

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك
Département d'Électronique



Mémoire de Master

Mention Électronique
Spécialité Micro-électronique

présenté par

BENRABAH Khadidja

&

BENYOUCEF Amira

Etude et simulation d'un capteur de type ISFET pour la mesure du pH sous logiciel COMSOL

Proposé par : Mr A.BOUNEMRI

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir guidé et de nous avoir donné la force et la connaissance pour avoir accompli ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur **BOUNEMRI Ammar**, qui a accepté de diriger ce mémoire .Sa disponibilité, sa patience, ses orientations et ses conseils précieux nous ont beaucoup aidé et ont joué un rôle primordial dans l'accomplissement de ce travail.

Toute notre reconnaissance aux nombreux professeurs qui nous ont dirigés et suivi notre formation tout au long de notre cursus universitaire.

Nous tenons également à remercier les membres du jury qui ont bien voulu nous faire l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Un grand remerciement particulièrement à nos parents pour leur patience et leur soutien affectif et psychologique.

Nos remerciements s'adressent aussi à nos collègues étudiants pour leurs précieux encouragements.

Remerciement enfin à toute personne d'avoir contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Avec un énorme plaisir et un cœur ouvert, je dédie ce
modeste travail à mes très chères mères et mes très
chères pères à qui m'adresse au ciel les vœux les plus
ardant pour la conservation de leur santé et de leur
vie.*

A mes sœurs : Soumia et Imen

A mes frères : Mohamed et Abd elrahim

*Affectueuse reconnaissance A notre encadreur Mr
BOUNEMRI Ammar qui sans lui ce travail n'aurait pas
vue le jour, nos remerciement également pour avoir
affermer ma formation.*

*Sincère gratitude à mon binôme BENRABAH Khadidja et sa
famille.*

A mes ames neveux : Aymen, Anis, Walid et Achraf

A toute la promotion 2ème année Master (2018-2019)

*A toute personne qui m'a encourage de prés ou de loin
et m'aide dans de mes études.*

AMIRA

Dédicace

*Avec un énorme plaisir et un cœur ouvert, je dédie ce
modeste travail à mes très chères mères et mes très
chères pères à qui m'adresse au ciel les vœux les plus
ardant pour la conservation de leur santé et de leur
vie.*

A mes sœurs : Soumia, Bachira, Zoulikha

*Affectueuse reconnaissance A notre encadreur Mr
BOUNEMRI Ammar qui sans lui ce travail n'aurait pas
vue le jour, nos remerciement également pour avoir
affermir ma formation.*

*Sincère gratitude à mon binôme BENYOUCEF Amira et sa
famille.*

A mes ames nièces et neveux; Manel, Nesrine, Samah, Ahlem

Elarbi Housseem et Abd elrahman

A toute la promotion 2ème année Master (2018-2019)

*A toute personne qui m'a encourage de près ou de loin
et m'aide dans de mes études.*

KHADIDJA

ملخص:

التحليل الطبي و على وجه التحديد البكتريولوجية تستند على رصد درجة الحموضة أثناء تغيير ردود الفعل البيوكيميائية. يتم استبدال مسرى شبكة استشعار الكيمائية ايسفيت (تأثير "ايون الميدانية الحساسة" الترانزيسور) بالجمع بين ايون الغشاء الانتقائي في احد المحاليل التحليلية وقطب مرجعية لقياس درجة الحموضة لتلبية المواصفات الخاصة للتحاليل الطبية. نستخدم نحن العمل هذا في برنامج COMSOL لمحاكاة ترانزستور ايسفيت.

Résumé : Les analyses médicale et plus précisément bactériologiques sont basées sur le suivi de variation de PH au cours de réaction biochimiques. Le capteur chimique ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) dont l'électrode de grille est remplacée par une combinaison d'une membrane sélective d'ions (ISE) dans une solution analytique et d'une électrode de référence permet de mesure le PH de manière à répondre aux spécifications particulières du domaine de l'analyse médicale.

Dans ce travail nous utilisons le logiciel COMSOL Multiphysics pour la simulation d'un transistor ISFET.

Abstract: Medical analyzes and more specifically bacteriological are based on the PH changes during the biochemical reactions .The chemical sensor ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) whose gate electrode is replaced by a combination of ion – selective membrane (ISE) in an analytical solution and a reference electrode for measuring the PH of to meet the specification of the particular field of medical analysis.

