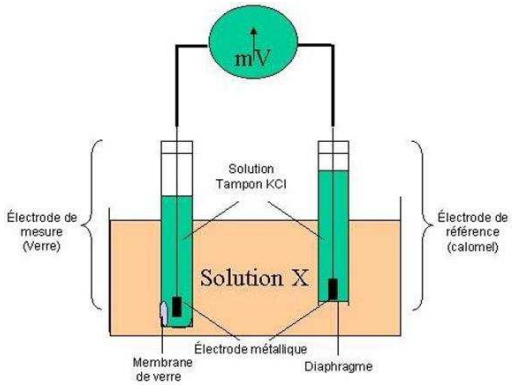
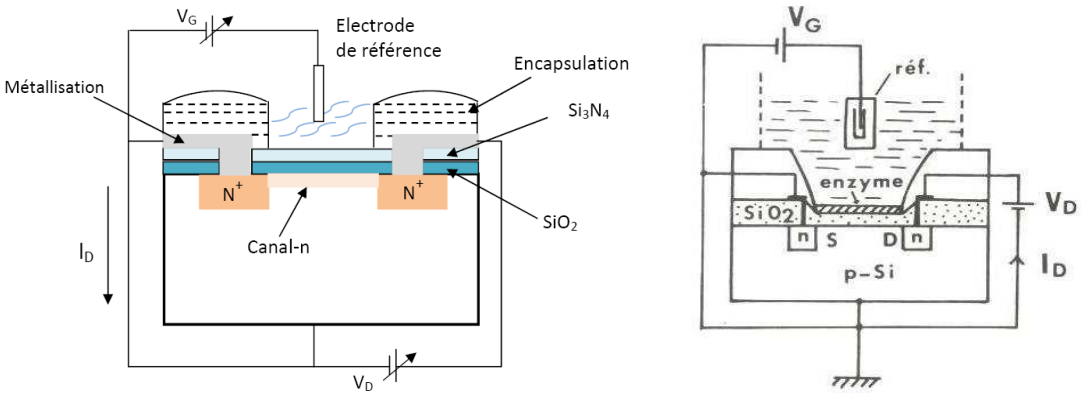


FIGURE 2.7 – Schéma de principe de l'électrode de verre

Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.

2.6.3.2 Les capteurs chimiques ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor)

Les capteurs chimiques ISFET mis au point au début des années 1970 par P.Bergveld [51], ont permis de mesurer le changement du pH par un décalage correspond dans la tension de seuil du dispositif [51]. La structure de base d'un ISFET est similaire à celle d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), avec une électrode de grille remplacée par une membrane sélective appelée la couche ionosensible (Si_3N_4, Al_2O_3, Ta_2O_5,…) voir figure 2.8a. La compatibilité avec la microélectronique donne l'opportunité d'intégrer plusieurs capteurs (multicapteurs) sur la même puce pour la détection de plusieurs ions simultanément. Le contrôle de qualité des eaux est l'une des tâches les plus importantes associées aux capteurs ISFET. Ce type de capteurs est employé généralement pour mesurer la concentration des polluants dans l'eau (Na^+, Ca^{++}, NH_4^+,…). Il est aussi utilisé dans le domaine biomédical pour la détection d'enzymes, bactéries, et aussi en milieu sanguin pour détecter les ions sodium Na^+ et potassium K^+ Voir figure 2.8 b [37,50,86,92,98,101].



(a) (b)

FIGURE 2.8 – Schéma de principe d'un ISFET (a) détection de pH, (b) détection d'enzymes

Dans les années 1990, le fameux capteur de glucose fait son apparition et permet aux capteurs électrochimiques de s'intégrer dans le marché des dispositifs médicaux. Basé sur un mécanisme de détection ampérométrique, il permet de diagnostiquer des cas de diabètes en mesurant le taux de glucose dans le sang, voir figure 2.9 [72].

FIGURE 2.9 – Capteur de glucose portatif

2.7 L'intégration des couches ionosensibles

Pour un bon fonctionnement d'un capteur ISFET, le matériau constituant la grille ionosensible doit posséder les propriétés suivantes [10] :

1. Etre sensible et sélectif à l'ion détecté ;
2. Etre passivant à la surface de silicium pour cela il faut isoler et protéger le canal du transistor de la solution à analyser ;
3. Présenter une bonne barrière à la diffusion et à la migration des ions.

✓ **Problème :** Il est difficile de trouver un seul matériau qui possède ces trois propriétés en même temps ?

✓ **Remède :** En pratique, le matériau de grille est généralement constitué par la combinaison de plusieurs diélectriques. Donc l'amélioration des propriétés des capteurs ISFET passe par l'investigation et l'optimisation des matériaux de détection et de leurs dépôts sur la grille S_iO_2, voir figure 2.10.

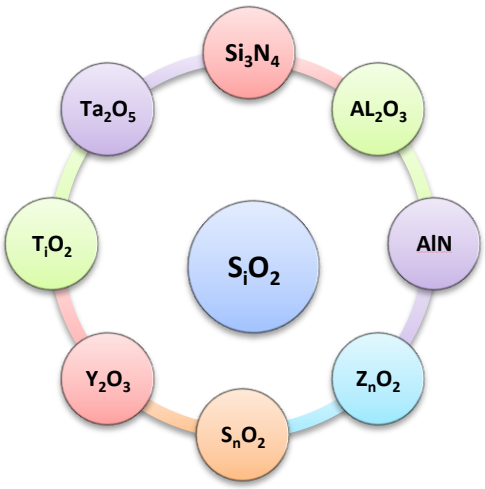


FIGURE 2.10 – Principales couches sensibles aux ions d'hydrogène

La sélectivité et la sensibilité chimique d'un capteur pH-ISFET sont limitées par les propriétés de l'interface électrolyte/isolant. Le premier isolant qui a été étudié pour la détection des ions H^+ est l'oxyde de silicium. Cependant, ce matériau a rapidement montré ses limites pour la mesure du pH. Sa sensibilité est subnernstienne (<30mV/pH, la valeur de sensibilité quasinernstienne est 55mV/pH), avec des temps de réponse très long et une faible durée de vie [16]. Pour cela, les recherches se sont tournées vers les structures isolantes bicouches. En conservant l'oxyde de silicium S_iO_2 vu ses qualités d'interface et sa bonne tenue au claquage, on dépose sur cette couche d'autres matériaux ayant de meilleures propriétés d'interface pour la détection de l'ion H^+, voir figure 2.10.Les capteurs pH-ISFET sont déjà rentrés dans le rang des microcapteurs chimiques traditionnels. Plusieurs couches chimique sont été développées avec succès pour détecter les ions hydrogène (Si_3N_4, Ta_2O_5, Al_2O_3, SnO_2, TiO_2, ZrO_2.Les principales couches sensibles aux ions d'hydrogène et leurs caractéristiques sont :

- ✓ **L'oxyde d'aluminium Al_2O_3** : Ce type de diélectrique permet d'obtenir une sensibilité satisfaisante variant entre 53-57 mV/pH. Cependant son dépôt n'est pas compatible avec les technologies des circuits intégrés à base de silicium [50].
- ✓ **L'oxyde de tantale Ta_2O_5** : Cette couche diélectrique est caractérisée par un temps de réponse rapide de l'ordre de milliseconde [96], une bonne sensibilité qui varie entre 54 et 60 mV/pH. Les films de Ta_2O_5 sont plus performants que les films de SiO_2 et Si_3N_4 pour la fabrication de membranes sensibles aux ions H^+ [45]. L'inconvénient pour ces films est de ne pas être compatible avec les technologies des circuits intégrés. De plus ce matériau n'est pas sélectif aux ions potassium K^+, calcium Ca^+ et sodium Na^+. Ce matériau est déposé soit par pulvérisation radiofréquence RF [94,98], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [30].
- ✓ **L'oxyde de lanthanide TiO_2** : Il possède une sensibilité quasinernstienne d'environ 55mV/pH, chimiquement stable et insoluble, à l'exception des solvants de forte acidité. Le dépôt de diélectrique s'effectue par la méthode de pulvérisation [83].
- ✓ **L'oxyde d'yttrium Y_2O_3** : Ce type de diélectrique est caractérisé par une bonne sensibilité qui varie autour de 56 mV/pH, plus résistant aux solutions de forte acidité et un faible potentiel d'hystérésis. Le dépôt de cette membrane s'effectue par PVD (Physical Vapor Dépostions) [83].
- ✓ **Le nitrure d'aluminium AlN** : Cette couche diélectrique est caractérisée par un temps de réponse rapide, une bonne linéarité et une sensibilité qui varie entre 55 et 59 mV/pH. Le dépôt de cette membrane s'effectue par la pulvérisation radio fréquence [23].
- ✓ **Le nitrure de silicium Si_3N_4** : C'est un matériau qui est bien connu et maitrisé dans la technologie des circuits intégrés. La structure S_iO_2/Si_3N_4est caractérisée par une réponse stable, rapide, une bonne linéarité, et une sensibilité quasinernstienne entre 50-56 mV/pH. Généralement, la couche de Si_3N_4est obtenue par un dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD) [16,106].
- ✓ **L'oxyde d'étain (SnO_2)** : La structure amorphe de SnO_2 assure la meilleure sensibilité aux ions hydrogène de 58 mV/pH par rapport à la structure poly cristalline. Cette grille diélectrique est déposée soit par évaporation thermique soit par pulvérisation [45]. Chou & al. ont proposé d'utiliser la technique de sol–gel qui est caractérisée par une température basse, un procédé simple et un contrôle facile de minces couches de SnO_2 [22].
- ✓ **L'oxyde de tungstène amorphe (WO_3)** : Le capteur pH-ISFFET avec la grilleSiO_2/WO_3 possède une rapidité élevée mais par contre sa sensibilité est autour de50 mV/pH [99]. La membrane est déposée par pulvérisation radiofréquence RF.
- ✓ **L'oxyde de zirconium (ZrO2)** : Cette membrane déposée par CVD, n'a pas trouvé d'utilisation pratique à cause de sa faible sensibilité [111].
- ✓ **Le silicium amorphe hydrogéné (S_i : H)** : La sensibilité de ce type de pH-ISFET augmente avec la température du milieu analysé. A température ambiante de 25°Celle est de 50 mV/pH et à la température de 65°C la sensibilité atteint la valeur de59 mV/pH [50]. Cette couche ionosensible se dissout dans les solutions basiques et n'est donc utilisable que dans la gamme du pH = (1…7). Le dépôt de cette membrane s'effectue par PECVD.

- ✓ **Le carbone structure diamant (DLC)** : Grâce à ses propriétés chimiques et mécaniques excellentes, la membrane DLC est une bonne solution pour analyser des milieux agressifs [16, 50 ,53]. Malgré leurs bonnes sensibilités et stabilité, le procédé de fabrication reste coûteux par rapport au pH-ISFFET avec la grille SiO_2/Si_3N_4.
- ✓ **L'oxynitrure de silicium (SiOxNy)** : La sensibilité de ce type de membrane dépend du rapport NH_3/N_2O [111]. Par exemple, pour NH_3/N_2O = 0,2 la sensibilité est autour de 39 mV/pH et pour NH_3/N_2O = 2 la sensibilité atteint la valeur de53 mV/pH. Ce matériau déposé par LPCVD est assez prometteur mais exige l'optimisation du procédé de dépôt. Plusieurs couches chimiques ont été développées avec succès pour détecter les ions hydrogène (AlN, Si_3N_4, Ta_2O_5, T_iO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO_2).
- ✓ **Le HfO_2** : C'est un nouveau matériau compatible avec les technologies CMOS, caractérisé par sa grande constante diélectrique, il présente une grande sensibilité pour de faibles concentrations des ions H+. Le dépôt de ce matériau s'effectue par la technique PIAD (Plasma Ion Assisted Depostion) [75].
- ✓ **Le PT** : Ce matériau est conducteur. Il est caractérisé par une stabilité chimique, une grande résistivité, permittivité, et une sensibilité varie entre 53 et 57mV/pH. Cependant, le potentiel d'hystérésis est relativement élevé [91].

2.8 Evolution des structures chimiques ISFET

Les capteurs ISFET remportent un grand succès pour le contrôle des eaux. Les principaux atouts de ces capteurs chimiques sont leur compatibilité avec les microtechnologies, donc la production en masse à bas coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique. Les principaux travaux actuels sur les ISFET portent sur deux points : l'optimisation du procédé de fabrication et la recherche de nouvelles couches sensibles [45].

ISFET (Chemical Field Effect Transistor) est un capteur potentiométrique qui est facilement adaptable pour une large gamme de mesures chimiques, biochimiques et biologiques. Le fonctionnement du capteur ISFET est basé sur les mécanismes d'absorption de charges à l'interface solide/électrolyte. Ce phénomène entraîne la modulation de sa tension de seuil. Actuellement, l'intérêt se porte sur leur intégration dans les microsystèmes pour les applications telles que la micro fluidique, l'analyse "in vivo", la langue électronique, la culture de cellules…

Leurs caractéristiques : compatibilité avec la technologie silicium, faible coût, solidité et bonne sensibilité sont des points attractifs pour leur application en milieux aqueux. Des pH-ISFET ont été adaptés à la détection de plusieurs types d'ions : ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), chlore (Cl^-), calcium (Ca_2^+), fluorure (F^-), phosphate (PO_4^{3-}) en utilisant respectivement différentes membranes ionosensibles. Ceci ouvre de grandes possibilités de réalisation de systèmes "multicapteurs".

Dans cette partie, on s'intéresse successivement à l'historique et à l'évolution des capteurs chimiques ISFET : théorie, modèle, technologie et encapsulation. Un accent particulier est mis sur la diversité des membranes existantes et leur intégration sur silicium. Ce qui permet d'intégrer de manière fonctionnelle les principes de détection/transduction potentiométrique. Il est plus particulièrement adapté à la

détection en solution d'espèces électriquement chargées tels que les ions, et par inférence à la mesure du pH et aux applications associées qui permis la réalisation industrielle d'électrodes pH dites "tout solide" mais les efforts de recherche doivent être poursuivies afin d'améliorer la fiabilité de la filière technologique de l'ISFET, d'optimiser les propriétés de détection des nouvelles espèces chimiques, biochimiques et/ou biologiques.

2.8.1 Technologie

Depuis que Bergveld a proposé le concept des microcapteurs chimiques ISFET [7], différentes technologies de fabrication ont été développées. Malgré sa structure simple, le ChemFET a quelques limitations liées aux paramètres électriques, à l'intégration d'une électrode de référence ainsi qu'aux matériaux sensibles utilisées et à l'encapsulation spécifique liée à l'utilisation du capteur en solution. Il existe deux procédés technologiques de base pour des ISFET à canal non préformé ou préformé de type p ou n : ISFET connecté face avant (FSC) et ISFET connecté face arrière (BSC) [45]. Afin de miniaturiser le microcapteur chimique ISFET, il est nécessaire de remplacer la macro électrode de référence (Ag/AgCl, … normalement utilisée) par une microélectrode de petite dimension tout en gardant ses caractéristiques stables. Plusieurs essais technologiques ont été effectués pour incorporer une électrode de référence dans le silicium. La solution la plus simple, consiste à utiliser une pseudo-électrode de référence à base de métaux nobles comme l'or, platine (Ti/Pt, Ti/Au), le titane servant de couche d'accrochage [45]. Néanmoins, on constate que ce type de pseudo-électrodes dégrade la sensibilité des capteurs ISFET de quelques pour-cent. Comme par ailleurs, ces pseudo-électrodes sont facilement réalisées pendant la fabrication des capteurs ISFET, soit par pulvérisation durant l'étape de "métallisation", soit par la technique "lift-off" à la fin du procédé technologique, on utilise des ISFET et ReFET en mode différentiel avec la pseudo électrode commune. Ceci diminue leurs instabilités. Il est donc intéressant de fabriquer de microélectrodes de référence à l'état solide compatibles avec la technologie silicium. En 1986 Smith & al, ont proposé d'intégrer l'électrode de référence classique de type Ag/AgCl comme une partie d'ISFET. Cette réalisation est basée sur les étapes spécifiques de microtechnologies comme le micro-usinage [45]. Les travaux actuels recherchent à éliminer la phase liquide au sein de l'électrode de référence, mais dans ce cas leur stabilité est autour de 8 heures Dernièrement Huang & al, ont fabriqués une électrode de référence à base de Ti/Pd/Ag/AgCl/KCl-gel dont les caractéristiques sont proches de celles des électrodes commerciales [45].Une majorité des ISFET est réalisée à partir de substrat en silicium. Cependant, de nouveaux capteurs de type Transistor MOS organique à base de polyimide ont montrés d'excellentes caractéristiques en termes de réduction de la dérive temporelle d'ISFET [42].

2.8.1.1 **ISFET connectés face avant** (Front Side Connected FSC- ISFET)

En principe, la fabrication d'un ISFET est très similaire à celle d'un transistor MOS. Dans les ISFET, la grille "poly silicium" du MOS classique est remplacée par la membrane sensible. Donc, l'auto alignement de grille ne s'applique plus et souvent les

caissons de drain et de source sont formés avant l'oxydation de grille. Pour assurer un bon contact de la membrane avec le liquide, les dimensions du canal, longueur et largeur, sont relativement élevées et elles se trouvent dans la gamme de [10 - 30] microns et de [200 -800] microns respectivement. Les principales étapes de réalisation des ISFET sont :

- ✓ Choix de la plaquette et l'oxydation primaire ;
- ✓ Photolithographie de drain/source ;
- ✓ Implantation drain/source ;
- ✓ Croissance de l'oxyde de champ ;
- ✓ Photolithographie de grille ;
- ✓ Croissance de l'oxyde de grille ;
- ✓ Dépôt de la membrane sensible ;
- ✓ Photolithographie des contacts ;
- ✓ Métallisation ;
- ✓ Photolithographie des métallisations ;
- ✓ Passivation ;
- ✓ Photolithographie de la passivation ;
- ✓ Dépôt de la membrane sensible (PVC, PS…).

Notons que pour la réalisation des ISFET à canal préformé, une implantation ionique est effectuée dans le canal afin d'ajuster la tension de seuil des ISFET. Le dépôt de la membrane sensible (solide non-organique, polymérique) se fait soit avant soit après l'encapsulation des puces ISFET selon le mode de dépôt de l'encapsulant choisi à basse ou haute température, afin de ne pas détériorer sa qualité, voir figure 2.11.

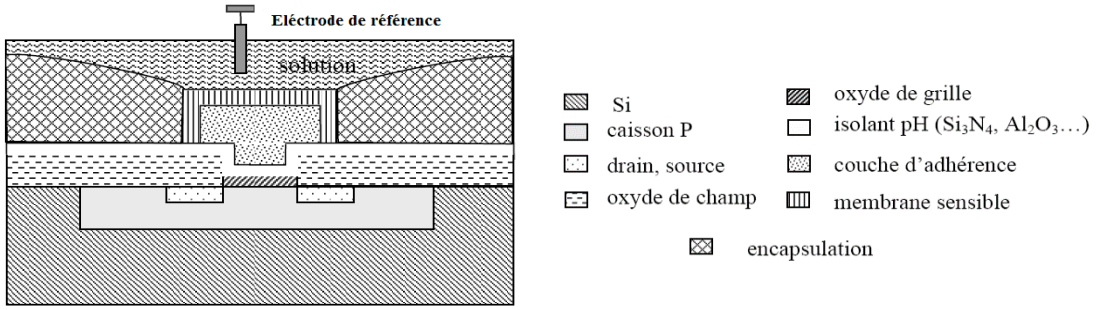


FIGURE 2.11 – ISFET connecté face avant

Il existe différentes améliorations concernant le procédé technologique du FSC-ISFET. D'une part, elles sont tournées vers le choix des procédés technologiques : auto alignement drain, source; utilisation d'un film en poly silicium sur le drain et la source afin de diminuer l'influence de la lumière, fabrication des ISFET avec grille flottante, [95] etc, et d'autre part, elles visent l'optimisation des matériaux sensibles ainsi que de leurs procédés d'intégration.

2.8.1.2 ISFET connecté face arrière (Back Side Connected BSC-ISFET)

Un des points favorables dans la fabrication des ISFET est l'automatisation complète du procédé y compris l'encapsulation. Au sein du laboratoire du LAAS, l'encapsulation des FSC-ISFET se fait manuellement. La conception BSC-ISFET est une alternative pour effectuer l'encapsulation [67], et permettant un enrobage fiable qui diminue la dérive temporelle du capteur. Egalement, la structure BSC- ISFET est compatible avec le système fluidique FIA (Flow Injection Analysis). Un exemple de BSC-ISFET avec l'encapsulation en verre organique sur la face avant de ChemFET est présenté sur la figure 2.12.

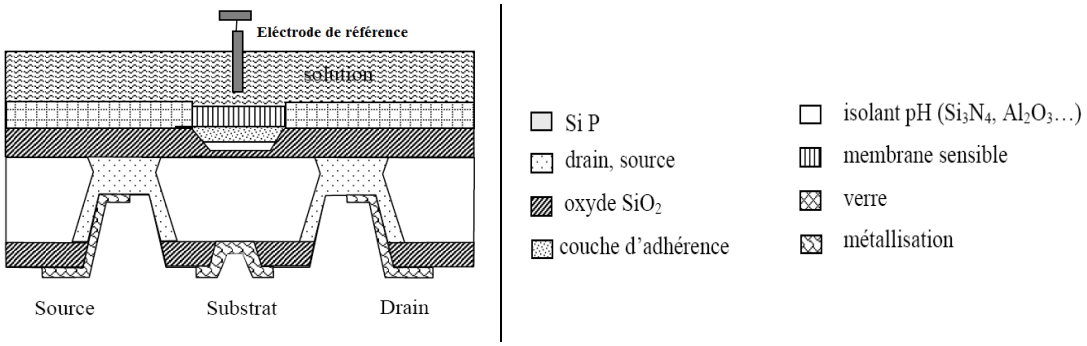


Figure 2.12 – Esquisse d'un BSC- ISFET

La fabrication des BSC-ISFET contient les étapes particulières suivantes :

- ✓ Micro usinage du substrat silicium pour prendre les contacts source, drain et substrat sur la face arrière du ISFET (gravure anisotropique KOH, TMAH,EDP) ;
- ✓ Utilisation de "etch stop techniques" pour obtenir la membrane d'épaisseur souhaitée ;
- ✓ Diffusion profonde pour améliorer les jonctions de drain et de source ;
- ✓ Utilisation de techniques spéciales de métallisation (lift-off);
- ✓ Encapsulation spéciale basée sur le collage silicium/verre.

Pour améliorer la technologie de fabrication des capteurs BSC- ISFET, plusieurs solutions ont été proposées : utilisation du double collage des plaquettes de silicium ; formation des caissons drain et source sur la face avant de la plaquette et de la membrane sensible sur la face arrière ; utilisation des structures SIS et BESOI [45].

2.8.2 Encapsulation

L'encapsulation d'un capteur ISFET protège du milieu liquide les différentes connexions électriques, le substrat de silicium et le support. La réalisation à l'échelle industrielle des capteurs chimiques ISFET nécessite le développement de procédés d'encapsulation fiables et compatibles avec la production de masse à bas coût. L'enrobage des capteurs joue un rôle important sur des paramètres tels que : stabilité temporelle, temps de réponse et durée de vie du ISFET. Le concept habituel de l'encapsulation doit satisfaire les demandes suivantes :

- Bonne adhérence de l'encapsulant sur la puce ISFET, sur le circuit imprimé, sur les parties conductrices qui assurent la connexion électrique et sur la membrane

ionosensible. De préférence, une adhérence doit être assurée par des liaisons covalentes. Une attention particulière doit être portée sur les zones telles que définies par le point A voir figure 2.13 où l'eau risque plus particulièrement de pénétrer vers les zones électriquement actives ;

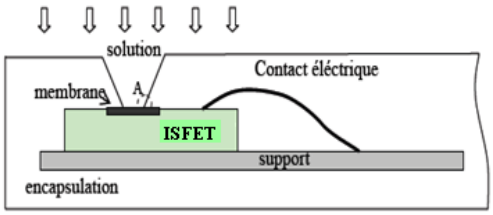


FIGURE 2.13 – Esquisse de l'encapsulation d'un ISFET

- ✓ Bonne stabilité chimique, électrique et thermique ;
- ✓ Faible absorption des espèces à détecter ;
- ✓ Commodité pour dessiner le motif de la zone sensible ;
- ✓ Compatibilité avec la production de masse, de préférence au niveau de la plaquette.

Egalement, selon les applications des ISFET, il faut tenir compte des points suivants :

- ✓ Intégration d'une électrode de référence ou d'une structure de référence ReFET;
- ✓ Biocompatibilité du système entier ;
- ✓ Possibilité de stérilisation périodique.

Plusieurs matériaux ont été proposés comme encapsulant : verre, époxy, poly imide et silicone mais aucun de ces matériaux ne peut assurer toutes les exigences du cahier de charge.

Plusieurs techniques d'encapsulation ont été développées. La technique la plus simple, consiste à encapsuler manuellement le capteur ISFET. Cependant, elle est coûteuse en temps, n'est pas reproductible et elle est caractérisée par des surfaces non planaires. Pour les BSC – ISFET, une simple couche protectrice en lieu du verre est parfois utilisée comme passivation à condition qu'elle soit adaptée à la chambre spécifique de caractérisation. Dans ce cas, le joint et la pression au niveau de la prise de contact assurent une bonne étanchéité entre la zone sensible qui se trouve en contact direct avec le liquide et les zones actives de BSC–ISFET [22].

Pour faciliter la conception de la grille sensible et pour la protéger lors de l'encapsulation, la réalisation des parois de protection en PSX (O-ring) autour de la membrane ionosensible est souhaitable [97].

Un axe de développement d'encapsulation des ISFETs consiste en l'utilisation des techniques de moulage [80]. La photographie des capteurs ISFETs encapsulés par cette méthode est donnée sur la figure 2.14.

FIGURE 2.14 – ISFET encapsulés en utilisant la technique de moulage pour différentes applications

Au cours des années passées, les travaux de recherche du LAAS associés à la filière technologique ISFET ont ainsi été confrontés à différentes problématiques d'intégration : intégration de couches de passivation à l'échelle du substrat, intégration au sein de microstructures fluidiques, intégration de couches (bio) chimiquement sensibles, étude de microélectrodes de référence ou de polarisation électrochimique intégrées,... Ils ont été effectués au travers de différents projets dans le cadre d'applications liées au médical et à l'environnement

2.8.3 PROJET EUROPEEN SEWING 2001-2005

Objectif : Eude des transistors ionosensibles ISFET (ion-sensitive field effect transistor) pour l'analyse de la qualité de l'eau – application à la détection des ions ammonium NH_4^+ (projet européen SEWING en collaboration avec la société MICROSENS et les universités de Varsovie et de Barcelone).

- **Dépôt des couches ionosensibles** : La sélectivité d'un capteur chimique, c'est-à-dire sa capacité à détecter une espèce chimique particulière dans le milieu à analyser est un paramètre important des capteurs chimiques ISFET. L'une des principales difficultés dans ce domaine est de trouver un matériau présentant une affinité très forte pour une classe d'ions tout en ayant une sélectivité faible pour les autres espèces chimiques [45]. D'un autre côté, il est souhaitable de déposer ces matériaux à l'aide de techniques de fabrication collective [96]. Dans ce contexte, l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs est d'un réel intérêt [45]. En effet, ils offrent beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques :

✓ Ils sont relativement peu chers ;
✓ Leurs techniques de fabrication sont simples et ne nécessitent pas d'équipement spéciaux ;
✓ Ils sont compatibles avec bons nombres de substrats ou de molécules chimiques ;
✓ Ils sont caractérisés par une grande variété des propriétés physico-chimiques.

Notons que les travaux sur le développement des membranes organiques ionosensibles se sont effectués en étroite collaboration avec le département de chimie de l'Université Polytechnique de Varsovie (Pologne) et avec la société Microsens S.A. (Suisse) dans le cadre du projet européen SEWING. Différents types de membranes

ont été utilisés pour les capteurs chimiques ISFET et différents procédés d'intégration ont été développés [60].

- **Fabrication collective :** Le procédé technologique de dépôt des membranes ionosensibles en polysiloxane a été mis au point par B. Torbiero [96] et a été ensuite optimisé pour le dépôt des membranes sensibles aux ions ammonium, voir figure 2.15. La membrane pour la détection des cations NH_4^+.En fait, ces moindres performances s'expliquent par l'ajout de l'ionophore dans la solution polymérique PSX/THF. En effet il a dû être responsable d'une augmentation de la viscosité de la solution et, donc, d'un dérèglement des procédés de dépôt à la tournette et d'insolation UV d'une augmentation de l'épaisseur du dépôt et des phénomènes de diffraction optique.

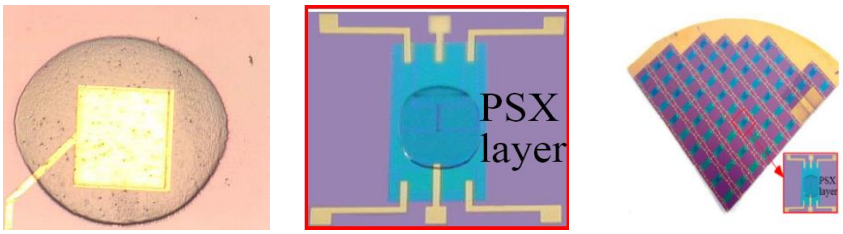


FIGURE 2.15 – Photographie d'un quart de la plaquette avec Les membranes sensibles en PSX fabriquées collectivement

Il conviendra dans le futur d'optimiser le procédé de réalisation des couches sensibles aux ions NH4+. Néanmoins, la faisabilité de la fabrication collective des couches ionosensibles pour les capteurs pNH_4^-ISFFET a été démontrée avec une bonne adhérence du dépôt PSX, un faible coût de fabrication et de bonnes propriétés de détection.

- **Encapsulation des capteurs ISFET** : Les demandes en encapsulation changent selon leurs applications (biomédical, agroalimentaire, géophysique, analyse des eaux). Dans le cadre du projet SEWING, deux types d'encapsulation ont été utilisées : silicone et époxy. Une technique spécifique d'encapsulation a été en plus développée pour les ISFET "carrés" [45].

La figure 2.16, représente la photo d'un microcapteur ISFET "bâtonnet" enrobé avec la silicone.

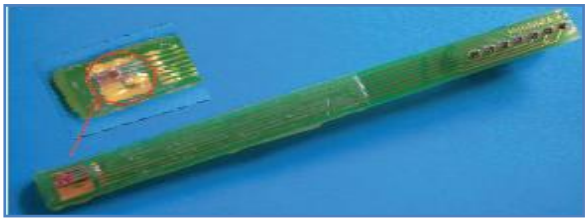


FIGURE 2.16 – Photo d'un ISFET bâtonnet encapsulé à l'aide de silicone

L’encapsulation époxy a été utilisée pour les capteurs ISFET "bâtonnets" par la société Microsens. La figure 2.17, présente la photo des FSC-ISFET fabriqués au LAAS et enrobés par Microsens [45].

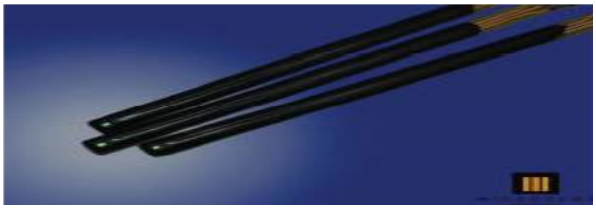


FIGURE 2.17 – Photo des FSC-ISFET encapsulés par Micro-sens

Le capteur pH-ISFET avec membrane Si_{O2}/Si_3N_4 a permis de l’adapter à la détection des ions ammonium pNH_4 – ISFET (SiO_2/Si_3N_4/PSX). L’utilisation de la matrice polysiloxane (PSX) et des techniques de photolithographie ont été permis de réaliser la membrane sensible aux ions ammonium avec une épaisseur contrôlable et une bonne adhérence sur la surface diélectrique. La sensibilité de ces capteurs pNH_4 – ISFET est autour de 45 mV/pNH_4. Le coefficient thermique du capteur chimique a été réduit à 0,5 mV/°C.

Les bonnes caractéristiques électrochimiques des capteurs ammonium obtenues expérimentalement montrent la faisabilité de la fabrication collective des pNH4 – ISFET par photolithographie. Néanmoins, la géométrie de la membrane ainsi que les méthodes de dépôt des couches doivent être améliorées. Une optimisation au niveau des couches sensibles est nécessaire afin d’améliorer leur sensibilité et de diminuer leur dérive temporelle [45].

2.8.4 PROJET HEMODIA 2000-2010

Objectif : Eude des transistors enzymatiques à effet de champ EnFET (enzymatic field effect transistor) pour la détection biochimique – application à la détection de l'urée pour le diagnostic de l'hémodialyse rénale (projet MICROMEDIA en collaboration avec la société HEMODIA). Les puces ISFET ont été issues d'un transfert technologique effectué entre la société HEMODIA et la société MHS (Nantes), une fonderie spécialisée dans la fabrication de composants en technologie CMOS [17]. Les substrats, comportent environ 4000 puces ISFET, voir figure 2.18.

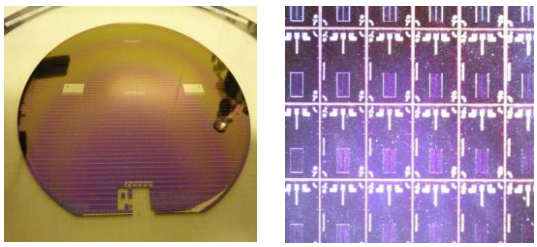


FIGURE 2.18 – Substrat contenant les puces ISFET

Chaque puce ISFET est composée d'un transistor MOS construit en parallèle de l'ISFET, dans le même caisson de type P. Ces deux composants partagent les mêmes

sources, drains et isolants de grille [17]. Le transistor MOS est caractérisé par la présence d'une couche métallique recouvrant l'isolant : la grille dite "partielle" voir figure 2.19.

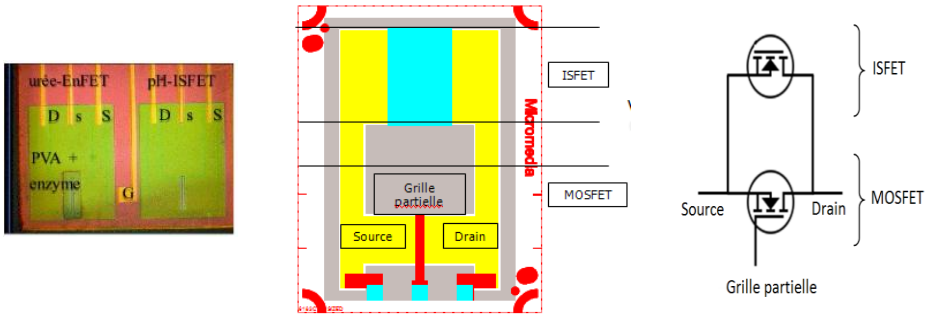
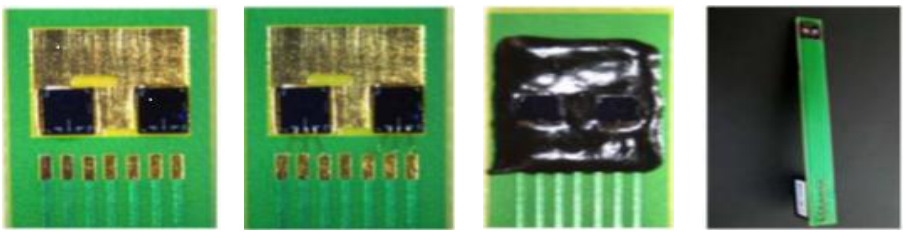


FIGURE 2.19 – Architecture d'une puce HEMODIA

L'ISFET ne pouvant être polarisé qu'en phase liquide (le potentiel de grille est assuré par une électrode de référence immergée dans l'électrolyte), il présente, à l'air libre, un comportement bloqué. Pour ainsi dire, aucun courant ne peut circuler entre le drain et la source. Par le biais de ce MOSFET de "contrôle", il est alors possible d'effectuer des tests électriques sous pointes permettant d'accéder à ses caractéristiques intrinsèques et ainsi contrôler la qualité du processus de fabrication technologique afin d'avoir un aperçu de la qualité de l'ISFET, qui de par sa proximité géographique, est statistiquement identique au MOSFET [17].

La phase d'encapsulation, étape cruciale pour tout type de capteur, consiste à adapter les capteurs à leur environnement. Dans ce cas, le milieu de mesure est relativement contraignant, puisque les capteurs sont immergés en phase liquide. En l'occurrence les matériaux encapsulant devront être hydrofuges. L'encapsulation assurera une étanchéité parfaite du dispositif, tout en laissant le matériau de grille sensible au pH (Si_3N_4) au contact de l'électrolyte. Plusieurs solutions ont été testées afin de déterminer une encapsulation optimale.

La figure 2.20, présente les étapes d'encapsulation du capteur sur un substrat rigide de type PCB (Printed Circuit Board).

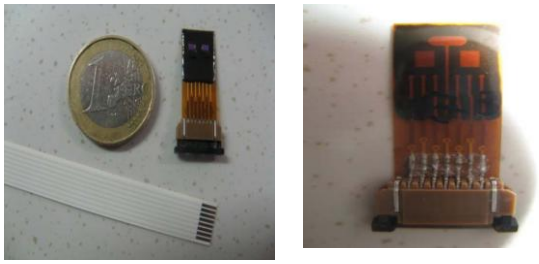


(a) (b) (c) (d)

FIGURE 2.20 – Etape d'encapsulations (a) collage, (b) microsoudures, (c) engobage, (d) connectique

Le design d'un substrat flexible a été conçu en polymide (Kapton®) qui prévoit un plot d'or en vue de l'intégration future d'une électrode de référence. Les étapes de

réalisation ont été identiques à celles effectuées sur substrat rigide [17]. Les substrats flexibles sont équipés de connecteurs ZIF (connecteurs à force d'insertion nulle) et de par leur encombrement réduit, sont une alternative élégante à un substrat rigide, voir figures 2.21a et b.



(a) (b)

FIGURE 2.21 – Encapsulation du capteur (a) face avant (b) face arrière

Les performances des deux types d'encapsulation ont été avérées similaires, en termes d'impact sur la dérive des capteurs. Ceci dit, la solution "substrat flexible" présentant un encombrement réduit ainsi qu'une souplesse avantageuse dans l'optique d'une intégration au plus proche du corps humain, cette encapsulation est apparue logiquement plus adaptée dans ce projet. La figure 2.22 présente la membrane FPSX déposée par jet d'encre [96].

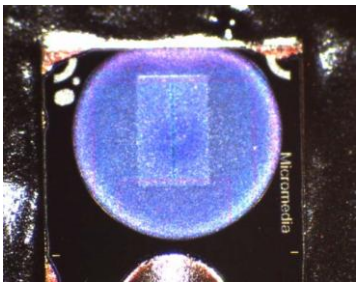


Figure 2.22 – Photo d'une membrane déposée par jet d'encre

L'expérience qui a été effectuée en vue de la détermination de la limite de détection des membranes en PSX a été réitérée pour évaluer celle des membranes, voir figure 2.23.

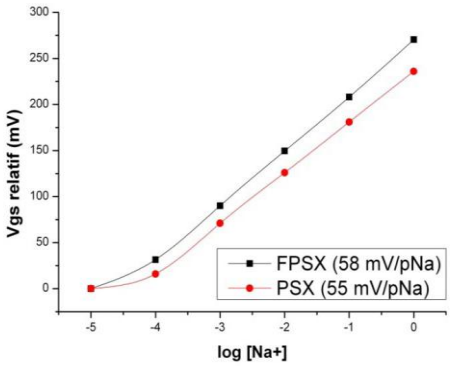


FIGURE 2.23 – Comparaison entre la réponse des membranes PSX et FPSX à une large gamme de pNa

La déviation de la droite pseudo-Nernstienne (58 mV/pNa pour le FPSX et 55 mV/pNa pour le PSX) est effective en deçà d'une concentration en ions sodium de 10^{-4} M et correspond à la limite de détection. L'utilisation du FPSX n'a pas été permise d'améliorer significativement ce paramètre par rapport au PSX. Cependant, la sensibilité est légèrement supérieure et se rapproche de la valeur théorique, dictée par la loi de Nernst (59,2 mV/pNa à température ambiante). Par la suite ils ont été restreints la gamme de mesure afin de se focaliser sur la concentration en ions sodium dans la sueur [17].

2.8.5 PROJET ANR SWEAT 2009-2013

Objectif : Etude des transistors ionosensibles ISFET (ion-sensitive field effect transistor) pour la détection des ions sodium Na+ - application de suivi de la natrémie dans la sueur**(**en collaboration avec laboratoire CRSSA, le CEA-LETI et les sociétés HEMODIA et Pierre Fabre Dermocosmétique)

- Intégration du module de détection : En vue de l'intégration de la technologie pNa-ISFET les chercheurs se sont appuyés sur une solution d'encapsulation-conditionnement ou "packaging" précédemment développée par la société HEMODIA, dans le but d'optimiser la filière technologique d'ISFET et d'utiliser les outils de production disponibles à HEMODIA [17]. Ce module de détection générique a été reporté sur le substrat flexible, dénommé "patch", aux côtés des électrodes développées par le CEA-LETI.

Cette solution consiste à intégrer sur un support souple, appelé "module de détection", deux puces ISFET et une électrode de référence, voir figure 2.24.Une seule puce a été rendue sensible à l'élément à détecter, l'ion sodium en l'occurrence, par des techniques de jet d'encre, alors que l'autre puce, permettra soit d'effectuer une mesure différentielle, soit de fournir une information relative au pH. Un contact spécifique (Or) est situé sur la partie supérieure du module, à égale distance des deux puces en prévision de l'intégration de l'électrode de référence, qui, constituant la problématique majeure de ce projet de développement [17,45].

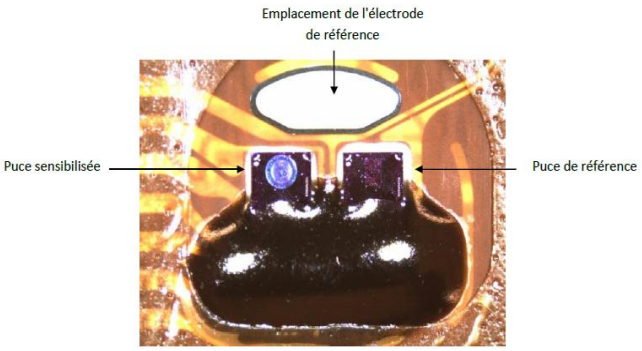


FIGURE 2.24 – Module de détection

Le développement du bandeau physiologique voir figure 2.25 permettant, in-fine, de suivre l'évolution de la température interne par la mesure du sodium dans la sueur.

(a) (b)

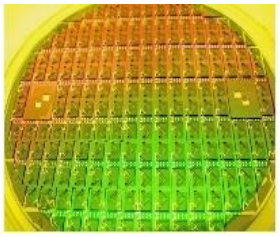
FIGURE 2.25 – Bandeau physiologique (a) boîtier amovible (en-dessous), (b) coque semi-rigide (au-dessus)

Ce bandeau intègre deux technologies distinctes, les ISE, développées par le CEA-LETI, et les pNa-ISFET, développés par la société HEMODIA voir figure 2.26 (a et b). Ce bandeau a permis d'effectuer des mesures de la concentration en ions sodium en temps réel au cours d'une seconde série d'expérimentations, sur un panel de dix individus. Les deux types de capteurs ont fonctionné pour la totalité des mesures réalisées, démontrant ainsi la fiabilité du prototype fabriqué [17].

(a) (b)

FIGURE 2.26 – Photographie d'un sujet équipé d'un bandeau physiologique, (a) poches à sueur et d'électrodes, (b) prélèvements de sueur dans une des poches sur un sujet équipé d'une tenue étanche pendant l'exercice

D'autres travaux sont résumés dans le tableau suivant :

	**2001-2010** : Intégration des techniques de pH-mètre pour l'analyse bactérienne en micro volumes – applications aux antibiogrammes et au diagnostic des maladies métaboliques (projet ITAV NUTRIPUCE en collaboration avec le laboratoire LNPTM et la société PHYSIOGENEX, projet MICROCUVE en collaboration avec le laboratoire CEDIBIO et la société ELITECH)

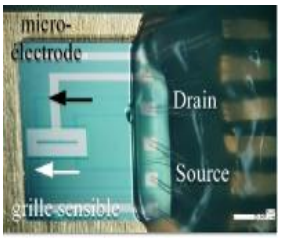
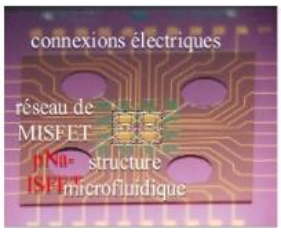
	**2009-2013** : Couplage à la micro-échelle des principes de détection/transduction ampérométrique et potentiométrique : le micro dispositif ElecFET (electrochemical field effect transistor) - applications à la détection de l'eau oxygénée H_2O_2 et des espèces biochimiques telles que le glucose et l'acide lactique (projet ANR SWEAT en collaboration avec laboratoire CRSSA, le CEA-LETI et les sociétés HEMODIA et Pierre Fabre Dermocosmétique) [33].
	**2010-2013** : Adaptation de la technologie ISFET et développement de réseaux de micro dispositifs MISFET (metal-insulator-semiconductor field effect transistor) en vue de l'organisation de réseaux neuronaux et de la détection de potentiels d'action (collaboration : Institut de la vision) [33].

TABLE 2.1 – Résumé des autres travaux

2.8.6 PROJET INNOPERF-BLE 2014-2018

Les études en cours concernent le développement de la technologie ISFET en vue du suivi du cycle de l'azote dans le cadre d'applications agronomiques (**2014-2018** : projet FUI INNOPERF BLE en collaboration avec le laboratoire AGIR-INRA et les sociétés AGRONUTRITION et SIREA). Les travaux concernent ainsi la réalisation de microcapteurs ISFET (ion-sensitive field effect transistor) tout solide pour l'analyse des sols et plus particulièrement la détection des ions nitrate NO_3^- et ammonium NH_4^+. Leur objectif final est associé à l'optimisation des apports en bio fertilisants dans le cadre de la culture du blé dur. Nous rapportons la conception d'une puce de silicium dédiée à la surveillance in situ du cycle de l'azote du sol dans les cultures de blé. L'étude montre que les microcapteurs à transistors à effet de champ sensibles aux ions (ISFET) conviennent à une analyse rapide sur site ou à long terme des nutriments mesurés directement dans le sol, par opposition à l'analyse d'extraits de sol. Le pH-ISFET a enregistré le pH du sol pendant six mois avec des résultats en bon accord avec la méthode d'échantillonnage standard et sans aucune perte de sensibilité. L'adaptation du pH-ISFET dans pNO_3 et pNH_4-ISFET a permis, pour la première fois, de mesurer in situ les variations naturelles des teneurs en azote du sol causées par l'activité des micro-organismes [70].

- **Présentation des dispositifs développés** (Puce multi-capteur en technologie silicium) : Ils ont été s'appuyés sur les précédents travaux de l'équipe MICA du LAAS-CNRS, dont le but de concevoir un nouveau dispositif multi-capteur en technologie silicium. Pour rendre ce composant le plus polyvalent possible et adapté aux évolutions envisageables du projet INNOPERF-Blé, ils ont été souhaités intégrer quelques fonctions en plus de la structure ISFET classique. Ces différentes structures ont été réparties sur deux motifs de puces représentés à la figure 2.27.

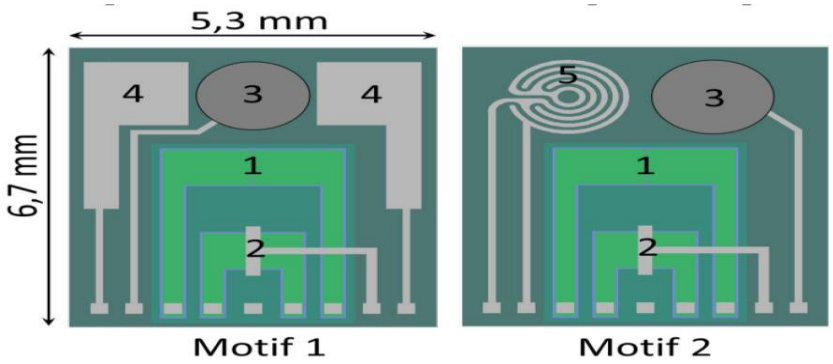


FIGURE 2.27 – Vue schématique du dessus du laboratoire sur puce. (1) microcapteur ISFET, (2) capteur de température MOSFET, (3) électrode de référence miniature, (4) électrodes de platine pour la mesure de conductivité électrique, (5) électrodes de platine interdigitées

Le procédé de fabrication des ISFET et MOSFET planaires est maîtrisé depuis le début des années 2000 au sein du LAAS-CNRS. La figure 2.28, présente la conception d'une puce de silicium dédiée à la surveillance in situ du cycle de l'azote du sol dans les cultures de blé [70,71].