In this work we use the software COMSOL for the simulation of transistor ISEFET.

Liste des figures

Figure (1.1) Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique).....	5
Figure (1.2) Photo d'un capteur chimique à base de fibres optiques.....	7
Figure (1.3) Principe d'un capteur ampérométrique.....	8
Figure (1.4) Principe du potentiomètre à électrode sélective d'ions.....	9
Figure (1.5) Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique.....	11
Figure (1.6). Schéma de principe d'un ISFET.....	12
Figure (1.7) L'échelle de variation du pH.....	13
Figure (1.8). Grands domaines d'application des capteurs chimiques.....	15
Figure (1.9) Description de la structure du MOSFET.....	16
Figure (1.10) Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain VD à tension de grille VG constante.....	17
Figure (1.11) Description de la structure de l'ISFET.....	19
Figure (1.12) Ions libres dissous entourées de molécules d'eau.....	20

Figure (1.13) Schéma simplifier des structures MOS et EOS.....	21
Figure (1.14) Schéma de la structure EOS.....	21
Figure (1.15) Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface solide/électrolyte.....	23
Figure (1.16) Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$ effectuées dans deux solutions différentes.....	28
Figure (2.1) Le rectangle qui représente le substrat.....	31
Figure (2.2) Type d'objet d'un substrat.....	32
Figure (2.3) Taille et forme d'un substrat.....	33
Figure (2.4) Position d'un substrat.....	33
Figure (2.5) Angle de rotation d'un substrat.....	34
Figure (2.6) les valeurs de X et Y d'un point.....	35
Figure (2.7) Les Points (1), (2), (3) et (4).....	35
Figure (2.8) Les deux polygones adjacents.....	36
Figure (2.9) Type d'objet d'un polygone-1-.....	37
Figure (2.10) Coordonnées d'un polygone-1-.....	38
Figure (2.11) Type d'objet d'un polygone-2-.....	38
Figure (2.12) coordonnées d'un polygone-2-.....	39
Figure (2.13) le contact métallique N°4(la source).....	41

Figure (2.14) le contact métallique 17 (le drain).....	43
Figure (2.15) Les contacts métalliques 10 et 12.....	45
Figure (2.16) Les contacts métalliques 7 et 13.....	47
Figure 2.17 Les contacts métalliques 5, 6, 10,12, 14, 16 et 20.....	49
Figure (3.1) Model existe dans logiciel Comsol.....	56
Figure (3.2) model ISFET modifié.....	56
Figure (3.3) Model ISFET initiale.....	57
figure (3.4) Model ISFET modifié.....	57
Figure (3.5) Model ISFET initiale.....	58
Figure (3.6) Model ISFET modifié.....	58
Figure (3.7) Model ISFET initiale.....	58
Figure (3.8) Model ISFET modifié.....	58
Figure (3.9) Model ISFET initiale.....	59
Figure (3.10) Model ISFET modifie.....	59
Figure (3.11) Le contact de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour épaisseur de 50nm.....	60
Figure (3.12) Courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur PH-ISFET pour plusieurs Valeurs de PH pour épaisseur de 30nm.....	60
Figure (3.13) La sensibilité de capteur Ph-ISFET pour épaisseur de 30nm.....	61

Figure (3.14) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour épaisseur de 50nm.....	62
Figure (3.15) courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur pH-ISFET pour plusieurs valeurs de pH.....	62
Figure (3.16) La sensibilité de capteur Ph-ISFET.....	63
Figure (3.17) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour Epaisseur d'oxyde de 70nm et 100nm.....	64
Figure (3.18) Courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur PH-ISFET pour plusieurs Valeurs de PH pour Epaisseur d'oxyde de 70nm et 100nm.....	64
Figure (3.19) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour $N_{D0}=10^{17}cm^{-3}$	65
Figure (3.20) Courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur PH-ISFET pour plusieurs Valeurs de PH pour $N_{D0}=10^{17}cm^{-3}$	66
Figure (3.21) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour $N_{D0}=10^{18}$, 10^{19} et $10^{20}cm^{-3}$	67
Figure (3.22) Courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur PH-ISFET pour plusieurs Valeurs de PH pour $N_{D0}=10^{18}$, 10^{19} et $10^{20}cm^{-3}$	67