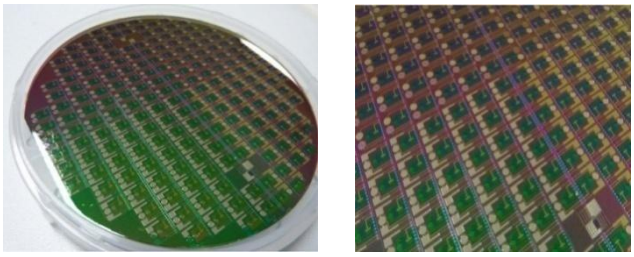
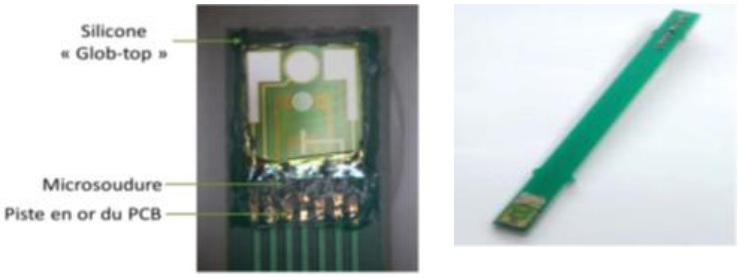


FIGURE 2.28 – Photographies d'une plaquette entière à la fin du procédé

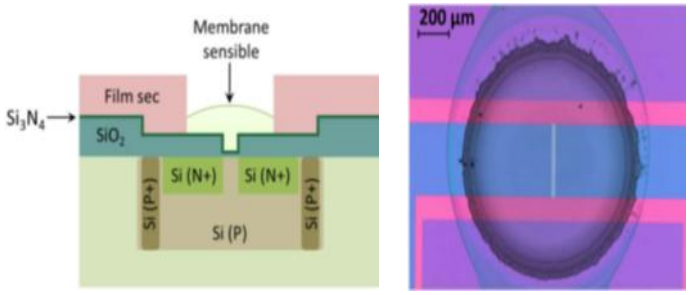
L'assemblage est la dernière étape préalable à l'utilisation d'un microcapteur pH-ISFET dans son environnement de mesure. Il s'agit d'assurer la protection du composant afin de maximiser sa durée de vie tout en autorisant son interaction avec l'environnement. Dans le cas du projet INNOPERF-Blé, la contrainte principale provient du caractère liquide du milieu d'étude. L'encapsulation du dispositif doit assurer une excellente étanchéité afin d'éviter les courts-circuits entre les différents contacts électriques. L'assemblage du dispositif INNOPERF-blé est présenté sur la figure 2.29.



(a) (b)

FIGURE 2.29 – Photos du microcapteur après assemblage

• **Procédé d'intégration des couches ionosensibles en fluoropolysiloxane (FPSX)** : Les pNH_4-ISFET et pNO_3-ISFET sont obtenus en fonctionnalisant les puces génériques pH-ISFET grâce à l'intégration de couches polymériques ionosensibles voir figure 2.30.



(a) (b)

FIGURE 2.30 – (a) Schéma de la structure pNH4/pNO_3^- ISFET obtenue par l'intégration d'une membrane ionosensible sur un pH-ISFET générique, (b) image par microscopie optique d'un dépôt de membrane ionosensible centrée sur la zone sensible d'un ISFET

La technique de dépôt à la tournette (spin-coating) est un procédé de fabrication ayant l'avantage d'être collectif mais l'inconvénient de mener à la perte de 95% de la solution sensible. Les ionophores, molécules chimiques responsables de la sensibilité ionique de la membrane, présentant un coût élevé, la méthode de dépôt par jet d'encre a été retenue en premier lieu pour ce projet. Cette technique permet de dispenser des microvolumes de membrane sensible sur une zone déterminée. C'est un procédé bas coût et pouvant être automatisé qui a été bien adapté à la production en masse d'ISFET pour le projet INNOPERF-BLE.

Les pH-ISFET en grille alumine Al_2O_3 non-recuite ont été montrés de très bonnes sensibilités (> 58 mV/pH) et sélectivité, leur durée de vie relativement courte, et le manque de recul sur cette technologie ont été rédhibitoires pour le projet INNOPERF-Blé. Pour rappeler leur objectif qui a été de pouvoir effectuer l'analyse du sol en continu pendant toute une saison de culture. Qu'elle soit amorphe ou poly cristalline, l'alumine Al_2O_3a été utilisée comme une couche sensible au pH qui est encore trop peu mature au LAAS pour être retenue dans le dispositif multicapteurs final. Le choix a été porté donc sur les pH-ISFET en nitrure de silicium, beaucoup plus prometteurs pour l'analyse en conditions réelles et à long terme.

Un autre travail a été présenté en 2014 par J.W. Shang et C.W. Cheng dont le but d'améliorer la sensibilité du capteur ISFET [89]. Une membrane sensible constituée d'un matériau de qualité industrielle en TPF a été utilisée pour la détection des ions de pH en solution. Le TPF est composé d'un PET substrat revêtu d'un oxyde d'indium et d'étain, d'un dioxyde de silicium et d'un pentoxyde de niobium (ITO/ SiO_2 / Nb_2O_5) couches. La figure 2.31 montre le principe de fonctionnement du capteur de pH TPF développé. Le TPF est revêtu en double face et utilisée comme structure de grille pour le capteur de pH à base d'ISFET. Le mécanisme de détection peut être expliqué avec le modèle de liaison de site. La couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) sur le TPF se partage en solution et la surface du film ITO à une charge négative en condition acide

et une charge positive en condition de base. Les ions chargés affecteront le potentiel de surface du TPF et seront ensuite mesurés avec l'ISFET .La figure 2.32a montré le schéma de la structure en couches du TPF utilisé dans la présente étude. L'extérieur de la couche ITO a été utilisé comme couche de détection pour l'ISFET détectant le pH. L'épaisseur du TPF est 180,2 µm de sorte que le TPF soit très flexible. La figure 2.32b a montré l'image d'un film TPF découpé au laser assemblé sur une fente enfichable.

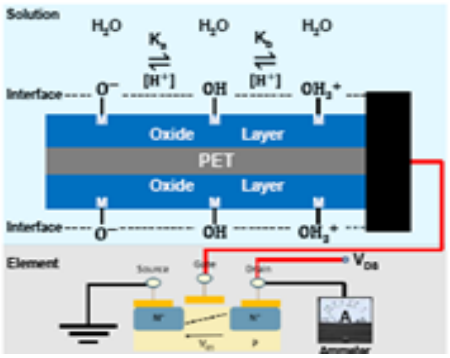


FIGURE 2.31 – Modèle du site de liaison du capteur pH ISFET à base de TPF

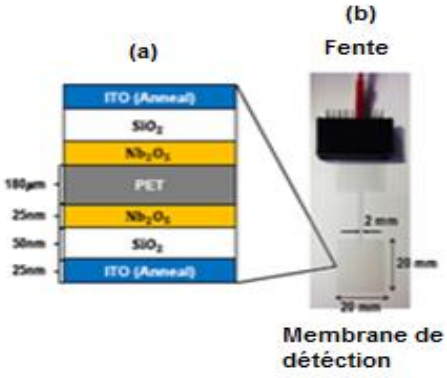


FIGURE 2.32 –(a) Structure des couches du capteur pH ISFET à base de TPF, (b) structure découpée par laser avec une fente enfichable

La configuration du système expérimental pour tester le capteur de pH à base de TPF développé a été présentée dans la figure 2.33. Le film de détection TPF a été assemblé dans une fente enfichable connectée à un MOSFET IC4007. L'analyseur de signaux multicanaux Agirent4142B a été utilisé pour mesurer le potentiel sur le film TPF dans les solutions mesurées. Le pH de la solution a été préparé par l'ajout du HCl ou NaCl dans de l'eau DI et l'ajustement à la valeur de pH souhaitée. La figure 2.34 montre la courbe caractéristique courant tension mesurée d'IC4007. Notez qu'un gain de courant élevé de 0,8133 mA /V a été obtenu en utilisant trois MOSFET.

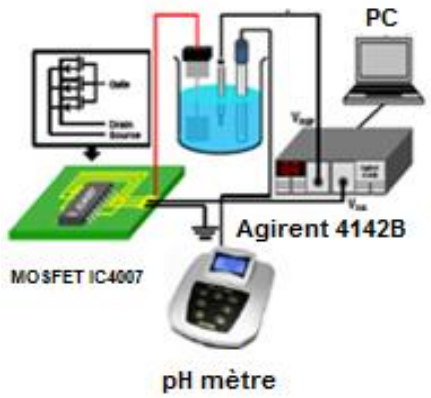


FIGURE 2.33 – Configuration expérimentale pour tester le pH du capteur ISFET à base de TPF

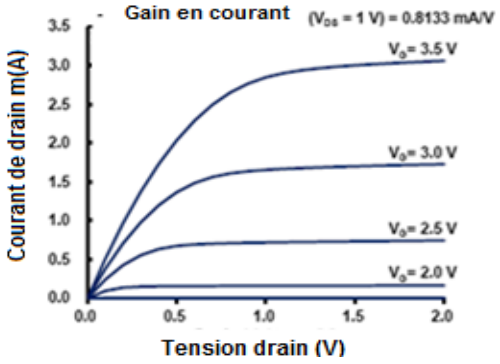


FIGURE 2.34 – Courbes caractéristiques mesurées par l'ISFET

La figure 2.35 présente la tension de la grille mesurée du capteur à base de TPF dans différentes conditions de pH. Le résultat montre une bonne linéarité pour la détection de pH entre pH3 et pH13. La réponse calculée pour le capteur était de 59,08 mV / pH. La figure 2.36 montre les performances de détection du capteur TPF avec membrane de détection en double face de différentes longueurs 8^2, 10^2, 12^2 et 14^2 mm^2.

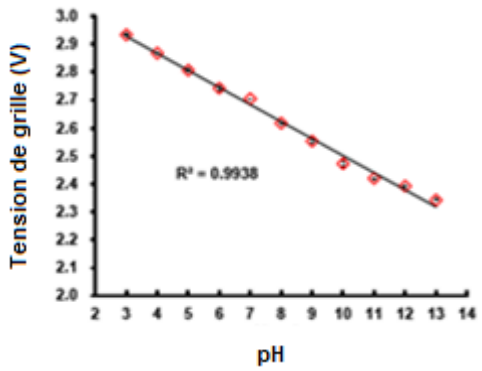


FIGURE 2.35–Tension de grille mesurée par le capteur ISFET à base de TPF pour différentes valeurs de pH

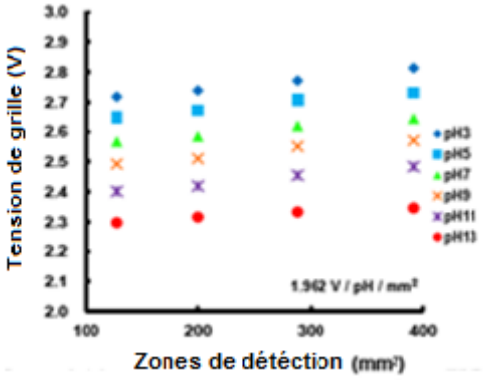


FIGURE 2.36 –Tension de grille mesurée par le capteur ISFET à base de TPF pour différentes valeurs de pH

La figure 2.37 présente le pas mesuré réponse du capteur de pH à base de TPF. Il y avait deux essais de mesures pour les solutions de pH 7, 9 et 11 et leurs réponses étaient cohérentes, la variation calculée était de 1,83% pour une solution à pH 7. Il est clair que le la réponse du capteur était rapide et le capteur a montré une bonne répétabilité. La figure 2.38 montres le long terme La stabilité du capteur à base de TPF a également été inspectée expérimentalement avec des concentrations de pH faibles, moyennes et élevées.

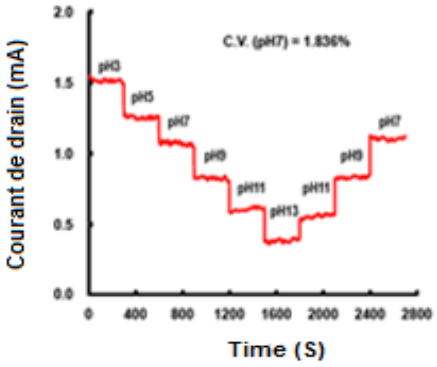


FIGURE 2.37 – Réponses échelonnées du pH mesurées par le capteur ISFET à base de TPF

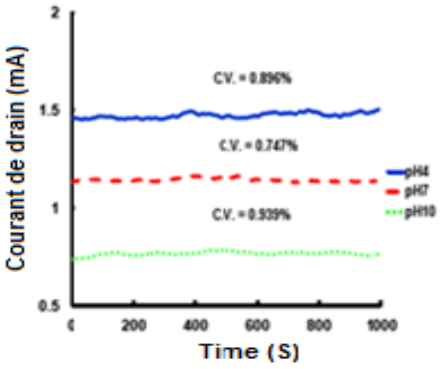


FIGURE 2.38 – Mesure de stabilité du capteur ISFET à base de TPF dans différentes conditions de pH

Le coefficient de variation calculé (C.V.) était inférieur à 1%, indiquant la bonne détection du capteur. Le capteur de pH développé à base de TPF a fourni un faible coût mais des performances élevées moyen de mesure du pH. Dans ce travail, un film d'écran tactile de qualité industrielle (TPF) a été utilisé comme élément de détection séparé d'un pH ISFET. Le TPF, fabriqué par un procédé industriel de pulvérisation roll-to-roll, a été qualifié avec des tests de fiabilité industrielle pour garantir que la qualité était adaptée aux applications commerciales. Les performances du capteur TPF développé ont été résumées par une sensibilité élevée (**59,2** mV/pH), une bonne linéarité (R_2= 99,38%), une stabilité (CV 1%), une répétabilité (CV 1,83%) et un temps de réponse rapide (1sec).

La sensibilité des capteurs ISFET est donc limitée à 59 mV/pH, limite théorique désignée par la limite de Nernst, qui ne peut pas être dépassée. Le Table 2.2 présente les sensibilités obtenues avec différents matériaux diélectriques utilisés comme isolant de grille d'ISFET. On constate bien que pour tous ces matériaux, la sensibilité est proche mais à une valeur légèrement inférieure à la limite de Nernst.

Caractéristiques	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrO_2	Ta_2O_5
Intervalle de pH	4-10	1-13	1-13	0-8	2.5-13
Sensibilité (mV/pH)	25-46	46-56	53-56	50-56	55-57

TABLE 2.2 – Sensibilité obtenues pour différentes couches diélectriques

Afin de pouvoir dépasser cette limite de Nernst pour améliorer la sensibilité dans le domaine médical, d'autres types de dispositifs ont été étudiés comme les transistors à double grille appelé DGFET (Dual Gate Field Effect transistor).

L'un des premiers transistors DGFET a été réalisé en 1981 [62] avec du séléniure de cadmium en tant que semi-conducteur pour des applications dans des écrans plats. Depuis, de nombreuses études ont été faites sur cette géométrie puis adaptées à des capteurs de pH. Cette nouvelle géométrie a été proposée pour pouvoir dépasser la limite de Nernst. Cette limite peut être franchie grâce à un couplage capacitif entre les deux grilles. Grace à cette géométrie de double grille, des grandes sensibilités ont pu être observées allant de 220 mV/pH [54] à 2.25 V/ pH [35,90].

Tout récemment, en **2018**, R. Zeng et al, ont proposé une architecture interdigitée pour la détection et la polarisation de l'électrolyte, éliminant ainsi l'utilisation de l'électrode de référence voir figure 2.39 [112,113].

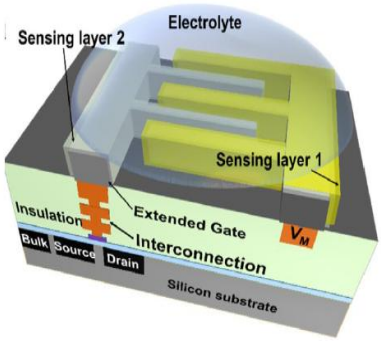
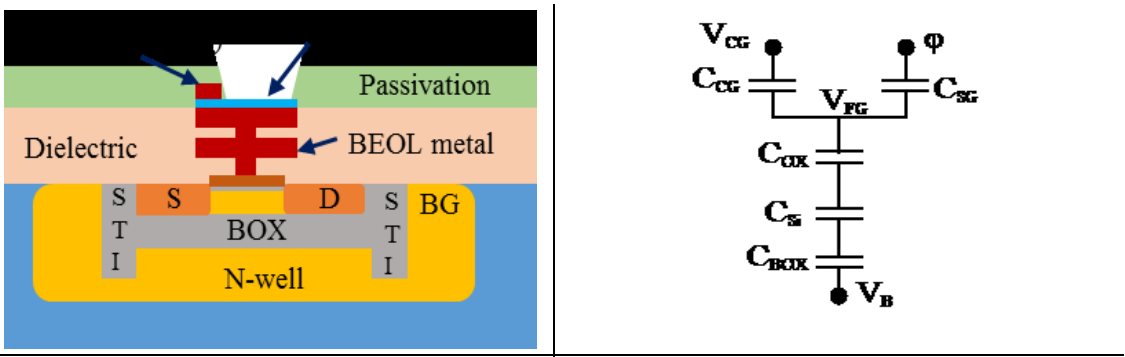


FIGURE 2.39 – Schéma de principe du capteur à architecture interdigitée

Néanmoins, en observant plus précisément cette architecture et son schéma électrique, une fonctionnalité électrostatique équivalente peut être fournie par les extensions métalliques passivées de la grille de commande qui passent sous l'électrolyte dans le capteur de pH quia été développé dans les dispositifs BEOL(back-end-of-line) de FDSOI (extended gate, fully depleted silicon-on-insulator) par G.T. Ayele **2019** [3] voir figure 2.40 a. Ce travail consiste à utiliser le circuit diviseur capacitif pour polariser de manière capacitive non seulement le transistor, mais également l'électrolyte voir figure 2.40 b.



(a) (b)

FIGURE 2.40 – Schéma du capteur de pH (a) intégré dans BEOL de FDSOI(b) son modèle électrostatique équivalent

2.9 Avantages et inconvénients des Capteurs ISFET

Les avantages et les inconvénients des microcapteurs chimiques ISFET sont regroupés dans la table 2.3 [45].

Avantages	**Inconvénients**
Compatibilité avec la technologie silicium	Dérive temporelle
Faible coût	Vieillissement
Possibilité de conception des capteurs "jetables"	Sensible à la force ionique de la solution
Miniaturisation	Calibration fréquente
Intégration dans les systèmes monolithiques	Optimisation du packaging
Robustesse	Difficulté d'intégration des couches sensibles
Facilité et commodité d'utilisation	Intégration d'une électrode de référence
Faible résistance de sortie	
Caractère générique : adaptation à tout type d'ions dans le cadre de systèmes multicapteurs	
Court temps de réponse	
Faible énergie de consommation	
Interface avec la micro fluidique	
Non nécessité du maintien spécial	

TABLE 2.3 – Avantages et inconvénients des capteurs chimiques ISFET

2.10 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un état de l'art sur les capteurs chimiques de types ISFET. En premier lieu nous avons commencé par un aperçu sur les capteurs chimiques en générale tout en précisant les principales familles. En second lieu pour mettre en évidence l'amélioration de la sensibilité de ces capteurs, de nombreuses couches ionosensibles ont été intégrés ce qui nous amené à présenter de manière générale quelques couches. On justifiant notre choix qui s'oriente vers le nitrure d'aluminium comme matériau sensible de détection. Ce parcours nous a permis d'avoir une idée sur quelques travaux réalisés dans ce domaine. Une synthèse bibliographique sur le principe de fonctionnement d'un capteur ISFET à membrane d'AlN est détaillée dans le chapitre qui suit. Le choix se portera donc sur les pH-ISFET en nitrure d'Aluminium, beaucoup plus prometteurs pour l'analyse en conditions réelles et à long terme.

Références

[3] G.T. Ayele, Developing Ultrasensitive and CMOS Compatible ISFETs in the BEOL of Industrial UTBB FDSOI Transistors, These de Doctorat Lyon 2019.

[7] P. Bergveld, Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measure-ments, Biomedical engineering, IEEE Transactions on, 70,(1970).

[10] C. Boukaous, Capteurs semi-conducteurs en biomédecine Etude Des Potentialités Des Films De SiNx Pour Le Développement De Capteurs De Type ISFET, Thèse de Magister Université Mentouri-Constantine, Octobre 2006.

[11] M. Boutamine, Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces, 2014, Thèse de doctorat.

[16] M. Castellarnau, Integrated cell positioning and cell-based ISFET biosensors, Sensors and Actuators B 120, pp.615-620, 2007.

[17] A. Cazalé. Développement de microcapteurs chimiques intégrés pour la détection de l'ion sodium en phase liquide : application au suivi du stress physiologique. Thèse de doctorale. 2012. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[18] B-Y. Chang and S-M. Park, ElectroISFical impedance spectroscopy, *Annu. Rev. Anal.*

[21] K. Cherif, S. Hleli, A. Abdelghani, et al. ISFical detection in liquid media with a refractometric sensor based on a multimode optical fibre. Sensors, 2002, vol. 2, no 6, p. 195-204.

[22] J. L. Chiang, J. C. Chou, Y. C. Chen, Study of the pH-ISFET and EnFET for biosensor applications,*J. Med. Biol. Eng.,* 2001, 21(3), p 135-146.

[23] J. L. Chiang, S. S. Jan, Y. C. Chen, and J. C. Chou, Sensing characteristics of ISFET based on AlN thin film. In Optoelectronic Materials and Devices II, *Int. Soci. Optics. Photoni.,* 2000, 4078, p689-696.

[30] C. Christophe, Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations, Thèse de Doctorat, Universite de Limoge, 19 octobre 2007.

[31] C. Christophe, Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies Silicium et Polymères pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée. Thèse de doctorat. 2010.

[33] L. Djeghlaf, Conception, modélisation et réalisation de microcapteurs pour l'analyse de la sphère buccale. Application à la détection du glutamate. Thèse de doctorat. 2013.

[35] L. Donero, Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide. Thèse de doctorat, Université de Nantes.2017.

[36] M. Emorine, P. Mielle, J. Maratray, et al. Use of sensors to measure in-mouth salt release during food chewing. IEEE Sensors Journal, 2012, vol. 12, no 11, p. 3124-3130.

[41] P. Grundler, Chemical sensors, Springer, pp.7-8, 2007.

[42] I. Hafaid. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales. Université Claude Bernard Lyon, 2009, Thèse de Doctorat.

[45] I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETS pour l'analyse de l'eau, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Année 2005.

[49] E. Jones, The Pellistor Catalytic Gas Detector in: Solid State Gas Sensors. 1987.

[50] B. Kaghouche , Etude par TCAD-SILVACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteur ISFET : Paramètres technologiques et électriques, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Mai 2010.

[53] A. Kherrat, Réalisation de micro chambres d'analyse chimique : microcapteurs de pH et micro fluidique associés. Thèse de doctorat, 2012, Université de rennes 1.

[54] O. Knopfmacher, A. Tarasov, W. Fu, M. Wipf, B. Niesen, M. Calame, C. Schönenberger, Nernst Limit in Dual-Gated Si-Nanowire FET Sensors, Nano Lett. 10 (2010) 2268–2274. doi:10.1021/nl100892y.

[59] A. LIMERY, Étude et réalisation d'un lidar Raman pour la détection d'hydrogène et de vapeur d'eau dans une alvéole de stockage de colis radioactifs. 2018. Thèse de doctorat.

[60] F. Lisdat, The use of electroISFical impedance spectroscopy for biosensing, *Anal Bioanal ISF*, 391 (2008) 1555-1567.

[62] F.C. Luo, I. Chen, F.C. Genovese, A thin-film transistor for flat planel displays, IEEE, Transactions on Electron Devices. 28 (1981) 740–743. doi:10.1109/T-ED.1981.20422.

[63] G. Maulion, Conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques innovants appliqués à la détection de gaz. 2015. Thèse de doctorat.

[66] R. S. Marks, A., Novoa, T., Konry, et al. Indium tin oxide-coated optical fiber tips for affinity electropolymerization. Materials Science and Engineering: C, 2002, vol. 21, no 1-2, p. 189-194.

[67] S. Martinoia, G. Massobrio, A behavioral macromodel of the ISFET in Spice, *Sensors and Actuators*, 2000; B62, p. 182-189.

[70] L. Mathilde. Développement d'un capteur électrochimique pour le dosage de précision des ions du potassium Mémoire Maître ès sciences (M.Sc.) Québec, Canada. 2016. Université LAVAL.

[71] J. Matthieu, Conception d'un système d'analyse multi-capteur ISFET pour la surveillance in situ de l'azote minéral. Application à la culture du blé dur, thèse de doctorat 2018 université de Toulouse.

[75] C. Moldovan et al, ISFET microsensors HfO_2 based for biomedical applications, IEEE conference, pp.185-188, 2006.

[72] G. Massobrio, M. Grattarola, G. Mattioli, and J..F..Mattioli, ISFET-based Biosensor Modeling with SPICE, *J. Sens. Actua B: Chemical.,*1990, 1(1-6),p401-407.

[78] E, Neyraud, J, Prinz, et E. Dransfield, NaCl and sugar release, salivation and taste during mastication of salted chewing gum. Physiology & behavior, 2003, vol. 79, no 4-5, p. 731-737.

[79] R. Novitski, H. Einati, Y. Shacham Diamand, Temperature dependence of buried channel ion sensitive field effect transistors, *J. Appli. Physi.,* 2009, 106(9), p 094501.

[80] W. Oelbner, J. Zosel, U. Guth et T. Pechstein, Encapsulation of ISFET sensor chips, Sensors and Actuators B 105, p 104-117, 2005.

[83] T. Pan, K. Liao, Structural properties and sensing characteristics Of Y_2O_3 sensing membrane for pH-ISFET, Sensors and Actuators B 127, pp.480-485, 2007.

[84] K B Parizi, X. Xu, A. Pal and Al, ISFET pH sensitivity: Counter-ions play a key role,*Sci.Repo.,* 2017, 7(1),p1-10.

[86] J. C. O.Pereira, A. G. Avila, J. C. Briceño, Lipid Vesicle Detection using ISFETdevices,*J. Briceño.,*2013, (69),p89-95.

[87] J. Pézard, Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système microfluidique. 2015, Thèse de doctorat. Ecully, Ecole centrale de Lyon.

[89] J.W. Shang et C.W. Cheng, High performance ISFET-based pHsensor utilizing low-cost industrial-grade touch panel film as the gate structure, Systems for chemisty and life sciences., 2014, 978,p2131.

[90] M. Spijkman, E.C.P. Smits, J.F.M. Cillessen, F. Biscarini, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, Beyond the Nernst-limit with dual-gate ZnO ion-sensitive field-effect transistors, Applied Physics Letters. 98 (2011) 43502. doi:10.1063/1.3546169.

[91] S. Sheng Jan, Y. Chen, et al, Effect of Mg2+ dopant on the characteristics of lead titanate sensing membrane for Ion-Sensitive field-Effect Transistors, Sensors and Actuators B 108, pp. 883–887, 2005.

[92] Y. C. Syu, W. E.Hsu and C. T. Lin, field-effect transistor biosensing: Devices and clinical applications, *ECS. J. Soli. Stat. Sci. Technol.,*20187(7),p Q3196.

[94] A.V.Surmalyan, Surface potential behavior in ISFET based bio-(chemical) sensor, *Arme. J. Physi.*2012, 5(4), 194, p 194-202.

[95] A. Touati, Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du Zinc et de l'urée dans les milieux réels, Université Badji Mokhtar Annaba, Thèse Doctorat, Génie des Procédés, 2017.

[96] B. Torbiero, Développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[97] P. Temple, J. Launay, I. Humenyuk, T. Doconto, A. Martinez, C. Beriet, a. Grisel, Study of front-side connected chemical field effect transistor for water analysis Microelectronics, Reliability, 44, p. 443-447,2004.

[98] C. Toumazou, T.S. L. K. Thay, P. Georgiou, A new era of semiconductor genetics using ion-sensitive field-effect transistors: the gene-sensitive integrated cell, *Math. Physi. Engin. Sci.,*2014, 372(2012), p 20130112.

[99] C. N. Tsai, J. C. Chou, T. P. Sun and S. K.Hsiung, Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode,*Sens. Actua B: Chemical*., 2005, 108(1-2),p 877-882.

[106] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel and P. Bergveld, A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key

parameters, Sensors and Actuators B 24, 1995, p. 201-205.

[108] F. Wan, M. Othman, Knowledge Representation of Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Voltage Response for Potassium Ion Concentration Detection in Mixed Potassium/Ammonium Ion Solutions, American Journal of Applied Sciences 7 (1): 81-88,ISSN 1546-9239, Malaysia 81, 2010.

[111] M. Zaborowski, B. Jaroszewicz, et al, Fabrication of MOS-compatible Ion-Sensitive Devices for Water Pollution Monitoring (Warmer), IEEE 14th conference, pp.477- 481, 2007.

[112] R. Zeggari , Microsystèmes et microcapteurs pour les sciences du vivant , Thèse de Doctorat, université de Franche-Comté, 2008.

[113] R. Zeng, J. Zhang, C. Sun, M. Xu, S.-L. Zhang, and D. Wu, A reference-less semiconductor ion sensor, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 254, pp. 102–109, 2018.

[114] Z. Zhag, Elaboration de dépôts nano-composés par pulvérisation cathodique magnétron pour la substitution du chrome électrolytique, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et de l'Université de Technologie de Dalian en Science pour l'ingénieur, 2008.

[115] H.F., Zhang, M., Zuchao, W.Qi, et al. A novel glucose biosensor based on direct electro ISFistry of glucose oxid a seincorporated in biomediated gold nanoparticles–carbon nanotubes composite film. Sensors and Actuators B: ISFical, 2011, vol. 158, no 1, p. 23-27.

CHAPITRE

3

MODELISATION DU CAPTEUR ISFET A MEMBRANE DE NITRURE D'ALUMINIUM

Sommaire

3.1	**Introduction**…….....	**3-2**
3.2	**Présentation du capteur ISFET à membrane de nitrure d'aluminium**.....	**3-2**
3.3	**Principe de fonctionnement**…….....	**3-6**
3.4	**Problématique**…….....	**3-7**
3.5	Modèle de site Binding pour les surfaces contenant un site de liaisons Amphotères.....	3-9
3.6	**Principe de la détection physico-chimique des ions hydrogène**.....	**3-10**
3.6.1	Théorie de la double couche…….....	3-12
3.7	**Modélisation du capteur ISFET à membrane d'AlN**.....	**3-15**
3.7.1	Modèle mathématique de la partie physico-chimique…….....	3-16
3.7.1.1	Expression du potentiel de surface en fonction du pH……	3-16
3.7.1.2	Expression de la sensibilité du capteur en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s.....	3-17
3.7.1.3	Expression de la tension de seuil en fonction du potentiel de surface.....	3-17
3.7.1.4	Expression du courant de drain…….	3-18
3.7.2	Modèle mathématique de la partie thermique……..	3-19
3.7.2.1	Expression de la mobilité en fonction de la température……	3-20
3.7.2.2	Expression du potentiel de Fermi en fonction de la température…..	3-20

3.7.2.3	Expression de l'énergie de gap en fonction de la température….....	3-20
3.7.2.4	Expression de la tension d'électrode de référence E_{ref} en fonction de la température.....	3-21
3.7.2.5	Expression du potentiel électrolyte-isolant en fonction de la température…….	3-21
3.7.2.6	Expression de la tension de seuil V_T en fonction de la température.	3-21
3.8	**Expression du coefficient de température de la sensibilité T_{CS}**….....	**3-22**
3.9	**Relation entre la tension de seuil et le potentiel de surface pour l'ISFET**.....	**3-22**
3.10	**Conclusion**…….....	**3-23**

3.1 Introduction

Les capteurs chimiques sont des dispositifs miniaturisés qui convertissent un état chimique en un signal électrique. Un état chimique est déterminé par les différentes concentrations, pressions partielles, ou activités des particules telles que les atomes, molécules, ions, ou composés biologiques qui peuvent être détectés dans un gaz, liquide, ou en phase solide. Le rôle d'un capteur ISFET est défini à partir de sa couche chimiquement sensible. Donc, seules les propriétés chimiques des couches ionosensibles déterminent les caractéristiques du capteur chimique ISFET telles que la sensibilité et la sélectivité.

Plusieurs couches chimiques ont été développées avec succès pour détecter les ions hydrogène (AlN, Si_3N_4, Ta_2O_5, T_iO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO_2). Notre choix s'oriente vers l'étude de nitrure d'aluminium comme matériau sensible au pH pour les capteurs ISFET.

Dans ce chapitre, nous présenterons le capteur ISFET à membrane d'AlN. Ensuite, nous définissons son principe de fonctionnement. Dans un premier temps nous détaillerons la problématique de détection et le site de Binding. Puis, nous étudierons le modèle mathématique qui comprend les parties physico-chimique et thermique. Enfin, nous décrirons la relation qui lie la tension de seuil avec le potentiel de surface.

3.2 Présentation du capteur

Le capteur ISFET présenté dans la figure 3.1, possède la structure d'un MOSFET dans lequel la grille métallique est remplacée par une électrode de référence et une membrane sensible à l'ion recherché (couche ionosensible) [9,15,52,56].Cette membrane est constituée par le nitrure d'aluminium qui contient un site de liaison.

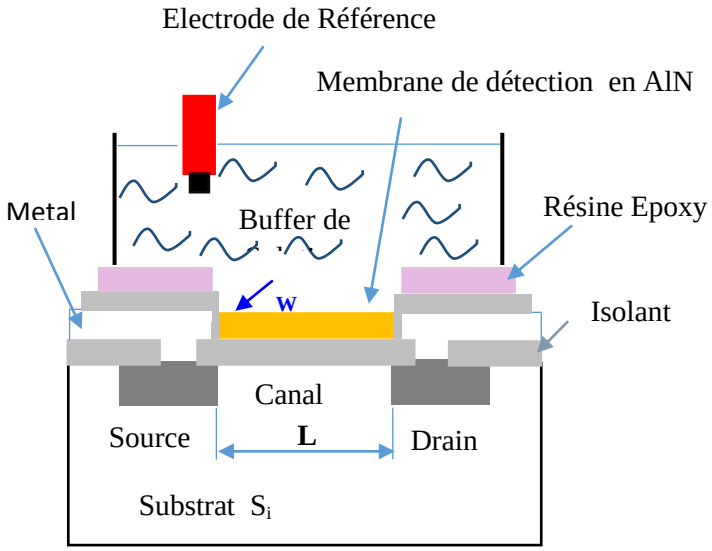


FIGURE 3.1 – Structure interne du capteur ISFET à membrane d'AlN.
L est la longueur du canal, W est la largeur du canal

Le nitrure d'aluminium cristallise dans une structure type Wurtzite. La structure cristalline est formée par un empilement successif de deux sous réseaux hexagonaux compacts. L'un des deux sous réseaux est composé d'atomes d'azote (N) et l'autre d'atomes d'aluminium (Al). Les paramètres de la maille hexagonale sont : a=b=3.111 nm et c=0,4978 nm ; α=β=90° et γ=120°. Le rapport $\frac{c}{a}$ pour l'AlN est de 1,600 alors qu'il est de 1,633 pourune structure Wurtzite idéale, voir figure 3.2. Ce rapport est corrélé à la différence d'électronégativité au niveau des liaisons atomiques du matériau. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus l'écart par rapport à la structure idéale est important, donc plus les propriétés de polarisation sont fortes [38].Les atomes d'aluminium et d'azote se trouvent en coordination tétraédrique et se placent sur les sites suivants:

- ✓ Al (0, 0, 0) ;
- ✓ N (x, 0, 0) avec x=0,385 (0,375 dans le cas hexagonal compact idéal).

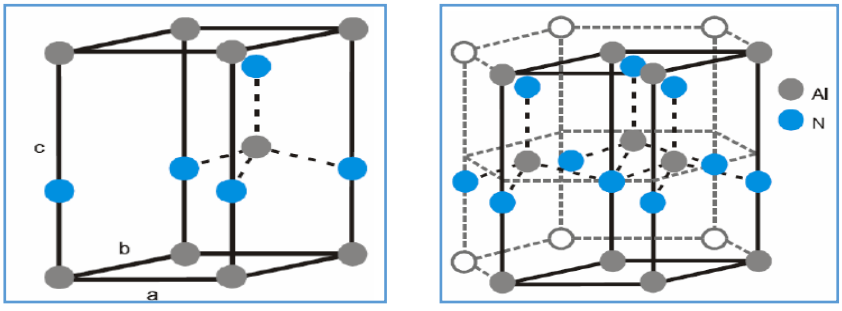


FIGURE 3.2 – Structure cristalline du nitrure d'aluminium
Hexagonale

Selon plusieurs littératures mentionnées [15,63, 92, 98], le nitrure d'aluminium (AlN) des couches mince a plusieurs avantages et application qui sont généralement

appliquées à des ondes acoustiques de surface (SAW), les dispositifs optiques et le conditionnement des circuits intégrés. Parce que le gap énergétique de ces dispositifs est très élevé (environ 5.9 ~6.2 eV), la vitesse de phase est assez élevée (5280 m/s) et ils ont un indice de réfraction très haut de stabilité (1.9 ~ 2.1 pour les films poly cristallins), une grande conductivité à température ambiante 2.85W/cmK, une haute densité chimique et thermique à (3.3 g/cm^3) et une importante résistivité électrique ($10^{14}\Omega$-cm)[46].

Entre autre, les caractéristiques capacités–tension C =f (V) sont similaires à ceux de S_iO_2 pure et la constante diélectrique est de 12.4. De plus l'AlN est transparent dans les domaines du visible et de l'infrarouge et ayant un faible coefficient d'expansion thermique ($4.2.10^{-6}K^{-1}$) suivant l'axe (002) et de ($5.3.10^{-6}K^{-1}$) perpendiculairement à l'axe (002). L'AlN a également un champ de claquage important et une bonne résistance aux produits chimiques ; des caractéristiques physiques utiles pour les capteurs et les actionneurs. Le module de Young de L'AlN est élevé (318 GPa), ce qui lui permet d'être caractérisé par une grande vitesse élastique [41].

La figure 3.3 présente la variation de la bande interdite en fonction du paramètre de maille. Les composés III-V sont représentés en phase cubique, à 0°K, [9]. Les lignes entre les composés représentent l'évolution du gap et du paramètre cristallin en fonction de la composition. Un point anguleux indique une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est utile dans le sens où il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince par épitaxie, sur un substrat binaire comme par exemple le GaAs. On remarque sur la figure 3.3 que plus le paramètre de maille des alliages de la même famille est faible, plus l'énergie de bande interdite est élevée.

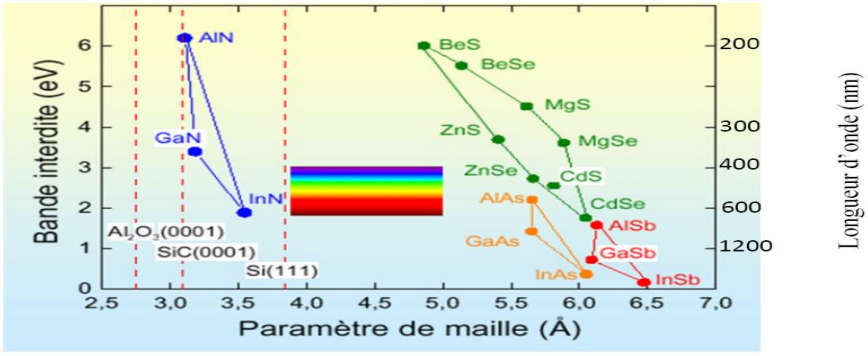
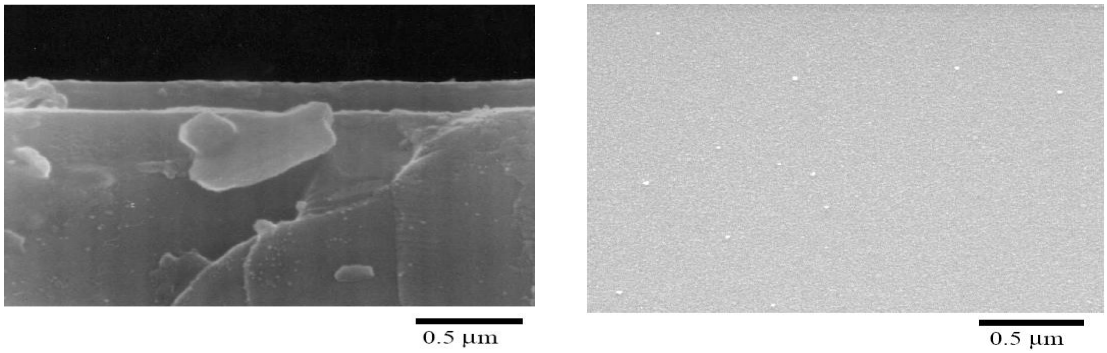


FIGURE 3.3 – Variation du gap en fonction du paramètre de maille

La structure de surface et la morphologie des couches minces d'AlN ont été identifiées respectivement par spectroscope à diffraction des rayons X (XRD) et microscopie électronique à balayage (SEM). Dans lequel, l'orientation cristalline de l'AlN préparé par pulvérisation RF sur une tranche de silicium ou un substrat en verre transparent a été analysée par un spectroscope à diffraction des rayons X. Les résultats expérimentaux ont été présentés sur la figure 3.4. Cela indique que le l'échantillon n'a évidemment pas de pic, et selon la base de données du JCPDS (Joint of Committee on Powder Diffraction Standards) [2,23], le film mince d'AlN présente une structure amorphe. De plus, la morphologie de la surface et l'épaisseur des couches

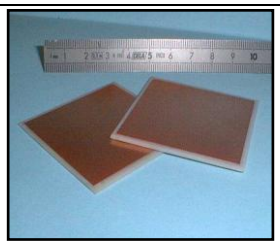
minces d'AlN ont été déterminées par une microscopie électronique à balayage (SEM). Sur la figure 3.4a, l'épaisseur du film mince d'AlN était évaluée à environ 1500 Å, et la morphologie de la surface a été représentée sur la figure 3.4 b, qui était déposé à 90% de gaz d'argon Ar et10% d'azote N_2 avec une pression de pulvérisation de 30 m Torr. La surface la morphologie n'a pas de grain de croissance évident. Autrement dit, le film mince d'AlN tel que développé était trouvé amorphe [2,23].



(a) (b)

FIGURE 3.4 – Photographie SEM du film d'AlN déposé à 90% Ar-10% N_2 avec une pression de pulvérisation de 30 m torr, température du substrat de 150 ℃ et une puissance radio fréquence RF de 65W, (a) section transversale de la structure AlN / p-Si; (b) morphologie de surface du film d'AlN

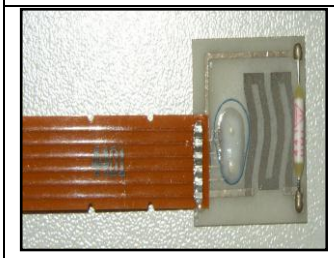
Le nitrure d'aluminium couvre un champ d'applications supplémentaires comme matériau actif dans les dispositifs à onde acoustiques et microélectroniques. La figure 3.5, montre les domaines d'applications du nitrure d'aluminium [2,5, 30,34, 48, 57].



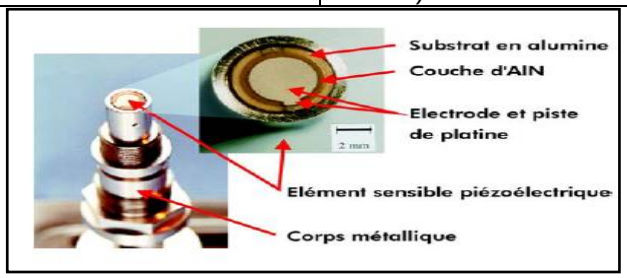
Substrats en AlN métallisés par du cuivre pour l'électronique de puissance

Structure AlN en nid d'abeille et face arrière cuivrée

Redresseurs de tension à radiateurs en AlN (alimentation électrique des métros)



Capteur de température en AlN utilisé en microélectronique médicale



Le nitrure d'aluminium a été sélectionné pour former l'élément sensible piézoélectrique du capteur de fluctuations de pression

FIGURE 3.5 – Domaines d'applications d'AlN

3.3 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un capteur ISFET va être expliqué en se basant sur le capteur traditionnel pH-ISFET. Ce type de capteur a permis de mesurer l'activité d'ions hydrogène en solution. La structure d'un pH-ISFET est identique à celle d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), c'est pourquoi nous allons présenter dans ce qui suit, la structure et le principe de fonctionnement d'un tel dispositif.

Un transistor MOS se compose généralement d'un substrat de semi-conducteur sur lequel est développée une couche mince diélectrique tel que le dioxyde de silicium SiO_2, le nitrure de silicium Si_3N_4,…, et d'une couche conductrice (un métal ou du polysilicium fortement dopé) appelée électrode de grille qui est déposée sur l'isolant. Deux régions fortement dopées par implantation ionique ou diffusion thermique appelées la source et le drain sont formées dans le substrat de chaque côté de la grille voir figure 3.6a [11].

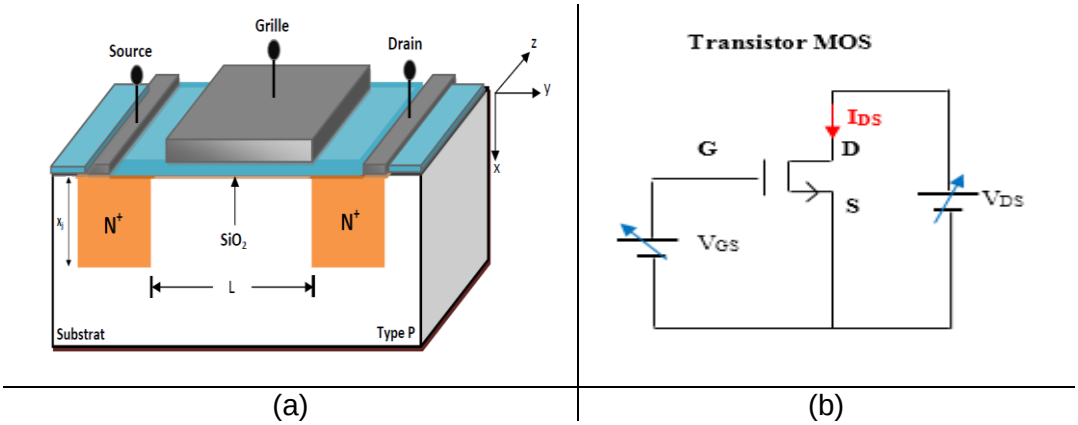


FIGURE 3.6 – Schéma d'un MOSFET. (a) structure interne, (b) circuit électrique

Notons que la structure est symétrique. En raison de cette symétrie, on ne peut pas distinguer la source et le drain, les rôles de ces derniers sont définis après que les tensions de polarisation soient appliquées. La région sur laquelle le potentiel appliqué est le plus élevé est le drain, l'autre est la source généralement à la masse [108,109]. L'espace entre source et drain est appelé canal. Il y a deux types de transistors MOS : les NMOS dont le canal de conduction est constitué d'électrons, et les PMOS dont le canal de conduction est constitué de trous. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au transistor NMOS uniquement.

Un transistor NMOS au silicium est fabriqué à partir d'un substrat semi-conducteur habituellement de silicium type P, les zones source et drain de type N fortement dopées sont équivalentes à des réservoirs d'électrons de chaque côté du canal. Une couche mince de SiO_2 isole le canal d'une métallisation constituant l'électrode de grille. La tension appliquée sur l'électrode de grille assure le contrôle de la conductivité du canal voir figure 3.6b. Le choix judicieux de la tension de grille va permettre le passage d'un courant électrique entre la source et le drain. L'application entre grille et source d'une tension de grille V_{GS} positive repousse les trous (porteurs majoritaires) et attire les électrons (porteurs minoritaires) du substrat de type P. Lorsque l'une des jonctions

(source ou drain) est polarisée en inverse par une tension de drain V_{DS} avec une tension V_{GS} suffisamment positive pour atteindre l'inversion, un canal de type N peut être formé pour assurer la continuité entre la source et le drain. La circulation d'un courant appelé courant de drain I_{DS} entre le drain et la source devient alors possible.

Le principe de fonctionnement du capteur chimique ISFET illustré dans la figure 3.7, est basé sur le piégeage des ions dans la couche ionosensible [19,64,85,100]. Les charges piégés provoquent une variation du potentiel chimiqueψ_0 entre la membrane et la solution. Ce potentiel influe sur le courant de drain I_{DS}.