Chapitre 1 Table des matières

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre 1 la théorie de l'ISFET

1.1 Introduction.....	04
1.1 Généralités sur les capteurs chimiques.....	04
1.1.1 Définition et caractéristiques d'un biocapteur.....	04
<i>a</i> Définition.....	04
<i>b</i> Les principales caractéristiques d'un capteur.....	06
1.1.2 Les principales familles des capteurs chimiques.....	06
<i>a</i> Les capteurs chimiques à base de fibres optiques.....	06
<i>b</i> Les Capteurs Ampérométriques.....	07
<i>c</i> Les capteurs potentiométriques.....	08
<i>d</i> Les ISFETs.....	11
1.1.3 Mesure de PH	13
<i>a</i> Définition de pH	13
<i>b</i> Mesure de PH.....	14
1.1.4 Les applications de ces capteurs chimiques.....	14
1.2 La théorie de l'ISFET.....	15
1.2.1 Structure et principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET.....	15
1.2.2 Structure et principe de fonctionnement d'un ISFET.....	18
1.2.3 Principe physico-chimique de la détection des ions hydrogène.....	20
1.2.4 L'électrolyte.....	20
1.2.5 La structure Electrolyte-Oxyde-Semi-conducteur	21

1.2.6	Détermination du potentiel chimique Ψ_0	22
1.2.7	Etude de l'interface Electrolyte / Isolant	23
1.2.8	Détection de PH.....	26
1.2.9	Principe de mesure.....	28
1.3	Conclusion.....	29

Chapitre 2 conception du capteur ISFET sous COMSOL

2.1	Introduction.....	31
2.2	Géométrie.....	31
2.2.1	Conception du substrat	31
2.2.2	Conception de la source et de drain.....	34
2.2.3	Conception de l'électrolyte.....	36
2.3	Etats physique.....	39
2.3.1	Semi-conducteur.....	39
2.3.2	Electrostatique (Electrolyte) (es).....	46
2.3.3	Transport des espèces diluées (électrolyte) (tds).....	48
2.3.4	Limite ODE pour le potentiel ϕ_{IM} de surface des oxydes.....	50
2.3.5	ODE global pour copier la valeur de V_g spécifiée.....	51
2.3.6	Global ODE pour ajuster V_g pour le courant de drain spécifié.....	51
2.3.7	Multiphasiques	52
2.4	Conclusion.....	53

Chapitre 3 simulation et résultats

3.1	Introduction	55
3.2	Simulation	55
3.2.1	La Caractéristique du courant du drain en fonction de la tension de la grille.....	55
3.2.2	La caractéristique de transfert $I_D = f(V_G)$ pour pH variable.....	55
3.2.3	La sensibilité du capteur ISFET.....	56
3.3	Résultats.....	56
3.3.1	La forme géométrique de la chambre électrolyte	56
3.3.2	L'influence de la forme de la chambre électrolyte sur les résultats obtenue.....	57
	<i>a Résultats obtenue lors du simulation des deux modèles ISFET étudié sous COMSOL.....</i>	<i>57</i>
3.3.3	Comportement de l'ISFET.....	59
	<i>a Epaisseur de la membrane variante.....</i>	<i>59</i>
	<i>b Concentration des donneurs (N_{D_0}) variables</i>	<i>65</i>
3.3.4	Les tableaux de comparaison.....	68
3.4	Conclusion.....	70
	Conclusion Générale.....	71

Introduction générale

Durant ces dernières années, le domaine des capteurs chimique à effet de champ ou CHEMFET (Chemically Modified Field Effect Transistors) a connu un développement remarquable. Ceci étant 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'intrusion récente en force 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 deviennent envisageables, de gain de fiabilité et l'adaptation aux microcircuits. Ces avantages ont naturellement orienté la conception des capteurs vers la miniaturisation à l'échelle micro / millimétrique. Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons aux capteurs chimiques à ion sélectif à effet de champ ou ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistor) développés en 1970 par P. Bergveld [1]. 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.....etc), de l'urine ou des tissus prélevés.

Dans notre travail, on s'intéresse à un capteur chimique de type ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). Nous présenterons donc brièvement les caractéristiques d'un

Chapitre 1

La théorie de l'ISFET

Chapitre 1 La théorie de l'ISFET

1.1 Introduction

Durant ces dernières années, le domaine des capteurs chimiques à effet de champ ou ChemFETs (Chemically Modified Field Effect Transistors) a connu un développement remarquable. Ceci étant 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.