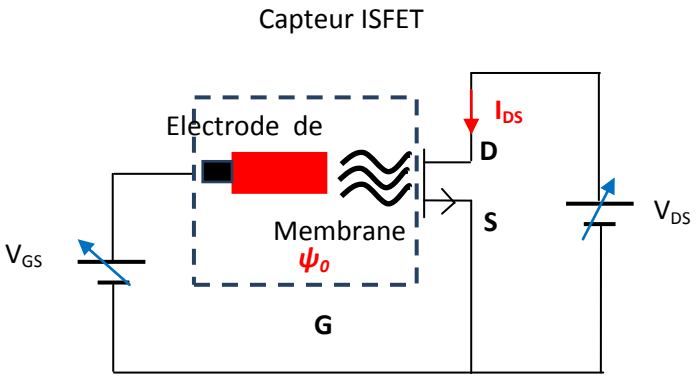


FIGURE 3.7 – Circuit électrique d'un ISFET. V_{DS} est la tension drain source,V_{GS} est la tension grille source, I_{DS} est le courant de drain source, D est le drain,S est la source et G la grille

3.4 Problématique

Pourquoi s'intéresser aux capteurs ISFET avec membrane d'AlN ?
La sensibilité est un facteur qui détermine les caractéristiques de détection de capteur ISFET. Pour répondre à cette question, on doit se référer aux travaux de [13,25,26, 27, 107] se rapportant à la sensibilité des capteurs à membrane de nitrure d'aluminium. La démarche est la suivante : Nous présentons un exemple de mesure de la sensibilité du capteur à membrane de nitrure d'Aluminium, puis on compare les résultats à ceux d'autres membranes d'un type différent (Si_3N_4, Al_2O_3, ….) [58,99].La figure 3.8, présente dans une chaine de mesure d'un capteur immergé dans une solution tampon pour mesurer la sensibilité.

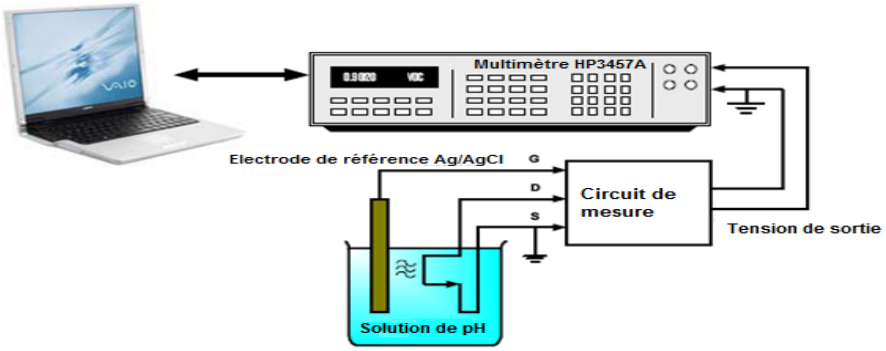


FIGURE 3 .8 – Circuit de mesure de la sensibilité d'un capteur ISFET

Les différentes sensibilités au pH sont illustrées dans la table 3.1, le capteur ISFET en membrane SiO_2 donne une faible sensibilité au pH dont la réponse est instable, car elle varie selon les valeurs de pH en solution. Dans ces données de comparaison les membranes de détection a-Si : H et a-WO_3 sont adaptées à des solutions tampons d'acide (pH=1~7), elles montrent des sensibilités quasinernstiennes [23]. Par contre les autres membranes de détection telles que Al_2O_3, Ta_2O_5, SnO_2, Si_3N_4, AlN présentent des réponses quasinernstiennes appropriées dans une plus grande plage de concentrations comprises entre pH=1 et pH=13.

Membrane	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	SnO_2	a-WO_3	a-Si : H	Ta_2O_5	$PbTiO_3$	AlN
Test de pH	4~10	1~13	1~13	2~10	1~7	1~7	1~13	2~11	1~11
Sensibilité mV/pH	25~48	46~56	53~57	55~58	50~57	51~58	56~57	52~58	52~58

TABLE 3.1 – Sensibilités obtenues pour différentes couches diélectriques utilisées comme isolant de grille dans les capteurs ISFET

La sensibilité des capteurs ISFET est donc limitée à 59 mV/pH, limite théorique désignée par la limite de Nernst, qui ne peut pas être dépassée. Le tableau 3-1 présente les sensibilités obtenues avec différents matériaux diélectriques utilisés comme isolant de grille d'ISFET. On constate bien pour tous ces matériaux, que la sensibilité est proche mais à une valeur légèrement inférieure à la limite de Nernst.

La table 3.2, regroupe la comparaison du taux de dérive de la membrane d'AlN pour un pH=7 avec les autres membranes (a-WO_3, a-Si : H, Ta_2O_5). On remarque que la membrane en Ta_2O_5 a une tension de sortie stable et un taux de dérive plus faible par contre la membrane en a-WO_3 a montré un taux de dérive plus élevé en tenant la membrane en AlN montre une dérive stable [23].

Membranes sensibles au pH	AlN	a-WO_3	a-Si : H	Ta_2O_5
Taux de dérive (mV/h)	2.428	15.6	6.53	0.72

Table 3.2 – Comparaison des taux de dérive du pH = 7 pour différents matériaux de détection

Le mécanisme de mesure du pH par un ISFET immergé dans une solution tompon est expliqué par plusieurs théories. Leur inconvénient majeur est qu'ils sont affectés par la température, réduisant ainsi leurs performances. Le but est d'étudier l'effet de la temperature sur les paramètre de détection du capteur. La connaissance des mécanismes expliquant la mesure de la concentration des ions dans une solution aqueuse au niveau de la membrane ionosensible de l'ISFET (mesure du pH), permet d'étudier efficacement l'effet de la température sur les paramètres de détection de cette membrane. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène qui a lieu à l'interface du capteur ISFET : Electrolyte-Insulator-Semiconductor EIS) [23, 24, 25,61,43]. Dans ce qui suit, nous présenterons en détail le modèle de site de Binding pour mieux aborder la suite de notre travail.

3.5 Modèle de site Binding pour les surfaces contenant un site de liaisons Amphotères

Dans ce modèle, la surface d'oxyde est considérée comme amphotère c'est-à-dire, que les groupes d'hydroxyles de la surface (groupement silonal *A-OH*) peuvent être neutres, chargés positivement ou négativement suivant le pH de la solution [1, 24], voir figure 3.9. D'après la structure EIS du capteur, il existe deux modèles de sites : le modèle à deux sites de liaison (le site de silane et le site d'amine, tels que Si_3N_4, TiN, …) et le modèle à un site de liaison, (le site de silane uniquement, tels que SnO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5, AlN, …).

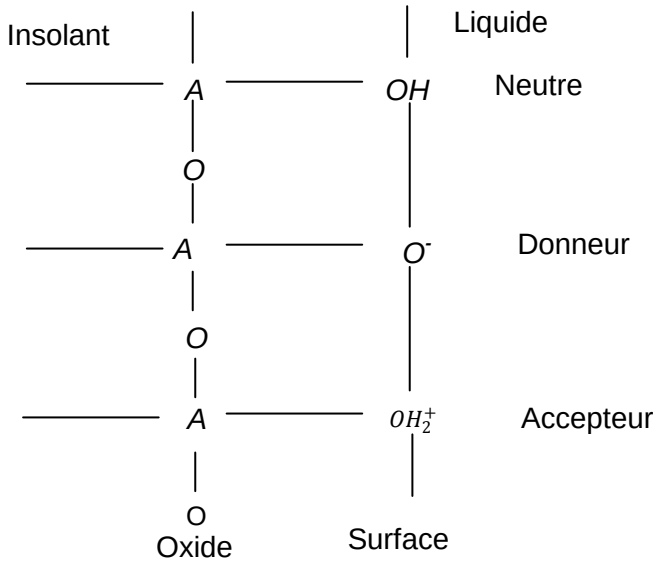


FIGURE 3 .9 – Représentation schématique du modèle de site de Binding

Les mécanismes d'accumulation de la charge en surface du diélectrique S_iO_2 se présentent comme un équilibre thermodynamique entre les groupes *A-OH* en surface et les ions H^+dans l'électrolyte. Les réactions en surface s'écrivent comme suit :

$$A-OH \leftrightarrow A-O^- + H_S^+ \qquad (3\text{-}1)$$

$$A-OH + H_S^+ \leftrightarrow A-OH_S^+ \qquad (3\text{-}2)$$

Le modèle de site de Binding, permet également d'établir la relation entre le potentiel de surface ψ_0 et le *pH* de la solution dans les réactions de dissociation des sites hydroxyles amphotères [1,23, 24, 25,61] k_a*(constante d'acidité)* et k_b *(constante de basicité)* sont données par les équations suivantes :

$$k_a = \frac{\left[A-O^-\right]\left[H^+\right]_S}{\left[A-O^-\right]} \qquad (3\text{-}3)$$

$$k_b = \frac{\left[A-OH_2^+\right]}{\left[A-OH\right]\left[H^+\right]_S} \tag{3-4}$$

Avec :*A-OH*$_2^+$ le site de surface positive, A-*OH le* site de surface neutre, A-*O*$^-$ le site de surface négative.

L'activité des ions d'hydrogène en surface $[H^+]_S$ en fonction du potentiel ψ_0 est donnée par la relation de Boltzmann, équation 3-5.

$$\left[H^+\right]_S = \left[H^+\right]_b \exp\left(\frac{-q\psi_0}{KT}\right) \tag{3-5}$$

Avec :q la charge élémentaire, *K* la constante de Boltzmann, *T* la température absolue, ψ_0 le potentiel de surface, $[H^+]_b$ l'activité des ions d'hydrogène dans la solution. σ_0 est la charge par unité de surface, donnée par l'équation 3-6.

$$\sigma_0 = q\left(\left[A-OH\right]+\left[A-OH_2^+\right]+\left[A-O^-\right]\right) \tag{3-6}$$

Sachant que le nombre total de sites par unité de surface est donné par la formule :

$$N_s = \left[A-OH\right]+\left[A-OH_2^+\right]+\left[A-O^-\right] \tag{3-7}$$

3.6 Principe physico-chimique de la détection des ions hydrogène

La plupart des électrolytes sont à base de solutions aqueuses. Le potentiel électrostatique ψ_0 développé, est le seul terme qui dépend réellement du *pH* de la solution électrolyte résultant de l'interaction de la surface de la membrane ionosensible avec les ions d'hydrogène présents dans l'électrolyte.

L'eau est un solvant polaire, ce qui signifie que ses molécules ne sont pas symétriquement chargées, c'est cette polarité des molécules qui lui permet de se décomposer voir figue 3.10.

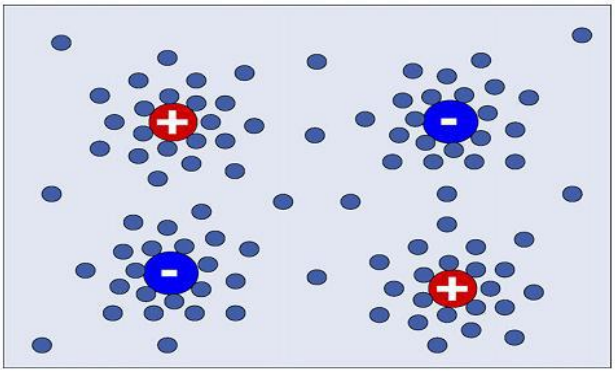


FIGURE 3 .10 – Ions libres dissous entourés de molécules d'eau

D'une façon générale, la conduction dans un électrolyte est induite lorsqu'on applique une polarisation à partir d'un circuit électronique [30].

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad (3\text{-}8)$$

L'équation (3.8) est gouvernée par la constante d'équilibre, donnée par l'expression suivante :

$$K_{eq} = \frac{\left[H^+\right]\left[OH^-\right]}{\left[H_2O\right]} \qquad (3\text{-}9)$$

L'ajout d'acides où de bases va modifier l'équilibre entre H^+et OH^- [85].

Le processus de conduction dans un électrolyte est complexe. Les ions (surtout les cations) sont généralement hydratés et donc, un ensemble de molécules d'eau est associé à eux.

Leur mouvement dans l'électrolyte est interprété par diverses interactions parmi lesquelles nous pouvons citer [68] :

1. Ions – ions ;
2. Liaisons hydrogènes ;
3. Résistance hydrodynamique.

Les interactions ions–ions sont correctement modélisées par la théorie de Debye-Huckël qui considère l'ion comme une charge ponctuelle et l'électrolyte comme un milieu diélectrique continu. Mais les interactions les plus importantes sont les interactions électrostatiques. Elles peuvent modifier sensiblement les propriétés de solutions à plus haute concentration. Dans un processus électrochimique, à l'interface électrolyte/solide, la transformation chimique obéit au phénomène de transfert de charges électriques par une réaction d'oxydation et de réduction exprimée par la relation (3-10) et illustrée par la figure 3.11.

$$Ox + n.e^+ \leftrightarrow \mathrm{Re}\,d \ \left(\rightarrow Réduction \leftarrow Oxydation\right) \qquad (3\text{-}10)$$

Avec :O_x et *Red* les concentrations des espèces *Ox*et *Red* en solution.

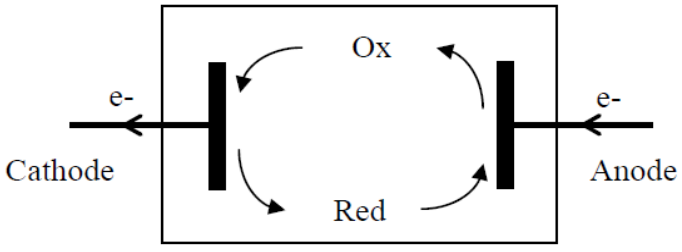


FIGURE 3 .11 – Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaine électrochimique

Un équilibre local est établi à la surface du capteur, ce qui conduit à la génération d'un potentiel d'équilibre proportionnel à la concentration des espèces en solution selon la loi de Nernst [72].Comme nous l'avons déjà mentionné, le seul paramètre qui

influe sur le comportement du courant de drain, est le potentiel ψ_0. Par l'intermédiaire de ce paramètre, l'information chimique est transformée en un signal électrique [72]. Deux capacités peuvent être déterminées, la capacité intrinsèque β_{int} qui a une relation directe avec l'adsorption sur les sites de la surface de l'isolant, donnée par l'équation suivante [23] :

$$\frac{\delta\sigma_0}{\delta pH_S} = -q\frac{\delta[N_S]}{\delta pH_S} = -q\beta_{\text{int}} \qquad (3\text{-}11)$$

Avec :σ_0 : est la charge par unité de surface ,N_s : Est le nombre des sites chargés, et la capacité différentielle C_{dif}, qui est due à la variation du potentiel électrochimique ψ_0.

$$\frac{\delta\sigma_{DL}}{\delta\psi_0} = -q\frac{\delta\sigma_0}{\delta\psi_0} = -C_{dif} \qquad (3\text{-}12)$$

Avec :σ_{DL} : est charge de la double couche électrique, elle apparaît quand l'électrode est immergée dans un électrolyte [12].D'après les équations (3-11 et 3-12) on obtient :

$$\frac{\delta\psi_0}{\delta\left(pH_b + \frac{q\psi_0}{2.3K_bT}\right)} = -\frac{q\beta_{\text{int}}}{C_{dif}} \qquad (3\text{-}13)$$

Le coefficient de sélectivité α peut être déduit après arrangement, comme suit :

$$\frac{\delta\psi_0}{\delta pH_b} = -\frac{2.3K_bT}{q}\alpha \qquad (3\text{-}14)$$

Avec : $\alpha = \dfrac{1}{\dfrac{2.3K_bTC_{dif}}{q^2\beta_{\text{int}}} + 1}$ Ce coefficient varie entre 0 et 1.

2.6.1 Théorie de la double couche

La double couche électrique « EDL » représente l'interface entre une surface solide (électrode polarisée) et un électrolyte voir figure 3.12.

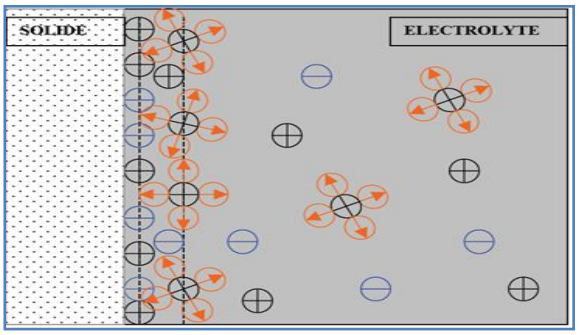


FIGURE 3.12 – Redistribution des charges à l'interface solide/électrolyte

La surface de charge attire les ions à proximité et repousse les Co-ions présentent dans la solution. Ce phénomène crée des interactions électrostatiques qui donnent naissance à un nuage d'ions. La double couche électrique ou le nuage d'ions est susceptible de réagir au champ électrique appliqué [41].

En effet, plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche figure 3.13 [8].

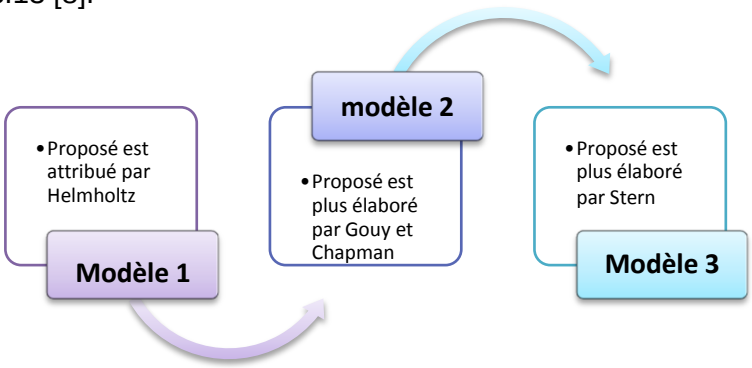


FIGURE 3.13 – Modèles utilisés pour décrire la double couche

1. Le premier modèle proposé est attribué par Helmholtz : ce modèle, a montré que les ions en solution se répartissent près de la surface du solide en deux couches uniques qui ont la manière d'un condensateur plan [8] :

✓ **La première couche** du coté de solide est simplement occupée par des molécules de solvant (eau le plus souvent). L'orientation des dipôles dépend de la nature de la surface du solide ;

✓ **La deuxième couche** est réservée aux ions solvatés : Le plan qui passe par le centre de ces ions est nommé le plan externe de Helmholtz (PEH).La distance notée δ, entre la surface du solide chargée et le plan PEH est très faible, puisque typiquement de l'ordre de quelques longueurs atomiques. La chute de potentiel $\psi_0$entre l'oxyde est la solution dans ce cas est linéaire voir figure 3.14, et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

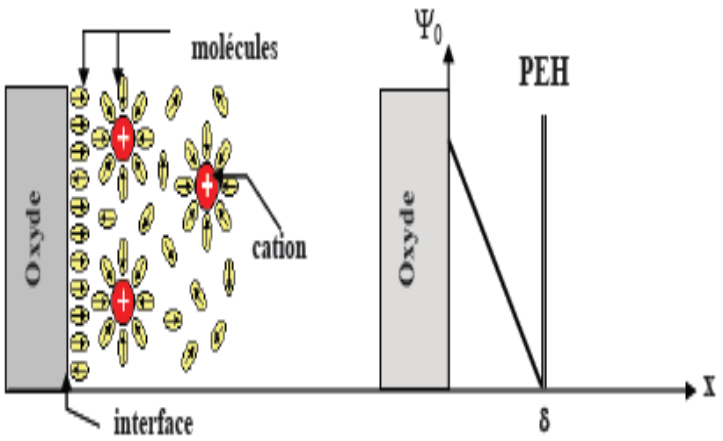
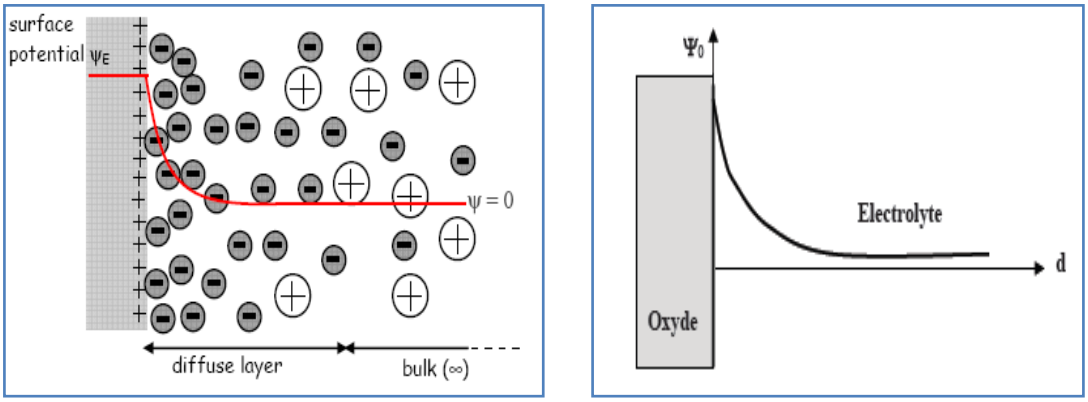


FIGURE 3.14 – Distribution des espèces chargées et variation du Potentiel de surface selon Helmholtz

En fait, si ce modèle est valable pour le respect de la neutralité électrique du système global (électrolyte et la surface du solide), il s'avère être insuffisant car il ne prend pas en compte l'énergie thermique et donc la diffusion des ions en solution.

2. Un second modèle proposé est plus élaboré par Gouy et Chapman : Ce modèle intégrant la compétition entre l'interaction électrostatique ion/interface et l'énergie de diffusion thermique des ions dans le liquide [106]. Ils ont proposé un modèle où les ions qui forment la charge électrique de la surface du côté de la solution ne sont plus localisés en totalité dans le plan de Helmholtz mais ont une distribution décroissante avec la distance de la surface du solide. En effet, les ions se répartissent dans une couche diffuse qui pénètre relativement loin dans l'électrolyte entre quelques nanomètres et un micron suivant les cas voir figure 3.15a. La variation du potentiel électrostatique dans la couche diffuse suit une forme générale plus complexe et elle décroît avec la distance « **d**» de l'électrode en tendant asymptotiquement vers zéro voir figure 3.15b.



(a) (b)

FIGURE 3.15 – Représentation de la double couche électrique par le modèle de Gouy-Chapman. (a) variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse, (b) distribution des espèces chargées dans la couche diffuse

3. Un troisième modèle proposé est plus élaboré par Stern : Il provient d'une combinaison des deux modèles précédents. Dans ce modèle, **Stern** considère deux couches d'ions dans l'électrolyte données par [74] :

✓ **Une première couche** de contre ions immobiles est présentée au contact direct de l'interface chargée. On l'appelle "**couche compacte**" ;

✓ **Une seconde couche** d'ions mobiles dans l'électrolyte nommée **couche diffuse** et elle est suivie de la couche précédente.

Le plan de jonction entre les deux couches est appelé "plan de cisaillement". On nomme potentiel zêta (ξ), le potentiel de la surface du plan de cisaillement. A cause de l'immobilité des ions de la couche compacte, c'est ξ et non pas $\psi_0$qui intervient dans les phénomènes électrocinétiques prenant des effets à l'interface solide-liquide.

Le schéma récapitulatif de la figure 3.16 illustre le modèle global de "Gouy-Chapman-Stern" simplifié.

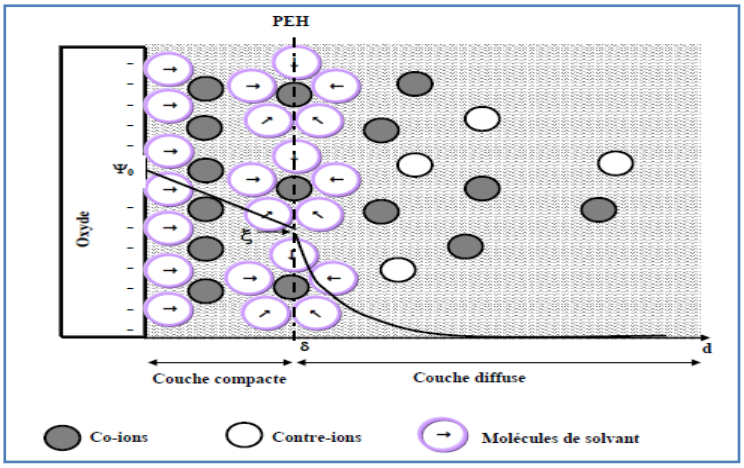


FIGURE 3.16 – Répartition des charges à l'interface solide/liquide selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern

La capacité équivalente de Sterm est donnée par :

$$C_{eq} = \frac{C_{Gouy} C_{Helm}}{C_{Gouy} + C_{Helm}} \qquad (3\text{-}15)$$

Avec : C_{Gouy} : Capacité de Gouy-Chapman, C_{Helm} : Capacité de Helmholtz

Cette capacité est illustrée sur le schéma électrique équivalent de la structure ISFET voir figure 3.17.

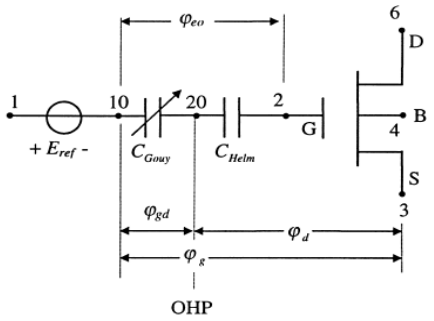


FIGURE 3.17 – Circuit électrique équivalent de la structure ISFET

3.7 Modélisation du capteur ISFET à membrane d'AlN

Le modèle mathématique du capteur ISFET permet de mener une étude sur son comportement thermique. Il est composé de deux parties : La partie physico-chimique et la partie thermique. Les expressions de l'ensemble des paramètres de détection sont données dans les sections ci-dessous. L'étude du comportement thermique nécessite au préalable la connaissance de son comportement physico-chimique. En effet, ce dernier va nous permettre de mettre en avant les performances du capteur. Nous allons nous focaliser sur le potentiel de surface, la sensibilité du capteur, le courant de drain source et la tension de seuil. Pour le comportement thermique, nous

allons nous focaliser sur l'effet de la température sur les paramètres physico-chimiques de notre capteur. Les résultats obtenus nous permettrons d'extraire le coefficient de température du capteur.

3.7.1 Modèle mathématique de la partie physico-chimique

3.7.1.1 Expression du potentiel de surface en fonction du pH

1- pour les différentes valeurs de N_{sil}

Le potentiel de surface nous renseigne sur la linéarité du capteur, équation 3-16. Il est lié à la densité de charge $\sigma_0$du site de surface de l'isolant, voir équation 3-17.

$$\frac{\sigma_0}{qN_s} = \frac{\left[H^+\right]_S^2 - K_a K_b}{\left[H^+\right]_S^2 + K_a\left[H^+\right]_S + K_a K_b}\frac{N_{sil}}{N_s} + \frac{\left[H^+\right]_S}{\left[H^+\right]_S + K_{N^+}}\frac{N_{mit}}{N_s} \tag{3-16}$$

$$\sigma_0 = \psi_0 C_{DL} \tag{3-17}$$

Avec N_{sil}, la densité de site actif de Silane, N_{mit}, la densité de site actif de Nitrite, K_N la constante de partition de Silane et de Nitrite, N_s la densité totale des sites à l'interface SiO_2/électrolyte.

2- pour les différentes valeurs de N_s

La relation qui lie le potentiel de surface au pH est donnée par la formule suivante :

$$2.303\left(pH_{pzc} - pH\right) = \frac{q\psi_0}{KT} + \sinh^{-1}\left(\frac{q\psi_0}{KT}\frac{1}{\beta}\right) \tag{3-18}$$

Avec pH_{pzc}, le pH au point de charge nulle. Il est donné par la formule suivante :

$$pH_{pzc} = -\log_{10}\left(k_a k_b\right)^{1/2} = \frac{1}{2}\left(pk_a + pk_b\right) \tag{3-19}$$

Avec

$$\begin{aligned} pk_a &= -\log_{10}(k_a) \\ pk_b &= -\log_{10}(k_b) \end{aligned} \tag{3-20}$$

β est le terme correctif de l'ISFET, donné par la formule suivante :

$$\beta = \frac{2q^2 N_s\left(\frac{k_b}{k_a}\right)^{1/2}}{KTC_{DL}} \tag{3-21}$$

Avec C_{DL} la capacité de l'interface à double couche électrolyte/oxyde. K la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire, et T la température en Kelvin. Mis à part la

valeur de pH_{pzc}, β est le seul paramètre qui détermine la relation de $\psi_0 = f(pH)$. Ce paramètre dépend essentiellement de la réactivité de surface exprimée par K_a, K_b et N_s. L'équation qui exprime la variation de $\psi_0 = f(pH)$ se discrimine par le cas suivant :

- Lorsque $\frac{q\psi_0}{KT} << \beta$

En remplaçant l'hypothèse, l'équation (3-18) devienne :

$$\psi_0 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} \left(pH_{pzc} - pH \right) \tag{3-22}$$

La sensibilité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S = \left| \frac{d\psi_0}{dpH} \right| = 2.303 \frac{KT}{q} . \frac{\beta}{\beta + 1} \tag{3-23}$$

A partir de cette équation, on constate que β est le paramètre le plus élevé de la réactivité du surface. De plus, ψ_0 se comporte d'une manière nernstienne avec une sensibilité maximale au pH d'une valeur de 59.5 mV/pH. Les surfaces avec une faible valeur de β possèdent un comportement très non linéaire avec une faible sensibilité au pH.

Pour un bon isolant, le facteur β est très grand devant 1. A une température ambiante de 300°K, le quotient $\beta/\beta + 1$ est égal à 1 et la sensibilité est Nernstienne (S = 59,5 mV/pH).

3.7.1.2 Expression de la sensibilité du capteur en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s

La variation du potentiel en fonction du pH, équation 3-18, représente la sensibilité du capteur qui est donnée par l'équation 3-24.

$$\frac{q}{KT} . \frac{d\psi_0}{dpH} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + 1}} . \frac{q}{\beta KT} \frac{d\psi_0}{dpH} + 2.303 = 0 \tag{3-24}$$

Avec : $x = \frac{q\psi_0}{\beta KT}$

3.7.1.3 Expression de la tension de seuil en fonction du potentiel de surface

La variation de la tension de seuil V_T est mesurable par rapport à l'électrode de référence. Lors du fonctionnement du capteur, la conversion de la grandeur chimique en un signal électrique est liée à la tension V_T *vis* à vis de l'activité de l'ion [29, 39,72]. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$V_{T(ISFET)} = V_{T(MOSFET)} - \frac{W_M}{q} + E_{ref} + X_{Sol} - \psi_0 \tag{3-25}$$

Avec :E_{ref}: Tension de l'électrode de référence, X_{sol}: Potentiel dipolaire de surface électrolyte/ isolant, W_M :Travail de sortie du métal, $V_{T(MOSFET)}$: tension de seuil dans la structure MOSFET.

La tension de seuil $V_{T(MOSFET)}$ est définie par les propriétés des matériaux semi conducteurs et leur fabrication. Elle est donnée par l'équation (3-26).

$$V_{T(MOSFET)} = \frac{W_M - W_S}{q} - \frac{Q_{ox} - Q_{ss} + Q_b}{C_{ox}} + 2\phi_f \qquad (3\text{-}26)$$

Avec W_S : travail de sortie du semi-conducteur ,ϕ_f:différence de potentiel entre le niveau de Fermi E_F du silicium dopé et son niveau intrinsèque E_i ,Q_b: densité de charge de la couche de déplétion du semi-conducteur ,Q_{ox}: charge fixe dans l'isolant (Oxyde),Q_{ss}: densité de charge par unité de surface à l'interface semi-conducteur/isolant, C_{ox}: capacité de l'isolant de grille par unité de surface.

En faisant la différence entre les équations (3-25) et (3-26), les relations suivantes peuvent être déduites [16,22]:

$$V_{T(ISFET)} = V_{T(MOSFET)} + \Delta V_T \qquad (3\text{-}27)$$

$$\Delta V_T = E_{ref} - \psi_0 + X_{sol} - \frac{W_M}{q} \qquad (3\text{-}28)$$

En général, la tension de seuil dépend de trois facteurs : l'électrode de référence E_{ref}, l'interface de l'électrolyte-isolant X_{sol} et le travail de sortie du métal W_M, comme le montre l'équation 2-27, [20,72]:

3.7.1.4 Expression du courant de drain

Par analogie avec le transistor MOSFET, la caractéristique idéale $I_{DS} = f(V_{GS})$ du pH-ISFET dans le régime linéaire est donnée par la formule suivante :

$$I_{DS} = g_m \left[\left(V_{GS} - V_T\right) V_{DS} - \frac{V_{DS}^{\ 2}}{2} \right] \left(1 + \lambda V_{DS}\right) \qquad (3\text{-}29)$$

Avec les conditions suivantes : $\begin{cases} V_{GS} \geq V_T \\ V_{DS} < V_{GS} - V_T \end{cases}$, λ: paramètre de modulation

Pour le régime saturé l'expression 3-29 devient :

$$I_{DS} = \frac{1}{2} g_m \left(V_{GS} - V_T\right)^2 \left(1 + \lambda V_{DS}\right) \qquad (3\text{-}30)$$

Avec la condition suivante : $V_{DS} \geq \left(V_{GS} - V_T\right)$

$$g_m = \frac{\mu_n C_{ox} W}{L} \tag{3-31}$$

Avec μ_n la mobilité des électrons, V_T la tension de seuil et g_m la transductance du canal.

Le courant de drain d'un pH-ISFET I_{DS} dans la région linéaire est donné par l'expression suivante :

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L}\left(\left(V_{GS} - \left(E_{REF} - \Psi_0 + X_{sol} - \frac{W_S}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} - \frac{Q_b}{C_{ox}} + 2\phi_f\right)\right)V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2}\right) \tag{3-32}$$

Seule la variation du potentiel électrostatique $\psi_0$qui représente la différence de potentiel entre la membrane et la solution, influe sur le courant de drain. Le principe de fonctionnement d'un pH-ISFET est basé sur le piégeage des ions au niveau de la couche ionosensible.

3.7.2 Modèle mathématique de la partie thermique

Dans ce qui suit, nous allons présenter une étude de l'influence de la température sur les paramètres physico-chimiques du capteur. Le comportement de la température de pH-ISFET est plus compliqué que celle du transistor MOS. L'effet de la température s'étend non seulement à une partie semi-conductrice d'ISFET, mais aussi à l'ensemble du capteur [63,81] comprenant l'électrode de référence et l'interface isolant/électrolyte, voir figure 3.18. Les équations de (3-33) à (3-42) définissent le comportement thermique de l'ISFET.

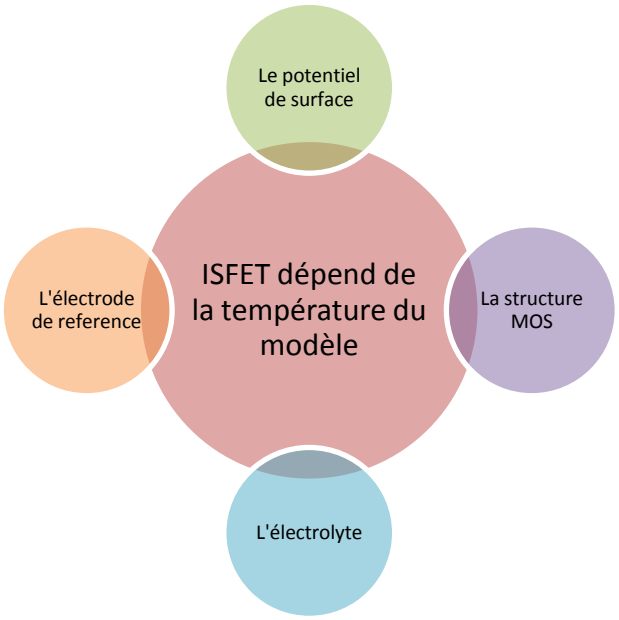


FIGURE 3.18 – Facteurs influençant le comportement d'ISFET

3.7.2.1 Expression de la mobilité en fonction de la température

Le paramètre correctif β de l'ISFET est proportionnel à la mobilité μ des porteurs dans le canal [23,25,79]. Cette mobilité est une fonction inverse de la température T selon l'expression empirique suivante [24,77] :

$$\mu(T) = \mu(300\ K)\left(\frac{300}{T}\right)^{a} \tag{3-33}$$

Avec l'exposant a compris entre 1 et 1,5.

3.7.2.2 Expression du potentiel de Fermi en fonction de la température

Le potentiel de Fermi ϕ_f dans l'équation de la tension de seuil $V_{T\ (ISFET)}$ du transistor ISFET et la concentration intrinsèque n_i des porteurs de charge dépendent également de la température [20,22, 24,25].

$$\phi_f = \left(\frac{KT}{q}\right)\ln\left(\frac{N}{n_i}\right) \tag{3-34}$$

$$n_i = BT^{1.5}\exp\left(\frac{-qE_g(0)}{2KT}\right) \tag{3-35}$$

Avec *N:*densité d'impuretés ionisées, *B:c*onstante qui dépend de la température T,$E_g(0)$*:*Energie de gap à 0°K.

3.7.2.3 Expression de l'énergie de gap en fonction de la température

L'énergie de gap dépend aussi de la température. La valeur d'énergie du gap d'AlN varie en fonction de la température et peut être estimée à partir de la formule empirique [22,23, 24,25, 79] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\gamma + T} \tag{3-36}$$

Avec $E_g(0)$=6.25 eV°k, α=1.799 meV.°k^{-1} et γ=1462 °k

L'énergie du gap pour l'aluminium de nitrure est très importante comparée à celles des semi-conducteurs. Le nitrure d'aluminium est donc un matériau isolant de forte résistivité. Ses valeurs de résistivité indiquées dans la littérature sont comprises entre $10^8\Omega$ .cm et $10^{13}\Omega$ .cm à 300 °k.

3.7.2.4 Expression de la tension d'électrode de référence E_{ref} en fonction de la température

La variation de la tension de seuil est liée à la variation de la tension de l'électrode de référence E_{ref} qui dépend de la température selon l'expression suivante [22, 24,25,79] :

$$E_{ref} = 4.7 + 0.205 + 1.4 \times 10^{-4}(T - 289.16) \quad (3\text{-}37)$$

3.7.2.5 Expression du potentiel électrolyte-isolant en fonction de la température

Le potentiel électrolyte-isolant ψ_0 dépend également de la température à travers les termes β, k_a et k_b. La dépendance du terme β est exprimée par l'équation (3-38) tandis que k_a et k_b varient en fonction de la température selon l'équation (3-39) [22, 24,25,79].

$$\beta(T) = \frac{2q^2 N_S \left(\frac{k_b(T)}{k_a(T)}\right)^{1/2}}{KTC_{DL}} \quad (3\text{-}38)$$

$$k_{a,b}(T) = k(T)^{300/T} \quad (3\text{-}39)$$

De même, le potentiel de surface de l'électrolyte χ_{sol} varie avec la température selon l'expression suivante :

$$\chi_{sol} = 0.05 \times \left[1 - \exp(-0.86\,pI)\right] \times \left[1 - 0.008(T - 298.16)\right] \quad (3\text{-}40)$$

Avec $pI = -\log_{10}(FI)$ et *FI est la* concentration ionique.

3.7.2.6 Expression de la tension de seuil V_T en fonction de la température

Le comportement thermique de l'ISFET est plus compliqué que celui du transistor MOS. L'effet de la température s'étend non seulement à une partie semi-conductrice d'ISFET, mais aussi à l'ensemble du capteur [86] comprenant l'électrode de référence, l'interface isolant/électrolyte. Le changement de la tension de seuil d'ISFET avec la température est donné par l'équation 3-41 [22, 24,25,92, 98].

$$\frac{dV_{T\ ISFET}}{dT} = \frac{dV_{T\ MOSFET}(T)}{dT} + \frac{dE_{REF}(T)}{dT} + \frac{d\psi_0(T)}{dT} + \frac{dX_{Sol}(T)}{dT} \quad (3\text{-}41)$$

Avec : V_{TISFET} la tension de seuil d'ISFET, $V_{TMOSFET}$ la tension de seuil de MOS, E_{REF} le potentiel de l'électrode de référence, X_{Sol} le potentiel dipolaire de surface, Ψ_0 le potentiel d'interface électrolyte –isolant.

3.8 Expression du coefficient de température de la sensibilité T_{CS}

Plusieurs travaux [22, 24,25,39], ont démontré que le comportement électrochimique ISFET dépend de la température. En fait, la variation de la température affecte le circuit de détection ISFET qui influe sur les modules suivants : l'électrode de référence, l'électrolyte isolateur et la structure MOSFET. Le coefficient de température du capteur ISFET T_{CS} est la somme de l'ensemble des coefficients des modules mentionnés ci-dessus. Il est donné par la formule suivante :

$$T_{CS} = T_{CR} + T_{CI} + T_{CF} \tag{3-42}$$

Avec *:*

- T_{CR}, le coefficient de température de l'électrode de référence E_{ref} [22, 39], ayant une valeur standard d'environ 0,14 mV/°C.
- T_{CI}, le coefficient de température de l'interface potentiel électrolytique isolant qui dépend à valeur du pH. Il varie de 0,54 mV à 1,1 mV lorsque le pH augmente de 4 à 10 [39].
- T_{CF} , le coefficient de température dans la structure MOSFET de l'ISFET.

3.9 Relation entre la tension de seuil V_T et le potentiel de surface ψ_o pour l'ISFET

Dans le cas du capteur ISFET, le principe est le suivant. L'effet de champ est gouverné par des interactions spécifiques à l'interface couche ionosensible/électrolyte [107]. Quand une espèce est adsorbée à cette interface, il se crée une variation de la charge de surface. La chute de potentiel ψ_o à cette interface est en fonction de l'activité de l'ion mesuré dans la solution, qui permet de modifier la conductivité du canal qui permet aussi de modifier le courant de drain. Il en résulte par conséquent une variation de la tension de seuil du transistor. On peut résumer le principe de l'ISFET par le schéma de la figure 3.19.

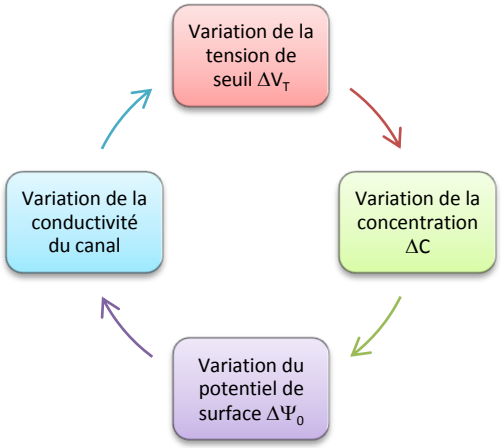


FIGURE 3.19 – Variation de la tension de seuil de l'ISFET en fonction des termes relatifs au potentiel de surface, à l'électrode de référence et au semi-conducteur

Tous ces termes, à l'exception du potentiel d'interface, sont constants à température fixe et pour un isolant donné. La variation de la tension de seuil peut donc s'écrire :

$$\Delta V_T = \Delta \psi_0 \tag{3-43}$$

Le changement le des valeurs de la tension de seuil V_T est mesurable par rapport à l'électrode de référence. Dès lors, le fonctionnement du capteur, la conversion de la grandeur chimique "concentration d'un ion" en un signal électrique est liée à la dépendance de la tension V_T vis à vis de l'activité de l'ion, voir figure 3.20. On calcule la sensibilité par la formule 3-44.

$$S = \frac{V_T(X) - V_T(Y)}{pH(X) - pH(Y)} = \frac{\Delta V_T}{\Delta pH} \tag{3-44}$$

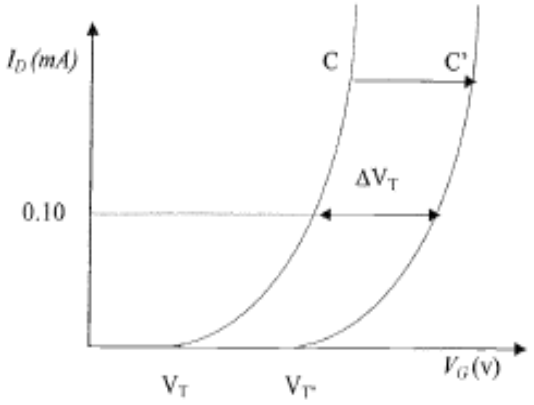


FIGURE 3.20 – Evolution de la caractéristique d'un ISFET en fonction de la concentration de l'ion détecté

3.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les principes fondamentaux de l'électrochimie, à travers les principales réactions qui se produisent aux interfaces électrolyte/isolant/semi-conducteur en détaillant par la suite le développement des formules en se basant dans cette étude sur les deux théories principales (Nernst et Site de Binding). Puis nous approfondissons la théorie sur le principe de fonctionnement d'un capteur ISFET à membrane de nitrure d'aluminium.

Pour simuler les équations qui réagissent sur le fonctionnement du capteur nous proposons d'utiliser la simulation numérique qui est le contexte du chapitre suivant.

Références

[1] T. M. Abdolkader, A. G. Alahdal, A. Shaker and W. Fikry, ISFET pH-sensor sensitivity extraction using conventional MOSFET simulation tools, *Int. J. Chemic. Engin. Appli*., 2015, 6(5),p 346.

[2] A. Andrei, P. Delobelle, C. Meunier, AlN as an actuation material for MEMS applications the case of AlN driven multilayered cantilevers, University of Franche, 16 route de Gray, Science direct, Sensors and Actuators A 141 565–576, 2008.

[5] T. Baffie : Technologies des Assemblages, Matériaux Inorganiques, Seminaire « BRASAGE », Master Professionnel, Université Claude Bernard, Lyon 1,13 et 15 Mars 2006.

[8] P. Begveld, ISFET, Theory and practice, IEEE Sensor conference Toronto, October, 2003.

[9] W. Bunjongpru, S. Porntheeraphat, O. Trithaveesak, N. Somwang, P. Khomdet, W. Jeamsaksiri and J. Nukeaw, The innovative AlN-ISFET based pH sensor, 2008, 5th *I. Conf. Electr. Comp. communi. Infor. Technol. IEEE.* 2, p 833-836.

[11] M. Boutamine, "Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces."2014. Thèse de doctorat.

[12] L. Bousse, S. Mostarshed, V. D. Shoot Bart and Al, Zeta potential measurements of Ta_2O_5 and SiO_2 thin films, *J. Coll. Interf. Scien.,*1991, 147(1),p22-32.

[13] B. Braunannals, pHFETs, construction and instrumentation, Université, Transilvania Braşov, Fascicle of Management and Technological Engineering, 2008, VII (XVII).

[15] T. Brazzini, A. Bengoechea Encabo and M. A. Sánchez Garcia, Investigation of AlInN barrier ISFET structures with GaN capping for pH detection. Sensors and Actuators B: Chemical, *Sens. Actua B: Chemical.* 2013,176, p 704-707.

[16] M. Castellarnau, Integrated cell positioning and cell-based ISFET biosensors, Sensors and Actuators B 120, pp.615-620, 2007.

[19] S. X. Chen, S. P. Chang, S. J .Chang, Investigation of In Nnanorod-based EGFET pH sensors fabricated on quartz substrate, *Dig. J. Nanomater Biostructures.,*2014 9 p1505-1511.

[20] Y. C. Chen, S. S. Jan, J. C. CHOU, Temperature effects on the characteristics of hydrogen ion-sensitive field-effect transistors with sol–gel-derived lead titanate gates, *J.Analyt. Chimi. Acta.,*2004, 516(1-2),p43-48.

[22] J. L. Chiang, J. C. Chou, Y. C. Chen, Study of the pH-ISFET and EnFET for biosensor applications, *J. Med. Biol. Eng.,* 2001, 21(3), p 135-146.

[23] J. L. Chiang, S. S. Jan, Y. C. Chen, and J. C. Chou, Sensing characteristics of ISFET based on AlN thin film. In Optoelectronic Materials and Devices II, *Int. Soci. Optics. Photoni.,* 2000, 4078, p689-696.

[24] J. L. Chiang, Y. C. Chen and J. C. Chou, Simulation and experimental study of the pH-sensing property for AlN thin films, *Jap. J. Appli. Physi.* 2001,40(10R),p 5900.

[25] J. L. Chiang, Y.C. Chen, C. J. Chuan and Al, Temperature effect on AlN/SiO_2 gate pH-ion-sensitive field-effect transistor devices,Jap. J. Appli. Physi., 2002, 41 (2R), p 541.

[26] J.L. Chiang, Study on the pH-Sensing Characteristics of ISFET with Aluminum Nitride Membrane, These Chi noise, University National Sun Yat-Sen, 2002.

[27] J. L. Chiang, H. Sheng, Y. C. Chena, and J.C.Chou: Sensing characteristics of ISFET based on A1N thin film, University of Science and Technology, Taiwan 640, R.O.C. 03 Jan 2001.

[29] J.C. Chou, P. L. Lan, Study on pH at the point of zero charge of TiO_2 pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method, Thin Solid Films, *Thin. Solid. Films.,*2005, 476(1),p157-161.

[39] A. Gaddour, W. Dghais, B. Hamdi and M. Ben Ali, Temperature Compensation Circuit for ISFET Sensor*. Low. Power. Electron. Appl.,* 2020, 10(1),p 2.

[30] C.Christophe, Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE DE LIMOGE, 19 octobre 2007.

[34] E. Derniaux, Etude de structures NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiOx / Pt / AlN déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base Ni pour capteurs de pression haute température, Thèse de Doctorat, Universite de Caen, 16 janvier 2007.

[37] P. Estrela, et al, Field effect detection of biomolecular interactions, Electrochimica Acta 50, pp, 4995–5000, 2005.

[38] A. Fardeheb, Pulvérisation magnétron de couches minces de nitrure d'aluminium a axe c incline en vue de la réalisation des dispositifs a ondes acoustiques vibrant en mode de cisaillement, thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2009.

[41] P. Grundler, Chemical sensors, Springer, pp.7-8, 2007.

[43] C. Hazarika, S. Sharma, Survey on ion sensitive field effect transistor from the view point of pH sensitivity and drift, *J. Sci. Technol.*, 2017 10(37),p 1-18.

[48] E. Iborra, J. Olivares ,Piezoelectric properties and residual stress of sputtered AlN thin films for MEMS applications, Science direct, Sensors and Actuators A 115 501–507, university of polytechnique de MADRID, 2004.

[52] M. I. Khan, K. Mukherjee, R. Shoukat, H. Dong, A review on pH sensitive materials for sensors and detection methods. Microsystem Technologies, *Micr. Syst .Technol.,* 2017 23(10),p4391-4404.

[56] C. S. Lee, S. K. Kim, M. Kim, Ion-sensitive field-effect transistor for biological sensing. Sensors, *Sensors.*2009*,* 9 (9),p 7111-7131.

[57] J. Lepagnol : Le nitrure d'aluminium principales propriétés et applications en électronique, C.D.S. S.A.2003.

[58] H. K. Liao, L. L. Chi, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun, and S. K. Hsiung, Study on pHpzc and surface potential of tin oxide gate ISFET, *Mater. Chemis. Physi*., 1999, 59(1), p6-11.

[61] F. Lopez Huerta, R. M. Woo Garcia, M. Lara Castro, J. J. Estrada Lopez and M. Herrera, An integrated ISFET pH microsensor on a CMOS standard process, *J. Sens. Technol.,* 2013, 3(3),p 57.

[63] G. MAULION, Conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques innovants appliqués à la détection de gaz. 2015. Thèse de doctorat.

[64] C. O. Manlises, F. R. Cruz, C. Wen Yaw and A. Paglinawan, Characterization of an ISFET with Built-in Calibration Registers through Segmented Eight-Bit Binary Search in Three-Point Algorithm Using FPGA, *J. Low. Power. Electron. Appli.,* 2017, 7(3), p 19.

[68] L. Marie, P.Gouzy, Développement d'interfaces adaptées aux analyses biochimiques et biologiques -Application aux capteurs chimiques CHEMFETs, Thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, 15 juin 2004 à LAAS-CNRS.

[72] G. Massobrio, M. Grattarola, G. Mattioli, and J..F..Mattioli, ISFET-based Biosensor Modeling with SPICE, *J. Sens. Actua B: Chemical.,*1990, 1(1-6),p401-407.

[74] L.K. Meixner, S. Koch Simulation of ISFET operation based on the site binding mod el, Sensors and Actuators B, 6, 1992, p. 315-318.

[77] S. E. Naimi, B. Hajji, I. Humenyuk, J. Launay and B. P. Temple, Temperature influence on pH-ISFET sensor operating in weak and moderate inversion regime: Model and circuitry, *Sens. Actua B: Chemical.,* 2014, 202,p 1019-1027.

[79] R. Novitski, H. Einati, Y. Shacham Diamand, Temperature dependence of buried channel ion sensitive field effect transistors, *J. Appli. Physi.,* 2009, 106(9), p 094501.

[81] V. Pachauri, S. Ingebrandt , Biologically sensitive field-effect transistors: from ISFETs to NanoFETs. Essays in biochemistry, *Essays. Biochemistry.,*201660(1), p 81-90.

[85] H. J. Park, S. K. Kim, K. Park, An ISFET biosensor for the monitoring of maltose-induced conformational changes in MBP, *FEBS. Letters.,*2009, 583(1), p 157-162.

[86] J. C. O. Pereira, A. G. Avila, J. C. Briceño, Lipid Vesicle Detection using ISFET devices, *J. Briceño.,*2013, (69),p89-95.

[92] Y. C. Syu, W. E. Hsu and C. T. Lin, field-effect transistor biosensing: Devices and clinical applications, *ECS. J. Soli. Stat. Sci. Technol.,*20187(7),p Q3196.

[98] C. Toumazou, T.S. L. K. Thay, P. Georgiou, A new era of semiconductor genetics using ion-sensitive field-effect transistors: the gene-sensitive integrated cell, *Math. Physi. Engin. Sci.,*2014, 372(2012), p 20130112.

[99] C. N. Tsai, J. C. Chou, T. P. Sun and S. K.Hsiung, Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode,*Sens. Actua B: Chemical*., 2005, 108(1-2),p 877-882.

[100] M. Tabata, T. Goda, A. Matsumoto, Y. Miyahara, Field-effect transistors for detection of biomolecular recognition. In : Intelligent Nanosystems for Energy, Information and Biological Technologies, *Intel. Nanosys. Energ. Inform. Biolog. Technol. Springer.,*2016, p13-25.

[101] R. Taiuk, K Sungho, K.Kihyun, L.Unsang, B.Eunhye, L.Hojoon, K. B.Chang, M. Meyyappan, Silicon nanowire ion sensitive field effect transistor with integrated Ag/AgCl electrode: pH sensing and noise characteristics, The Royal Society of Chemistry, Analyst, 2011, 136, 5012–5016.

[106] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel and P. Bergveld, A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters, Sensors and Actuators B 24, 1995, p. 201-205.

[107] K. Wan : Etude de différentes méthodes de bio fonctionnalisation pour la réalisation de biocapteurs. Application à la détection de pesticides, Thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon, Année 1999.

[109] H. Wu, J. Wang, X. Kang, et al. Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nano particles grapheme chito san nano composite film. Talanta, 2009, vol. 80, no 1, p. 403-406.

CHAPITRE

4

COMPORTEMENT ELECTROTHERMIQUE DU CAPTEUR ISFET

Sommaire

4.1	**Introduction**……	**4-2**
4.2	**Comportement électrique du capteur**……	4-2
4.2.1	Méthode numérique retenue……	4-2
4.3	**Simulation du comportement électrique du capteur**……	**4-3**
4.3.1	Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_{sil}……	4-3
4.3.2	Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s……	4-4
4.3.3	Variation de la sensibilité du capteur en fonction du pH……	4-5
4.3.4	Influence des paramètres pK_a, pK_b sur la sensibilité……	4-5
4.3.5	Variation du potentiel de surface en fonction du pH……	4-6
4.3.6	Variation de la tension de seuil en fonction du pH……	4-7
4.3.7	Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}……	4-7
4.3.8	Extraction du coefficient de la transductance g_m……	4-8
4.3.9	Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS}……	4-9
4.3.10	Extraction de potentiel de surface au point nulle et pH_{PZC}……	4-10
4.3.11	Effet de la linéarité sur la réponse du capteur ISFET……	4-11
4.4	**Simulation du comportement thermique du capteur ISFET**…	**4-13**
4.4.1	Variation du courant de drain sur la tension de grille ……	4-13
4.4.2	Variation du courant de drain sur la tension de grille pour différentes valeurs de pH……..	4-15
4.4.3	Influence de la température sur la tension de seuil……	4-16

4.4.4	Influence de la température sur le potentiel de surface……	4-17
4.4.5	Influence de la température sur la transconductance g_m……	4-18
4.4.6	Extraction de coefficient de température de la sensibilité T_{CS}…	4-19
4.5	**Validation du choix de la membrane de détection**……	**4-19**
4.5.1	Comparaison de la sensibilité……..……	4-19
4.5.2	Comparaison de T_{CS}……	4-23
4.6	**Conclusion**……	**4-24**

4.1 Introduction

La simulation des comportements physico-chimique et thermique du capteur nécessite la résolution des équations non linéaires du modèle mathématique présenté dans le chapitre précédant. Pour résoudre ce système notre choix s'oriente vers la méthode de dichotomie. Les résultats obtenus pour le comportement physico-chimique vont nous servir pour simuler le comportement thermique.

Dans la première partie de ce chapitre on montre les résultats de simulation du comportement physico-chimique du capteur. Il s'agit des paramètres suivants : le potentiel de surface, la sensibilité du capteur et l'influence des paramètres d'acidité et de basicité sur la sensibilité du capteur.

Dans la deuxième partie, nous présentons l'effet de la température sur les paramètres de détection de notre capteur. Noun allons nous focaliser sur l'effet de l'exposant « a » sur le courant de drain, l'évolution du point isotherme, l'effet de la température sur la tension de seuil et la sensibilité du capteur et l'extraction du T_{CS}.

4.2 Comportement électrique du capteur

4.2.1 Méthode numérique retenue

On regroupe sous le terme générique de « méthodes numériques », toutes les techniques de calcul qui permettent de résoudre de manière exacte où, le plus souvent, de manière approchée un problème donné. Une méthode numérique met en œuvre une certaine procédure, une suite d'opérations, généralement en très grand nombre, que l'on transcrira ensuite dans un langage de programmation. On utilise une méthode numérique lorsque la solution analytique n'existe pas, existe mais difficile à obtenir où n'est pas pratique.

Les propriétés désirées d'une méthode numérique doivent être :

- Pratique : La solution doit être calculée en un temps raisonnable ;
- Précise : La solution doit être une bonne approximation de la solution vraie ;

Des informations concernant l'erreur commise sur la valeur calculée doit être évaluées.

Nous avons retenu la méthode de dichotomie, pour simuler les caractéristiques de détection d'ISFET, car elle répond aux exigences de notre étude.

C'est un algorithme de recherche d'un zéro d'une fonction qui consiste à répéter des partages d'un intervalle en deux parties puis à sélectionner le sous-intervalle dans lequel existe un zéro de la fonction. Il est appliqué au sous-intervalle dans lequel le changement de signe se produit, ce qui signifie que l'algorithme de dichotomie est en

soi récursif. L'erreur absolue de la méthode de dichotomie est donnée par la formule suivante : $\frac{b-a}{2^{n+1}}$

L'erreur est diminuée de moitié à chaque étape, ainsi la méthode converge linéairement, ce qui est très lent par comparaison aux autres méthodes. L'avantage de cette méthode est son domaine d'application plus vaste : il suffit seulement que *f*(*a*) et *f*(*b*) soient de signes opposés et qu'on puisse déterminer le signe de *f*(*c*) à chaque itération. De plus, si on se donne la tolérance relative ε, on connaît en théorie le nombre maximum d'itérations nécessaires pour satisfaire cette tolérance : $2^{n+1} = \frac{1}{\varepsilon}$

l'algorithme de la méthode de dichotomie est le suivant :

Algorithme 1 Méthode de dichotomie

Début
1 : Initialisation des valeurs de a, b et l'erreur ε
2 : Calcul de f(a) et f(b)
3 : **Tant que** $(b-a) > \varepsilon$ faire calculer
4 : $x = \frac{a-b}{2}$ Et $f(x)$
Si $(Signe\, f(a) == Signe\, f(b))$ **alors**
5 : $a = x$
$f(a) = f(x)$
Si non
6 : $b = x$
$f(b) = f(x)$
7 : **Fin Si**
8 : **Fin tant**
9: Poser $x = b$
Fin

4.3 Simulation du comportement électrique

4.3.1 Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_{sil}

La figure 4.1 présente la variation du potentiel Ψ_0 de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_{sil}. Elle est donnée par l'équation 3-16.

En général N_{sil} varie entre $5x10^{18}/m^2$ et $10^{19}/m^2$. Dans notre cas il varie de $0.3x10^{18}/m^2$ à $6x10^{18}/m^2$, voir équation 3-16. En effet, c'est pratiquement, autour d'une valeur de N_{sil} supérieure à $10^{18}/m^2$ que le potentiel de surface devient une fonction linéaire de la variation du pH de la solution électrolytique. Sachant que le pH varie sur une gamme de valeurs comprises entre 1 et 14. Nous remarquons également que N_{sil} a une influence directe sur la linéarité du capteur. En effet, aux petites valeurs de N_{sil}, la courbe devient fortement non linéaire et la plage des valeurs de Ψ_0 linéaire se restreint autour de zéro, d'où une faible sensibilité. Donc pour obtenir une grande

sensibilité il faut tout simplement travailler dans une gamme de valeurs élevées de N_{sil}. Par ailleurs, toutes les courbes passent par un même point de pH qui correspond à la valeur de Ψ_0 nulle.

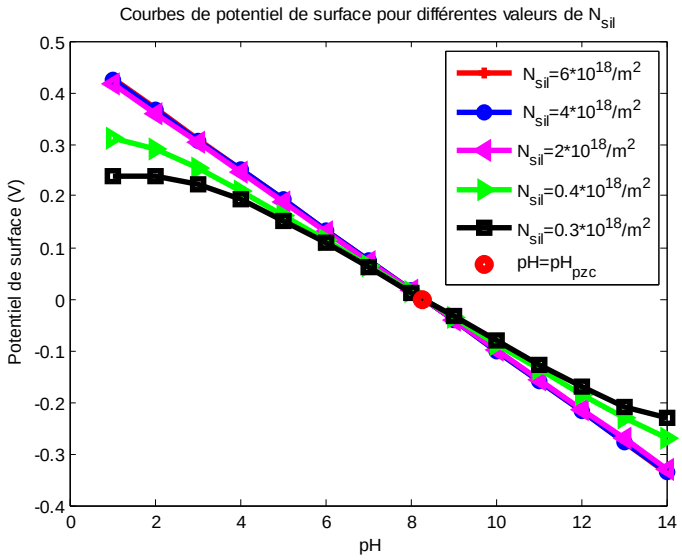


FIGURE 4.1 – Variation du potentiel de surface Ψ_0 en fonction du pH, $pHpzc$=8.27, K_a =1.37x10^{-8},K_b= 2.1x10^{-9} , C_{DL}=20 µF/cm^2 , pour différentes valeurs de N_{Sil} N_{nit}=0 et K_n=0

4.3.2 Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s

Comme dans le cas de la figure 4.1, nous remarquons sur la figure 4.2, que N_s a une influence directe sur la linéarité du capteur.

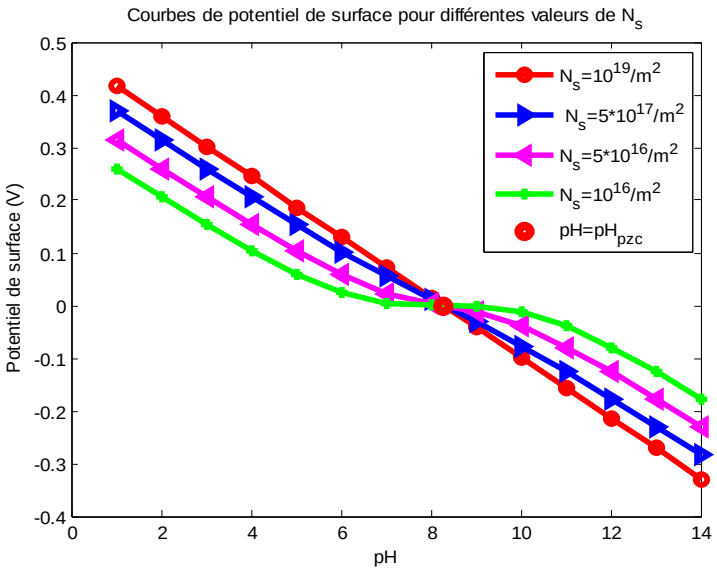


FIGURE 4.2 – Variation du potentiel de surface Ψ_0 en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s

En effet, aux petites valeurs de N_s, les courbes deviennent fortement non linéaires et la sensibilité du capteur diminue. Par contre, pour des valeurs de N_s supérieures ou égales à$10^{19}/m^2$, nous observons une amélioration de la sensibilité du capteur et donc de sa de réponse. Il serait donc intéressant de voir l'influence de N_s sur la sensibilité de Ψ_0.

4.3.3 Variation de la sensibilité du capteur en fonction du pH pour les différentes valeurs de N_s

La figure 4.3 montre que la sensibilité du capteur est fortement influencée par la valeur de N_s, lorsque pH se trouve au voisinage de pH_{pzc}. Pour avoir une sensibilité acceptable, il faut que N_s soit supérieur ou égal à $3.95.10^{17}/m^2$. Pour cette valeur, nous aurons une sensibilité de l'ISFET qui est approximativement égale à 55 mV/pH (courbe en rouge). La sensibilité du capteur peut encore être améliorée pour une valeur maximale de N_s égale à 59 mV/pH (courbe en bleu). Elle reste constante pour N_s égale à $10^{19}/m^2$, quelle que soit la valeur du pH.

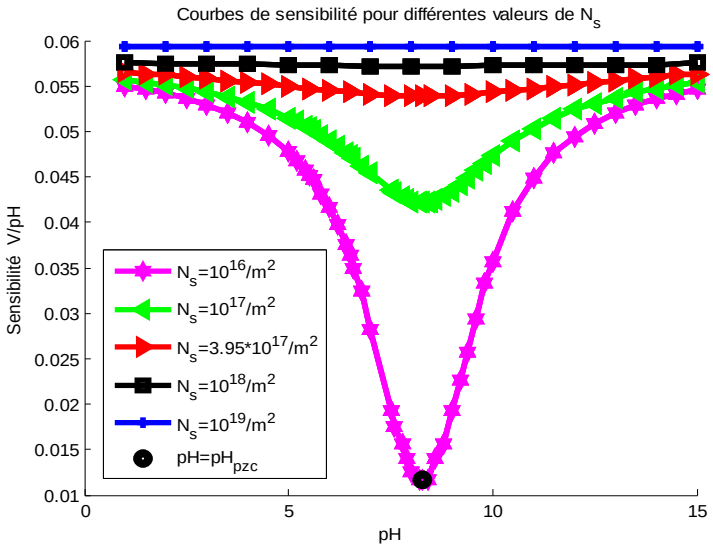


FIGURE 4.3 –Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs deN_s

4.3.4 Variation des paramètres pK_a pK_b par rapport à la sensibilité

La figure 4.4, présente l'influence des paramètres pK_a et pK_b sur la sensibilité du capteur. La variation de la sensibilité par rapport au pH est donnée par l'équation 3-24.

Cette dernière présente la relation entre les paramètres pK_a, pK_b et la sensibilité du capteur. Pour obtenir une bonne sensibilité, il faut augmenter pK_a et démunier pK_b.Pour une valeur de sensibilité égale à 55 mV/pH et pH_{PZC} = 8.27 de la figure 4.4, nous obtenons les valeurs des paramètres pK_a=7.86 et pK_b=8.68, d'où K_a=1.37x10^{-8} et K_b=2.1x10^{-9}.

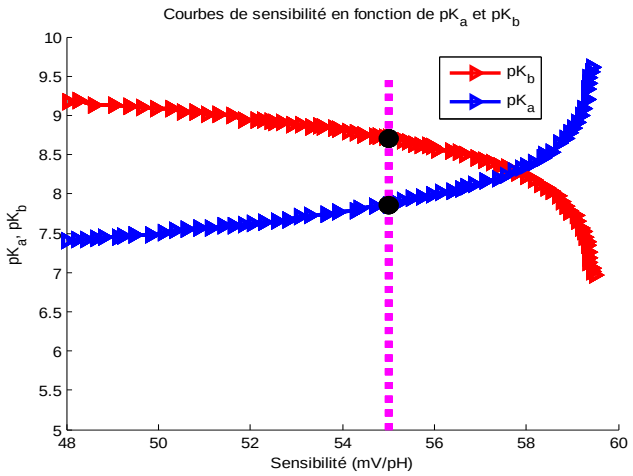


FIGURE 4.4 –Variation de pK_a, et pK_b en fonction de la sensibilité, pour S=55 mV/pH

4.3.5 Variation du potentiel de surface en fonction du pH pour les différentes valeurs de K_a et K_b

D'après les courbes obtenues précédemment de la figure 4.2, nous constatons que N_s est un facteur primordial pour l'interaction de la solution électrolyte avec la membrane de l'ISFET. Par conséquent plus N_s est grand, plus la sensibilité à la détection du pH est meilleurs et plus la réponse du capteur est linéaire. Cela caractérise le bon fonctionnement du capteur ISFET, d'où N_s sera choisi égal à $10^{19}/m^2$. Voyons à présent l'influence du rapport K_b/K_a qui variera de $10^{-12}/10^{-4}$ à $10^{-9}/10^{-7}$. Il est évident que plus ce rapport est grand, mieux se comportera le capteur en terme de sensibilité à la détection pH et aussi en terme de linéarité de la réponse comme le montre la figure 4.5.

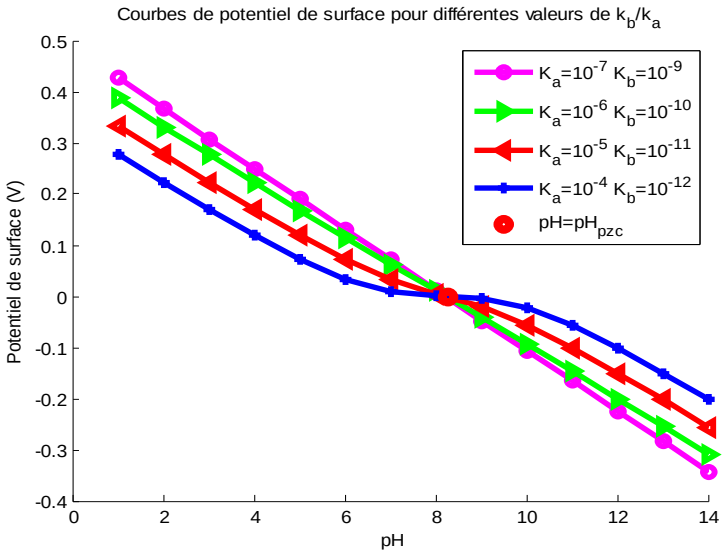


FIGURE 4.5 –Variation du potentiel de surface Ψ_0 en fonction du pH, pour différentes valeurs de K_b/K_a

4.3.6 Variation de la tension de seuil en fonction du pH

La figure 4.6 présente la variation de la tension seuil en fonction de pH. Nous observon en examinant cette dernière que cette évolution dépend de pH ce qui montre que l'augmentation de la tension de seuil provoque une élévation du potentiel hydrogène (activité des ions) pH, qui est due à $N_s$comme mentionné précedement. En effet, N_s est un facteur primordial, plus il est important,mieux le capteur se comportera en terme de linéarité et sensibilité améliorée).

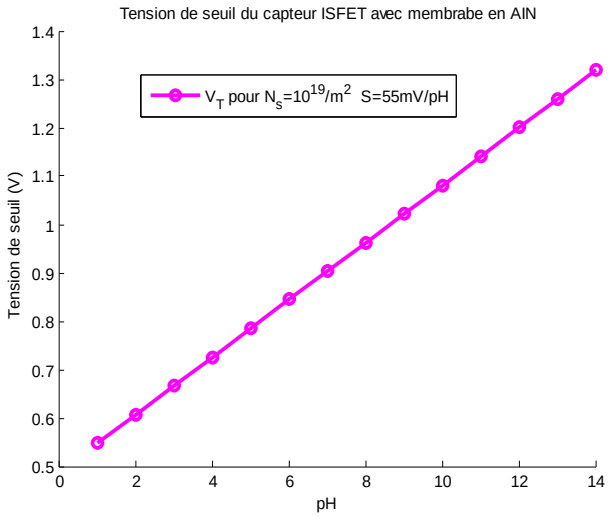


FIGURE 4.6 –Variation de la tension de seuil en fonction du pH

4.3.7 Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}

La figure 4.7présentela caractéristique de transfert du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS} à V_{DS} constante qui fait apparaître une liaison entre la tension grille-source V_{GS} et l'activité des ions hydrogène pH dans une solution.

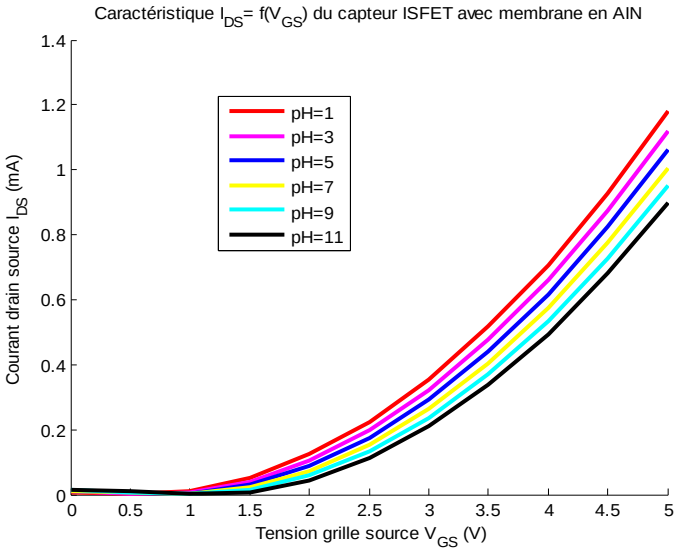


FIGURE 4.7 –Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}, pour différentes valeurs de pH

On voit que pour un courant drain-source I_{DS} constant la variation de la tension grille source V_{GS} est proportionnelle à la variation de la quantité des ions hydrogène dans une solution.

Pour mesurer l'activité des ions, on utilise soit le régime linéaire de fonctionnement des capteurs ISFET soit le régime saturé. Les particularités de la détection du pH-ISFET dans les deux régimes vont être expliquées ci-dessous. La linearité de ces courbes nous montres que le capteur ISFET a une réponse linéaire dans les différentes soulutions tanpons au pH.

La sensibilité est améliorée. Dans tous les cas, la sensibilité du capteur est égale à la valeur prédite par la loi de Nernst qui est égale à 59 ,2mV/pH.

Les caractéristiques I_{DS} =f(V_{GS}) permettent d'extraire les paramètres propres au transistor MOS. Ce sont des paramètres classiques typiques liés à la technologie CMOS, à savoir g_m, λ et V_T respectivement transconductance, paramètre de modulation et tension de seuil. La méthodologie d'extraction des paramètres est expliquée dans le paragraphe qui suit.

4.3.8 Extraction du coefficient de la transductance g_m

La tension V_{DS} est maintenue constante. Les caractéristiques courant-tension ont été tracées pour différentes températures. Pour un courant de drain-source I_{DS} fixe, nous observons une variation de la tension de seuil (plus précisément de composantes ψ_0 et E_{ref}, correspondant au potentiel de surface et de la tension de référence), dépendante de la température fait l'objet de la figure 4.8.

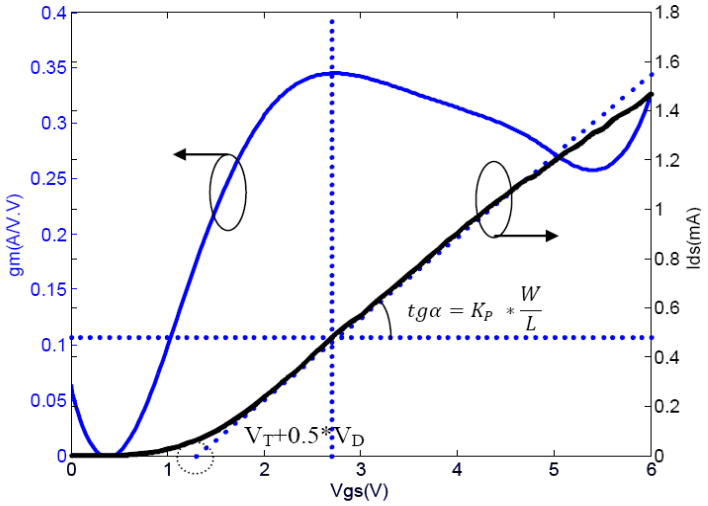


Figure 4.8– Extraction de la tension de seuil et du coefficient de la transconductance, pour V_{DS} =0.5 V, pH=5.2, T=52°C

D'abord, les données de la courbe caractéristique I_{DS}=f(V_{GS}) sont dérivées pour obtenir la courbe de transconductance g_m (V_{GS}). Son maximum permet de déterminer le point d'inflexion à partir duquel est définie la tangente à la courbe I_{DS}=f(V_{GS}). La pente de cette tangente correspond au coefficient de transconductance, noté g_m, alors que son intersection avec l'axe des abscisses V_{GS} représente la tension de seuil, notée V_T [14, 17,103].

Théoriquement, nous avons donc prouvé qu'il est plus intéressant de mesurer la tension grille source V_{GS} qui dépend linéairement de l'activité des ions (pH↔V_T) quel que soit le régime de fonctionnement. La figure 4.9, présente la variation de la tension V_{GS} en fonction de pH dans les différents domaines de fonctionnement du capteur ISFET : linéaire et saturé. La sensibilité du capteur dans la zone linéaire où saturée est la même et, d'après les courbes, elle se situe autour de 59,3 mV/pH. Dans tous les cas, la sensibilité du capteur est égale à la valeur prédite par la loi de Nernst et on dit que le capteur a une réponse Nernstienne.

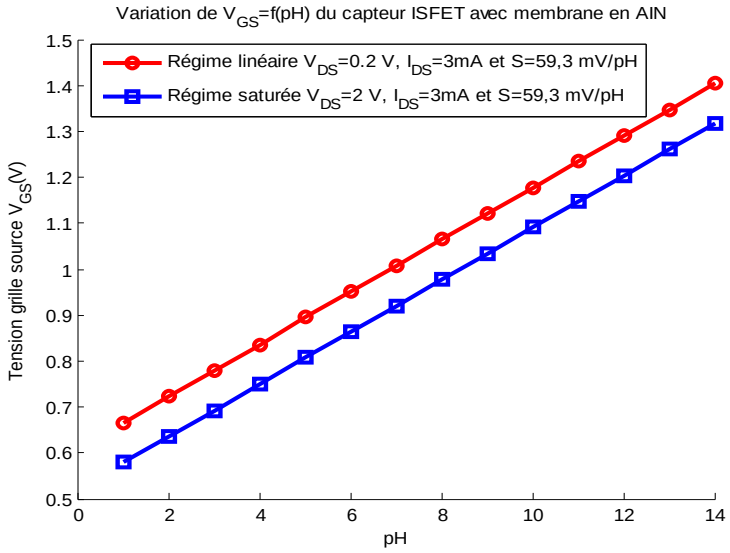


FIGURE 4.9 –Variation de la tension V_{GS} en fonction de pH, pour différents régimes de fonctionnement

4.3.9 Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS}

La figure 4.10, montre une famille des courbes caractéristiques couran-tension qui expriment la relation entre le courant I_{DS} et la tension drain source V_{DS} respectivement obtenues dans des solutions tampon de pH qui varie de 1 jusqu'à 11 dans l'ordre impair avec un pas de 2^{n+1}.

Nous remarquons que pour une tension de référence d'électrode constante (V_{GS}=3V), le comportement du courant I_{DS} en fonction de la polarisation du drain prévoit deux régions : la première appelée le régime linéaire (qui est compris entre 0 et 3 V environ), et la seconde, appelée régime de saturation qui commence à partir de 3 Volts, et qui correspond à l'apparition du point de pincement dans le canal. En outre, dans la région de saturation, les résultats montrent que la grille de l'ISFET AlN/SiO_2 a une actuelle variabilité ΔI_{DS} apparente au cours d'une tension de référence d'électrode constante (V_{GS}=3V).

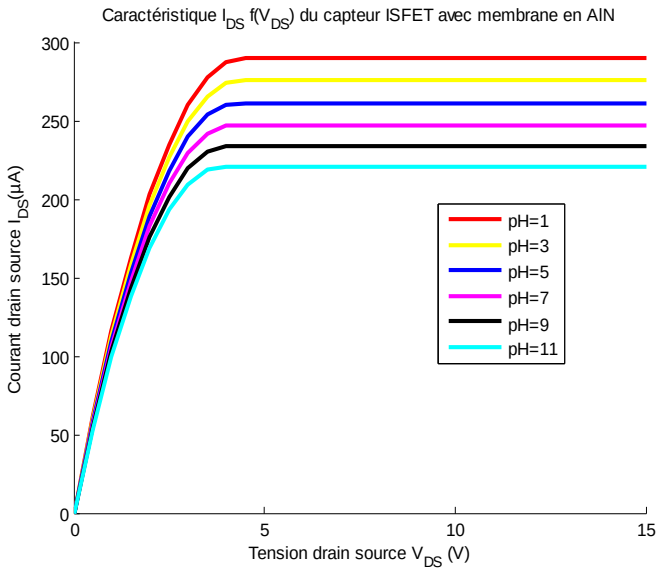


FIGURE 4.10 – Variation du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS}, pour différentes valeurs de pH

La tendence et l'apparence de ces courbes montrent que le canal de l'ISFET change avec l'augmentation de la valeur de pH « effet des polarisation de grille et de drain ». En d'autres termes, les pertes du courant drain source diminue avec l'augmentation dupH dans des solutions tampon. On peut voir aussi que le courant de drain atteint sa valeur maximale lorsque la tension de grille est égale à 3V.

4.3.10 Extraction de potentiel de surface et pH_{PZC}(potentiel au point nul)

Nous constatons d'après la figure 4.11 que le potentiel Ψ_0 dépend de la valeur du pH, des matériaux de la membrane et de l'exploitation de la température.

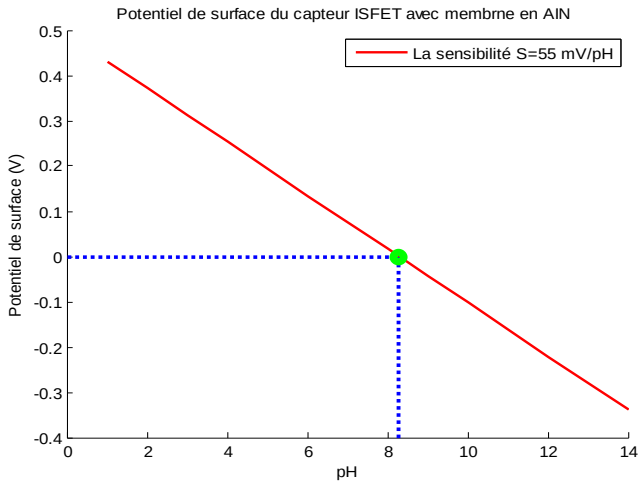


FIGURE 4.11 – Variation du potentiel de surface en fonction de pH

La figure 4.12, montre les courbes caractéristiques du courant I_{DS} par rapport à la tension V_{GS} pour le capteur PH-ISFET à membrane d'Aluminium de Nitrure et le MOSFET.

A partir du potentiel de surface $\psi_0 = 0.675 - \Delta V_T$, nous pouvons obtenir la tension de seuil ΔV_T pour les différents pH traités en substituant V_T *(MOSFET)* et V_T *(ISFET)* dans l'équation 3-25. L'augmentation de la valeur de pH entraine une diminution du potentiel de surface ; ceci implique une diminution de l'activité des ions H^+. Lorsque le potentiel de la surface est égal à zéro, la valeur du pH est définie comme pH_{pzc}. La réponse du capteur est linéaire et la sensibilité au pH est principalement améliorée à la valeur de 55 mV/pH. La sensibilité du capteur est calculée d'après le graphede la figure 4.11 de la façon suivante : *S*=arc tan ((0.4307+0.34)/14), S = 55 mV/pH.

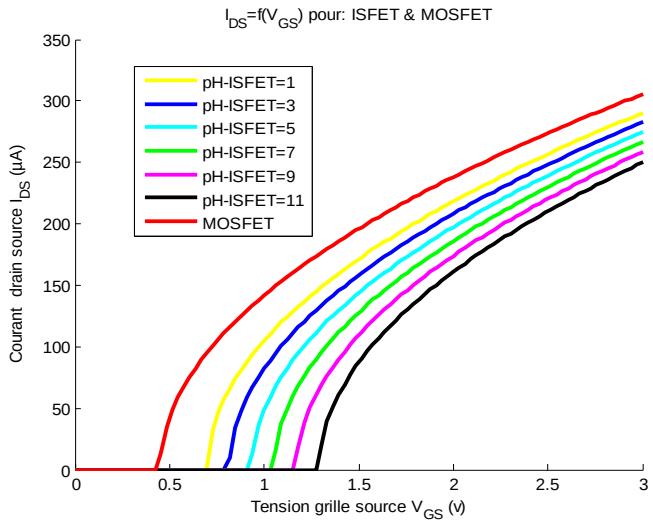


FIGURE 4.12 –Variation de la racine d*u* courant I_{DS} en fonction de la tension V_{GS}, pour le MOSFET et pH-ISFET

4.3.11 Effet de la linéarité sur la réponse du capteur ISFET

La figure 4.13, présente la variation du courant de drain I_{DS} en fonction de pH, pour différentes valeurs de V_{GS}. Pour examiner la linéarité de la réponse du capteur, nous avons eu recours à deux simulations :

Simulation 1 :Calcul du courantI_{DS} en fonction de pHpour différentes valeurs de V_{GS}
Pour déterminer la variation du courant I_{DS} par rapport au pH, on fixe la tension drain source à 0.2V, et on fait varier la tension d'électrode de référence V_{GS} (1, 3 et 5V).

Traitement des cas suivants :

- **Cas 1 : Calcul du courantI_{DS}en fonction de pH pour V_{GS}=1V**

D'après la forme de la courbe descendante puis ascendante, nous remarquons que la réponse du capteur est non linéaire courbe rouge de la figue 3.13; autrement dit que le courant décroit linéairement avec des faibles valeurs de quelques µA au tour du pH qui varie de zéro jusqu'à huit puis il augmente à nouveau lorsque le pH atteint la valeur

du pHpzc =8,27, par constatation le courant I_{DS} n'admet pas une linéarité au tour du pH.

- **Cas 2** : **Calcul du courant I_{DS}en fonction de pH pour V_{GS}=3V**

Par rapport à la courbe précédente, nous pouvons constater que le courant décroit rapidement mais avec un pas de variation élevé. Cette décroissance de courant suit aussi une forme linéairement (courbe bleu de la figure 3.13).

- **Cas 3** : **Calcul decourant I_{DS}en fonction de pH pour V_{GS}=5V**

La courbe noir de la figure 3.13, permet d'avoir une bonne linéarité par rapport aux deux cas cités précédemment.

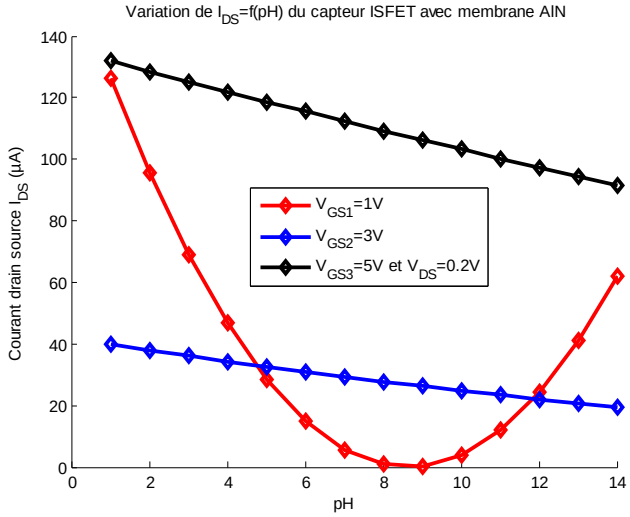


FIGURE 4.13 – Variation du courant de drain I_{DS} en fonction de *pH*, pour différentes valeurs de V_{GS}

Simulation 2: Calcul de V_{GS} =f(*pH*) pour I_{DS} =0.3mA

Nous examinons, maintenant la variation de la tension d'électrode de référence V_{GS}par rapport au *pH* lorsque le courant I_{DS} est fixé à 0.3 mA.

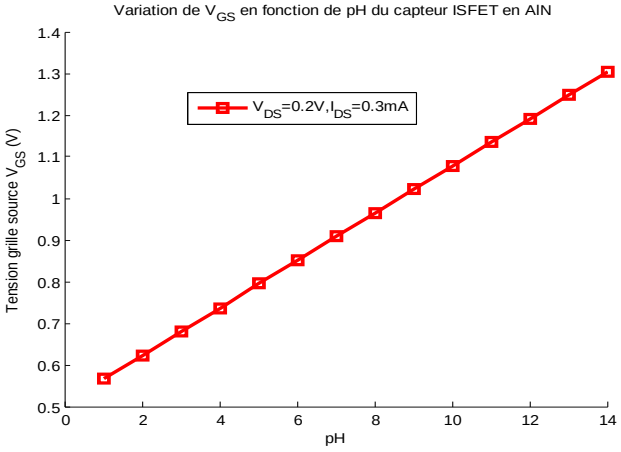


FIGURE 4.14 – Variation de la tension de grille V_{GS} en fonction de pH, pour I_{DS} =0.3mA

Nous constatons, en analysant la figure 4.14, que cette courbe croit linéairement avec la valeur du pH et est presque similaire à la variation de la tension de seuil de notre capteur pH-ISFET, voir figure 4.6. La variation de la tension grille-source V_{GS} est reliée dans ce cas uniquement à la variation de V_T qui dépend de la variation du pH.

4.4 Simulation du comportement thermique

4.4.1 Variation du courant de drain sur en fonction de la tension de grille

La figure 4.15présente l'évolution du courant de drain I_{DS} du capteur en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de température avec l'exposant a=1.18. Nous remarquons que le courant I_{DS} augmente avec la tension de grille V_{GS} jusqu'à V_{GS}≈2.5 V appelée point isotherme, la température n'a pas d'influence sur I_{DS}. Au-delà de cette valeur, nous obtenons un courant I_{DS} qui varie inversement avec la température. Ceci est dû à la mobilité des porteurs de charges qui est une fonction inverse de la température, voir équation 3-32.

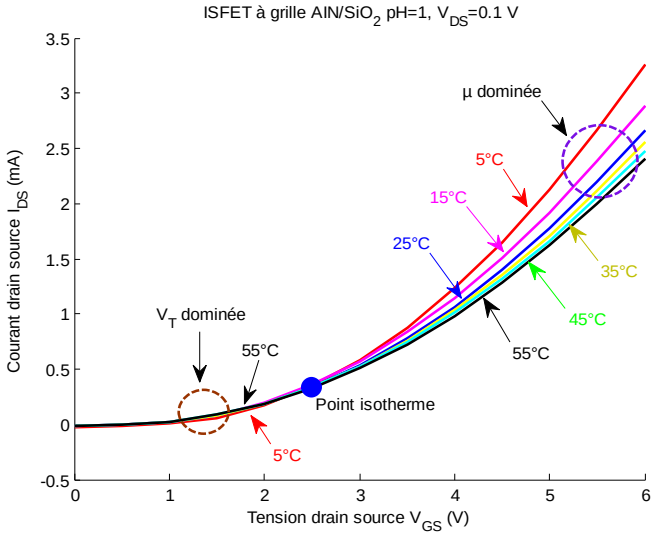


Figure 4.15 –Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille, pour des températures variant de 5°C à 55°C avec un pas de 10°C pour l'exposant a=1.18

Pour V_{GS} variant de 0 jusqu' à 2V, nous observons un décalage de la tension de seuil V_T en dessus du point isotherme (T=0°C) qui se traduit par une augmentation de cette dernière lorsque la température diminue, voir figure 4.16.

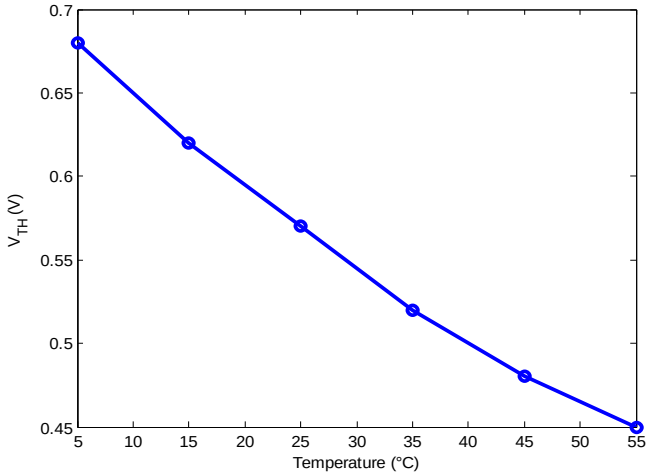


FIGURE 4.16 – Variation de la tension de seuil en fonction de la température ambiante

Pour V_{GS} variant de 3 jusqu' à 6V, la dégradation de la mobilité µ est observée en dessous du point isotherme. Nous constatons que cette dernière dépend de la température et elle augmente nettement lorsque la température décroit, phénomène bien connu en physique des semi-conducteurs [50, 88], puisque une décroissance de température réduit les vibrations du réseau cristallin et diminue par conséquent les collisions avec les atomes. Pour donner un ordre de grandeurs des valeurs de la mobilité observées sur la figure 3.15, les valeurs les plus élevées pour chaque température sont respectivement présentées dans la figure 4.17.

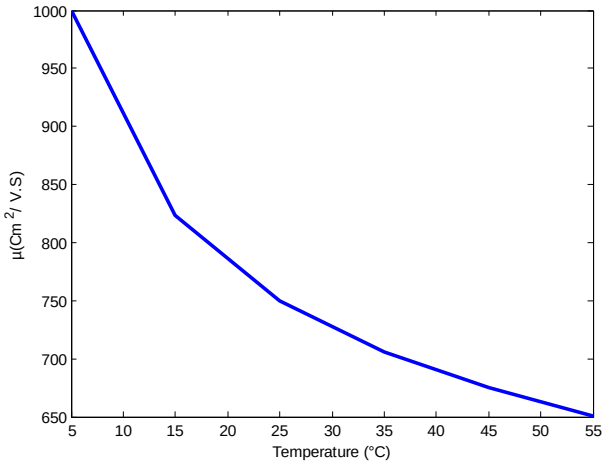


FIGURE 4.17 –Variation de la mobilité en fonction de la température ambiante

- **Pour a=1.08**

La figure 4.18, présente l'évolution du courant de drain I_{DS} du capteur en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de température avec l'exposant a=1.08. Cette figure montre l'influence de l'exposant a sur le courant de drain I_{DS}. En effet, nous remarquons un décalage du point isotherme jusqu'à une valeur de V_{GS}≈2.8 V. De plus, la température a une faible influence sur le courant I_{DS}.

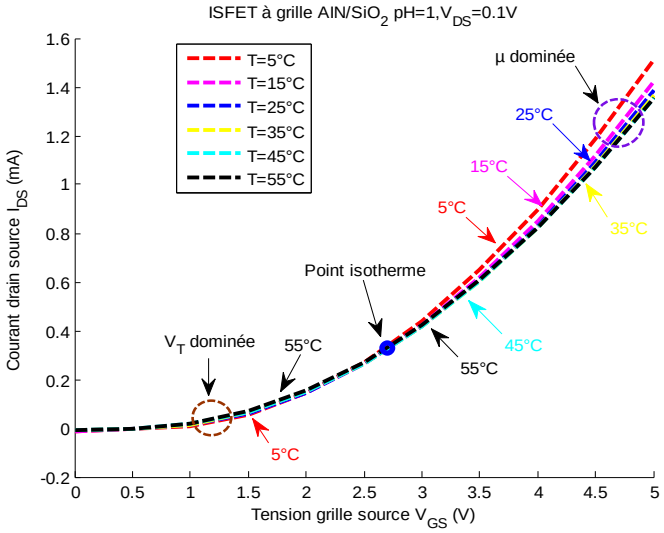


FIGURE 4.18 – Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille, pour des températures variant de 5°C à 55°C avec un pas de 10°C pour l'exposant a=1.08

4.4.2 Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de pH

La figure 4.19, présente l'évolution du courant de drain I_{DS} du capteur en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de température et pour des valeurs de pH 1 et 7. Les courbes sont similaires à celles de la figure 4.15. Pour les deux valeurs de pH 1 et 7, nous remarquons que les points isothermes prennent respectivement les valeurs V_{GS}≈2.7 V et V_{GS}≈2.82 V.

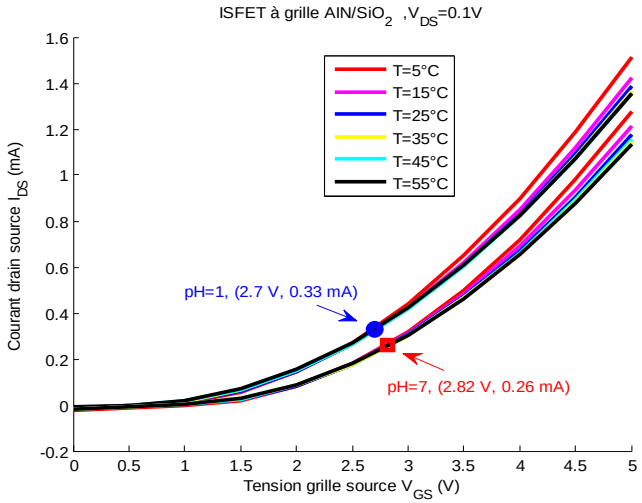


FIGURE 4.19 –Variation du courant de drain en fonction de la tension de grille, pour des températures variant de 5°C à 55°C avec un pas de 10°C, pour l'exposant a=1.08 et des pH=1 et 7

Les points isothermes dépendant de la température, sont extraits à partir de la figure 4.19 en faisant varier le pH de la solution tampon de 1 à 11 avec un pas de 2. Le

déplacement de ces points est illustré sur la figure 4.20.En effet la variation du point isotherme entraine une variation du courant de drain et de la tension de seuil du capteur. Celle-ci influe sur la variation du potentiel de surface qui, lui influe sur l'activité des ions à détecter. C'est pour cette raison qu'on examine l'évolution de ces points sur le courant de drain.