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. [1]

Dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur les capteurs chimiques. Précisément, le capteur chimique de type ISFET sera présenté brièvement, la structure et le principe du MOSFET puis, nous étudierons les différentes théories développées sur les capteurs ISFETs, le principe de fonctionnement physico-chimique, les phénomènes physicochimiques à l'interface Electrolyte-Isolant-Solide et le principe de mesure.

1.2 Généralités sur les capteurs chimiques

1.2.1 Définition et caractéristiques d'un biocapteur

a Définition

Le terme « biocapteurs » représente la fusion de deux des plus importantes technologies de ce siècle : l'électronique et les biotechnologies. Leur association

permet des dosages rapides, sensibles et spécifiques [2]. Les premiers biocapteurs, développés au début des années 1960, sont des électrodes enzymatique permettant le dosage du glucose dans une solution biologique (Clark et Lyon, 1962 ; Updik et Hicks, 1967). Depuis, les biocapteurs ont connu un développement considérable en raison de leurs nombreuses applications potentielles, que ce soit dans les domaines médical, agro-alimentaire ou contrôle de l'environnement. Ils peuvent ainsi devenir des outils complémentaires et apporter des avantages, comme la mesure in situ et continue, par rapport aux techniques classiques d'analyses disponibles en laboratoire [3]. Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé « bio récepteur » et un « transducteur » représentant le mode de détection [4]. Figure (1.1) introduit le principe de fonctionnement d'un capteur biochimique. Même si les enzymes restent fréquemment employées, des nouveaux bio-récepteurs sont aujourd'hui étudiés, comme l'ADN, les anticorps-antigènes, les cellules entières voire les organites

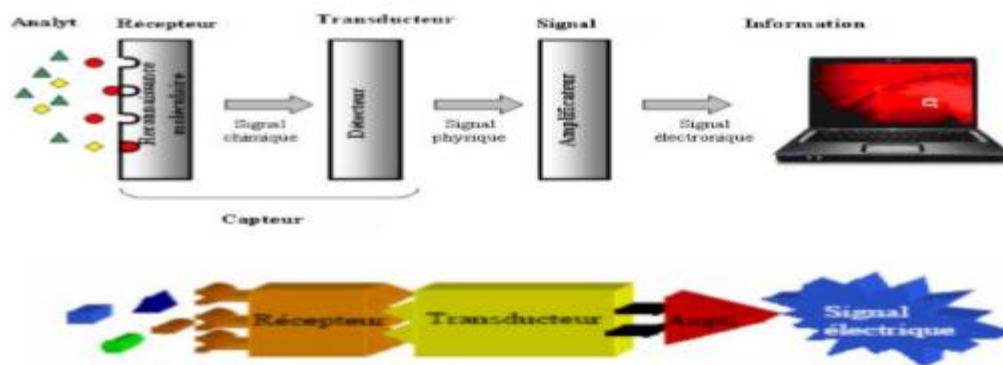


Figure (1.1) Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique) [5].

Quand au transducteur, il convertit en signaux électriques mesurables.

Enfin, les signaux électriques sont amplifiés et traités par des circuits électroniques.

Dans le cadre de cette étude nous allons présenter un capteur de type ISFET qui n'est qu'un capteur potentiométrique facilement adaptable à un large gamme de mesure chimique, biochimique et biologique. Est basé sur les mécanismes d'absorption

de charge à l'interface solide-électrolyte ou entraînant la modulation de sa tension de seuil.

Les caractéristiques de généricité, compatibilité avec la technologie silicium, faible coût, solidité et bonne sensibilité sont les points attractifs pour son application en biomédecine [1].

b Les principales caractéristiques d'un capteur

Pour bien qualifier un bon capteur, on se base sur les critères suivant :

- La sensibilité de détection ;
- La sélectivité de détection représente la capacité du capteur à pouvoir détecter un ion bien déterminé par rapport à d'autres espèces dans un milieu liquide ;
- La stabilité qui traduit la reproductibilité dans le temps et dans les conditions identiques de la réponse du capteur ;
- La durée de vie qui est le pouvoir de résister aux agressions multiples du milieu à tester ;
- Le temps de réponse dépendant du phénomène à mesurer,
- La compatibilité de la conception de la membrane avec la technologie microélectronique [1].