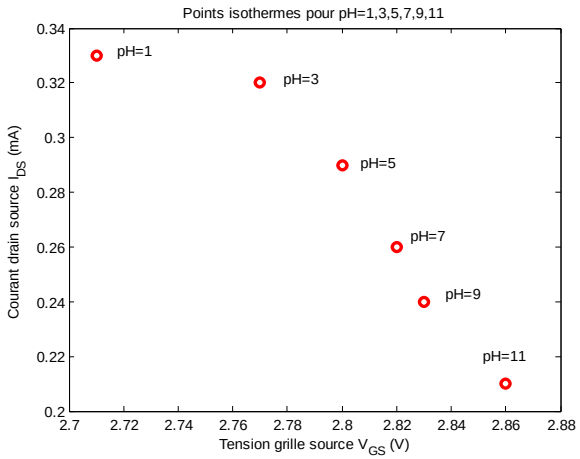


FIGURE 4.20 – Evolution des points isothermes, pour differentes valeurs de pH

4.4.3 Influence de la température sur la tension de seuil

La figure 4.21, montre la variation de la tension de seuil en fonction du pH pour une gamme de températures allant de 5 à 65°C. Nous remarquons que la tension de seuil varie linéairement avec le pH. De plus, la température influe sur la mobilité des porteurs de charges dans le canal et donc sur la sensibilité du capteur comme le montre cette figure.

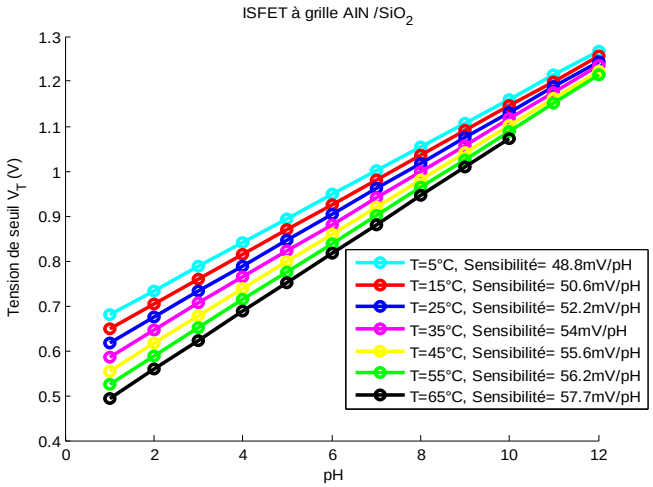


FIGURE 4.21–Variation de la sensibilité du capteur sur la variation de la tension de seuil en fonction du pH pour des températures variant de 5°C à 65°C avec un pas de 10°C

La figure 4.22, montre la variation linéaire de la tension de seuil en fonction de la température, obtenue au moyen du tracéI_{DS} =f(V_{GS}). Notons que lorsque la température

augmente de 283°K (10°C) à 333 °K (60°C), la tension de seuil diminue de 0.95V à 0.82V (une diminution de 0.13V). Selon la figure 4.22 la tension de seuil V_T= 0,9 V à T =27°C. Lorsque le pH est maintenu constant à 6, la dérive en température peut être estimé à -2.0092 mV/°C. Cette valeur de dérive est égale à la dérive de la tension de seuil de transistor MOSFET, estimée à environ 2 mV/°C [46].

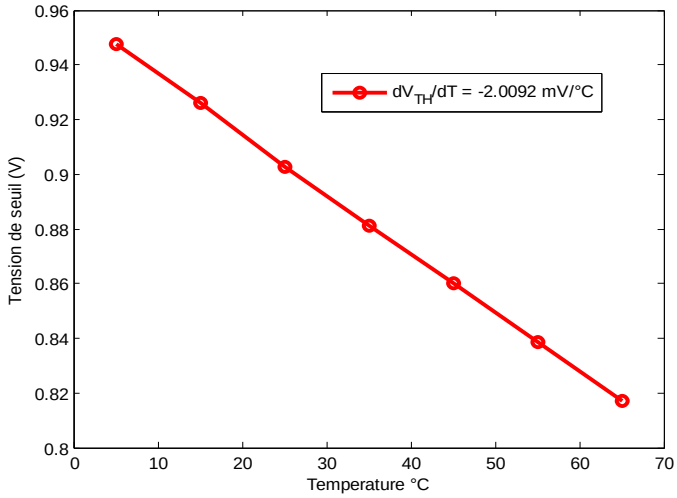


FIGURE 4.22 –Variation de la tension de seuil en fonction de la température pour V_{DS} =0.5 V, *pH*=6

4.4.4 Influence de la température sur le potentiel de surface

La figure 4.23, montre la variation du potentiel de surface en fonction du pH pour une gamme de températures allant de 5 à 65°C. Nous remarquons que le potentiel de surface décroit linéairement avec le pH. D'autre part, la tension de seuil et la sensibilité augmentent avec la température comme le montre cette figure.

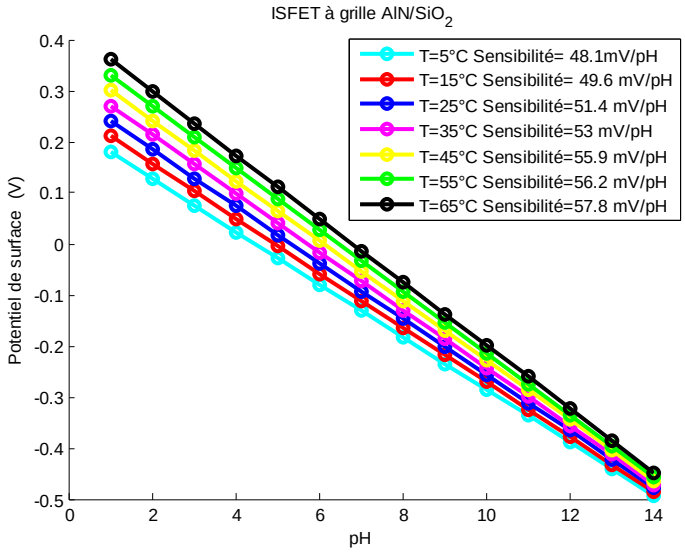


FIGURE 4.23 – Variation de la sensibilité du capteur avec le potentiel de surface en fonction du pH, pour différentes températures

Le potentiel de surface est responsable à 75%, du décalage de la tension de seuil et par conséquent du décalage du point iso thermique. Il est à noter de prendre en compte la dépendance en température de K_a et K_b.

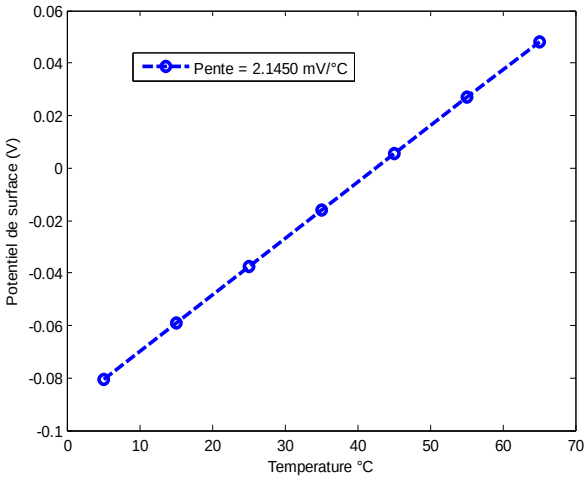


FIGURE 4.24 –Variation du potentiel de surface en fonction de la température ambiante, pour pH=6

Les résultats ont montré que le potentiel de surface varie avec la variation de l'activité de la concentration d'ions conformément à la loi de Nernst. Le potentiel de surface se comporte en fonction de la théorie avec une excellente linéarité pour un pH compris entre 0 et 14. L'interférence d'ionisation de l'eau sera observée autour du pH = 6.La figure 4.24, montre une dépendance linéaire entre le potentiel de surface et la température avec une pente de 2.1450 mV/°C.

4.4.5 Influence de la température sur la transconductance g_m

Le coefficient de transconductance g_m dépend aussi de la température. Ce paramètre dépend en fait de la mobilité des porteurs de charge et de la capacité de l'oxyde. Les résultats de simulation sont consignés sur la figure 4.25.

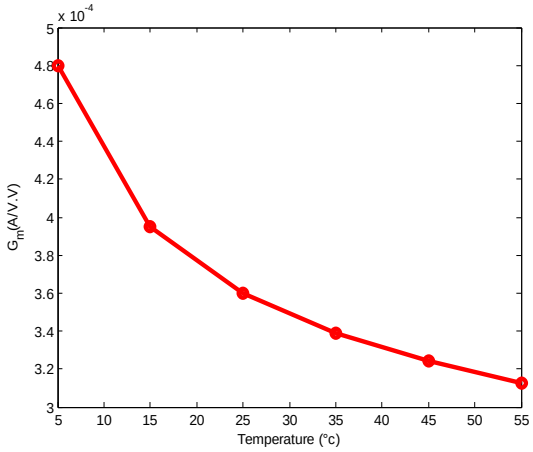


FIGURE 4.25 – Variation de la transconductance g_m en fonction de la température, pour V_{DS} = 0.5V, pH =6

Le paramètre de transconductance diminue avec l'augmentation de la température. Le paramètre de transconductance g_m= 0,3559.10^{-3} (A/V^2) à T =27°C.

4.4.6 Extraction de coefficient de température de la sensibilité T_{CS}

Le coefficient de température de la sensibilité T_{CS} est déduit du graphe de la figure 4.26 qui présente l'influence de la température sur la sensibilité du capteur dans une solution aqueuse. Il s'agit de calculer la pente de la droite approchée (bleu) par rapport à la courbe (rouge) par la formule suivante :T_{CS}= arc tan ((58-49.5)/65). Ce coefficient est égal à 0.130 mV/pHC°. Nous remarquons que la sensibilité du capteur est influencée par la température. En effet, il a une meilleure sensibilité pour les petites valeurs de T_{CS}.

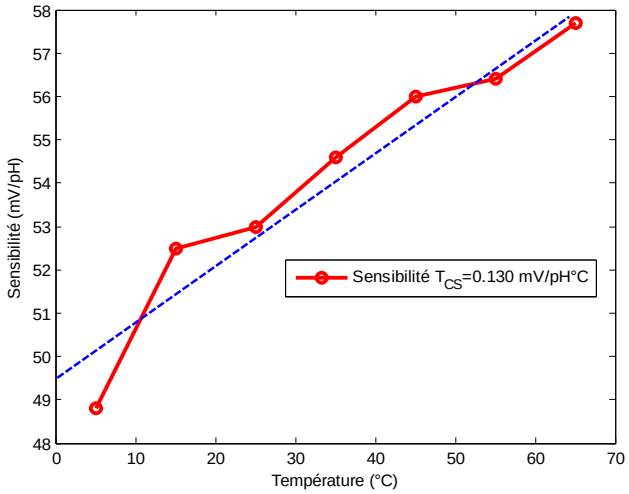


FIGURE 4.26 –Variation de la sensibilité en fonction de la température dans une solution aqueuse pour une gamme de températures variant de 5°C à 65°C avec un pas de 10°C

4.5 Validation du choix de la membrane de détection

4.5.1 Comparaison de la sensibilité de la membrane maintenue avec celles d'autres membranes

Pour s'assurer que les données calculées sont cohérentes avec les données réelles, nous avons fait une étude comparative des différentes caractéristiques pysico-chimiques de différentes membranes à savoir : le nitrure desiliciuSi_3N_4, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3, l'oxyde de l'anthanide TiO_2 et l'oxyde d'étain SnO_2 avec notre membrane de nitrure d'Alimunium AlN.

Chaque membrane ases propre caractéristiques de détéction, ces données sont prises de la litérature [22, 29, 69] voir la table 4.1. Pour valider nos résultats, nous avons introduit ces donnés dans notre modèle et on a calculé la sensibilité de chaque membrane en faisant varier N_s.

Membrane	Paramètres
Si_3N_4 [28]	K_a=15.8,K_b=63.1x10^{-9},pH_{pzc}=6.8,C_{DL} =2.49x10^{-5}F/cm^2
Al_2O_3[28]	K_a=12.6x10^{-9},K_b=12.6x10^{-9},pH_{pzc}=8,C_{DL}=20 µF/cm^2
TiO_2 [21]	K_a=12.6x10^{-9},K_b=79x10^{-10},pH_{pzc}=6.2,C_{DL}=20 µF/cm^2
SnO_2 [29]	K_a=10^{-6},K_b=10^{-10},pH_{pzc}=6, C_{DL}=20 µF/cm^2.

TABLE 4.1 – Données des traveaux connexes

La figure 4.27, montre la sensibilité du capteur avec une membrane en nitrure de silicium Si_3N_4. Nous remarquons que cette dernière est fortement influencée par la valeur de N_s lorsque le pH se trouve au voisinage de pH_{pzc}. Pour avoir une sensibilité acceptable, il faut que N_s soit supérieure où égale à 10^{19}/m^2. Pour cette valeur , nous obtenons une sensibilité qui est égale approximativement à 52 mV/pH (courbe bleu) du capteur ISFET en membrane Si_3N_4 .

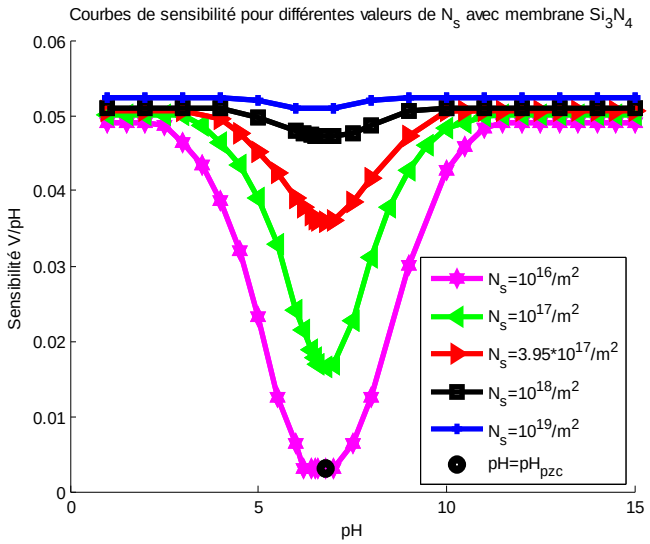


FIGURE 4.27 – Variation la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en Si_3N_4

De la même façon nous examinons maintenant la sensibilité du capteur ISFET à membrane d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Nous remarquons que cette dernière est aussi influencée par les valeurs de N_s. Pour avoir une sensibilité accéptable, il faut que $N_s$soit supérieure où égale à 10^{19}/m^2. pour cette valeur , nous obtenons une sensibilité qui est égale approximativement à 54 mV/pH (courbe bleu) du capteur ISFET à membrane Al_2O_3 voir figure 4.28.

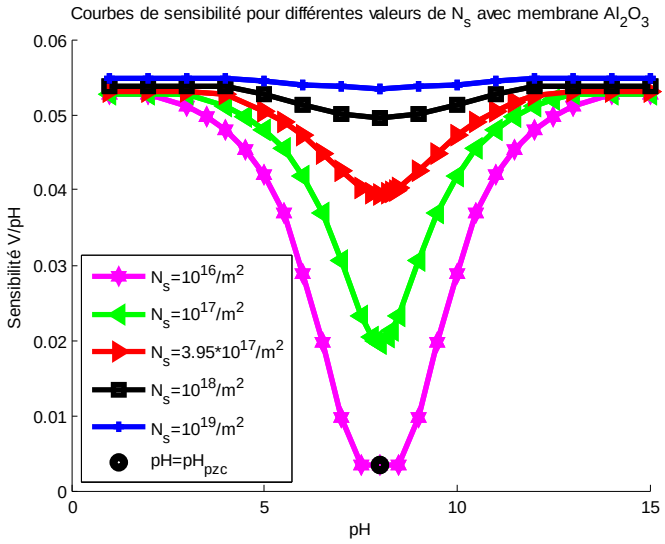


FIGURE 4.28 – Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en Al_2O_3

Une nouvelle membrane est étudiée pour extraire la sensibilité du capteur ISFET pour les différentes valeurs de N_s qui est l'oxyde de lanthanide (TiO_2). Nous voyons que N_s est un facteur important qui influe sur la sensibilité du capteur lorsque le pH se trouve à l'entourage de pH_{pzc}. Pour N_s égal à 10^{19}, nous remarquons que la courbe de la sensibilité se stabilise à une valeur convenable de 56mV/pH voir figure 4.29. Cette membrane (TiO_2), possède une sensibilité quasinernstienne qui est supérieur à la sensibilité des membranes (Si_3N_4 et Al_2O_3) mentionnées précédemment.

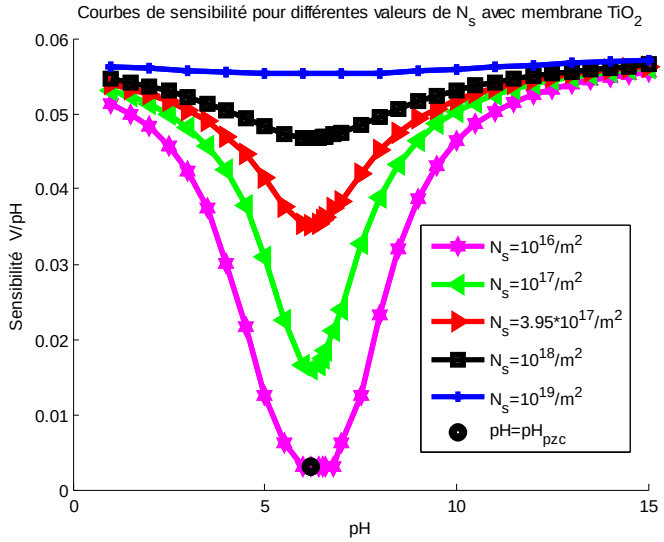


FIGURE 4.29 – Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en TiO_2

La figure 4.30, examine la sensibilité du capteur ISFET avec une membnane en oxyde d'étain (SnO_2) en fonction de pH. Cette derniere est influencée par les différentes valeurs de $N_s$lorsque le pH est situé au voisinage de pH_{pzc}. Pour $N_s$est égal à $10^{19}/m^2$, une meilleure sensibilité est assurée aux ions hydrogène de 58 mV/pH.

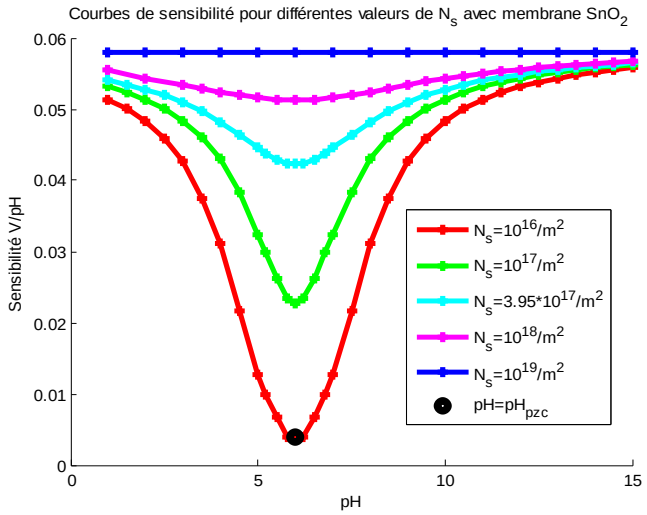


FIGURE 4.30 – Variation de la sensibilité de l'ISFET en fonction du pH, pour différentes valeurs de N_s avec membrane en SnO_2

La table suivante consigne les valeurs de la sensibilité de notre capteur chimique pH-ISFET obtenues par simulation du comportement des membranes de détection.

Membranes	Si_3N_4	Al_2O_3	TiO_2	SnO_2	AlN
Sensibilité mV/pH	52	54	56	58	59

TABLE 4.2 – Sensibilité des différentes membranes de détection

La figure 4.31, illustre la representation graphique de la sensibilité du capteur. Nous remarquons que la meilleure sensibilité est obtenue avec la membrane de nitrure d'aluminium, ce qui justifie le choix de cette dernière dans notre application.

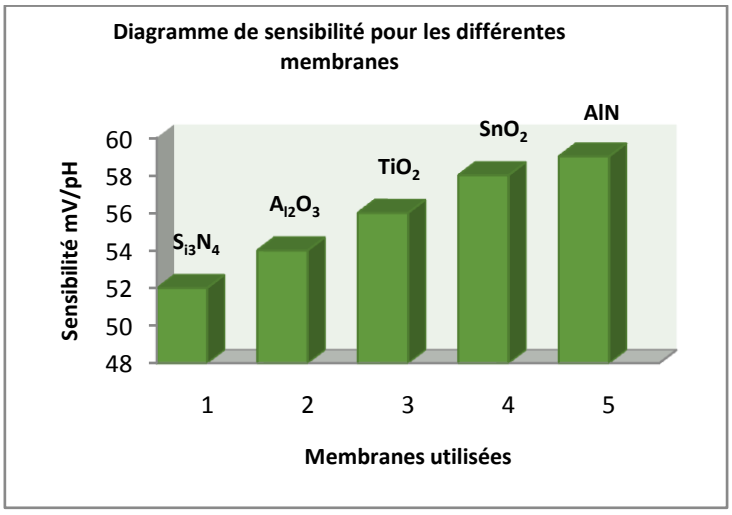


FIGURE 4.31 – Représentation graphique de la sensibilité des différentes membranes

Nous comparons les résultats obtenues avec les travaux connexes de la litérature [22,23,29,58,69] voir la table 4.3. On peut déduire sans risque d'erreur que notre approche assure que les données calculées sont cohérentes avec les données réelles.

Membranes (mV/pH)	Si_3N_4	Al_2O_3	TiO_2	SnO_2	AlN
Sensibilité issues des résultats de simulation	52	54	56	58	59
Sensibilité issues des Travaux connexes	46~56 [29,69]	53~57 [22,29]	57~58 [28,29]	55~58 [29,58]	52~58 [23,29]

TABLE 4.3 – Sensibilité des différentes membranes de détection

4.5.2 Comparaison de T_{CS} obtenu par la membrane maintenue par notre approche avec d'autres membranes

Pour s'assurer que le T_{CS} calculé par notre approche (simulation numérique) est cohérent avec les données réelles, nous avons fait une etude comparative avec les travaux de la litérature [22, 29, 69]. Dans le but de choisir la membrane ayant le meilleur coefficient de température, nous allons comparer les T_{CS} de différentes membranes avec celui de notre membrane de nitrure d'Alimunium AlN. Les matériaux des autres membranes sont : le nitrure de silicium Si_3N_4, l'oxyde d'aluminiumAl_2O_3 et l'oxyde de l'anthanideSnO_2 [22, 29, 69].

La figure 4.32 présente la variation de la sensibilité par rapport à la température. Les courbes nous servirons à extraire les coefficients de température des différentes membranes.

Chaque membrane a ses propres caractéristiques de détéction, ces données sont prises de la litérature [22,69] voir la table 4.1 . Pour valider nos résultats, nous avons introduit ces donnés dans notre modèle et calculé la sensibilité de chaque membrane en faisant varier la température.

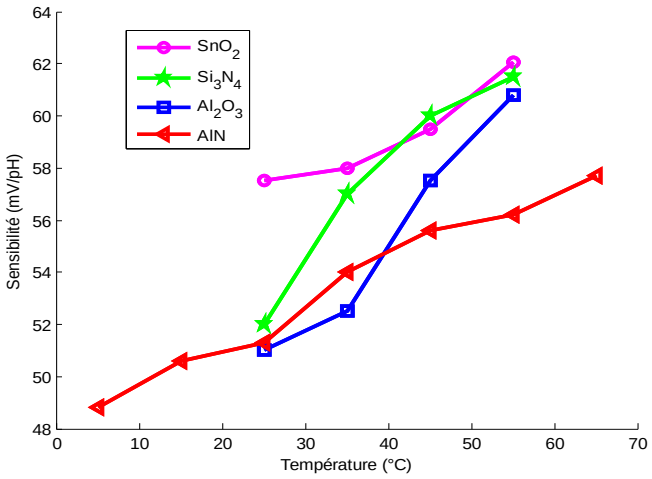


FIGURE 4.32 – Variation de la sensibilité en fonction de la température pour différentes membranes

Nous remarquons que la sensibilité de toutes les membranes augmente avec la température. Les T_{CS} des différentes membranes montrent que celui de la membrane d'AlN est le plus petit voir la table 4.4, donc sa sensibilité est la meilleure. Donc, l'ISFET à base de membrane d'AlN a un excellent coefficient de température par rapport aux trois membranes et peut être considéré comme celle qui convient le mieux pour la détection des ions dans une solution aqueuse.

Membranes de détection	Si_3N_4	Al_2O_3	SnO_2	AlN
Résultats simulés T_{CS} (mV/pH °C)	0.309	0.3181	0.1674	0.130

Tableau 4.4 – T_{CS} des différentes membranes de détection

Nous comparons la valeur obtenue de T_{CS} avec les travaux de la litérature [23,22, 28,99],on peut déduire sans risque que notre approche assure que les données calculées sont cohérentes avec les données réelles voir la table 4.5.

Membranes de détection	Si_3N_4	Al_2O_3	SnO_2	AlN
Résultats simulés T_{CS} (mV/pH °C)	0.309	0.3181	0.1674	0.130
Travaux connexes T_{CS} (mV/pH °C)	0.307 [22,99]	0.315 [22, 28]	0.166 [22]	0.109 [22, 23]

TABLE 4.5 – T_{CS} des différentes membranes de détections (travaux connexes)

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la température sur les paramères de détection d'un capteur ISFET dans une solution aqueuse. Nous avons au préalable entamé une étude sur le comportement physico-chimique du capteur. Ceci a nécessité la résolution d'équations non linéaires. La méthode de dichotomie est tout à fait indiquée pour ce type de problème. Les résultats obtenus, qui ont porté sur le potentiel de surface, la sensibilité et la linéarité, nous ont aidés dans l'étude thermique. La simulation du comportement physico-chimique a montré que pour des valeurs N_{sil} supérieures à 10^{18} /m^2 la variation du potentiel de surface devient linéaire. D'autre part, pour des valeurs de $N_s$supérieures où égales à 10^{19}/m^2 nous obtenons une bonne linéarité du capteur. De ce fait, N_s est un facteur primordial, puisque pour cette gamme de valeurs, la linéarité et la sensibilité du capteur sont améliorées de manière significative. L'étude de l'effet de la température sur la réponse du capteur ISFET (courant de drain) pour une gamme de température définie a montré que celle-ci entraine la dégradation de la mobilité et le décalage de la tension de seuil et donc de la sensibilité du capteur. Cette dégradation des performances du capteur, se produit pour une gamme de température allant de 25°C à 55°C. Nous avons également déduit le coefficient de température de la sensibilité T_{CS} qui représente l'influence de la température sur la sensibilité du capteur dans une solution aqueuse. Nous avons remarqué que la sensibilité du capteur est influencée par la température. En effet, il a

une meilleure sensibilité pour des valeurs petites de T_{CS}. Dans le but de faire le choix d'une meilleure membrane, nous avons comparé le T_{CS} de la membrane de notre capteur avec celui d'autres membranes. Il ressort que l'ISFET à base de membrane d'AlN a un excellent coefficient de température par rapport aux trois membranes et peut être considéré comme celui qui convient le mieux pour la détection des ions dans une solution aqueuse.

Références

[14] B. Boudjenifa, Modélisation d'un ISFET, Thèse de Magister, Université Hadj Lakhdar Batna, 2016.

[17] A. Cazalé, Développement de microcapteurs chimiques intégrés pour la détection de l'ion sodium en phase liquide : application au suivi du stress physiologique. Thèse de doctorale. 2012. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[22] J. L. Chiang, J. C. Chou, Y. C. Chen, Study of the pH-ISFET and EnFET for biosensor applications,*J. Med. Biol. Eng.,* 2001, 21(3), p 135-146.

[23] J. L. Chiang, S. S. Jan, Y. C. Chen, and J. C. Chou, Sensing characteristics of ISFET based on AlN thin film. In Optoelectronic Materials and Devices II, *Int. Soci. Optics. Photoni.,* 2000, 4078, p689-696.

[28] J. C. Chou, C. Y. Weng, Sensitivity and hysteresis behavior of the commercial Sentron 1090 Al_2O_3, *Int. Soci. Optics. Photon.,* 2000, 4078,p801-808.

[29] J. C. Chou, P. L. Lan, Study on pH at the point of zero charge of TiO_2 pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method, Thin Solid Films, *Thin. Solid. Films.,*2005, 476(1),p157-161.

[46] I. Humenyuk, S. Palomar, D. Lagrange, S. Assie, B.Franck, P.Marcoul, D.Medale, A.Martinez, P. Temple-Boyer, Study On pH-ISFET Temperature Effect Using Implemented MOS Transistor , *Int. Conf Gdynia*, Poland 2006, pp 528-532.

[50] B. Kaghouche , Etude par TCAD-SILVACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteur ISFET : Paramètres technologiques et électriques , Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Mai 2010.

[58] H. K. Liao, L. L. Chi, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun, and S. K. Hsiung, Study on pHpzc and surface potential of tin oxide gate ISFET,*Mater. Chemis. Physi*., 1999, 59(1), p6-11.

[69] S. Martinoia, G. Massobrio, L. Lorenzelli, Modeling ISFET microsensor and ISFET-based microsystems, *J. Sens. Actua B: chemical.,* 2005, 105(1),p14-27.

[88] C. SAH, MOSFET modeling for VLSI simulation theory and practice, *World*

Scientific, 2006, pp.69-287.

[99] C. N. Tsai, J. C. Chou, T. P. Sun and S. K.Hsiung, Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode, *Sens. Actua B: Chemical*., 2005, 108(1-2),p 877-882.

[103] D. Tomaszewski, C.M. Yang, B. Jaroszewicz, M. Zaborowski, P. Grabiec, and D.G. Pijanowska, Electrical characterization of ISFETs, *Journal of telecommunications and information technology*, 2007, 3, pp. 55-60.

CHAPITRE

5

CONCEPTION D'UN CAPTEUR ISFET A MEMBRANE DE NITRURE D'ALUMINIUM

Sommaire

5.1	**Introduction**……	**5-2**
5.2	**Procédés technologiques de fabrication du capteur ISFET**……	**5-2**
5.2.1	Présentation de la structure MOS du capteur ISFET……	5-2
5.2.2	Simulation des étapes de fabrication du capteur ISFET…….……..	5-4
5.2.2.1	Phase 1 : Dépôt d'oxyde de pré-implantation……..…	5-5
5.2.2.2	Phase 2 : Formation des zones actives source et le drain……	5-6
5.2.2.3	Phase 3 : Etape de redistribution……..	5-9
5.2.2.4	Phase 4 : Formation du canal……....	5-11
5.2.2.5	Phase 5 : Formation de l'oxyde de grille……...	5-12
5.2.2.6	Phase 6 : Dépôt de nitrure d'aluminium AlN……	5-13
5.2.2.7	Phase 7 : Métallisation de la structure MOS……	5-14
5.3	**Optimisation des paramètres technologiques du canal du dispositif MOSFET……..……..	**5-16**
5.4	**Conclusion**……	**5-21**

5.1 Introduction

Cette étude a principalement porté sur la conception d'un capteur ISFET à membrane de nitrure d'aluminium et sur l'optimisation de leurs paramètres technologiques et électriques. Ce type de capteurs a une structure de base similaire à celle d'un transistor MOSFET qui est désigné par le transducteur électrique et une couche sensible déposée sur l'oxyde de grille qui se substitue l'électrode de grille métallique d'un transistor MOSFET. Ce dernier se distingue aussi par une taille réduite, un temps de réponse rapide, une capacité de production en série et enfin la possibilité d'intégration électronique avec le capteur sur une seule puce. Notre travail est basé sur une étude des paramètres technologiques et électriques d'un capteur chimique ISFET (représenté par un transistor MOSFET).

L'outil de simulation utilisé pour ce travail est le logiciel TCAD-SILVACO, qui utilise deux modules de simulation (ATHENA et ATLAS) pour prédire les performances des composants semi-conducteurs. Les diverses étapes du procédé technologique de fabrication, oxydation, diffusion, implantation ionique,…, le comportement physique et les paramètres technologiques du composant électronique, distribution des porteurs dans la structure, profondeurs des jonctions, concentration des porteurs ont été simulés avec le logiciel ATHENA qui utilise des modèles physiques spécifiques adaptés à notre étude. La simulation du comportement électrique de la structure MOS a été réalisée au moyen de l'outil de simulation ATLAS.

5.2 Procédés technologiques de fabrication du capteur ISFET

5.2.1 Présentation de la structure MOS du capteur ISFET

Une revue de la littérature de diverses structures de capteurs ISFET [16, 15, 38, 45,50] a déterminé notre choix du recours à un capteur MOSFET à canal N avec une membrane sensible aux ions à base de nitrure d'aluminium AlN, illustré à la figure 5.1. Cette membrane AlN a la caractéristique de capter les ions H+ en solution aqueuse. L'objectif ce travail est d'effectué une conception simulée d'un capteur ISFET chimique similaire à un MOSFET à canal N à partir de simulations avec ATHENA et ATLAS.

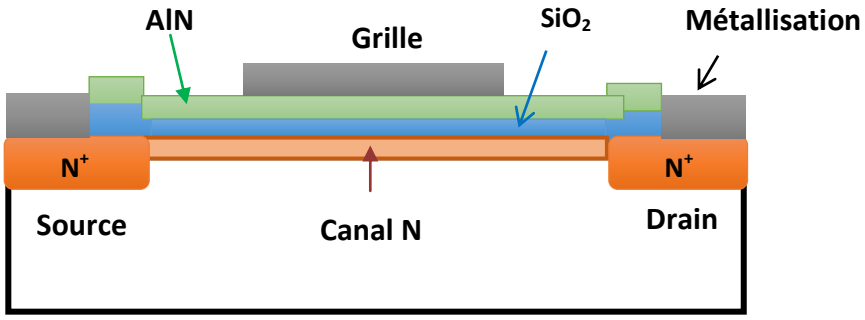


FIGURE 5.1 – Schéma d'une structure MOSFET à canal N

Nous nous sommes appuyés sur les valeurs de la littérature pour déterminer les paramètres techniques nécessaires à la simulation, tels que l'épaisseur de la couche diélectrique, la longueur de la grille, la profondeur des jonctions, et certains paramètres électriques du capteur chimique pour les diverses structures. En fait, l'un des principaux avantages des capteurs chimiques ISFET est leur compatibilité avec les techniques de fabrication standard MOS. Les efforts récents se sont concentrés sur l'amélioration des techniques de fabrication ISFET [30, 45, 50, 83,95]. La structure d'un ISFET est similaire à celle d'un MOSFET. La plupart des capteurs chimiques fonctionnent comme des dispositifs en mode d'appauvrissement [111,114]. Par conséquent, la stratégie de conception est basée sur la simulation d'un MOSFET à canal préfabriqué (transducteur électrique du capteur ISFET). Pour les transistors MOS à canal préformé, la tension de seuil dépend du niveau de dopage du canal, mais dans la plupart des cas à son profil proche de la surface. La tension de seuil d'un transistor MOS peut être ajustée par implantation ionique. Ce processus de dopage consiste à bombarder un échantillon de matériau avec des ions de l'impureté souhaitées et à des énergies variant de quelque Kilo-électronvolts à quelques Mégaélectronvolts. La profondeur à laquelle les ions pénètrent dans l'échantillon est proportionnelle à l'énergie d'impact.

La dose d'arsenic implantée est calculée théoriquement à partir de la relation suivante :

$$V_T(imp) = V_T(0) + \frac{qD}{C_G} \qquad (5\text{-}1)$$

Avec :
D : Dose par implantation pour ajuster la tension de seuil, q : Charge d'électron, C_G: Capacité de la grille. La grille est composée de deux couches de diélectrique : le nitrure d'aluminium AlN et l'oxyde de silicium SiO_2, la capacité de grille est donnée par la formule suivante :

$$C_G = \frac{C_{S_iO_2} \times C_{AlN}}{C_{S_iO_2} + C_{AlN}} = \frac{\varepsilon_0 . \varepsilon_{S_iO_2} . \varepsilon_{AlN}}{t_{S_iO_2} . \varepsilon_{S_iO_2} + t_{AlN} . \varepsilon_{AlN}} \qquad (5\text{-}2)$$

Avec :
ε_0 : Permittivité diélectrique du vide, ε_{SiO2}:permittivité diélectrique de l'oxyde de silicium =3.9,ε_{AlN}: permittivité diélectrique du nitrure d'aluminium, t_{SiO2}: épaisseur de l'oxyde de silicium, t_{AlN}: épaisseur du nitrure d'aluminium.

Quelques ordres de grandeurs de ces paramètres choisis d'après notre étude bibliographique et selon les travaux d'I. Humenyuk et D. Tomaszewski [30,45] :

Les paramètres technologiques

- L'épaisseur des films diélectriques AlN/SiO_2: 70 nm pour chacune des deux couches ;
- La longueur de grille : 16 µm ;
- La profondeur des jonctions source/drain $X_{jS/D}$ = 1.5 µm.

Les paramètres électriques

- La tension de seuil V_T = -1V ;

- La polarisation électrique : $V_{GS} \leq 2V$ et $V_{DS} \leq 1V$;

En tenant compte de ces paramètres technologiques et électriques, et à partir de l'équation (5-1), la valeur théorique de la dose d'implantation est $D = 2.2\ 10^{11} at/cm^2$.

5.2.2 Simulation des étapes de fabrication du capteur ISFET

Les étapes de réalisation du capteur ISFET sont simulées par le module ATHENA. Chaque étape est en fait utilisée pour simuler les événements réels dans le processus de réalisation. Cependant, pour l'ISFET ce n'est pas un composant traditionnel, mais ce problème est dû au fait qu'il est difficile d'utiliser des outils TCAD pour simuler des électrolytes / isolation ainsi que le contrôle du pH [45,50, 55,82]. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la simulation de ce dispositif en tant que MOSFET qui peut être assimilé au transducteur électrique de l'ISFET.

Une étape importante et fondamentale qui doit être accomplie avant de commencer un processus technologique est le maillage du dispositif.

Le maillage joue un rôle important pour obtenir de bonnes simulations. Cela doit être fait avec beaucoup de soin pour que les résultats soient fiables. La méthode numérique pour résoudre les équations physiques est la méthode des éléments finis. Les principes de base de l'estimation sont traités comme des éléments de l'équation. L'élément déterminant d'une seule cellule utilisée dans le simulateur est le prisme. Afin d'obtenir des résultats fiables et précis, il est nécessaire de déterminer la résolution du maillage en fonction des changements de valeurs physiques.

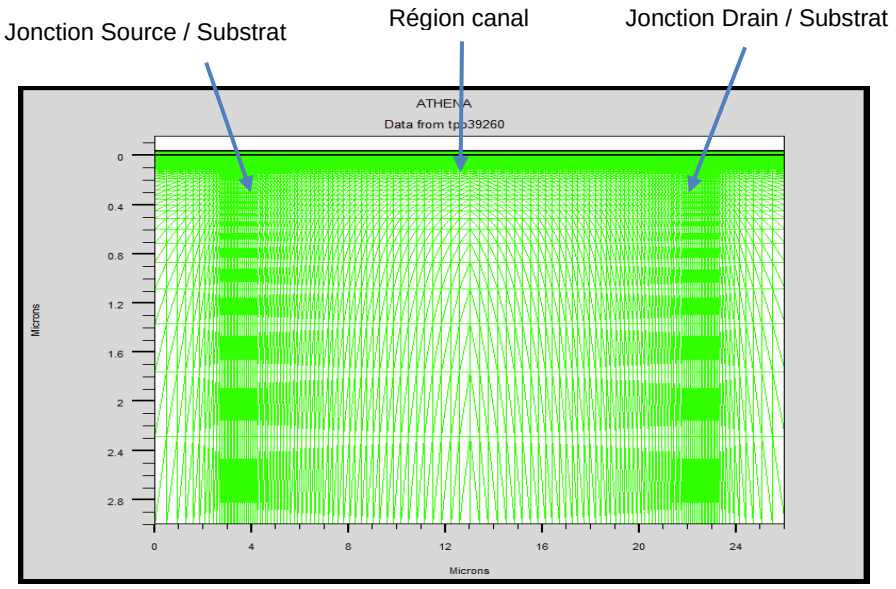


FIGURE 5.2 – Maillage du dispositif

Le maillage doit être choisi de telle sorte qu'il trouve un compromis entre la vitesse d'exécution et la précision des résultats [45,50, 55]. La grille doit être très adaptée aux zones telles que la région du canal, le drain/ substrat et source/substrat, mais d'autres parties du transistor en dehors de ces régions actives peuvent être moins restrictives. Le maillage conçu pour le capteur est illustré par la figure 5.2.

Avant d'exécuter le composant micro-électronique, il est nécessaire de spécifier le substrat c'est-dire le matériau dans lequel sera réalisé le dispositif. Le capteur ISFET peut être réalisé à partir de différents types de substrats tels que les wafers de silicium, les verres en pyrex, et les céramiques [105]. Dans notre cas, la sélection se concentre sur le type de silicone p (dopé bore), où la mobilité des électrons minoritaires est trois fois plus grande que celle des trous pour la conduction dans le futur canal du transistor. Comme dans tout processus de réalisation de transistor MOS, le substrat doit être peu dopé, l'orientation cristallographique des plaquettes est généralement l'axe <100>, qui assure une meilleure qualité d'oxyde de grille [30, 45,50]. Concernant le dopage du substrat, nous prenons $N_a=10^{15}cm^{-3}$.

5.2.2.1 Phase 1 : Dépôt d'oxyde de pré-implantation

Le but de ce procédé est de déposer une fine couche de 40 nm de dioxyde de silicium SiO_2, voir figure 5.3. Pour réduire l'apparition de défauts de silicium à travers cette couche, une dose d'impuretés de dopants d'Arsenic a été implantée pour créer des zones actives, source et drain du composant. La sélection des données techniques a été déterminée après diverses simulations, en tenant compte des spécifications déjà établies.

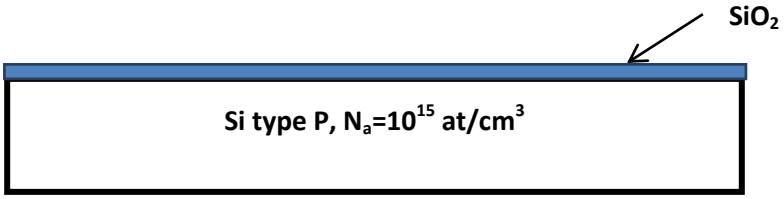


FIGURE 5.3 – Dépôt d'oxyde de pré implantation

La figure 5.4, montre le résultat de la simulation de la formation du substrat

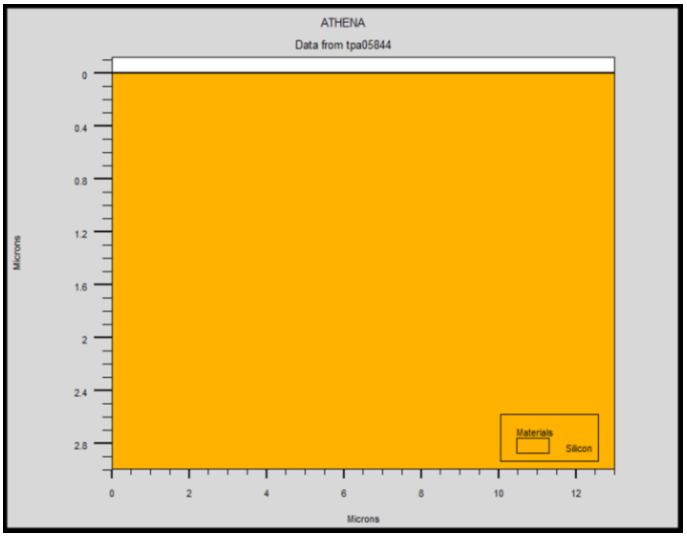


FIGURE 5.4 – Simulation de la formation du substrat

La figure 5.5, présente la Simulation du dépôt d'oxyde de pré implantation.

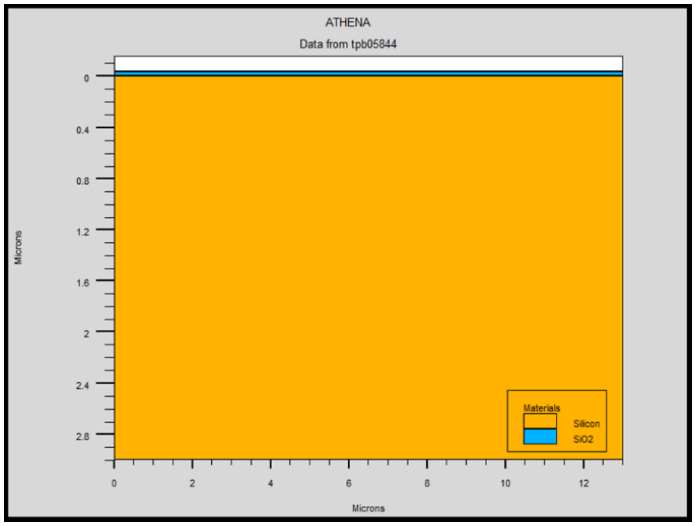


FIGURE 5.5 – Simulation du dépôt d'oxyde de pré implantation

5.2.2 .2 Phase 2 : Formation des zones actives source et le drain

Tout d'abord, avant l'implantation, une résine protectrice de 2 µm d'épaisseur est appliquée sur la couche d'oxyde, voir figure. 5.6

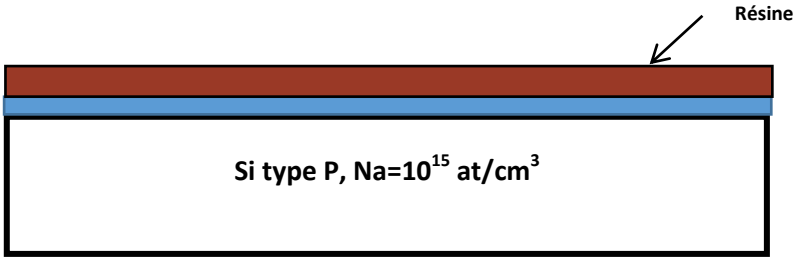


FIGURE 5.6 – Dépôt de la résine protectrice

La figure 5.7, présente la simulation du dépôt de la résine protectrice.

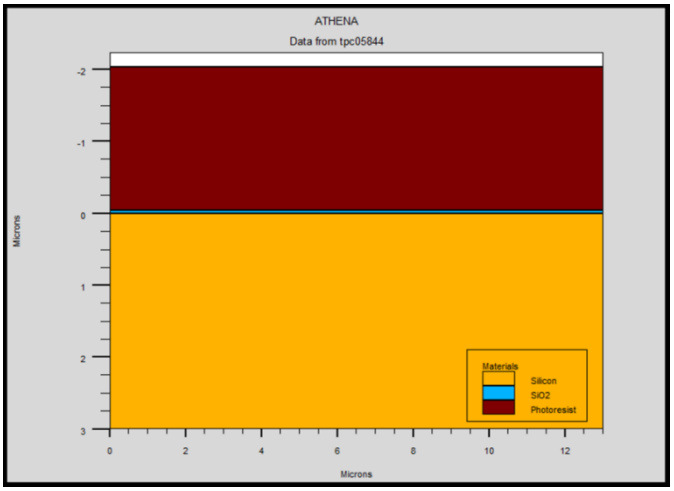


FIGURE 5.7 – Simulation du dépôt de la résine protectrice

L’ouverture des fenêtres des caissons source et de drain nécessite une simulation du processus de gravure de la résine à l'aide du modèle de Monte Carlo, voir figure 5.8 [45,50].

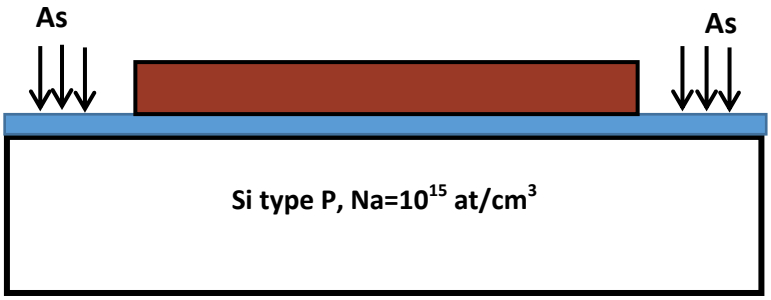


FIGURE 5.8 – Ouverture des fenêtres de la source et drain

La figure 5.9, présente la simulation de l’étape d’ouverture des fenêtres source et drain.

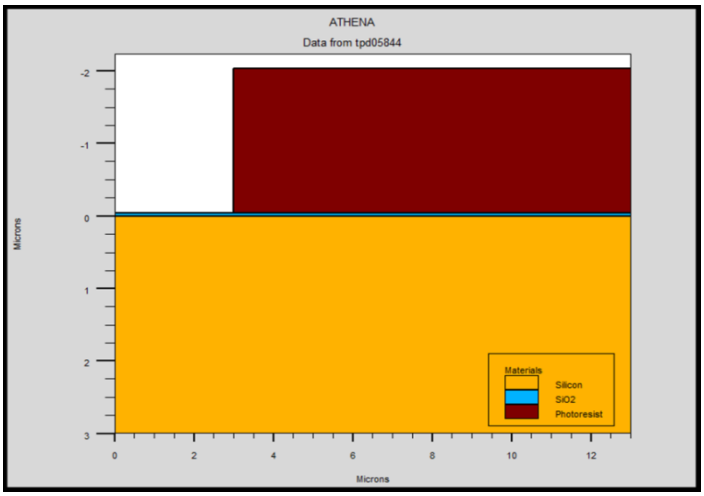


FIGURE 5.9 – Simulation de l’étape d’ouverture des fenêtres source et drain

Les zones actives des dispositifs sont réalisées par l’implantation ionique avec une dose d’implantation d’arsenic de10^{15} at/cm^2 et une énergie de 100 keV à travers un oxyde de pré-implantation et une résine de protection déposée sur la région de la grille du composant. Le choix des grandeurs technologiques a été déterminé après plusieurs simulations, en tenant compte de la profondeur de jonction et de la concentration en ions arsenic dans la région active (source et drain), voir figure 5.10. L'angle de bombardement utilisé dans cette simulation est de 70° [45,50].

FIGURE 5.10 – Formation des régions source et de drain N^+

La figure 5.11, présente la simulation de l’étape de formation de la région du drain.

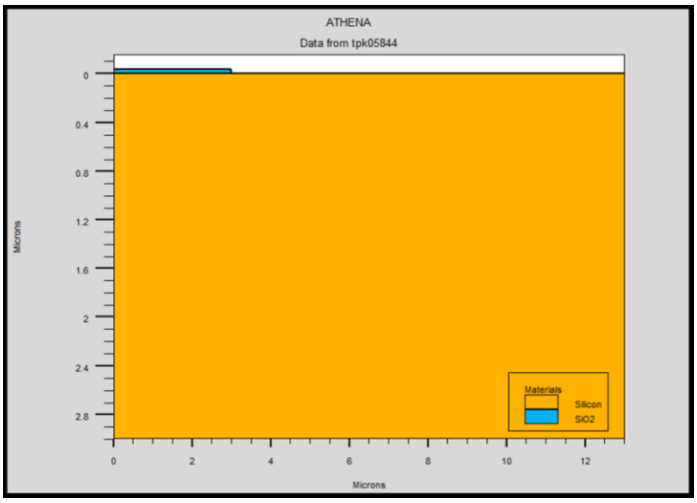


FIGURE 5.11 – Simulation de l'étape de formation de la région du drain

La figure 5.12, présente la simulation de l'étape de formation de la région du drain et source.

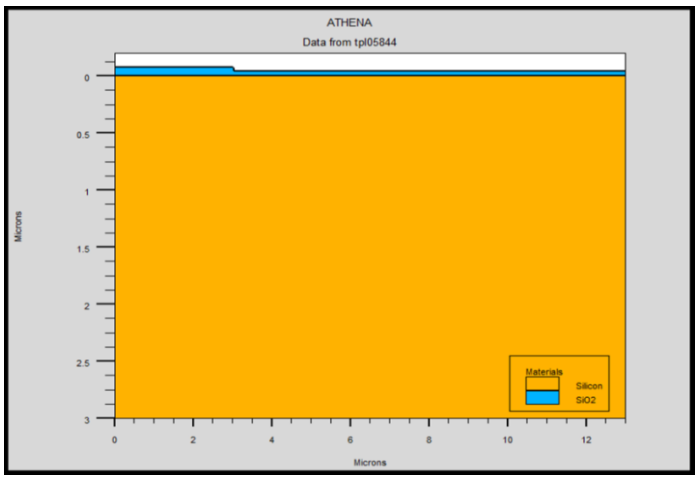


Figure 5.12 – Simulation de l'étape de formation de la région du drain et source

La figure 5.13, présente les profils de distribution des ions d'arsenic implantés dans le substrat

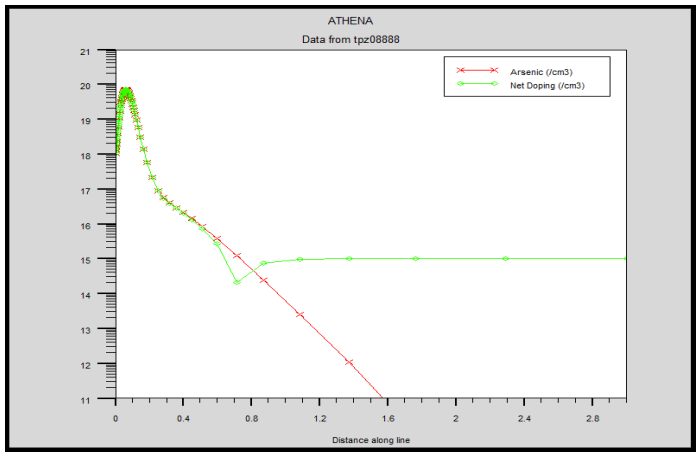


FIGURE 5.13 – Profils de distribution des ions d'arsenic implantés dans le substrat

La figure 5.14, montre que la concentration d'impuretés d'arsenic dans les zones actives (source et drain) est plus élevée en surface qu'en volume (de l'ordre de 10^{20} at/cm^3 près de la surface).

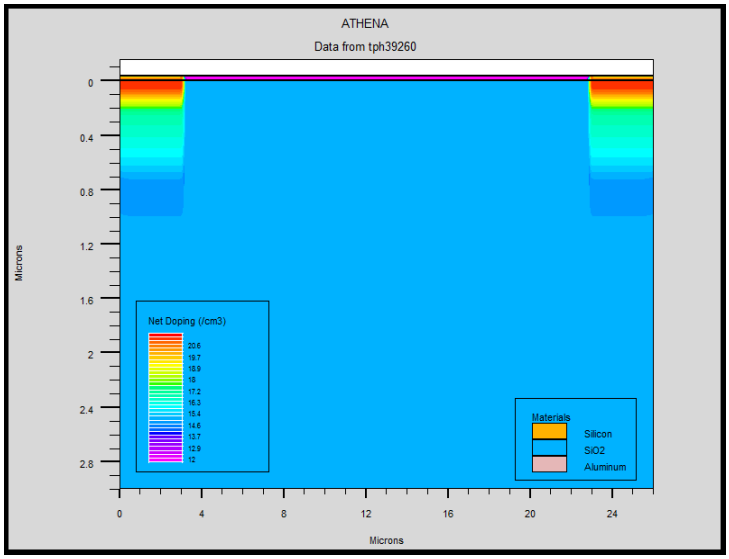


FIGURE 5.14 – Structure bidimensionnelle simulée par ATHENA avant redistribution

5.2.2.3 Phase 3 : Etape de redistribution (recuit thermique isotherme)

Cette phase thermique facilite l'homogénéité du dopage et la redistribution des atomes d'arsenic profondément dans le silicium, diminuant ainsi les effets de surface, corrige les défauts cristallins et surtout active électriquement les atomes dopants qui doivent se placer en position substitutionnelle dans le réseau cristallin du silicium [45,50,96]. À ce stade, le paramètre du temps et de la température permettent d'établir un cycle thermique optimisant la concentration des ions d'arsenic et les profondeurs des jonctions des zones actives (source et drain). Le profil thermique de la redistribution est décrit dans la figure 5.15.

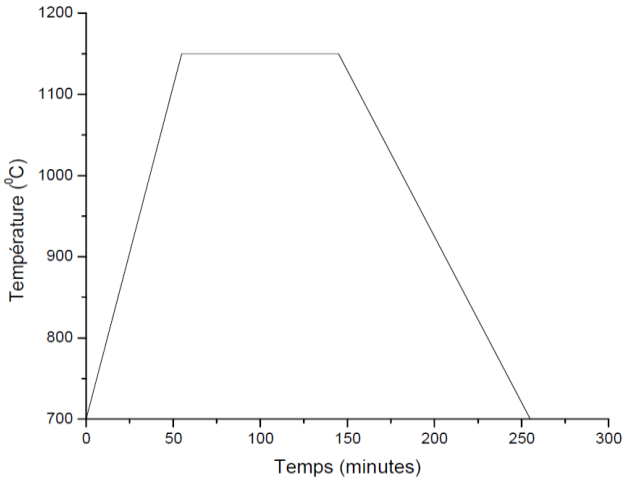


FIGURE 5.15 – Cycle thermique de redistribution des atomes implantés sous atmosphère inerte d'azote

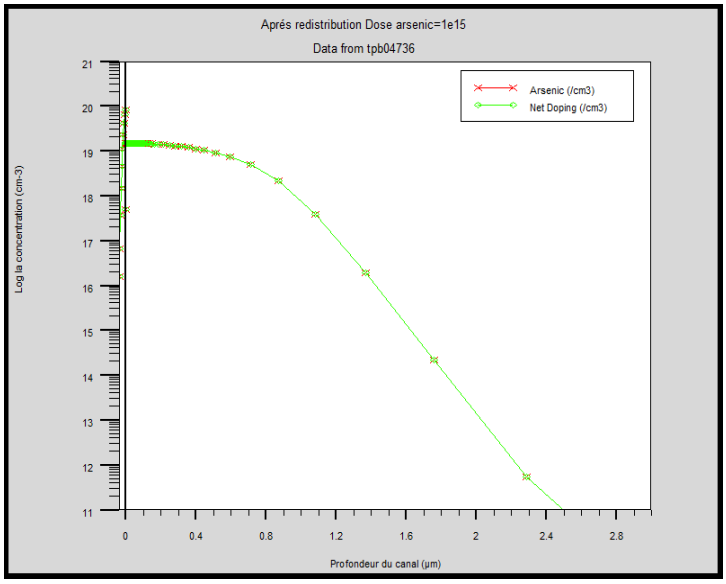


FIGURE 5.16 – Profil de dopage des ions d'arsenics après l'étape de redistribution durant le recuit

Sachant que le recuit se faisait sous atmosphère inerte d'azote, la température a été portée de 700°C à 1150°C en 55 min. Le recuit isotherme a ensuite été maintenu à 1150°C pendant 90 min. Enfin, nous avons abaissé la température de départ à 110°C.

Sur la base du fait que le profil de redistribution des ions d'arsenic dans le silicium est un profil gaussien [45,50], la figure 5.16 montre une diminution de la concentration d'impuretés d'arsenic en surface dans les régions source et drain et une augmentation de la profondeur de jonctions. La figure 5.17 montre une vue en coupe transversale de la structure simulée en 2D dans ATHENA pour les zones actives après recuit.

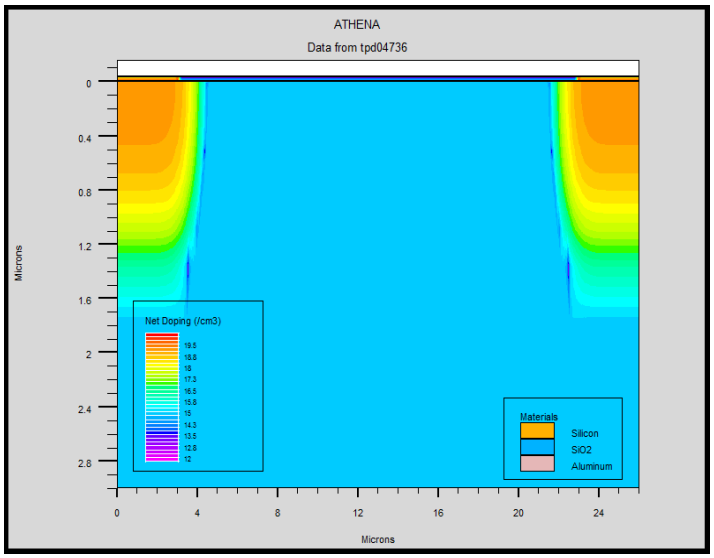


Figure 5.17 – Structure bidimensionnelle simulée par ATHENA après redistribution

5.2.2.4 Phase 4 : Formation du canal

Comme indiqué précédemment, la première étape consiste à graver l'oxyde de silicium formé sur la surface du substrat pour former l'oxyde en amont, voir la figure 5.18. La figure 5.19, montre une simulation de gravure d'oxyde précédemment formé.

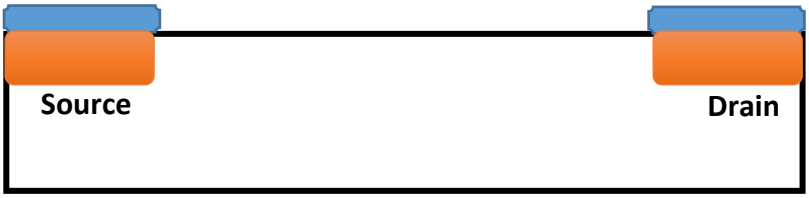


FIGURE 5.18 – Gravure de l'oxyde précédemment formé

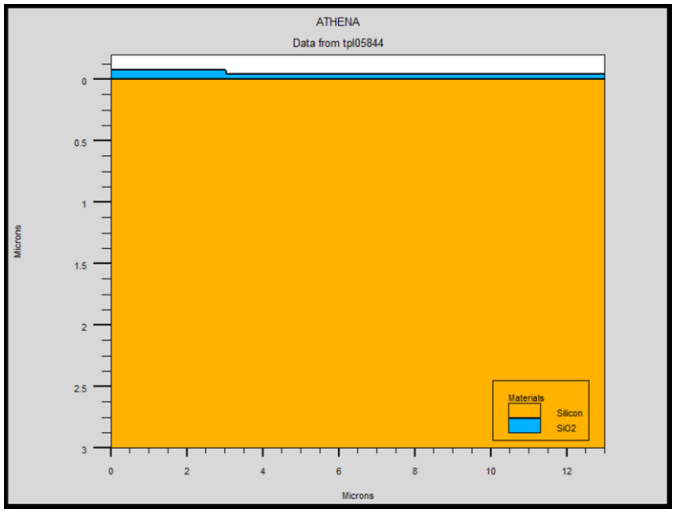


FIGURE 5.19 – Simulation de l'étape de gravure de l'oxyde précédemment formé

Après l'ouverture d'une fenêtre de grille, un dépôt d'une couche mince d'oxyde a été appliqué avant l'implantation. Cela permet aux ions d'arsenic de s'implanter dans le canal. La couche de résine précipitée N+ agit comme une couche protectrice pour la zones actives voir figure 5.20.

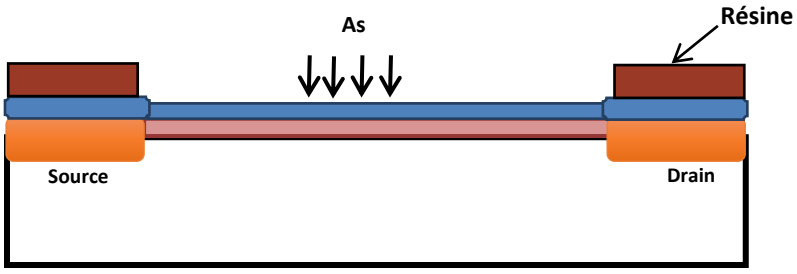


Figure 5.20 – Implantation des ions d'arsenic dans le canal

L'étape suivante consiste à graver la couche de résine et d'oxyde avant l'implantation, voir figures 5.21 et 5.22. Dans ce dernier cas, l'implantation ionique présente certains inconvénients. L'optimisation des paramètres techniques liée à la création du canal sera expliquée plus loin.

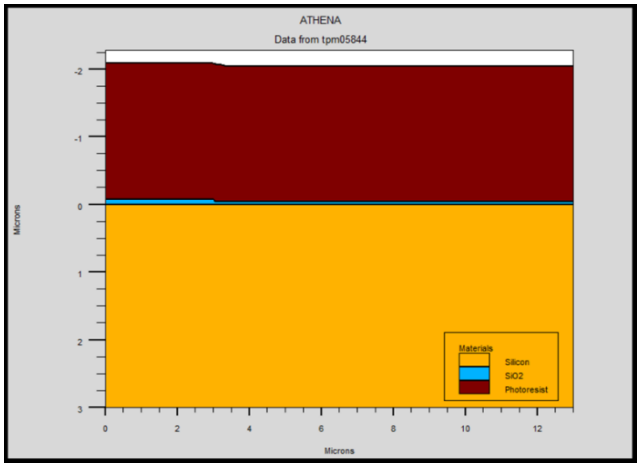


FIGURE 5.21 – Simulation de l'étape d'implantation des ions d'arsenic dans le canal

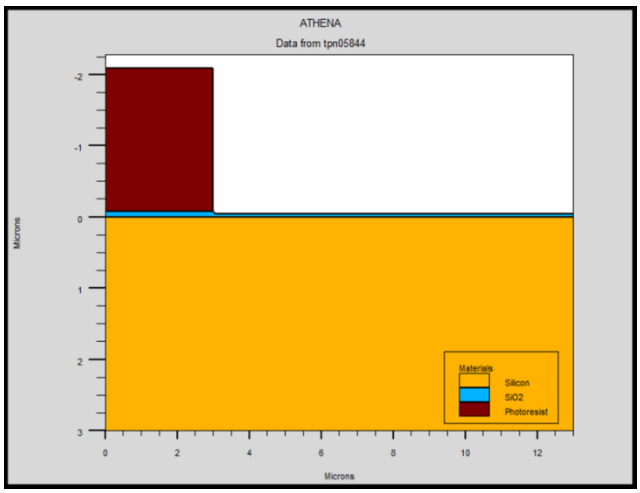


FIGURE 5.22 – Simulation de l'étape d'implantation des ions d'arsenic dans la source

5.2.2.5 Phase 5 : Formation de l'oxyde de grille

L'oxyde de grille a été réalisé en utilisant une oxydation thermique sèche du silicium. Ce dernier permet d'assurer la croissance d'une couche d'oxyde de bonne qualité, contrairement à une oxydation en atmosphère humide voir figure 5.23. La simulation de l'étape d'oxydation thermique a été optimisée pour avoir la couche d'oxyde d'épaisseur voulue (40 nm).

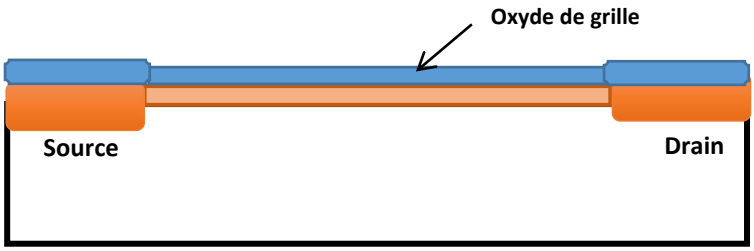


FIGURE 5.23 – Formation d'oxyde de grille

La figure 5.24, montre le cycle thermique de cette oxydation. Cette oxydation s'effectue sous une atmosphère en oxygène sec dans le but d'avoir un oxyde de bonne

qualité à l'interface SiO_2/Si, en particulier pour minimiser les pièges présents à cet interface voir figure 5.25 [45,50].

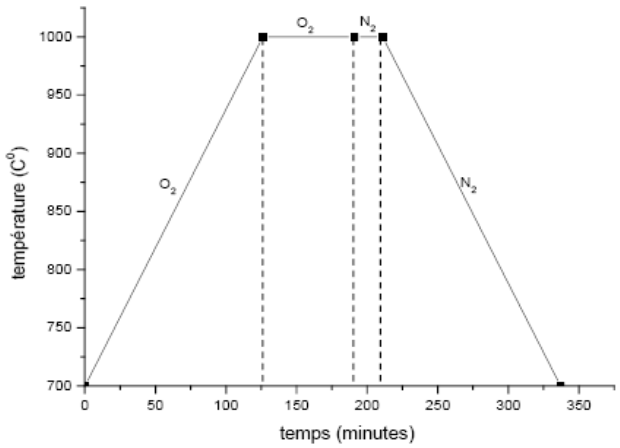


FIGURE 5.24 – Cycle thermique de la formation d'oxyde de grille

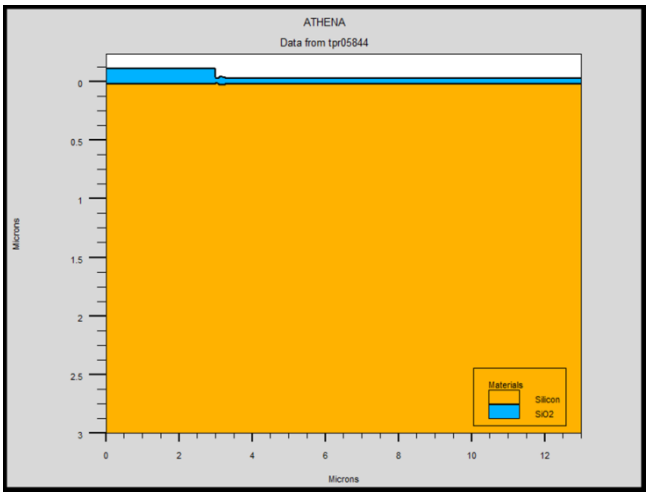


FIGURE 5.25 – Simulation de l'étape de formation de l'oxyde de grille

5.2.2.6 Phase 6 : Dépôt de nitrure d'aluminium AlN

Nous avons déposé une couche de nitrure d'aluminium de 70 nm d'épaisseur pour assurer une bonne qualité diélectrique, voir figure 5.26. Cette couche est utilisée comme membrane sensible aux ions d'hydrogène dans les capteurs chimiques ISFET.

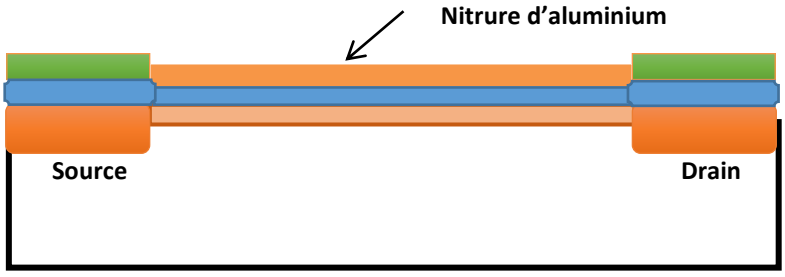


FIGURE 5.26 – Dépôt de nitrure d'aluminium

Le dépôt d'AlN est généralement obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD). Cette méthode utilise la modélisation du modèle physique Monte Carlo, voir figures 5.27 et 5.28.

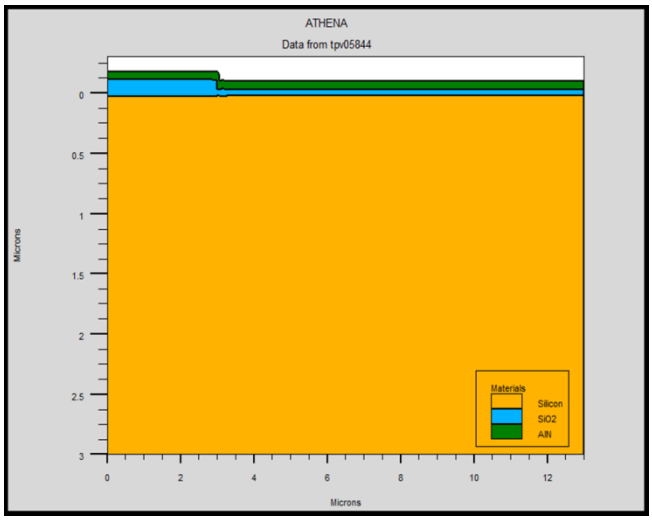


FIGURE 5.27– Simulation de l'étape de dépôt de nitrure d'aluminium

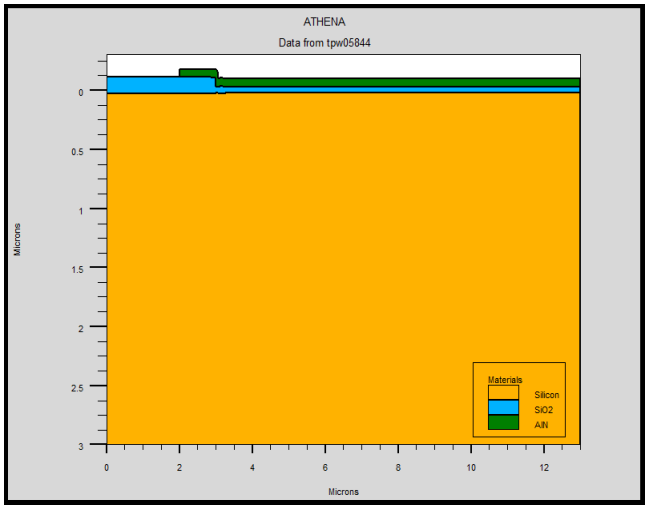


FIGURE 5.28 – Simulation du déplacement de nitrure d'aluminium

5.2.2.7 Phase 7 : métallisation

Les contacts métalliques du composant sont constitués par un dépôt d'une couche d'aluminium de 100nm d'épaisseur sur la face avant du composant, voir figure 5.29.

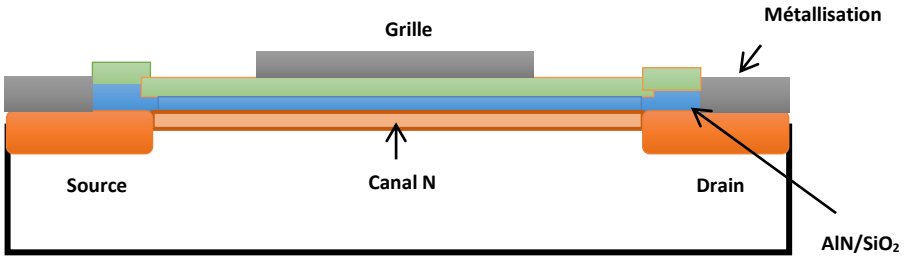


FIGURE 5.29 – Formation des contacts métalliques

L’opération de gravure est nécessaire pour enlever le métal zones indésirables, voir figure 5.30 et 5.31.

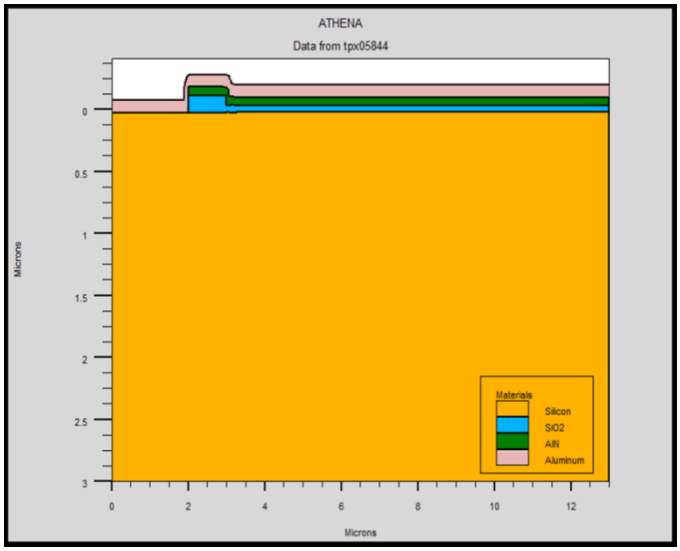


FIGURE 5.30 – Simulation de l’étape de formation des contacts métalliques

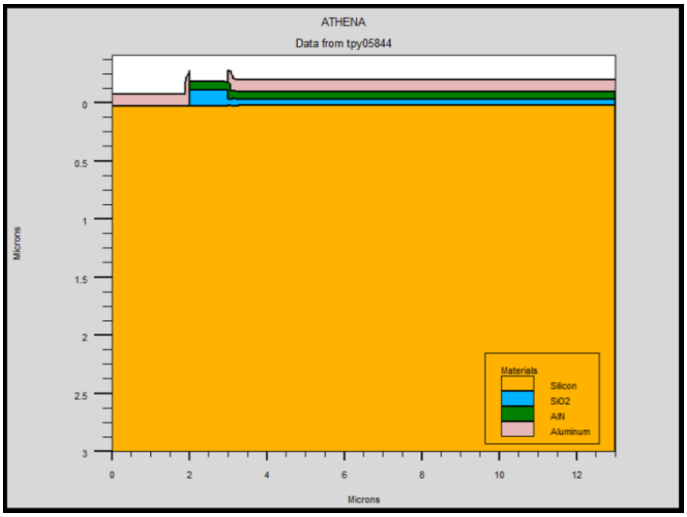


FIGURE 5.31 – Simulation des contacts dans région source

A la fin de l’étape de simulation, nous avons combiné tous les paramètres du canal N du MOSFET selon les résultats de la simulation ATHENA, comme le montre la figure 4.32. Concernant les dimensions, il s’agit de caissons implantés, la longueur du canal, la longueur de la grille métallique et la profondeur des jonctions source et drain.

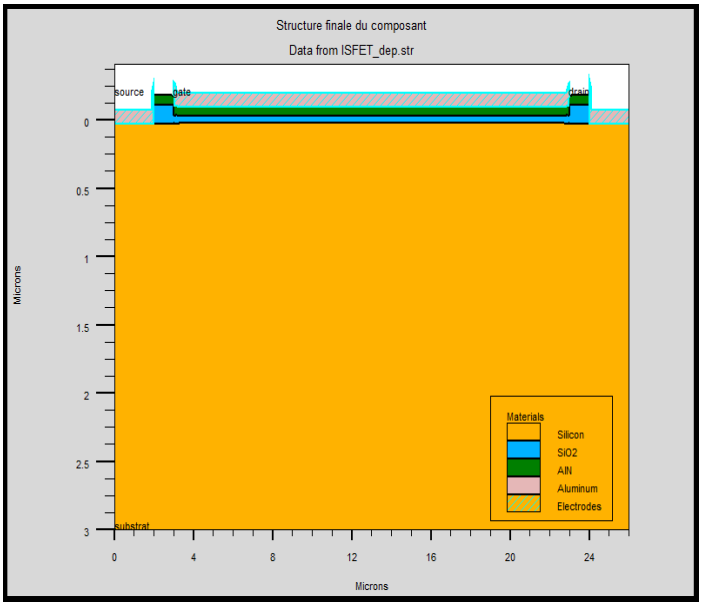


FIGURE 5.32 – Structure finale du composant simulée sous ATHENA

En termes de paramètres technologiques, le tableau suivant résume les spécifications du composant final : le type et le dopage du substrat, le dopage des caissons source et drain, l'épaisseur des l'isolants, à savoir l'oxyde de grille et le nitrure d'aluminium, la longueur du canal, et enfin l'épaisseur de la couche de métal (aluminium) qui est utilisé comme électrode de grille [45,50].

	Substrat	Source	Drain	Canal	Sio_2	AlN	Métallisation (Al)
Largeur µm	26						
Epaisseur (nm)					40	70	100
Longueur (µm)	3	4	4	18			
Profondeur (µm)	4	1	1				
Type	p	N^+	N^+	N			
Dose (cm^{-2})		10^{14}	10^{14}				
Dopage (cm^{-3})	10^{15}			10^{15}			

Table 5.1– Grandeur optimales de la structure ISFET

5.3 Optimisation des paramètres technologiques du canal du MOSFET

Afin de vérifier et d'approuver les paramètres du canal (dose d'implantation, énergie d'implantation et l'épaisseur d'oxyde de pré-implantation du capteur ISFET du canal préformé), et rendre la tension de seuil V_T=-1V, nous avons utilisé plusieurs simulations techniques et électriques. Parallèlement, une simulation a été réalisée pour optimiser la surface du canal afin d'obtenir la concentration maximale en arsenic en surface avec une profondeur de jonction la plus minimale possible, environ 0.16µm. la première étape de simulation réalisée consiste à vérifier les calculs théoriques avec les conditions suivantes : une dose d'implantation de 2,2 10^{11} at/cm^2, une énergie

d'implantation de 50 KeV et une épaisseur d'oxyde de 45 nm avant implantation. Selon le calcul, la valeur tension de seuil obtenue est -0,27V. C'est une valeur assez faible par rapport à la tension souhaitée (-1V). Dans ces conditions, nous avons modifié tous les paramètres techniques pour obtenir la meilleure tension de seuil [45,50].

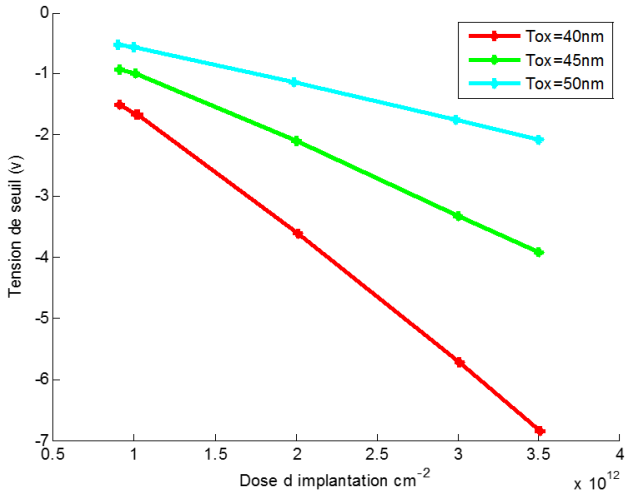


FIGURE 5.33 – Tension de seuil en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré implantation

En effet, sur cette figure, on peut constater que la tension de seuil est plus importante pour des oxydes plus épais (50 nm) et elle évolue vers les tensions négatives lorsque la dose d'implantation augmente. Ces valeurs varient entre -0.52 V pour 50 nm de SiO_2 et -6,83 V pour 40 nm de SiO_2.

La figure 5.34 présente les variations du courant de drain en fonction de la polarisation de grille.

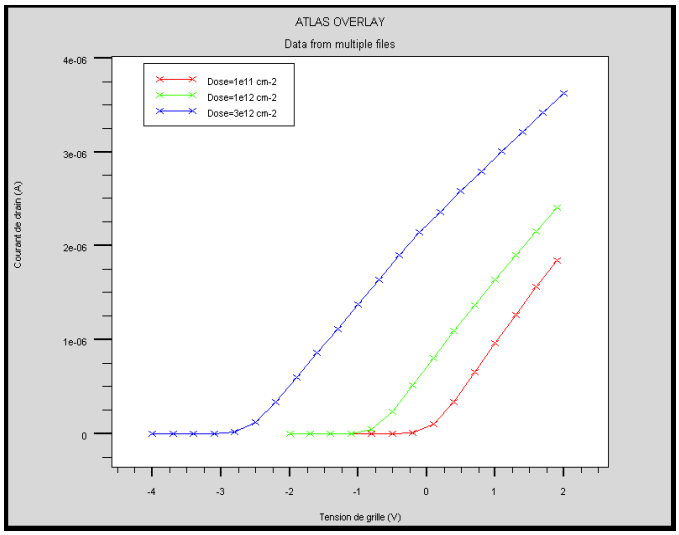


FIGURE 5.34 – Variations du courant de drain en fonction de la polarisation de grille

Elle confirme que la tension de seuil se déplace vers les valeurs négatives lorsque la dose d'implantation du canal augmente conformément à la théorie exposée précédemment. Notons que les valeurs de la tension de seuil V_T peuvent être extraites du tracé $I_{DS}=f(V_{GS})$ en extrapolant la tangente de la partie linéaire de la courbe sur l'axe V_{GS}. Notons ainsi que l'épaisseur de l'oxyde de pré-implantation choisi pour cette simulation est de 40 nm.

Lorsque l'impureté chargée pénètre dans le substrat, elle perd son énergie par interaction avec les électrons et par collision avec les atomes, ce qui détermine la profondeur de jonction dans le substrat [65, 102, 103,104]. On peut noter aussi, que la profondeur de jonction est liée à la dose d'impuretés implantées dans le canal, voir figure 5.35. Les valeurs des profondeurs de jonction sont comprises entre 0.14 et 0.25 µm (en fonction des épaisseurs d'oxyde de pré-implantation envisagées), ce qui représente des jonctions très courtes.

La figure 5.35 montre l'épaisseur de la couche d'oxyde avant l'implantation séparément pour des valeurs de 40,45 et 50 nm. A mesure que l'épaisseur de l'oxyde diminue, la profondeur du canal augmente. Ceci est cohérent avec le rôle du SiO_2 en tant que masque dans l'étape d'implantation.

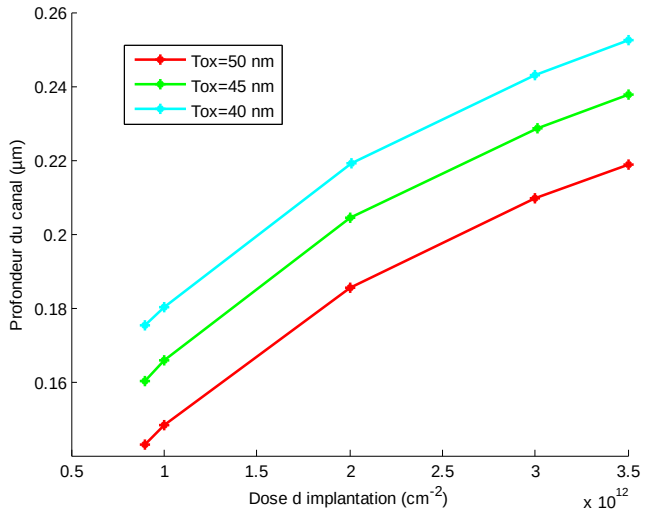


FIGURE 5.35 – Profondeur du canal en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré implantation

La figure 5.36 montre la concentration des ions d'arsenic dans le canal en fonction de la profondeur du canal dans diverses doses d'implantation. On peut voir qu'une dose d'implantation relativement faible doit être utilisée pour obtenir une profondeur inferieure. Avant l'implantation, l'épaisseur de l'oxyde est toujours fixée à 40nm.

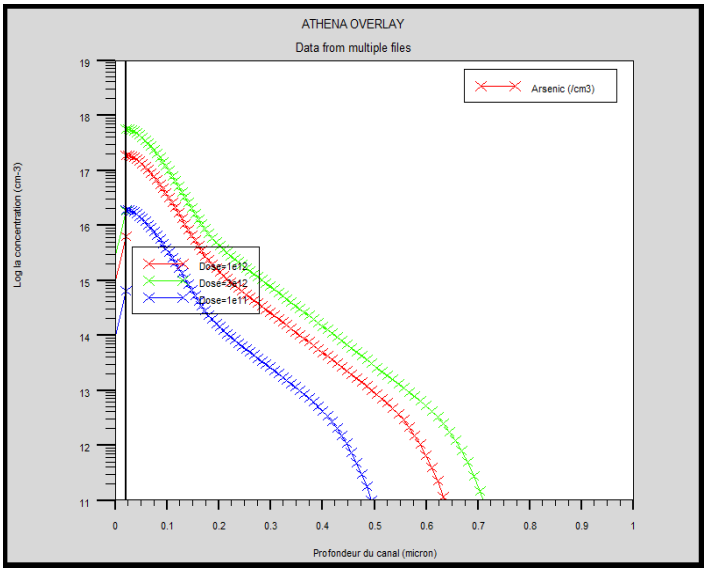


FIGURE 5.36 – Profondeur des ions d'arsenic dans le canal simulé sous ATHENA implanté à 50 keV avec 40 nm de SiO_2

La figure 5.37 montre également les valeurs de la concentration d'arsenic distribuée sur la profondeur du canal et maximale à sa surface. Le niveau de dopage d'arsenic est très élevé en surface du canal. En raison de l'influence de la couche d'oxyde avant l'implantation, la figure 5.37 indique que pour avoir une forte concentration d'arsenic en surface avec une faible dose d'implantation, il faut que cette couche d'oxyde soit assez mince, d'épaisseur de l'ordre de 40 à 50 nm.

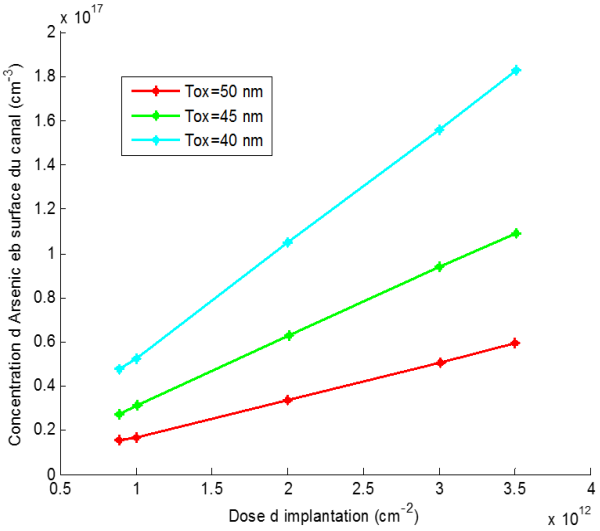


FIGURE 5.37 – Concentration d'arsenic à la surface du canal en fonction de la dose d'implantation pour différentes épaisseurs d'oxyde de pré implantation

Après une analyse des résultats de nos simulations, nous avons choisi une dose d'implantation de 10^{12} cm^{-2} (ce qui correspond à la concentration d'arsenic de $3{,}12.10^{16}$ cm^{-3} et une profondeur de 0.165 µm) avec une énergie d'implantation de 50 keV à

travers une couche d'oxyde de pré-implantation de 45nm. Ces valeurs correspondent à une tension de seuil de -1 V, comme on peut le confirmer d'après les résultats de figure 5.37.

En utilisant ces paramètres optimaux, nous traçons le profil de distribution des atomes dopants d'arsenic sur toute l'épaisseur de substrat, voir figure 5.38. Nous constatons sur cette figure que le dopage du substrat avec des atomes de bore à la concentration de 10^{15} cm^{-3} est uniforme.

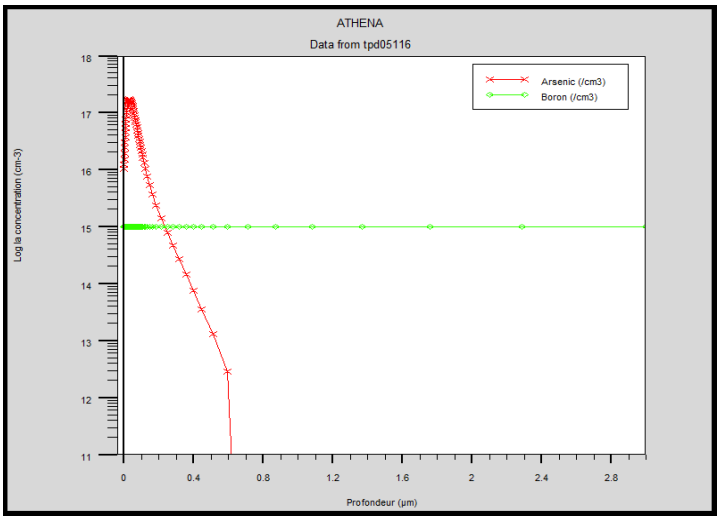


FIGURE 5.38 – Profil de distribution d'impuretés d'arsenic dans le canal dans le substrat de type P avec une dose de 10^{12} cm^{-2} à 50 keV et 40 nm d'oxyde de pré-implantation

Pour finir ce paragraphe la figure 5.39 illustre un rendu en 2D d'un transistor simulé par ATHENA, montrant la distribution de différents niveaux de dopage dans les caissons source et drain et la région du canal.

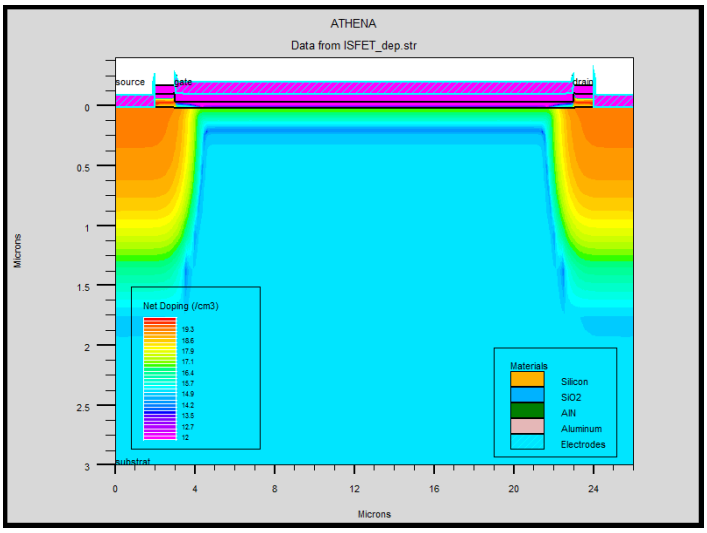


FIGURE 5.39 – Coupe 2D du transistor NMOSFET à canal préformé simulée par ATHENA

Cette figure montre clairement les niveaux des dopages élevés dans les zones actives : drain et source (de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}) et la qualité de dopage du canal (de l'ordre de $10^{16}cm^{-3}$). Cette figure monte également les profondeurs des caissons et la très faible profondeur du canal pré-implanté.

5.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre est la description de la procédure de simulation des processus techniques effectués par le logiciel ATHENA à partir d'un modèle physique utilisée dans cette simulation. En étudiant le profil de distribution des porteurs, il a été possible de déterminer la profondeur des jonctions entre la concentration d'ions d'arsenic et les régions actives. Les principaux paramètres de la technologie MOSFET simulés par ATHENA sont regroupés dans le tableau 5.1.

Nous avons également optimisé certains paramètres de la technique de formation du canal, telles que la dose d'implantation, la profondeur de jonction et la concentration en surface des ions d'arsenic.

L'implantation ionique a été optimisée pour réaliser le canal préformé du dispositif. Le choix de ces valeurs a été déterminé pour atteindre la valeur de la tension de seuil souhaitée.

Ces données sont utilisées pour simuler le fonctionnement du capteur dans une chaine de mesure.

Références

[15] T. Brazzini, A. Bengoechea Encabo and M. A. Sánchez Garcia, Investigation of AlInN barrier ISFET structures with GaN capping for pH detection. Sensors and Actuators B: Chemical, *Sens. Actua B: Chemical.,* 2013,176, p 704-707.

[16] M. Castellarnau, Integrated cell positioning and cell-based ISFET biosensors, Sensors and Actuators B 120, pp.615-620, 2007.

[30] C.Christophe, Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations, Thèse de Doctorat, Université de Limoge, 19 octobre 2007.

[38] A. Fardeheb, Pulvérisation magnétron de couches minces de nitrure d'aluminium a axe c incline en vue de la réalisation des dispositifs a ondes acoustiques vibrant en mode de cisaillement, thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2009.

[45] I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETS pour l'analyse de l'eau, Thèse de Doctorat, l'Institut National des

Sciences Appliquées de Toulouse, Année 2005.

[50] B. Kaghouche , Etude par TCAD-SILVACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteur ISFET : Paramètres technologiques et électriques, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Mai 2010.

[55] M. Kotha, Optically triggered thyristor for capacitor discharge applications, memoir de Master, University of Missouri-Columbia, 2007.

[65] M. Marrakchi, et al, Development of trypsin biosensor based on ion sensitive field effect transistors for proteins determination, Materials Science and Engineering C 26,pp.369 – 373, 2006.

[82] B. Palan, Conception de microcapteurs pH-ISFET faible bruit d'inductance intégrée suspendues à fort facteur de Q, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2002.

[83] T. Pan, K. Liao, Structural properties and sensing characteristics Of Y_2O_3 sensing membrane for pH-ISFET, Sensors and Actuators B 127, pp.480-485, 2007.

[96] B. Torbiero, Développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[102] C. N. Tsai, J. C. Chou, T. P. Sun and S. K. Hsiung, Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode, *Sens. Actua B: Chemical*., 2005, 108(1-2),p 877-882.

[103] D. Tomaszewski, C.M. Yang, B. Jaroszewicz, M. Zaborowski, P. Grabiec, and D. G. Pijanowska, Electrical characterization of ISFETs, *Journal of telecommunications and information technology*, 2007, 3, pp. 55-60.

[104] D. Truyen, Etude par simulation composant 3D des effets singuliers SEU et SET induits par ions lourds sur le noeud technologique CMOS bulk 180 nm, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2007.

[105] A. Tuan, Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, thèse de doctorat, Institut polytechnique Ha Noi, 2002.

[111] M. Zaborowski, B. Jaroszewicz, et al, Fabrication of MOS-compatible Ion- Sensitive Devices for Water Pollution Monitoring (Warmer), IEEE 14th conference, pp.477- 481, 2007.

[114] Z. Zhag, Elaboration de dépôts nano-composés par pulvérisation cathodique magnétron pour la substitution du chrome électrolytique,

Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et de l'Université de Technologie de Dalian en Science pour l'ingénieur, 2008.