1.2.2 Les principales familles des capteurs chimiques

a Les capteurs chimiques à base de fibres optiques

Découvert dans les années 70 après le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. Basés essentiellement sur des récepteurs la partie principale du capteur est l'optrode qui sert d'indicateur de niveau de changement des propriétés optiques (absorption, fluorescence, intensité, réflexion, effet Raman,...) en solution. Grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi qu'à une possibilité de mesure en une large gamme

d'espèce chimique (pH, pCO₂, pNH₄, glucose, sodium, cation des métaux...), ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques (fig1.2). Néanmoins, ils restent toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels [6]



Figure (1.2) Photo d'un capteur chimique à base de fibres optiques [1]

b Les Capteurs Ampérométriques

Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électro active entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Elle est fonction de la concentration des corps électroactifs qui seront oxydés ou réduits à une électrode indicatrice, la seconde étant en général une électrode de référence. Il est donc possible, après étalonnage, de déterminer la concentration de certains corps présents, par la mesure de l'intensité (Fig1.3) Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, de la concentration des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [7]. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement [8,9] . La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol, etc. En général, ils sont

caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle.

L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour les biocapteurs enzymatiques [10]. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation des capteurs (ultra microélectrodes) et leurs intégrations dans des systèmes fluidiques.

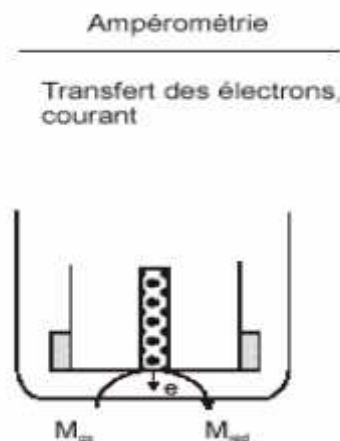


Figure (1.3) Principe d'un capteur ampérométrique. [10]

c Les capteurs potentiométriques

Cette famille regroupe les électrodes ionosensibles (ISEs) et les transistors chimiques à effet de champ (ChemFETs). Les plus populaires et les plus anciens des capteurs potentiométriques sont les électrodes ion sensibles (EIS) [11].

Le principe de fonctionnement des électrodes ionosensibles repose sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence qui se développe à travers une membrane sensible (fig1.4). Grâce à la loi de Nernst, il est alors possible de connaître la concentration de l'espèce à détecter, le signal étant directement proportionnel au logarithme de la concentration [12]. Les transducteurs potentiométriques ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, PCl, pNO₃, pNH₄, pF, pPO₄, silice) dans de larges gammes de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères, non intégrables

d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée. C'est la méthode la plus importante en pratique, car elle est à la base du fonctionnement de la majorité des électrodes à membranes sélectives (sélection d'une espèce ionique présente dans une solution parmi d'autres).

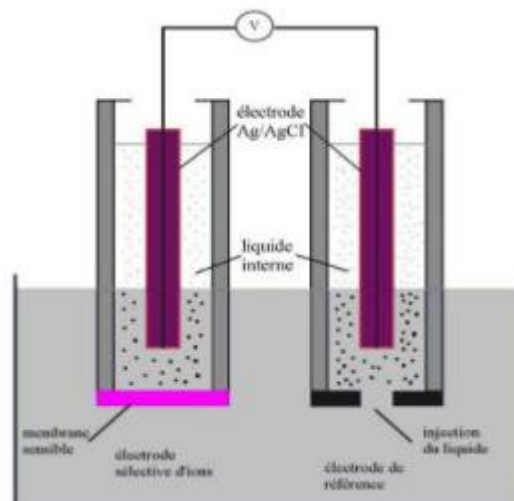


Figure (1.4) Principe du potentiomètre à électrode sélective d'ions. [13]

Les méthodes potentiométriques et ampérométriques rentrent dans la discipline appelée « l'électrochimie » [14]. L'électrochimie est basée sur l'équation de Nernst qui relie la différence de potentiel entre une électrode de référence, et une électrode immergée dans une solution qui contient un couple redox, aux activités réactives des espèces contenues dans cette solution, de manière logarithmique. Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

Où

E est le potentiel d'équilibre de l'électrode.

E^0 est le potentiel standard du couple redox mis en jeu.