CHAPITRE

6

SIMULATION DU FONCTIONNEMENT DES CHAINES DE MESURE CONTENANT UN CAPTEUR ISFET

Sommaire

6.1	**Introduction**……..	**6-2**
6.2	**Macro-modélisation du capteur ISFET**…….	**6-2**
6.3	**Etude des caractéristiques électriques et chimiques de l'ISFET**…….	**6-4**
6.4	**Etude des circuits de mesure**……..	**6-6**
6.4.1	Circuit de détection individuelle…….….	6-6
6.4.2	Problème……	6-9
6.4.3	Compensation des dérives thermique pour microsystèmes à base d'ISFET…….	6-10
6.4.3.1	Comportement thermique de l'ISFET dans le montage CIMP…….	6-10
6.4.3.2	Comportement thermique de l'ISFET dans le montage CVCC……	6-11
6.4.3.3	Comportement thermique de l'ISFET dans le montage MEMFET et ReFET…….	6-13
6.4.3.4	Comportement thermique de l'ISFET dans le montage de type pont avec diode Zener……	6-15
6.4.3.5	Comportement thermique de l'ISFET dans le montage pont de Wheatstone…….	6-16
6.5	**Choix du montage pour la simulation de la compensation**	**6-18**

thermique……..
6.6 Conclusion……. **6-21**

6.1 Introduction

Les études bibliographiques consacrées au développement des microcapteurs chimiques ISFET montrent que les travaux de recherche et de développement sont dirigés essentiellement vers l'utilisation de nouvelles membranes et vers l'amélioration de leurs caractéristiques de fonctionnement. Ces derniers exigent l'optimisation de leur fabrication technologique.

Néanmoins, les moyens traditionnels utilisés dans le cadre du traitement du signal des ISFET, c'est-à-dire les circuits élémentaires de conversion courant - tension, n'atteignent pas les performances recherchées par l'utilisateur. En effet, ils sont sensibles aux variations thermiques et lumineuses et présentent généralement un niveau considérable de charge ainsi que des phénomènes parasites de polarisation... Il convient donc de développer de nouvelles techniques de mesure de la tension de sortie des capteurs ISFET afin d'optimiser leurs qualité de détection. Ces techniques possèdent un caractère générique et peuvent donc être appliquées aux différents types de capteurs ISFET (détections : pH, pNH_4, pNO_3, pCa…).

Dans ce chapitre nous allons présenter le macro-modèle de l'ISFET, nous simulerons le fonctionnement du capteur sous différent circuits qui peut être associés à un pH-ISFET pour la détection et la mesure de l'activité ionique d'une solution, nous présenterons ainsi les avantages et les inconvénients de chacun de ces circuits.

6.2 Macro-modélisation du capteur pH-ISFET

Le modèle de pH-ISFET est un modèle SPICE basé sur le modèle du MOSFET, la réponse du capteur au pH est exprimée en utilisant la théorie du site-Binding. A partir du modèle SPICE level3 du transistor MOSFET, un modèle du pH-ISFET est développé par l'introduction de l'équation de la tension de seuil du transistor MOS qui a été remplacée par l'équation exprimant la tension de seuil pour l'ISFET voir figure 6.1.

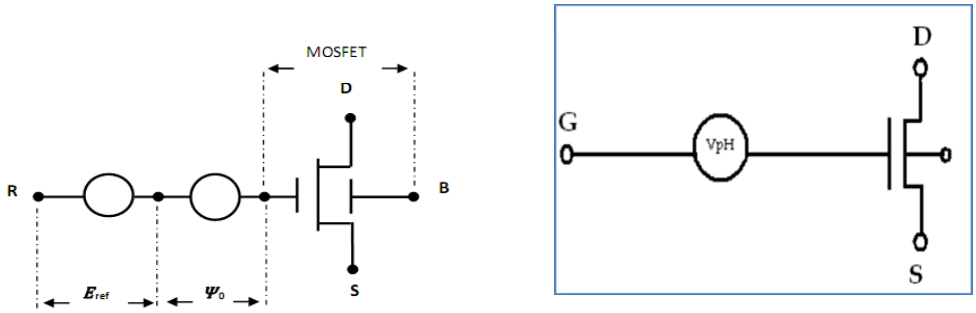


FIGURE 6.1 – Macro modèle du circuit équivalent de pH-ISFET

Les termes de cette équation liés au silicium (potentiel de Fermi, densité de charge,...) sont maintenus puisque l'ISFET est réalisé aussi en silicium [4,73]. La

modification concerne les termes spécifiques au pH-ISFET, comme le potentiel de l'électrode de référence, le potentiel de surface du solvant, le potentiel électrochimique de la solution. Les paramètres sensibles à la température sont définis pour étudier leurs influences. E_{Ref}: Le potentiel de l'électrode de référence, Ψ_0: Le potentiel d'interface électrolyte –isolant. Avec D: Drain, S : Source, B : Substrat.

Ce Macro modèle considère l'ISFET comme deux étages séparés, un étage électrochimique (interface électrolyte-isolant) et un étage électronique (MOSFET).La figure 6.2 représente le modèle d'un circuit électrique équivalent de pH-ISFET.

$$V_{pH} = -E_{\text{Ref}} + \psi_0 \qquad (6\text{-}1)$$

La dépendance entre pH et ψ_0 est exprimée par la théorie de site de Binding

$$\psi_0 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} \left(pH_{pzc} - pH \right) \qquad (6\text{-}2)$$

Avec :

pH_{PZC} : Potentiel au point de charge nulle

- Nous avons pris comme données : $U_T = \frac{KT}{q}$ = 26 mV à la température égale à 300°K, $\frac{\beta+1}{\beta}$ = 0.98, pH_{pzc}=8.27.

En remplaçant ces données dans l'équation (6-1), on obtient l'équation suivante :

$$V_{pH} = -E_{\text{Ref}} + \left(2.303 \times U_T \times 0.98 \left(8.27 - pH \right) \right) \qquad (6\text{-}3)$$

La simulation a été réalisée au moyen du circuit de la figure 6.2 :

En introduisant le modèle électrique du capteur dans le simulateur SPICE, nous avons ainsi tracé les caractéristiques de sortie et de transfert en faisant varier le pH de la solution.

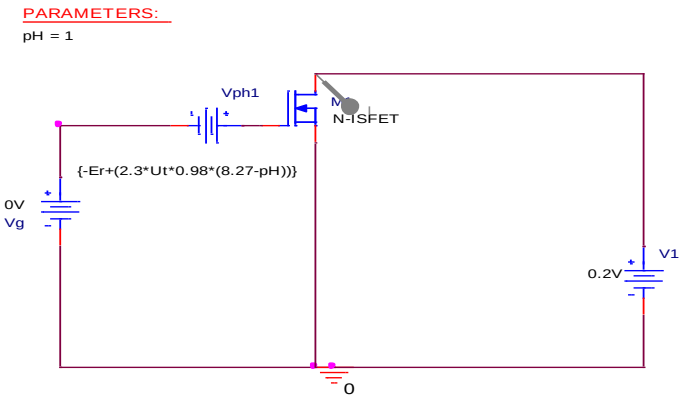


FIGURE 6.2 – Montage électrique du circuit de mesure de variation d'I_{DS} en fonction de V_{GS}

6.3 Etude des caractéristiques électriques et chimiques de l'ISFET

- **Courant de drain I_{DS} =f(V_{DS})**

La caractéristique de transfert I_{DS} de V_{GS} à V_{DS} constante fait apparaitre la liaison entre la tension grille-source V_{GS} et l'activité des ions hydrogène (pH), dans la solution. Pour mesurer l'activité des ions, on utilise soit le régime linéaire de fonctionnement de l'ISFET, soit le régime de saturation parce que la sensibilité au pH ne dépend pas significativement du courant I_{DS} traversant le capteur. Les caractéristiques du transistor I_{DS} =f(V_{DS}) pour différentes valeurs de V_{GS}, sont présentées sur la figure 6.3.

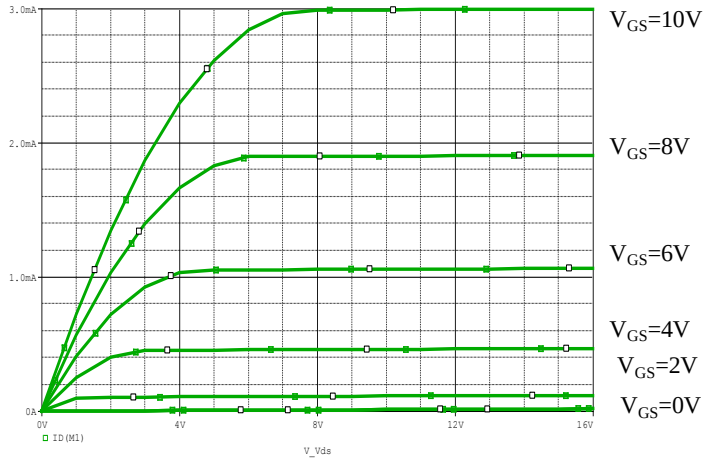


FIGURE 6.3 – Courbe de la caractéristique I_{DS}=f(V_{DS}) pour différentes valeurs de V_{GS}, avec pH = 7 ,T= 27°C et T_{OX} = 14.03e-4 m, L =50 µm

Pour un pH=7 à T=27°C, on remarque qu'en augmentant la valeur de la tension V_{GS}, le courant de drain I_{DS} augmente, ce qui est tout à fait normal et peut être directement vérifié en se référant à l'équation du courant I_{DS}, ce qui est conforme avec les caractéristique du microcapteur pH-ISFET. Les caractéristiques de courant I_{DS} par rapport à la tension V_{GS} avec V_{DS} variable sont présentées sur la figure 6.4.

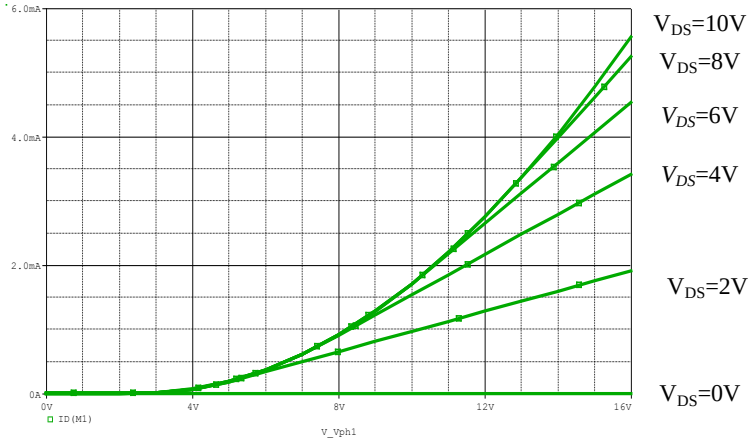


FIGURE 6.4 – Courbe de la caractéristique du pH-ISFET I_{DS}=f(V_{GS}) pour différentes valeurs de V_{DS} avec pH = 7 ,T= 27°C et T_{OX} = 14.03e-4 m, L =50 µm

Le courant I_{DS} augmente en augmentant la tension V_{DS}. On constate à V_{GS}=16V que le courant drain-source augmente de 4,75 mA lorsque V_{DS} augmente de 0V à 10V.

- **Courant de drain I_{DS} =f(V_{GS})**

Le modèle implémenté a été utilisé pour étudier l'effet de la température sur le comportement de pH-ISFET. Les résultats de simulations sont donnés sur la figure 6.5. Ils représentent une dépendance en température typique des caractéristiques d'ISFET. En fixant V_{DS} à 0.5 V et le pH à 5.2, on fait varier la tension V_{GS} de 0 à 6 V, pour les valeurs de la température de 5°C à 65°C avec un pas de 10 ce qui donne les résultats suivants voir figue 6.5.

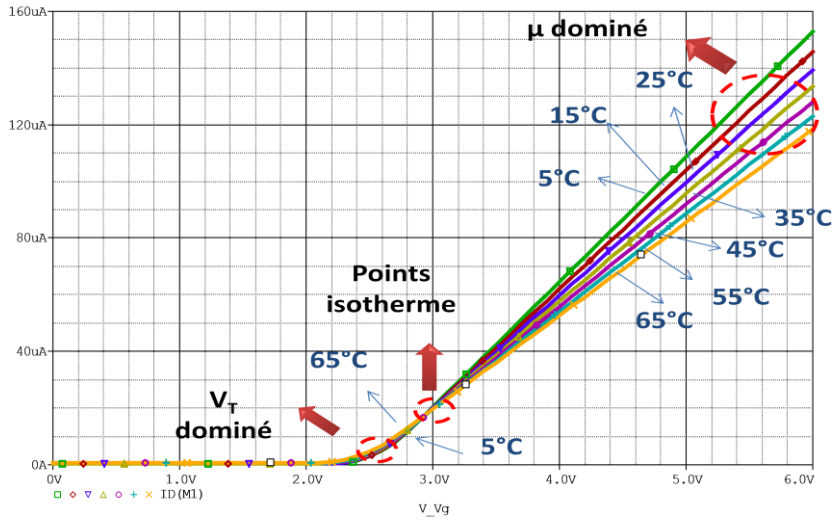


FIGURE 6.5 – Courant de drain pour différentes valeurs de température

Le courant de drain I_{DS} du capteur ISFET à membrane d'AlN varie considérablement avec la température. Il se dégrade avec une augmentation de la température. Ce comportement est dominé par la présence de deux phénomènes qui sont la dégradation de la mobilité µ et le décalage de la tension de seuil V_T, ceci se traduit par le décalage de la tension grille- source V_{GS} en dessous et en dessus du point isotherme respectivement voir figure 6.5.

La figure 6.5, montre la dérive thermique des caractéristiques $I_{DS}(V_{GS})$ pour pH = 5,2 et pour des valeurs de températures de 5°C à 65°C, ainsi que le courant du point de stabilité thermique appelé aussi le point à coefficient de température zéro qui égale dans ce cas à: I_{DS} (A thermal point) = 20 µA. On peut remarquer que toutes les caractéristiques se croisent en un point de travail isotherme pour une tension de grille autour de 3 volts. En ce point pH-ISFET se comporte de la même manière quel que soit la température à laquelle il est soumis et donc quelque soit l'application à laquelle il est destinée.

En fixant V_{DS} à 0.8 V, en fait varier la tension V_{GS} de 0Và 4V et le pH pour des valeurs de 2 à 12 avec un pas de 2 pour une température 27°C et T_{OX} =14.03e-4 m (épaisseur de l'oxyde), L = 50 µm,, on obtient les courbes courant –tension sur la figue 6.6:

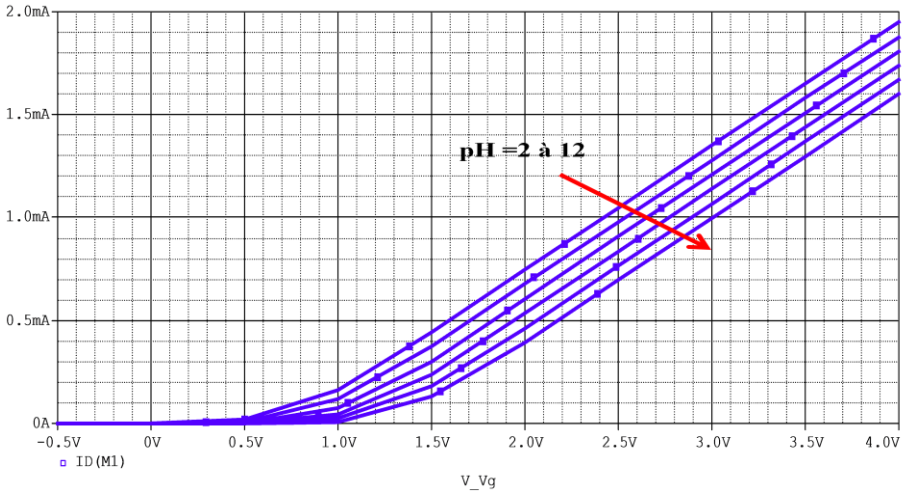


FIGURE 6.6 – Courbe de la caractéristique $I_{DS}=f(V_{GS})$
pour différentes valeurs de pH

La tension appliquée sur la grille du capteur pour différentes valeurs du pH introduit un décalage de la tension de seuil qui varie en fonction de la concentration des ions H+. Enfin, sur la base de notre modèle développé et les résultats expérimentaux, le comportement global de la température du pH-ISFET doit être principalement lié à la structure chimique sensible électrolyte/isolant SiO2/AlN/semi-conducteur (EIS) et au dispositif MOSFET.

Les avantages des capteurs ISFET sont la taille réduite, la rapidité de la réponse, la simplicité dans la fabrication, à faible coût, haute sensibilité et peut être implémenté par la technologie CMOS. Malgré ces avantages, l'ISFET ayant aussi des inconvénients liés à la dépendance thermique. Donc, pour promouvoir les applications à base d'ISFET, il est nécessaire de trouver une méthode de compensation pour réduire et annuler la dérive thermique.

De nombreux travaux de recherche ont exploités de différentes architectures de circuits de mesure avec l'objectif d'obtenir de bonnes sensibilité et linéarité. La plupart de ces travaux jouent généralement le rôle de traduire la valeur de pH en une tension. Dans ce contexte, il existe de nombreux travaux expérimentaux mais jusqu'à présent les recherches théoriques ont besoin de plus d'études. Le but de ce chapitre est d'étudier les différentes architectures assurant la compensation de température en utilisant l'outil de simulation PSPICE.

6.4 Etude des circuits de mesure

6.4.1 Circuit de détection individuelle

C'est le mode de polarisation le plus couramment utilisé, voir figure 6.7. Dans ce système, l'électrode de référence est liée à la masse ou placée à un potentiel fixe. Une source de courant constante maintient le courant de drain à une valeur fixe. La variable de sortie est ajustée de manière à maintenir I_{DS} constant et va suivre chaque

changement du potentiel de surface ψ_0. Le signal de sortie est mesuré à la source de l'ISFET [111].

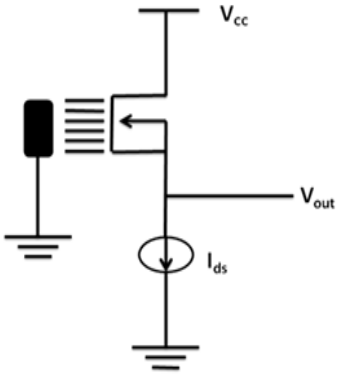


FIGURE 6.7 – Circuit de détection individuelle

Le fait d'utiliser une référence commune à plusieurs ISFET permettra l'application de la mesure différentielle et aussi l'intégration de multicapteurs intégrés. Les grilles de tous les capteurs seront au même potentiel électrique, celui de la solution, et chaque capteur aura son propre circuit de polarisation.

Dans la première étape nous avons étudié le circuit de détection individuelle. Ce circuit maintient la tension drain-source V_{DS} et le courant I_{DS} constants. On polarise le MOSFET pour le fonctionnement en mode linéaire à une tension V_{DS}= 0.8V et un courant I_{DS}=0.74mA. Le double diélectrique SiO_2-AlN d'ISFET étudiée a une longueur de canal L = 50µm et une largeur de canal W = 1000 µm. La simulation individuelle de ce circuit de détection est présentée sur la figure 6.8.

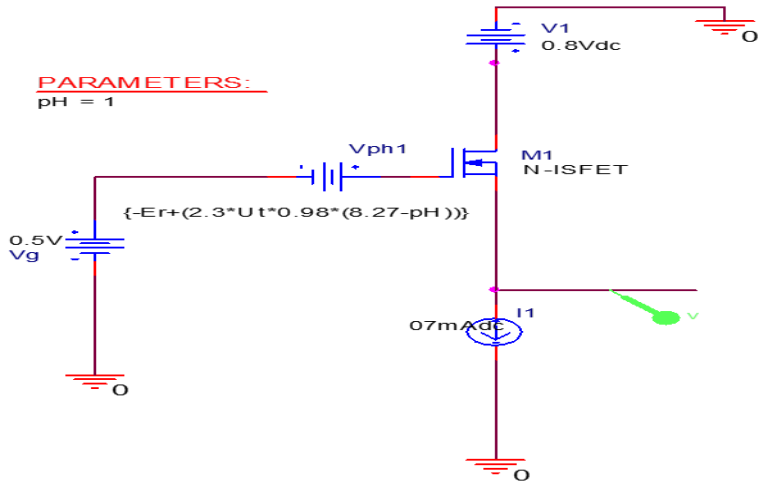


FIGURE 6.8 – Simulation de circuit de détection individuelle sous PSPICE

La figure 6.9, présente la variation de la tension de sortie par rapport à la tension V_{pH}. Nous remarquons que la tension de sortie est proportionnelle à la variation des valeurs de V_{pH}. D'autre part, l'ISFET présente une sensibilité d'environ 58.68 mV/pH.

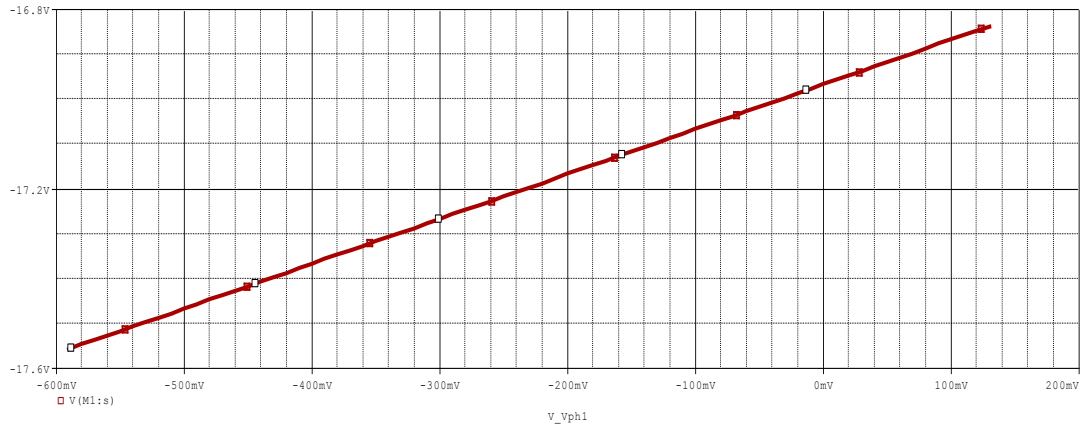


FIGURE 6.9 – Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la tension V_{pH} (Circuit de détection individuelle)

- Nous présentons ci-dessous la méthode de calcul utilisée pour analyser la sensibilité S de la sortie du capteur V_{Out} par rapport au pH :

$$V_{pH} = -E_{\mathrm{Re}f} + \left(2.303 \times U_T \times 0.98\left(8.27 - pH\right)\right)$$

$$\Delta V_{pH} = -2.303 \times U_T \times 0.98 \times \Delta pH$$

$$\frac{\Delta V_{out}}{\Delta pH} = \left(\frac{\Delta V_{out}}{\Delta V_{pH}}\right) \times \left(\frac{\Delta V_{pH}}{\Delta pH}\right)$$

$$\frac{\Delta V_{out}}{\Delta pH} = -58.68 \times 10^{-3} \times \left(\frac{\Delta V_{pH}}{\Delta pH}\right)$$

$$S = \frac{\Delta V_{out}}{\Delta pH}$$

$$\left|S\right| = 58.68\,\mathrm{mV/pH}$$

Dans cette partie, nous présentons une comparaison des résultats de notre travail sur la sensibilité avec d'autre issus de la littérature [47].

Membranes	**Si_3N_4**	**AlN**
Sensibilité mV/pH	50.6 [47]	58.68

Table 6.1 – Sensibilité du capteur ISFET maintenu par le circuit de détection individuelle pour les deux membranes

La représentation graphique de la sensibilité est illustrée par la figure 6.10. Nous constatons, en analysant ce graphe, qu'une meilleure sensibilité est obtenue par la membrane d'AlN contrairement à [47].

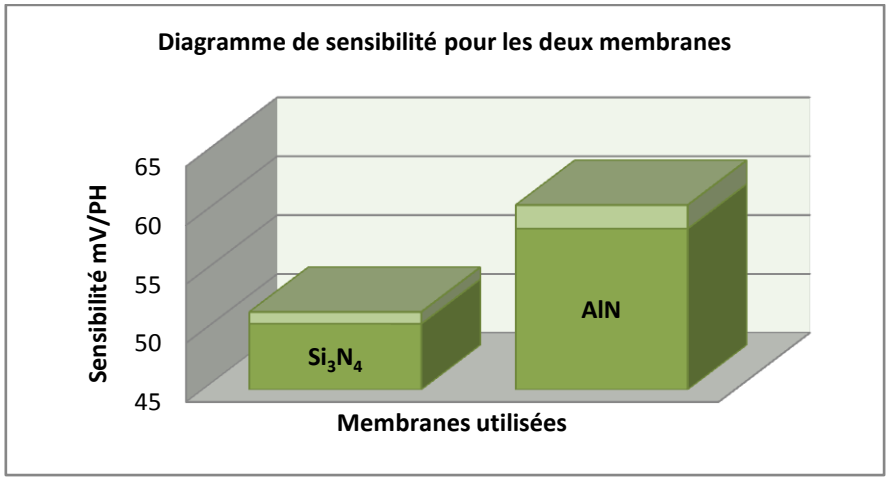


Figure 6.10 – Diagramme de sensibilité du capteur ISFET obtenu par le circuit de détection individuelle (membranes AlN et Si_3N_4)

L'effet de la température sur la tension de sortie est présenté sur la figure 6.11. Nous pouvons remarquer que la tension de sortie V_{out} décroit lorsque la température augmente. Cette courbe nous permet d'extraire le coefficient de compensation thermique par le calcul de la tangente de la courbe de cette figure.

- La pente de la courbe égale à $\frac{-592.816}{59.216} = -10.011$, $T_{CF} = \arctan(-10.011)$,

$$T_{CF} = -1.4712 \text{ mV/°C}$$

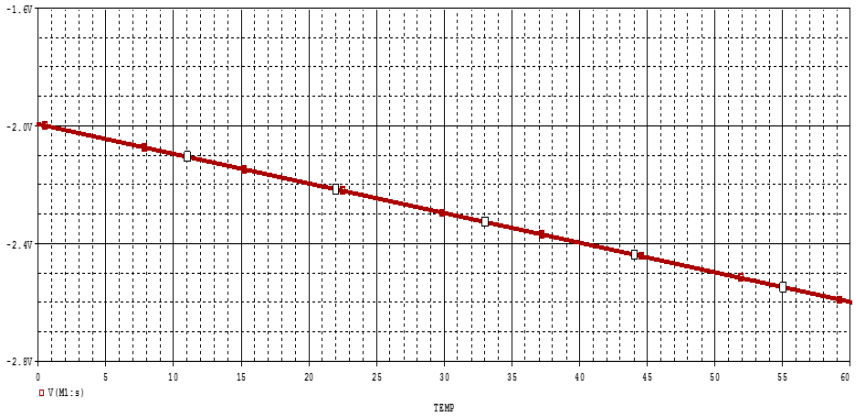


FIGURE 6.11 – Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température (Circuit de détection individuelle)

6.4.2 Problème

Ce coefficient est négatif et égal à -1.4712 mV°C. Donc ce circuit nécessite une compensation de température par pré-ajustement du courant ou par modification des autres composants. Pour remédier à ce problème, nous nous sommes orienté vers d'autres montages dont l'objectif est de rendre le coefficient de la dérive thermique compris $0<T_{CF}<1$. Nous présentons ci-dessous la méthode d'extraction de ce coefficient.

6.4.3 Compensation des dérives thermique pour microsystèmes à base d'ISFET

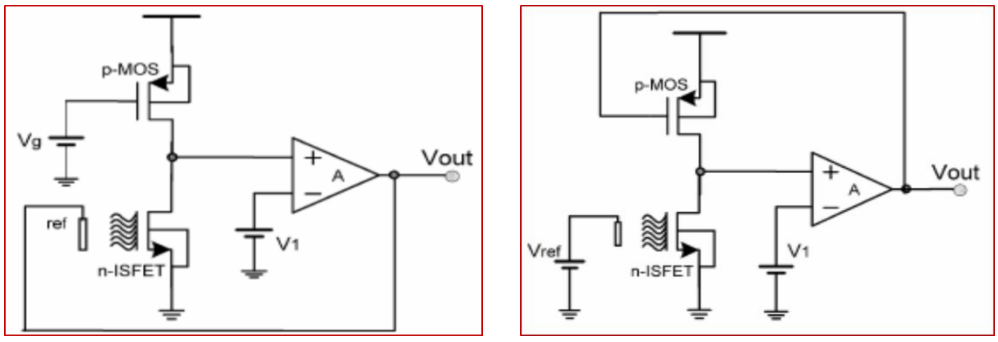
Dans la plus part des processus CMOS d'aujourd'hui, un dispositif NMOS est fabriqué sur un substrat de type P complètement porté à la masse en le connectant au point le plus négatif du système, par conséquent, la majorité des circuits d'interfaces de mesure souffrent du problème de la grande influence du potentiel de substrat sur les caractéristiques des dispositifs intégrés à base d'ISFET.
Toute mesure de grandeurs physiques, chimiques, biologiques… par un système de détection est soumise à des facteurs d'influence qui viennent perturber la réponse du capteur.

Dans ces conditions, il est nécessaire de s'affranchir, autant que faire se peut, des perturbations engendrées par ces grandeurs. C'est pour cela que l'instrumentation de mesure fait appel à des circuits complexes et notamment, des circuits différentiels qui permettent d'éliminer les effets indésirables tels que ceux de la température, de la lumière, de la dérive temporelle… [40, 44,76].

En outre, dans le cas des capteurs chimiques ISFETs, la sensibilité et la sélectivité du capteur dépendent fortement des propriétés de la couche sensible. Bien évidemment, trouver un matériau qui soit sensible à un seul type d'ion n'est pas une chose aisée et de nombreux travaux se sont ainsi tournés vers l'utilisation et le développement de circuits différentiels afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs ISFETs ainsi que de réduire les effets non souhaitables.

6.4.3.1 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage CIMP

En 2004 Morgenshtein et al [51] ont présenté une nouvelle technique qui permet d'éliminer l'effet du substrat des interfaces de mesure dans les microsystèmes à base d'ISFET[206]. Mais dans le but de maintenir le potentiel de l'électrode de référence constant, le circuit direct a paire ISFET /REFET complémentaires «Complementary ISFET/MOSFET pair (CIMP)» avec retour (feedback) sur la grille voir figure 6.12.a n'est pas utilisable pour les applications à multi capteurs ISFET. Le circuit CIMP indirect avec retour sur la grille de la figure 6.12.b ne peut avoir qu'une tension V_{DS} constante mais le courant du drain est variable [51].



(a) (b)

FIGURE 6.12 – Circuit CIMP avec feed-back, (a) Direct, (b) Indirect

Plusieurs circuits électroniques ont été développés pour compenser la dépendance en température et la dérive temporelle de l'ISFET [6,76]. Par exemple, en 1987 Wang et al ont décrit un ajustement du coefficient de température à zéro comme une méthode de compensation de la dépendance en température pour réduire le coefficient (T_{CF}) des pH-ISFET.

Cet ajustement - (T_{CF}) Zéro de la tension sortie - est mieux adapté aux cas de contrôle en temps réel ou dans le cas des mesures ou la valeur du pH de la solution est limitée à une certaine région, cependant, il est nécessaire de trouver le courant du drain approprié pour chaque ISFET séparément.

6.4.3.2 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage CVCC

La membrane ionosensible de l'ISFET génère un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions détectés. Ce potentiel est mesuré par rapport au potentiel de l'électrode de référence en utilisant une méthode potentiométrique qui mesure la variation du pH [110]. Ceci se traduit par le décalage de la tension de seuil du dispositif ISFET. Le circuit de mesure de la tension de sortie détecte la concentration des ions de la solution en mode courant de drain constant et tension drain-source constante (Constant voltage constant curent, CVCC) avec une électrode de référence émergée dans la solution de pH à mesurer, voir figure 6.13.

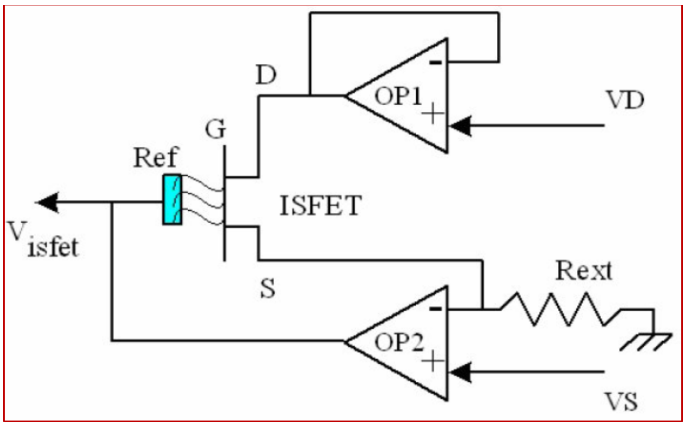


FIGURE 6.13 – Circuit de mesure conventionnel
CVCC à électrode de référence flottante

Avec cette configuration, deux tensions constantes, par exemple, 0,7 V et 0,2 V, sont appliquées aux pôles positifs des deux amplificateurs opérationnels (entrées non-inverseurs) pour maintenir constante à une valeur de 0 ,5 V la tension entre le drain D et la source S de l'ISFET. D'autre part, la résistance R_{ext} peut être ajustée pour fixer le point de stabilité thermique « Athermal point » à un courant de drain constant [45,76].

Pour maintenir l'ISFET fonctionnel dans la région linéaire de sa réponse $I_{DS} = f(V_{GS})$, les variations de la tension grille-source de sa tension de seuil doivent être directement proportionnelles aux variations des valeurs du pH. La différence de potentiel entre la grille ionosensible G et l'électrode de référence R_{ef} est ainsi

déterminée par la concentration en ions dans la solution. La figure 6.14, présente le circuit de la figure 6.12 simulé avec PSPICE.

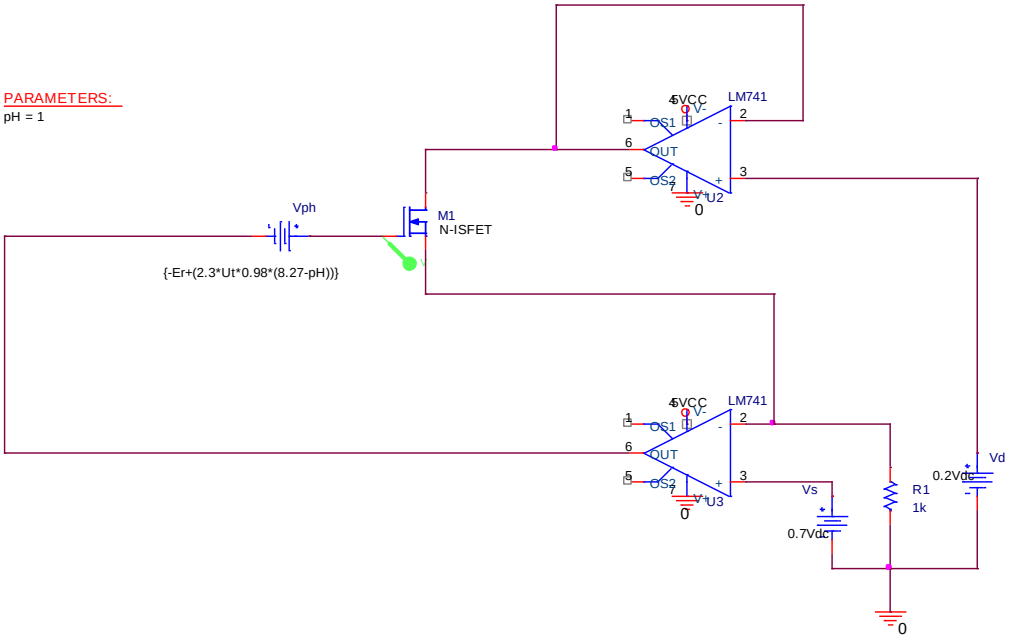


FIGURE 6.14 – Simulation PSPICE du circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante

La courbe de la figure 6.15 montre la sensibilité du capteur aux ions hydrogène dans les différents régimes de fonctionnement du capteur pH-ISFET: linéaire où saturé.

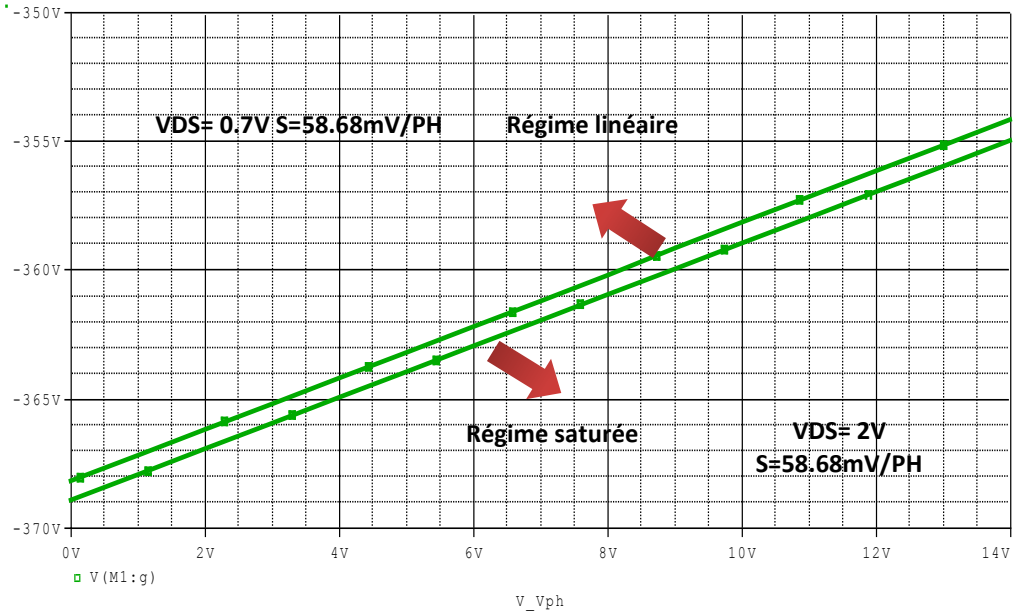


FIGURE 6.15 – Courbe de la sensibilité du capteur dans le circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante

On remarque une linéarité de la courbe de la figure 6.15 dans l'intervalle pH =2 à pH=14. La pente nous donne la sensibilité du capteur ici égal à 58.68 mV/pH, cette valeur est quasi Nernstienne. Le circuit conventionnel de mesure (CVCC) présente une très bonne concordance entre les résultats obtenus par le montage de détection individuelle (même sensibilité trouvées).

Le circuit de mesure de la figure 6.14, présente l'avantage d'être facile à implémenter dans des circuits intégrés. Le signal de sortie est mesuré à la sortie de l'amplificateur opérationnel OP_2 connectée à l'électrode de référence Ref.

L'effet de la température sur la tension de sortie est présenté sur la figure 6.16. Nous pouvons remarquer que la tension de sortie V_{out} augmente lorsque la température s'élève. Par la suite, nous allons extraire le coefficient de dérive thermique en calculant la tangente de la courbe de la figure 6.16. Le coefficient de dérive en température est environ 1.5 mV°C. On remarque que ce coefficient est positif mais notre objectif est rendre ce coefficient compris $0<T_{CF}<1$ c'est pour cette raison qu'on va étudier le montage de type pont.

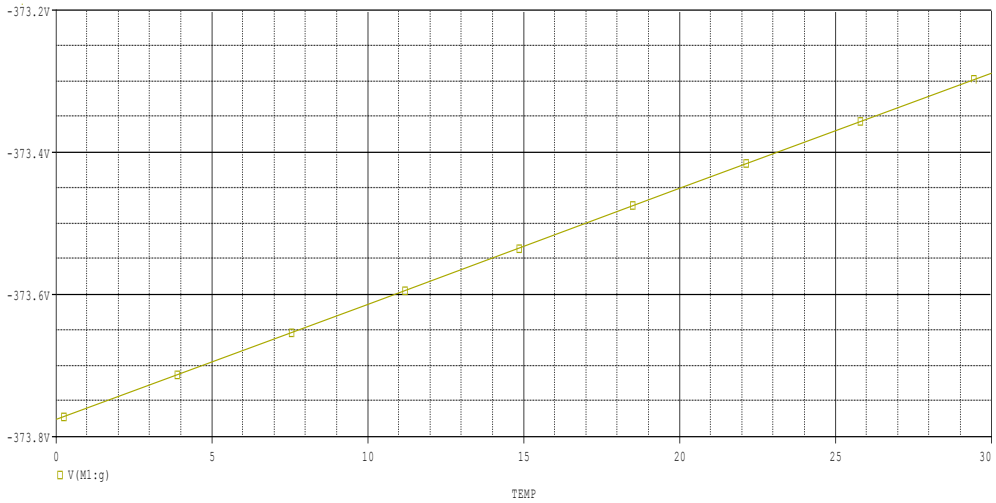


FIGURE 6.16 – Variation de la tension sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante)

6.4.3.3 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage MEMFET et ReFET

La figure 6.17, illustre le circuit de détection sur la base d'une paire ISFET/MEMFET et l'électrode de référence montrant la configuration de rétroaction indirecte. L'électrode de référence est constamment sollicitée. Le TST M_7 est similaire au TST M_8 et M_9 contrôlent la tension de la grille du TST ReFET [4,73]. L'état $I_1=2I_2$ permet de considérer l'égalisation de la tension drain- source des ISFET/MEMFET et ReFET. La sortie V_{out} va suivre la variation du potentiel électrochimique dans les différentes solutions de pH.

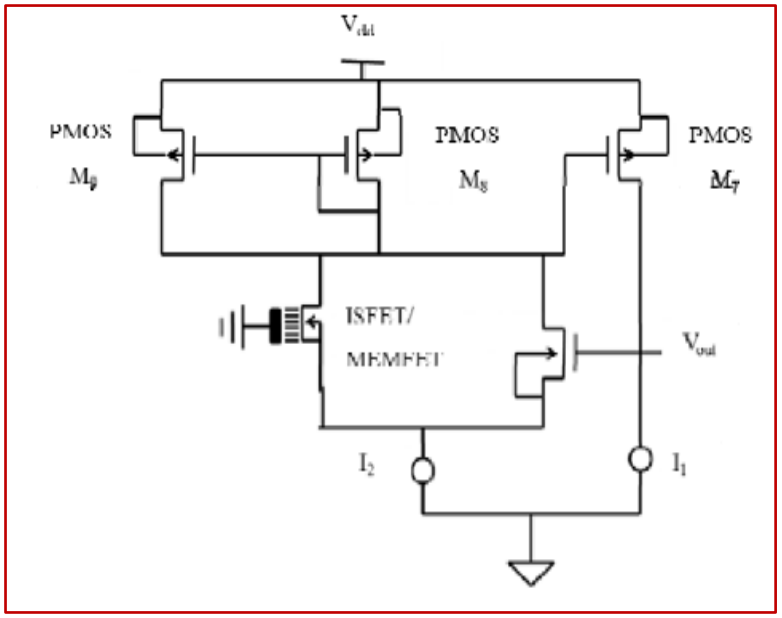


FIGURE 6.17 – Circuit composé d'une paire ISFET/MEMFET et ReFET

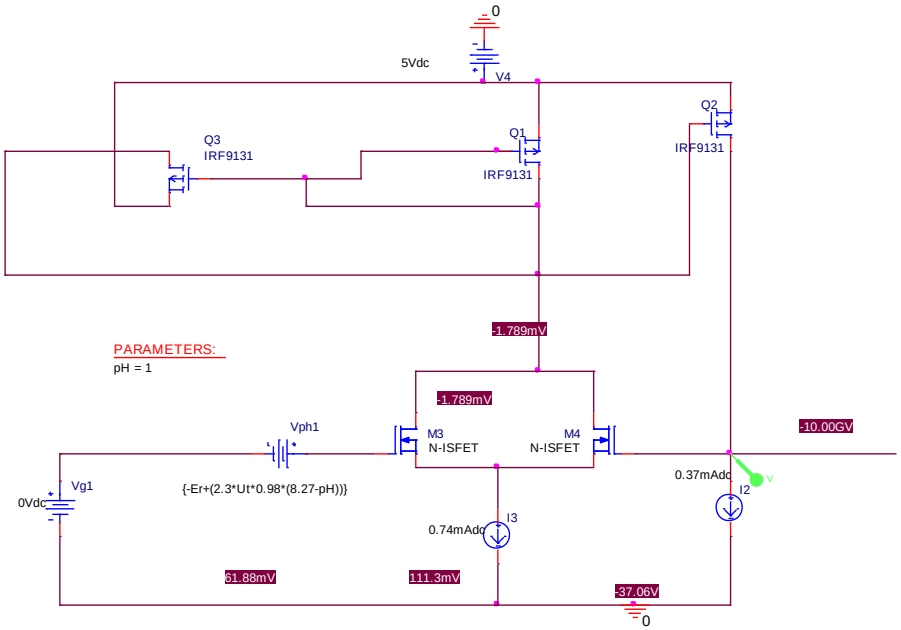


FIGURE 6.18 – Simulation PSPICE du fonctionnement du capteur dans le circuit composé d'une paire ISFET/MEMFET et ReFET

La figure 6.18, présente la simulation du comportement thermique du potentiel par Pspice du capteur dans le circuit composé d'une paire ISFET/MEMFET et ReFET.

La variation de la tension de sortie du capteur par rapport à la température est montrée sur la figure 6.19. Pour déterminer le coefficient de la dérive thermique on doit calculer la pente de la courbe de la figure 6.19. En examinant cette courbe, on remarque bien que cette pente est positive c'est pour cette raison que le montage

donne un coefficient positif égale à 0.87 mV/°C et la sensibilité du montage est égale à 57.6 mV/pH.

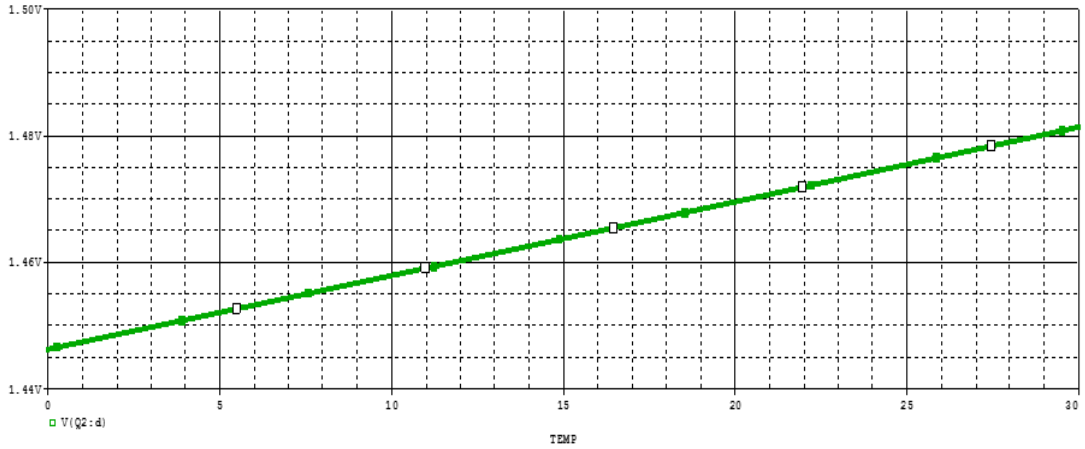


FIGURE 6.19 – Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit composé d'une paire ISFET/MEMFET et ReFET)

6.4.3.4 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage type pont avec diode Zener

La configuration de type pont de la figure 6.20 contient un pont de résistance et une diode Zener avec l'électrode de référence portée à la masse. L'avantage de ce circuit est dans son électrode de référence portée à la masse Ref, donc une seule électrode de référence est nécessaire pour un système de détection multi–ISFET. Ce montage peut fonctionner sur une large gamme d'opérations ce qui le rend adaptable aux ISFET dont les caractéristiques sont inconnues. L'inconvénient de ce circuit consiste dans la difficulté d'intégration par la technologie CMOS standard de la diode Zener à des microsystèmes à base d'ISFET [32].

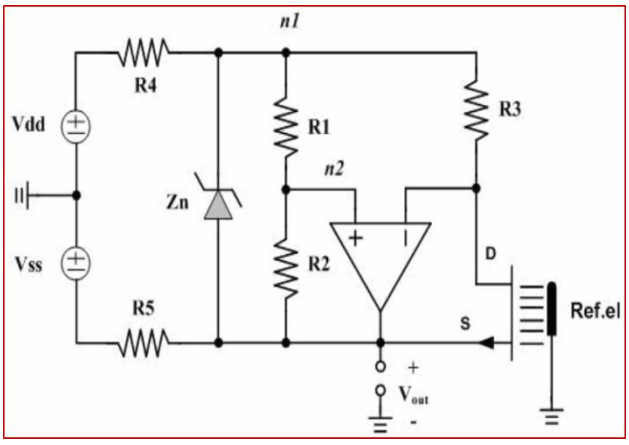


FIGURE 6.20 – Circuit de type pont avec diode Zener

La figure 6.21, présente le montage pour la simulation du comportement thermique de du potentiel par PSPICE.