R est la constante des gaz parfaits, égale à 8,314570 J/mol K.

T la température en kelvin.

n est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.

F est la constante de Faraday, égale à 96 485 C/mol = 1 F.

a (ox/red) l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur.

Or, à température ambiante (25°C) :

$$\left(\frac{RT}{F}\right) \ln 10 \approx 0.059 \quad (2)$$

En assimilant les activités chimiques aux concentrations et en remplaçant l'équation (2) dans (1) alors :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \quad (3)$$

[ox] la concentration de l'oxydant, et [red] la concentration du réducteur.

Les Deux méthodes potentiométriques sont utilisées : La première utilise le principe de mesure de potentiel d'électrode ; elle se sert de deux électrodes, l'une fixe sert de référence (électrode au Calomel ou électrode en argent pour les plus utilisées) [14], et l'autre sur laquelle est fixé le ligand (le bio récepteur). Une variation de ce potentiel est possible lors des réactions entre le ligand et l'analyte. Donc, une membrane perméable à un ion ou au ligand peut être insérée entre l'électrode et la solution afin de rendre le capteur sélectif à un type d'ion et former une ISE (Ion Selective Electrode) [15], pour la détection des ions H₃O⁺ (donc du pH) par exemple [16, 17, 18]. La deuxième méthode utilisant le principe potentiométrique (fig1.5) consiste à employer les transistors à effet de champ (FET : Field Effect transistor), dont l'électrode du haut, appelée Grille, est sensible aux charges sur sa surface. En remplaçant cette électrode par une électrode sensible aux ions (ISE), on obtient un ISFET (Ion Sensitive FET). Si une couche catalytique est intégrée sur cette électrode, il est possible d'utiliser ce principe dans les capteurs biologiques comme les ENFET [19-20] (EN pour enzymes), etc.

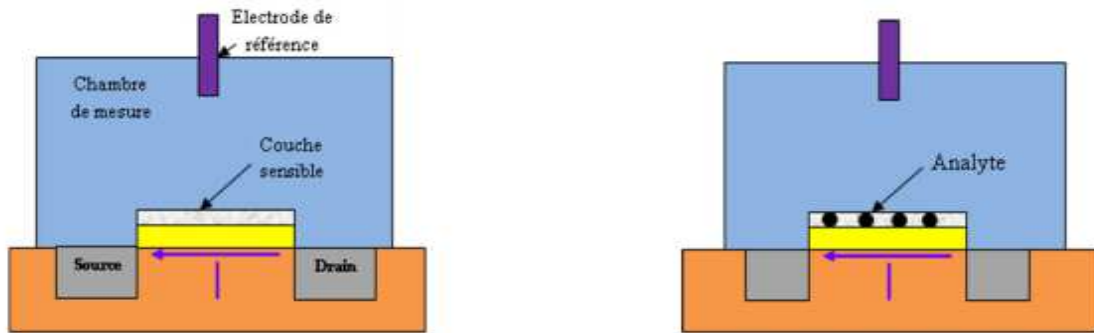


Figure (1.5) : Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique. [21]

d Les ISFETs

Depuis les années 70 une autre génération de capteurs potentiométriques a été proposée par Bergveld [22], les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les ImmunoFETs, les EnFETs (Enzyme modified Field Effect Transistor), ou encore pour la détection des ions avec les ISFETs (ion Selective field effect transistor). La figure(1.6) montre un exemple de transducteur potentiométriques largement utilisé, le transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET). Ces transducteurs sont disponibles dans le commerce (comme les ChemFET), principalement comme capteurs de pH [23]. Le principe de détection est basé sur la variation du potentiel grille source (V_{GS}) pour un courant drain source (I_{DS}) donné. Ce potentiel (V_{GS}) varie en fonction de la concentration de l'espèce à détecter grâce à la couche sensible déposée sur la grille du transistor. Les principaux atouts de ces capteurs chimiques ChemFETs sont leur compatibilité avec les micros technologies, donc la possibilité de production de masse à faible coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique. La structure des capteurs ISFET est directement issue de la structure du transistor MOSFET, composant classique dans les circuits intégrés. Le transistor MOSFET est constitué d'un substrat silicium de dopage p (dans le cas d'un MOSFET

à canal n) où sont implantées deux zones de dopage n formant le drain et la source et auxquelles sont reliées des électrodes métalliques. La zone centrale située entre drain et source est le canal. Une fine couche isolante (SiO_2) surmonte le canal et une métallisation supérieure constitue l'électrode de grille, qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du canal. Le principe de fonctionnement du MOSFET repose sur l'effet de champ appliqué entre la grille, l'isolant et le substrat. Lorsque la différence de potentiel entre la grille et le substrat est nulle, il ne se passe rien. Au fur et à mesure de l'augmentation de cette différence de potentiel, les charges libres, ici les trous, dans le semi-conducteur sont repoussées de la jonction semi-conducteur/oxyde, et lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande (appelée tension de seuil) il apparaît une zone d'inversion. Cette zone d'inversion est donc une zone où le type de porteurs de charges est opposé à celui du reste du substrat, dans notre cas il s'agit des électrons créant ainsi un canal de conduction entre la source et le drain. Les transistors ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) (fig1.6) sont des transistors MOS dont l'électrode de grille est remplacée par une membrane sélective d'ions, une électrode de référence et une solution analytique. La membrane sélective peut être SiO_2 , Al_2O_3 [23,24], Si_3N_4 [25-26] ou Ta_2O_5 [27,28] dans le cas de détection des variations de pH.

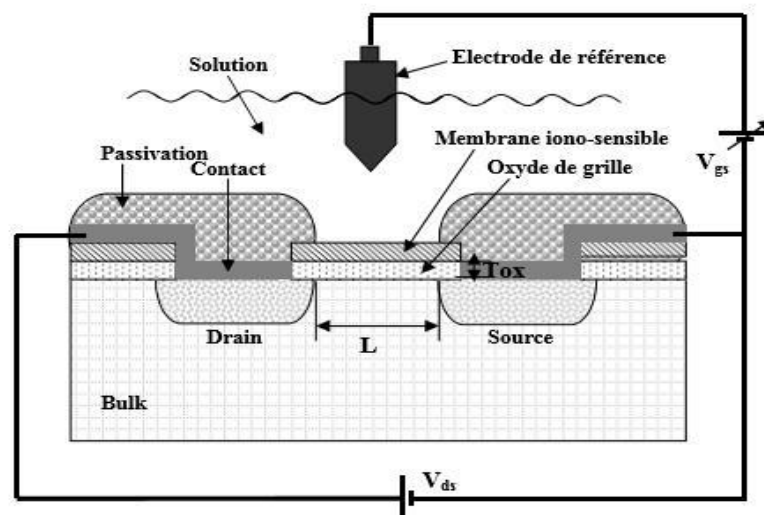


Figure (1.6) Schéma de principe d'un ISFET [29]

1.2.3 Mesure de PH

a Définition de pH

Le pH est lié à la concentration d'ions H_3O^+ dans la solution. En 1909, le biochimiste danois Soren Sorensen [30] a développé l'échelle du pH qui varie de 0 à 14 figures (1.7). Et introduit la définition du pH comme l'opposé du logarithme décimal de concentration des ions $[H_3O^+]$ dans la solution :

$$PH = -\log ([H_3O^+]) \quad (4)$$

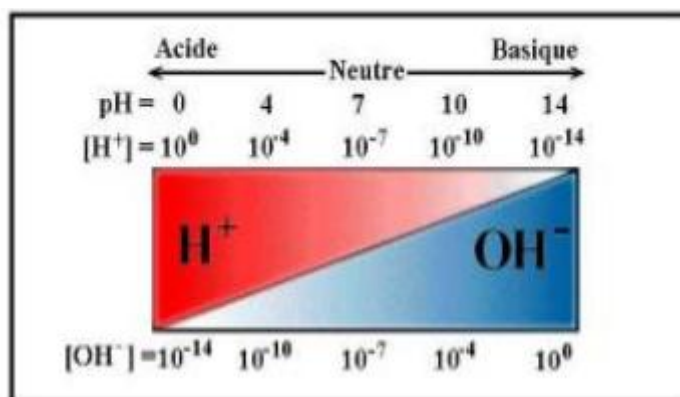


Figure (1.7) L'échelle de variation du pH, d'après [30]

Le comportement des ions ne dépend pas, en réalité, de leur concentration mais plutôt de leur activité, sauf dans le cas des solutions très diluées où il est possible de négliger la différence entre la concentration et l'activité. Donc pour les solutions très concentrées, la relation suivante rentre en rigueur : $pH = -\log ([aH^+])$ où aH^+ est l'activité des ions H_3O