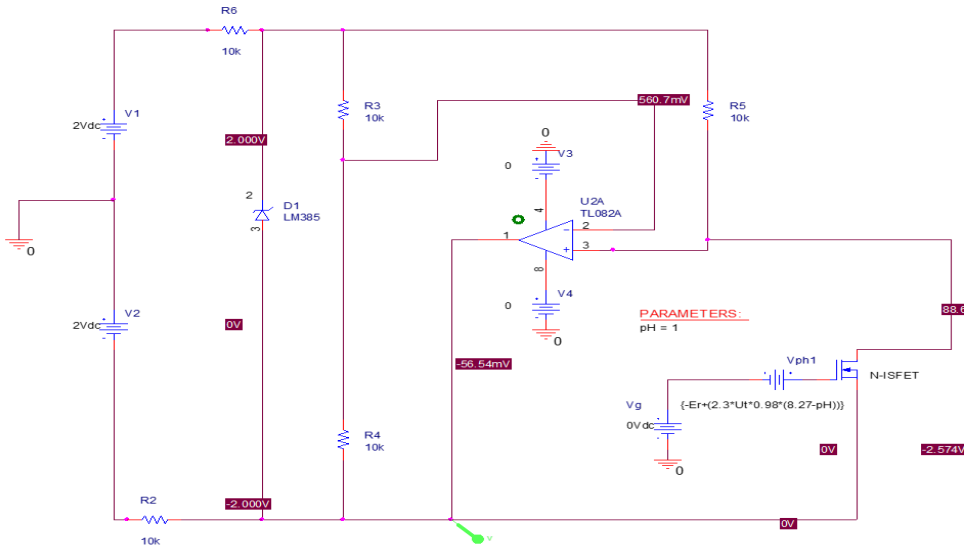


FIGURE 6.21 – Simulation PSPICE du fonctionnement du capteur dans le circuit du montage de type pont avec diode Zener

La variation du signal de sortie du capteur par rapport à la température est montrée sur la figure 6.22. Pour déterminer le coefficient de la dérive thermique on doit calculer la pente de la courbe de la figure 6.22. En examinant cette courbe, on remarque bien que cette pente est positive c'est pour cette raison que le montage donne un coefficient positif égale à 0.4 et la sensibilité du montage est égale à 57.56 mV/pH.

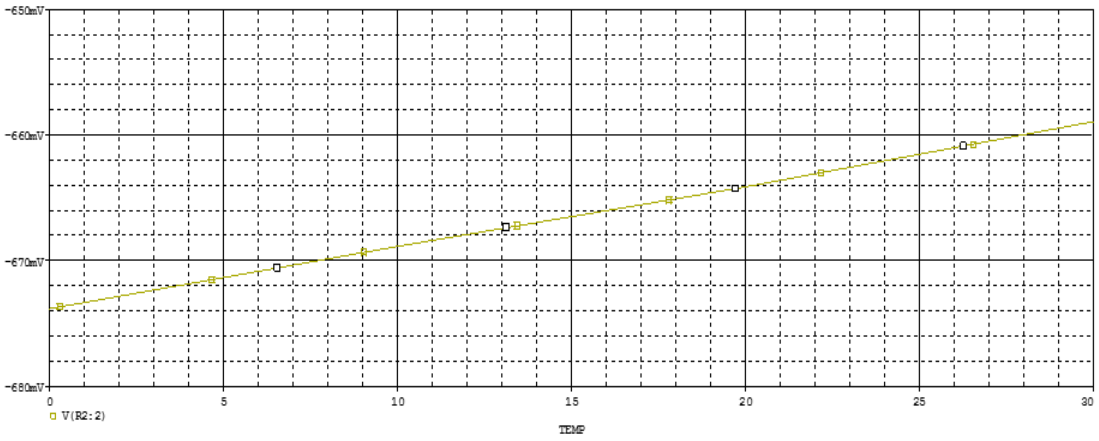
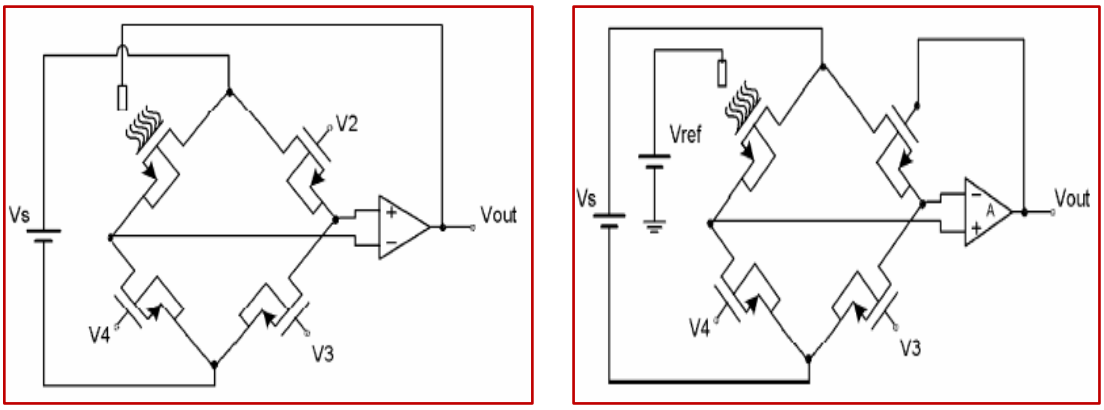


FIGURE 6.22 – Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit de mesure à base de type pont avec diode Zener)

6.4.3.5 Comportement thermique de l'ISFET dans le montage pont de Wheatstone

En 2004 Arkadiy Morgenshtein [76] a proposé une nouvelle interface de mesure de la sortie du dispositif (read out circuit) à base de pont de Wheatstone. Le circuit est capable de travailler en mode différentiel, et permet l'intégration sur circuit (SOC), ainsi il apporte une compensation de l'effet de la température et une mesure par une

paire ISFET/REFET (transistor de référence à grille métallique dont les caractéristiques sont identiques avec celles de l'ISFET). La figure 6.23, montre l'interface de mesure (readout circuit) à base de pont de Wheatstone : Les tensions externes V2, V3 et V4 sont appliquées pour maintenir le pont en équilibre.



(a) (b)

FIGURE 6.23 – Circuit de type pont de Wheatstone (a) direct, (b) indirect

La figure 6.24, illustre la simulation du montage pont de Wheatstone en utilisant PSPICE.

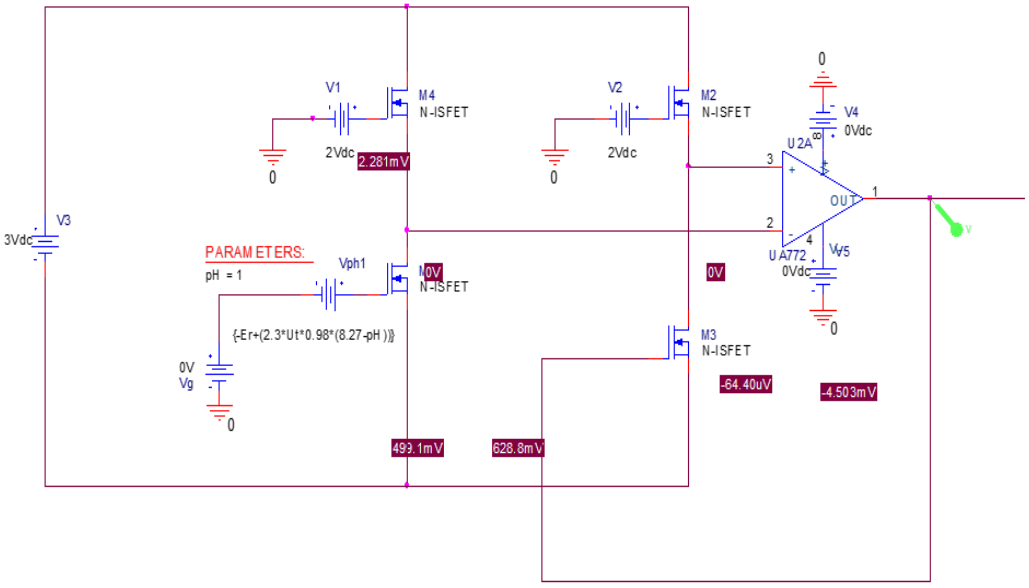


FIGURE 6.24 – Simulation PSPICE du fonctionnement du capteur dans le circuit de mesure à base de pont de Wheatstone

La variation de la sortie par rapport à la température est montrée sur la figure 6.25. Pour déterminer le coefficient de la dérive thermique on doit calculer la pente de la courbe de la figure 6.25. En examinant cette courbe, on remarque bien que cette pente est positive c'est pour cette raison que le montage donne un coefficient positif égale à $5x10^{-6}$mV/°C et la sensibilité du montage est égale à 59.05 mV/pH.

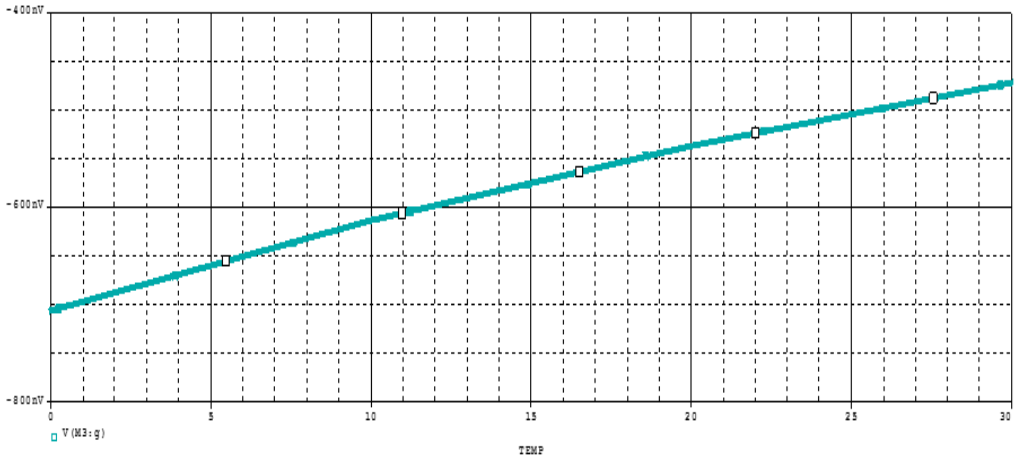


FIGURE 6.25 – Variation de la tension de sortie du capteur en fonction de la température par PSPICE (circuit de mesure à base de pont de Wheatstone)

Le capteur à une meilleure sensibilité pour des valeurs de coefficient de température petites. Le montage pont de Wheatstone, nous a donné un meilleur coefficient de dérive thermique. Plus ce coefficient de dérive thermique est petit, plus le capteur à une meilleure sensibilité. Ce coefficient sera comparé par la suite avec celui d'autres matériaux de détection.

6.5 Choix du montage pour la simulation de la compensation thermique

Nous comparons dans cette partie le circuit de type pont avec diode Zener avec le circuit de type pont avec source de tension band-gap, voir la table 6.2

Configuration	Circuiterie	Signal de sortie	Application
CVCC Conventionnel électrode flottante	Compliqué : • Deux ampli-OP et une source Band-gap Référence	✓ Source connectée au point commun. ✓ Grille flottante	Plus adaptable à un seul capteur ISFET spécifique.
Circuit CVCC de type pont source flottante	Simple : • Un seul Ampli-OP et diode Zener	✓ Grille connectée. ✓ Source flottante	Utilisable pour les systèmes Multicapteurs dont les caractéristiques sont inconnues.

TABLE 6.2 – Comparaison entre les circuits

La table 6.3 consigne les valeurs de la sensibilité et T_{CF} de notre capteur chimique pH-ISFET obtenues par simulation des differents circuits de mesure.

Membrane AlN	**Simulation1** Circuit de mesure conventionnel CVCC	**Simulation2** Circuit de mesure MEMFET et ReFET	**Simulation3** Circuit de mesure type pont avec diode Zener	**simulation4** Circuit de mesure pont de Wheatstone
Sensibilité (mV/pH)	58.68	57.6	57.56	59.05
Coefficient de dérive thermique (mV/°C)	1.5	0.87	0.4	$5x10^{-6}$

TABLE 6.3 – Comparaison de la sensibilité et le coefficient de dérive thermique pour les quatre circuits de mesure

La figure 6.26, illustre la representation graphique de la sensibilité du capteur ISFET avec membrane d'AlN maintenu dans chaque circuit de mesure. Nous remarquons que la meilleure sensibilité est obtenue avec le circuit à montage de type pont de Wheatstone.

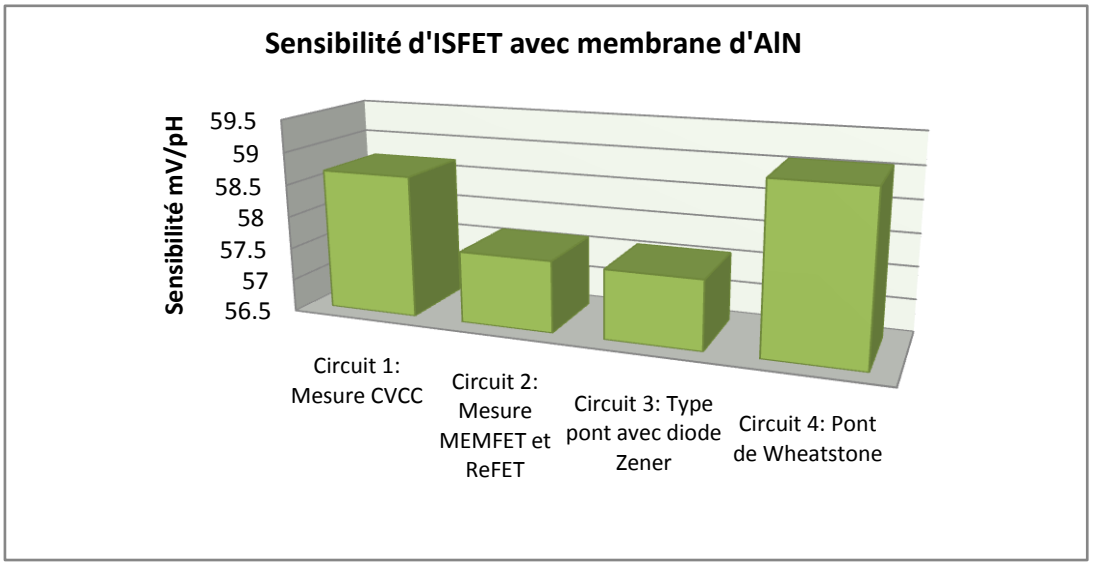


FIGURE 6.26 – Représentation graphique de la sensibilité des différents circuits de mesure (membrane d'AlN)

La figure 6.27, illustre la representation graphique de T_{CF} du capteur ISFET avec membrane d'AlN maintenue dans chaque circuit de mesure. Nous remarquons que le montage de pont de Wheatstone nous a donné un meilleur coefficient de dérive thermique qui satisfait la condition $0<T_{CF}<1$. Plus ce coefficient est réduit plus le capteur à une meilleure sensibilité Nernstienne, ce qui justifie le choix de cette dernière dans notre application.

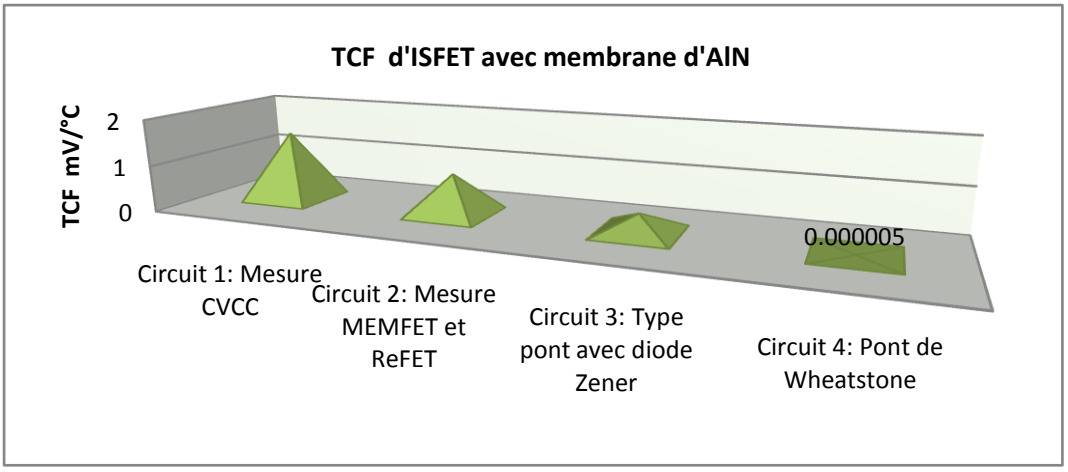


Figure 6.27 – Représentation graphique de T_{CF} des différents Circuits de mesure (membrane d'AlN)

La comparaison des résultats obtenus par les différents montages étudiés avec ceux des travaux connexes [4, 6,51] sur le fonctionnement de la chaine de mesure contenant le capteur avec membrane de nitrure d'aluminium AlN et avec membrane de nitrure de silicium Si_3N_4 a porté sur la sensibilité et sur le coefficient de compensation thermique T_{CF} du capteur, voir les tables 6.4 et 6.5.

	Circuit 1 Montage conventionnelle CVCC	**Circuit 2** Montage MEMFET et ReFET	**Circuit 3** Montage type pont avec diode Zener	**Circuit 4** Montage pont de Wheatstone
Sensibilité issues des résultats de simulation (mV/pH) (membrane AlN)	58.68	**57.6**	57.56	59.05
Sensibilité issues des Travaux connexes (mV/pH) (membrane Si_3N_4)	56.6 [4, 6,51]	56.8 [4, 6,51]	56.9 [4, 6,51]	56.1 [4, 6,51]

TABLE 6.4 – Comparaison de la sensibilité des différents circuits (membranes AlN et Si_3N_4)

	Circuit1 Montage conventionnel CVCC	**Circuit2** Montage MEMFET et ReFET	**Circuit3** Montage type pont avec diode Zener	**Circuit4** Montage pont de Wheatstone
T_{CF} issues des résultats de simulation (mV/°C) (membrane AlN)	1.5	0.87	0.4	$5x10^{-6}$
T_{CF} issues des Travaux connexes (mV/°C) (membrane Si_3N_4)	1.7 [4, 6,51]	0.24 [4, 6,51]	1.57 [4, 6,51]	$5x10^{-6}$ [4, 6,51]

TABLE 6.5 – Comparaison de T_{CF} des différents circuits (membranes AlN et Si_3N_4)

On peut dire sans risque d'erreur que le montage de type pont de Wheatstone assure une bonne sensibilité nernstienne et un meilleur coefficient de compensation thermique.

6.6 Conclusion

L'instrumentation présentée avec divers circuits d'électronique a été développé pour compenser la dépendance thermique de l'ISFET. A cet égard, nous avons validé par simulation le fonctionnement des circuits de mesure de compensation de la dérive thermique.

Les résultats de simulation montrent que le signal de la tension de sortie V_{OUT} est directement proportionnel au pH correspondant à une valeur de la sensibilité S = 58.6 mV/pH. Le circuit de mesure en mode individuel donne un coefficient de compensation de la dérive thermique négatif T_{CF}=-1.4712mV/°C. Pour corriger ce coefficient nous avons simulé le fonctionnement de différents circuits de compensation thermique.

Le premier circuit de mesure CVCC en mode différentiel a une sensibilité quasinernstienne correspondant à S=58.68 et à un coefficient de dérive thermique positif T_{CF}=1.5mV/°C. Pour rendre ce coefficient optimal $0<T_{CF}<1$.

Le deuxième circuit de type MEMFET et ReFET a une sensibilité quasinernstienne correspondant à S=**57.6** mV/pH et à un coefficient de dérive thermique T_{CF}=**0.87**mV/°C, inferieur au coefficient du circuit précédant.

Le troisième le circuit de mesure de type pont avec diode Zener assure une meilleure compensation de température par rapport au circuit précédant (T_{CF} =0,4 mV/°C).

Le dernier circuit de type pont de Wheatstone donne non seulement une mesure plus précise du pH, mais améliore aussi la stabilité thermique de l'ISFET, la sensibilité de ce dernier est nernstienne correspondant à S=59.05 mV/pH, et le coefficient de compensation de la dérive thermique T_{CF} est réduit à 5.10^{-6} mV/°C.

Références

[4] S. Azzouzi, J. Chermiti, M. Ben Ali, C.Dridi, A. Errachid, N.J. Renault. TopSPICE Simulations for Temperature. Compensation of ISFET/MEMFET Micro-Sensor. Sensors & Transducers, Vol. 27, Special Issue, May 2014, pp. 54-61.

[6] M. Benali, R. Mlika, H. B. Ouada, R. M'ghaieth, H. Maaref, Porous silicon as substrate for ion sensors, *Sensors and Actuators,* Vol. 74, 1999, pp. 123–125.

[32] . W. Y. Chung, Y. T. Lin, D. G. Pijanowska, C. H. Yang, M. C. Wang, A. Krzyskow, W. Torbicz, New ISFET interface circuit design with temperature compensation, *Microelectronics Journal,* Vol. 37, 2006, pp. 1105–1114.

[40] S. Gumenijuk, B. Podlepetsky, M. Nikiforova, K. Ledovsky, Evaluation of hydrogen sensivity and measuring range of testing the electrical characteristics, Eurosensors XIV, 2000.

[44] P. Hammond, D.Ali, Cumming A single-chip pH sensor Fabricated by a Conventional CMOS process, Sensors, Proceedings of IEEE, Vol.1, p.350-355, 2002

[45] I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETS pour l'analyse de l'eau, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Année 2005.

[47] I.A.Houhou, Conception et Modélisation des Microcapteurs Chimiques à Transistor à Effet de Champ, Thèse de Magister, USTO-MB ,2012.

[51] R. Kalfat, M. Ben. Ali, R. Mlika, F. F. Romdhane, N. J. Renault, Polysiloxane–gel matrices for ion sensitive membrane, *International Journal of Inorganic Materials,* Vol. 2, 2000, pp. 225–231.

[73] S. Martinoia, P. Massobrio, ISFET–neuron junction: circuit models and extracellular signal simulations, *Biosensors and Bioelectronics,* Vol. 19, 2004, pp. 1487–1496.

[76] A. Morgenshtein, L. S. Boreysha, U. Dinnar, C. G. Jakobson, Y. Nemirovsky, Wheatstone-Bridge readout interface for ISFET/REFET applications, *Sensors and Actuators B,* Vol. 98, 2004, pp. 18–27.

[93] A. Sibbald, A chemical-sensitive integrated-circuit: The operational transducer, *Sensors and Actuators,* Vol. 7, 2006, pp. 23–38.

[110] C-H.Yang. ISFET Performance Enhancement by Mixed-Mode Signal Processing, Thèse Ph.D, Chung Yuan Christian university, Tawain, 2005.

[111] M. Zaborowski, B. Jaroszewicz, et al, Fabrication of MOS-compatible Ion-Sensitive Devices for Water Pollution Monitoring (Warmer), IEEE 14th conference, pp.477- 481, 2007.

CHAPITRE 7
CONCLUSION

Le contrôle de l'environnement, la surveillance des rejets industriels où domestiques, les problèmes de pollution, de la médecine et tous les domaines touchant à la chimie où à la biochimie, nécessitent des capteurs de type ISFET pour la mesure des grandeurs physicochimiques et la détection des espèces chimiques. Ils offrent des solutions innovantes en optimisant l'interface entre le milieu aqueux et l'isolant (couche sensible).

L'objectif de notre travail a consisté, en recourant à un modèle numérique, en l'étude des propriétés chimiques des couches ionosensibles qui déterminent les caractéristiques de détection des capteurs chimiques ISFET comme la sensibilité et la linéarité...etc

L' intérêt particulier consacré à l'étude de la sensibilité du capteur en fonction de la membrane ionosensible utilisée, nous a poussé à effectuer différentes simulations sur les caractéristiques de détéction du capteur telles que le potentiel de surface, la réponse du capteur, l'effet de la température …, . L'extraction du potentiel de surface a nécessité le recours à un modèle numérique dont la résolution repose sur l'utilisation de la méthode de dichotomie.

Les résultats de simulation ont montré, d'une part, que le capteur atteint une bonne linéarité pour des valeurs du nombre de site N_{sil} supérieures où égales à $10^{18}/m^2$, ainsi la courbe qui exprime le potentiel de surface devient linéaire. D'autre par, pour des valeurs du nombre de site de surface N_s supérieures où égales à $10^{19}/m^2$ la linéarité du capteur ainsi que sa sensibilité s'en trouvent grandement améliorées.

La comparaison des paramètres physicochimiques des membranes à base de nitrure de silicium, d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de l'lanthanide et d'oxyde d'étain avec ceux de notre membrane en nitrure d'aluminium a montré que celle-ci présente la meilleure sensibilité.

Notre étude a également porté sur l'effet de la température sur le fonctionnement du capteur pour une gamme de température définie. Les résultats obtenus ont montré que la température influe de manière significative sur la mobilité des porteurs de charges et également sur la tension de seuil du capteur. Ceci a pour effet de dégrader les performances du capteur.

La deuxième partie de ce projet de thèse a concerné l'étude des différentes étapes de conception du capteur. L'utilisation des technologies de la microélectronique pour la réalisation de ces capteurs, donne une possibilité d'intégration et une production à faible coût.

Le procédé technologique des microcapteurs PH-ISFET est basé sur les étapes standards de la technologie silicium qui doit être adapté aux particularités des capteurs chimiques. Les outils et les technologies mises en œuvre pour la réalisation d'un capteur ISFET à membrane d'AlN à partir du choix du substrat jusqu'au montage des puces ont été expliquées.

La dernière étape de ce travail a porté sur l'intégration du capteur dans une chaine de mesure pour voir l'effet de la température sur son fonctionnement. A cet effet, nous avons utilisé différents montages de mesure qui nous ont permis d'extraire le coefficient de la dérive thermique afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

L'instrumentation présentée avec divers circuits d'électronique, a été développée pour compenser la dérive thermique de l'ISFET. La validation des circuits proposés, a imposé une interface de mesure de la tension de sortie qui est sensible aux variations du pH.

Les résultats de simulations du fonctionnement des circuits de mesures ont montré que le circuit de montage du pont de Wheatstone donne non seulement une mesure plus précise du pH, mais améliore aussi la stabilité thermique de l'ISFET. La sensibilité de ce dernier est nernstienne (S=59.05 mV/pH) et le coefficient de compensation de la dérive thermique $T_{CF}= 5.10^{-6}$ mV/°C est réduit.

En perspective de ce travail, une extension du modèle du capteur pH-ISFET tenant compte d'autres paramètres, peut être envisagée pour nous permettra de mieux les cerner les grandeurs contrôlant la sensibilité du capteur. Le développement d'une manipulation expérimentale est également préconisé pour étudier le comportement électrochimique du capteur chimique ISFET avec une membrane ionosensible de nitrure d'aluminium. Les méthodes et les techniques développées au cours de cette thèse peuvent être étendues à d'autre type de détection afin d'améliorer leurs performances et leurs sélectivités. Des études supplémentaires portant sur la réponse des capteurs avec des concentrations différentes peuvent être envisagées. L'utilisation d'un nouveau type de diélectrique d'oxynitrure de silicium SiOxNy comme couche sensible permet la détection des ions hydrogène, avec une meilleure sensibilité.

L'implémentation du modèle élaboré peut être effectuée sur d'autres simulateurs.

BIBLIOGRAPHIE

[1] T. M. Abdolkader, A. G. Alahdal, A. Shaker and W. Fikry, ISFET pH-sensor sensitivity extraction using conventional MOSFET simulation tools, Int. J. Chemic. Engin. Appli., 2015, 6(5),p 346.

[2] A. Andrei, P. Delobelle, C. Meunier, AlN as an actuation material for MEMS applications the case of AlN driven multilayered cantilevers, University of Franche, 16 route de Gray, Science direct, Sensors and Actuators A 141 565–576, 2008.

[3] G.T. Ayele, Developing Ultrasensitive and CMOS Compatible ISFETs in the BEOL of Industrial UTBB FDSOI Transistors These de Doctorat Lyon 2019.

[4] S. Azzouzi, J. Chermiti, M. Ben Ali, C.Dridi, A. Errachid, N.J. Renault. TopSPICE Simulations for Temperature.Compensation of ISFET/MEMFET Micro-Sensor. Sensors & Transducers, Vol. 27, Special Issue, May 2014, pp. 54-61.

[5] T. Baffie , Technologies des Assemblages, Matériaux Inorganiques, Seminaire « BRASAGE », Master Professionnel, Université Claude Bernard, Lyon 1,13 et 15 Mars 2006.

[6] M. Benali, R. Mlika, H. B. Ouada, R. M'ghaieth, H. Maaref, Porous silicon as substrate for ion sensors, Sensors and Actuators, Vol. 74, 1999, pp. 123–125.

[7] P. Bergveld, Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measure-ments, Biomedical engineering, IEEE Transactions on, 70,(1970).

[8] P. Begveld, ISFET, Theory and practice, IEEE Sensor conference Toronto, October, 2003.

[9] W. Bunjongpru, S. Porntheeraphat, O. Trithaveesak, N. Somwang, P. Khomdet, W. Jeamsaksiri and J. Nukeaw, The innovative AlN-ISFET based pH sensor, 2008, 5th I. Conf. Electr. Comp. communi. Infor. Technol. IEEE. 2, p 833-836.

[10] C. Boukaous, Capteurs semi-conducteurs en biomédecine Etude Des Potentialités Des Films De SiNx Pour Le Développement De Capteurs De Type ISFET, Thèse de Magister Université Mentouri-Constantine, Octobre 2006.

[11] M. Boutamine, Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces, 2014, Thèse de doctorat.

[12] L. Bousse, S. Mostarshed, V. D. Shoot Bart and Al, Zeta potential measurements of Ta_2O_5 and SiO_2 thin films,J. Coll. Interf. Scien.,1991, 147(1),p22-32.

[13] B .Braunannals, pHFETs, construction and instrumentation, 2008, University, Transilvania Braşov, Fascicle of Management and Technological Engineering, VII (XVII).

[14] B. Boudjenifa, Modélisation d'un ISFET, Thèse de Magister, Université Hadj Lakhdar Batna, 2016.

[15] T. Brazzini, A. Bengoechea Encabo and M. A. Sánchez Garcia, Investigation of AlInN barrier ISFET structures with GaN capping for pH detection. Sensors and Actuators B: Chemical, Sens. Actua B: Chemical.,2013,176, p 704-707.

[16] M. Castellarnau, Integrated cell positioning and cell-based ISFET biosensors, Sensors and Actuators B 120, pp.615-620, 2007.

[17] A. Cazalé, Développement de microcapteurs chimiques intégrés pour la détection de l'ion sodium en phase liquide : application au suivi du stress physiologique. Thèse de doctorale. 2012. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[18] B-Y. Chang and S-M. Park, ElectroISFical impedance spectroscopy, Annu. Rev. Anal.ISF., 3 (2010) 207-229.

[19] S. X. Chen, S. P. Chang, S. J .Chang, Investigation of InNnanorod-based EGFET pH sensors fabricated on quartz substrate, Dig. J. Nanomater Biostructures.,20149 p1505-1511.

[20] Y. C. Chen, S. S. Jan, J. C. Chou, Temperature effects on the characteristics of hydrogen ion-sensitive field-effect transistors with sol–gel-derived lead titanategates,J.Analyt. Chimi. Acta.,2004, 516(1-2),p43-48.

[21] K. Cherif, S. Hleli, A. Abdelghani, et al. ISFical detection in liquid media with a refractometric sensor based on a multimode optical fibre. Sensors, 2002, vol. 2, no 6, p. 195-204.

[22] J. L. Chiang, J. C. Chou, Y. C. Chen, Study of the pH-ISFET and EnFET for biosensor applications,J. Med. Biol. Eng., 2001, 21(3), p 135-146.

[23] J. L. Chiang, S. S. Jan, Y. C. Chen, and J. C. Chou, Sensing characteristics of ISFET based on AlN thin film. In Optoelectronic Materials and Devices II, Int. Soci. Optics. Photoni., 2000, 4078, p689-696.

[24] J. L. Chiang, Y. C. Chen and J. C. Chou, Simulation and experimental study of the

pH-sensing property for AlN thin films, Jap. J. Appli. Physi. 2001,40(10R),p 5900.

[25] J. L. Chiang, Y.C. Chen, C. J. Chuan and Al, Temperature effect on AlN/SiO_2 gate pH-ion-sensitive field-effect transistor devices,Jap. J. Appli. Physi., 2002, 41 (2R), p 541.

[26] J.L. Chiang, Study on the pH-Sensing Characteristics of ISFET with Aluminum Nitride Membrane, These Chi noise, University National Sun Yat-Sen, 2002.

[27] J. L. Chiang, H. Sheng, Y. C. Chena, J.C.Chou: Sensing characteristics of ISFET based on A1N thin film, University of Science and Technology, Taiwan 640, R.O.C. 03 Jan 2001.

[28] J. C. Chou, C. Y. Weng, Sensitivity and hysteresis behavior of the commercial Sentron 1090 Al_2O_3, Int. Soci. Optics. Photon., 2000, 4078,p801-808.

[29] J.C. Chou, P. L. Lan, Study on pH at the point of zero charge of TiO_2 pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method, Thin Solid Films, Thin. Solid. Films.,2005, 476(1),p157-161.

[30] C.Christophe, Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations, Thèse de Doctorat, Université de Limoge, 19 octobre 2007.

[31] C. Christophe, Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies Silicium et Polymères pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée. Thèse de doctorat. 2010.

[32] W. Y. Chung, Y. T. Lin, D. G. Pijanowska, C. H. Yang, M. C. Wang, A. Krzyskow, W. Torbicz, New ISFET interface circuit design with temperature compensation, Microelectronics Journal, Vol. 37, 2006, pp. 1105–1114.

[33] L. Djeghlaf, Conception, modélisation et réalisation de microcapteurs pour l'analyse de la sphère buccale. Application à la détection du glutamate. 2013. Thèse de doctorat.

[34] E. Derniaux, Etude de structures NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiOx / Pt / AlN déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base Ni pour capteurs de pression haute tem pérature, Thèse de Doctorat, Universite de Caen, 16 janvier 2007.

[35] L. Donero, Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes.2017.

[36] M. Emorine, P. Mielle, J. Maratray, et al. Use of sensors to measure in-mouth salt release during food chewing. IEEE Sensors Journal, 2012, vol. 12, no 11, p. 3124-3130.

[37] P. Estrela, et al, Field effect detection of biomolecular interactions, Electrochimica Acta 50, pp, 4995–5000, 2005.

[38] A. Fardeheb, Pulvérisation magnétron de couches minces de nitrure d'aluminium a axe c incline en vue de la réalisation des dispositifs a ondes acoustiques vibrant en mode de cisaillement, thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2009.

[39] A. Gaddour, W. Dghais, B. Hamdi and M. Ben Ali, Temperature Compensation Circuit for ISFET Sensor,J. Low. Power. Electron. Appl.,2020, 10(1),p 2.

[40] S. Gumenijuk, B. Podlepetsky, M. Nikiforova, K. Ledovsky, Evaluation of hydrogen sensivity and measuring range of testing the electrical characteristics, Eurosensors XIV, 2000.

[41] P. Grundler, Chemical sensors, Springer, pp.7-8, 2007.

[42] I., Hafaid. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales. Université Claude Bernard Lyon, 2009. Thèse de Doctorat.

[43] C. Hazarika, S. Sharma, Survey on ion sensitive field effect transistor from the view point of pH sensitivity and drift, J. Sci. Technol., 2017 10(37),p 1-18.

[44] P. Hammond, D.Ali, Cumming A single-chip pH sensor Fabricated by a Conventional CMOS process, Sensors, Proceedings of IEEE, Vol.1, p.350-355, 2002.

[45] I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques CHEMFETS pour l'analyse de l'eau, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Année 2005.

[46] I. Humenyuk, S. Palomar, D. Lagrange, S. Assie, B.Franck, P.Marcoul, D.Medale, A.Martinez, P. Temple-Boyer, Study On pH-ISFET Temperature Effect Using Implemented MOS Transistor , Int. Conf Gdynia, Poland 2006, pp 528-532.

[47] I.A.Houhou , Conception et Modélisation des Microcapteurs Chimiques à Transistor à Effet de Champ ,thèse de Magister, USTO-MB ,2012.

[48] E. Iborra, J. Olivares ,Piezoelectric properties and residual stress of sputtered AlN thin films for MEMS applications, Science direct, Sensors and Actuators A 115 501–507, university of polytechnique de MADRID, 2004.

[49] E. Jones, The Pellistor Catalytic Gas Detector in: Solid State Gas Sensors. 1987.

[50] B. Kaghouche , Etude par TCAD-SILVACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteur ISFET : Paramètres technologiques et électriques , Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Mai 2010.

[51] R. Kalfat, M. Ben. Ali, R. Mlika, F. F. Romdhane, N. J. Renault, Polysiloxane–gel matrices for ion sensitive membrane, International Journal of Inorganic Materials, Vol. 2, 2000, pp. 225–231.

[52] M. I. Khan, K. Mukherjee, R. Shoukat, H. Dong, A review on pH sensitive materials for sensors and detection methods. Microsystem Technologies, Micr. Syst .Technol., 2017 23(10),p4391-4404.

[53] A. Kherrat, Réalisation de micro chambres d'analyse chimique : microcapteurs de pH et micro fluidique associés. Thèse de doctorat, 2012, Université de rennes 1.

[54] O. Knopfmacher, A. Tarasov, W. Fu, M. Wipf, B. Niesen, M. Calame, C. Schönenberger, Nernst Limit in Dual-Gated Si-Nanowire FET Sensors, Nano Lett. 10 (2010) 2268–2274. doi:10.1021/nl100892y.

[55] M. Kotha, Optically triggered thyristor for capacitor discharge applications, memoir de Master, University of Missouri-Columbia, 2007.

[56] C. S. Lee, S. K. Kim, M. Kim, Ion-sensitive field-effect transistor for biological sensing. Sensors, Sensors.2009, 9 (9),p 7111-7131.

[57] J. Lepagnol : Le nitrure d'aluminium principales propriétés et applications en électronique, C.D.S. S.A.2003.

[58] H. K. Liao, L. L. Chi, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun, and S. K. Hsiung, Study on pHpzc and surface potential of tin oxide gate ISFET,Mater. Chemis. Physi., 1999, 59(1), p6-11.

[59] A. Limery, Étude et réalisation d'un lidar Raman pour la détection d'hydrogène et de vapeur d'eau dans une alvéole de stockage de colis radioactifs. 2018. Thèse de doctorat.

[60] F. Lisdat: "The use of electroISFical impedance spectroscopy for biosensing", Anal Bioanal ISF, 391 (2008) 1555-1567.

[61] F. Lopez Huerta, R. M. Woo Garcia, M. Lara Castro, J. J. Estrada Lopez and M. Herrera, An integrated ISFET pH microsensor on a CMOS standard process, J. Sens. Technol., 2013, 3(3),p 57.

[62] F.C. Luo, I. Chen, F.C. Genovese, A thin-film transistor for flat planel displays, IEEE ransactions on Electron Devices. 28 (1981) 740–743. doi:10.1109/T-ED.1981.20422.

[63] G. Maulion, Conception, fabrication et caractérisation de composants photoniques innovants appliqués à la détection de gaz. 2015. Thèse de doctorat.

[64] C. O. Manlises, F. R. Cruz, C. Wen Yaw and A. Paglinawan, Characterization of an ISFET with Built-in Calibration Registers through Segmented Eight-Bit Binary Search in Three-Point Algorithm Using FPGA, J. Low. Power. Electron. Appli., 2017, 7(3), p 19.

[65] M. Marrakchi, et al, Development of trypsin biosensor based on ion sensitive field effect transistors for proteins determination, Materials Science and Engineering C 26,pp.369 – 373, 2006.

[66] R. S. Marks, A., Novoa, T., Konry, et al. Indium tin oxide-coated optical fiber tips for affinity electropolymerization. Materials Science and Engineering: C, 2002, vol. 21, no 1-2, p. 189-194.

[67] S. Martinoia, G. Massobrio, A behavioral macromodel of the ISFET in Spice, Sensors and Actuators, 2000; B62, p. 182-189.

[68] L. Marie, P.Gouzy, Développement d'interfaces adaptées aux analyses biochimiques et biologiques -Application aux capteurs chimiques CHEMFETs, Thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de TOULOUSE, 15 juin 2004 à LAAS-CNRS.

[69] S. Martinoia, G. Massobrio, L. Lorenzelli, Modeling ISFET microsensor and ISFET-based microsystems, J. Sens. Actua B: chemical., 2005, 105(1),p14-27.

[70] L. Mathilde. Développement d'un capteur électrochimique pour le dosage de

précision des ions du potassium Mémoire Maître ès sciences (M.Sc.) Québec, Canada. 2016. Université LAVAL.

[71] J. Matthieu Conception d'un système d'analyse multi-capteur ISFET pour la surveillance in situ de l'azote minéral. Application à la culture du blé dur thèse de doctorat 2018 université de Toulouse.

[72] G. Massobrio, M. Grattarola, G. Mattioli, and J..F..Mattioli, ISFET-based Biosensor Modeling with SPICE, J. Sens. Actua B: Chemical.,1990, 1(1-6),p401-407.

[73] S. Martinoia, P. Massobrio, ISFET–neuron junction: circuit models and extracellular signal simulations, Biosensors and Bioelectronics, Vol. 19, 2004, pp. 1487–1496.

[74] L.K. Meixner, S. Koch Simulation of ISFET operation based on the site binding mod el, Sensors and Actuators B, 6, 1992, p. 315-318.

[75] C. Moldovan et al, ISFET microsensors HfO_2 based for biomedical applications, IEEE conference, pp.185-188, 2006.

[76] A. Morgenshtein, L. S. Boreysha, U. Dinnar, C. G. Jakobson, Y. Nemirovsky, Wheatstone-Bridge readout interface for ISFET/REFET applications, Sensors and Actuators B, Vol. 98, 2004, pp. 18–27.

[77] S. E. Naimi, B. Hajji, I. Humenyuk, J. Launay and B. P. Temple, Temperature influence on pH-ISFET sensor operating in weak and moderate inversion regime: Model and circuitry, Sens. Actua B: Chemical., 2014, 202,p 1019-1027.

[78] E, Neyraud, J, Prinz, et E. Dransfield, NaCl and sugar release, salivation and taste during mastication of salted chewing gum. Physiology & behavior, 2003, vol. 79, no 4-5, p. 731-737.

[79] R. Novitski, H. Einati, Y. Shacham Diamand, Temperature dependence of buried channel ion sensitive field effect transistors, J. Appli. Physi., 2009, 106(9), p 094501.

[80] W. Oelbner, J. Zosel, U. Guth et T. Pechstein, Encapsulation of ISFET sensor chips, Sensors and Actuators B 105, p 104-117, 2005.

[81] V. Pachauri, S. Ingebrandt , Biologically sensitive field-effect transistors: from ISFETs to NanoFETs. Essays in biochemistry, Essays. Biochemistry.,201660(1), p 81-90.

[82] B. Palan, Conception de microcapteurs pH-ISFET faible bruit d'inductance intégrée suspendues à fort facteur de Q, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2002.

[83] T. Pan, K. Liao, Structural properties and sensing characteristics Of Y_2O_3 sensing membrane for pH-ISFET, Sensors and Actuators B 127, pp.480-485, 2007.

[84] K B Parizi, X. Xu, A. Pal and Al, ISFET pH sensitivity: Counter-ions play a key role,Sci.Repo., 2017, 7(1),p1-10.

[85] H. J. Park, S. K. Kim, K. Park, An ISFET biosensor for the monitoring of maltose-induced conformational changes in MBP, FEBS. Letters.,2009, 583(1), p 157-162.

[86] J. C. O.Pereira, A. G. Avila, J. C. Briceño, Lipid Vesicle Detection using ISFET devices,J. Briceño.,2013, (69),p89-95.

[87] J. PÉZARD. Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système microfluidique. 2015. Thèse de doctorat. Ecully, Ecole centrale de Lyon.

[88] C. Sah, MOSFET modeling for VLSI simulation theory and practice, World Scientific, 2006, pp.69-287.

[89] J.W. Shang et C.W. Cheng,High performance ISFET-based pHsensor utilizing low-cost industrial-grade touch panel film as the gate structure, Systems for chemisty and life sciences., 2014, 978,p2131.

[90] M. Spijkman, E.C.P. Smits, J.F.M. Cillessen, F. Biscarini, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, Beyond the Nernst-limit with dual-gate ZnO ion-sensitive field-effect transistors,Applied Physics Letters. 98 (2011) 43502. doi:10.1063/1.3546169.

[91] S. Sheng Jan, Y. Chen, et al, Effect of Mg2+ dopant on the characteristics of lead titanate sensing membrane for Ion-Sensitive field-Effect Transistors, Sensors andActuators B 108, pp. 883–887, 2005.

[92] Y. C. Syu, W. E.Hsu and C. T. Lin, field-effect transistor biosensing: Devices and clinical applications, ECS. J. Soli. Stat. Sci. Technol.,20187(7),p Q3196.

[93] A. Sibbald, A chemical-sensitive integrated-circuit: The operational transducer, Sensors and Actuators,Vol. 7, 2006, pp. 23–38.

[94] A.V.Surmalyan, Surface potential behavior in ISFET based bio-(chemical) sensor, Arme. J. Physi.2012, 5(4), 194, p 194-202.

[95] A, Touati. Élaboration de nouveaux capteurs chimiques et biocapteurs sélectifs pour la détection du Zinc et de l'urée dans les milieux réels, Université Badji Mokhtar Annaba, Thèse Doctorat, Génie des Procédés, 2017.

[96] B. Torbiero, Développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de Doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[97] P. Temple, J. Launay, I. Humenyuk, T. Doconto, A. Martinez, C. Beriet, A. Grisel, Study of front-side connected chemical field effect transistor for water analysis Microelectronics, Reliability, 44, p. 443-447,2004.

[98] C. Toumazou, T.S. L. K. Thay, P. Georgiou, A new era of semiconductor genetics using ion-sensitive field-effect transistors: the gene-sensitive integrated cell, Math. Physi. Engin. Sci.,2014, 372(2012), p 20130112.

[99] C. N. Tsai, J. C. Chou, T. P. Sun and S. K.Hsiung, Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode,Sens. Actua B: Chemical., 2005, 108(1-2),p 877-882.

[100] M. Tabata, T. Goda, A. Matsumoto, Y. Miyahara, Field-effect transistors for detection of biomolecular recognition. In : Intelligent Nanosystems for Energy, Information and Biological Technologies,Intel. Nanosys. Energ. Inform. Biolog. Technol. Springer.,2016, p13-25.

[101] R. Taiuk, K Sungho, K.Kihyun, L.Unsang, B.Eunhye, L.Hojoon, K. B.Chang, M. Meyyappan, Silicon nanowire ion sensitive field effect transistor with integrated Ag/AgCl electrode: pH sensing and noise characteristics, The Royal Society of Chemistry, Analyst, 2011, 136, 5012–5016.

[102] C. N. Tsai, J. C. Chou, T. P. Sun and S. K.Hsiung, Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode,Sens. Actua B: Chemical., 2005, 108(1-2),p 877-882.

[103] D.Tomaszewski, C.M. Yang, B.Jaroszewicz, M.Zaborowski, P.Grabiec, and Dorota G. Pijanowska, Electrical characterization of ISFETs,Journal of telecommunications and information technology, 2007, 3, pp. 55-60.

[104] D. Truyen, Etude par simulation composant 3D des effets singuliers SEU et SET induits par ions lourds sur le noeud technologique CMOS bulk 180 nm, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2007.

[105] A. Tuan, Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinasepour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, thèse de doctorat, Institut polytechnique Ha Noi, 2002.

[106] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel and P. Bergveld, A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters,Sensors and Actuators B 24, 1995, p. 201-205.

[107] K. Wan : Etude de différentes méthodes de bio fonctionnalisation pour la réalisation de biocapteurs. Application à la détection de pesticides, Thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon, Année 1999.

[108] F. Wan, M. Othman, Knowledge Representation of Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Voltage Response for Potassium Ion Concentration Detection in Mixed Potassium/Ammonium Ion Solutions, American Journal of Applied Sciences 7 (1): 81-88,ISSN 1546-9239, Malaysia 81, 2010.

[109] H. Wu, J. Wang, X. Kang, et al. Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nano particles /grapheme /chitosan nano composite film. Talanta, 2009, vol. 80, no 1, p. 403-406.

[110] C-H.Yang. ISFET Performance Enhancement by Mixed-Mode Signal Processing,Thèse Ph.D, Chung Yuan Christian university, Tawain, 2005.

[111] M. Zaborowski, B. Jaroszewicz, et al, Fabrication of MOS-compatible Ion- Sensitive Devices for Water Pollution Monitoring (Warmer), IEEE 14th conference, pp.477-481, 2007.

[112] R. Zeggari , Microsystèmes et microcapteurs pour les sciences du vivant , Thèse de Doctorat, université de Franche-Comté, 2008.

[113] R. Zeng, J. Zhang, C. Sun, M. Xu, S.-L. Zhang, and D. Wu, A reference-less semiconductor ion sensor, Sens. Actuators B Chem., vol. 254, pp. 102–109, 2018.

[114] Z. Zhag, Elaboration de dépôts nano-composés par pulvérisation cathodique magnétron pour la substitution du chrome électrolytique, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et de l'Université de Technologie de Dalian en Science pour l'ingénieur, 2008.

[115] H.F. Zhang, M. Zuchao, W.Qi, et al. A novel glucose biosensor based on direct electroIS Fistry of glucose oxidaseincorporated in biomediated gold nanoparticles–carbon nanotubes composite film. Sensors and Actuators B: ISFical, 2011, vol. 158, no 1, p. 23-27.