La mesure et le contrôle du pH, lié à la quantité d'ions d'hydrogène dans la solution, sont très importants en chimie (mesure de l'acidité), en biochimie ou pour les sciences environnementales. Par exemple, la mesure de l'acidité du sol joue un rôle fondamental dans la rentabilité des cultures. Les applications sont également très importantes dans le domaine médical pour la mesure du pH sanguin, du pH de l'urine

ou de la salive, et encore la détection d'infection dans la cornée par la mesure de son pH. Dans le secteur agro-alimentaire, la mesure du pH permet de contrôler les processus de fabrication (fermentation, hydrolyse,..). Il existe également des applications simples de mesure du pH dans les eaux des piscines, des réservoirs, ou pour les réseaux d'eau potable. [31]

***b* Mesure de 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 [32, 33], électrode à la qui nhydrone [34] et électrode d'antimoine [35, 36] qui utilisent le principe Potentiomètre. La majorité des pH-mètres commercialisés aujourd'hui utilisent la différence du potentiel entre deux électrodes dans une solution, comme l'électrode de verre [37]. D'autres méthodes récentes sont développées pour la mesure du pH. Les capteurs à base de fibres optiques utilisent des molécules dont les propriétés spectrales dépendent du pH. Les capteurs de pH sensibles à la masse sont basés sur un hydrogel changeant de masse avec le pH, et sont couplés à un capteur piézoélectrique dont la fréquence de résonance varie avec la masse. Il existe également des capteurs de pH à base d'électrodes d'oxydes métalliques, des capteurs de pH à base de polymères sensibles au pH comme le poly pyrrole ou la poly aniline [14], des capteurs de pH à base de micro cantilevers, et finalement des transistors de type ISFET intégrant une membrane sensible au pH. [14]

1.2.4 Les applications de ces capteurs chimiques

En général les capteurs chimiques sont utilisés pour détecter les espèces chimiques telles que les concentrations ioniques, le pH [14], l'oxygène, ou des espèces biologiques telles que les enzymes par exemple. Les applications de ces capteurs sont très diverses et s'adressent à des secteurs très variés, comme le synthétise (fig1.8).



Figure (1.8) Grands domaines d'application des capteurs chimiques, d'après [37].

1.3 La théorie de l'ISFET

1.3.1 Structure et principe de fonctionnement d'un transistor

MOSFET

Le MOSFET de type N est constitué de trois éléments : une grille métallique, un diélectrique et un semi-conducteur (fig1.9). Le semi-conducteur est composé de deux caissons (drain et source) fortement dopés en charges négatives (caissons N+) dans un substrat dopé en charge positive (P). Le diélectrique assure l'isolation électrique entre le semi-conducteur et la grille métallique de commande. La conduction de courant entre le drain et la source est commandée par la grille, la tension appliquée sur la grille va créer une inversion du substrat en surface (type P type N), ce qui aura comme effet : la création d'un canal conducteur de type N entre les caissons drain et source. Ce canal va permettre, la conduction de courant entre drain et source en fonction de la tension drain-source appliquée. Ainsi la condition nécessaire à la conduction de courant dans un transistor MOS, est que la tension appliquée à la grille V_G doit être suffisamment élevée pour garantir l'inversion de charge sous l'isolant. La tension, à partir de laquelle il y a inversion, est appelée tension de seuil V_T et elle est fonction des paramètres technologiques du

transistor (dopage, capacité,...). Le transistor possède trois régimes de fonctionnement, bloqué, linéaire et saturé.

1) Lorsque $V_{GS} < V_T$ le transistor est dit "bloqué". Les trous sont repoussés vers le substrat et aucun courant ne peut circuler dans le canal entre la source et le drain.

2) Lorsque $V_{GS} \geq V_T$, les trous du substrat dans le canal seront repoussés pour laisser la place aux porteurs, les électrons. Le courant drain-source varie linéairement avec la tension drain source V_{DS} , le transistor est dans le régime linéaire.

3) A partir d'une certaine valeur de tension entre le drain et la source nommée V_{DSa} , le courant ne varie plus et atteint une valeur de saturation I_{DSat} , c'est le régime "saturé"(fig1.10). Ainsi d'un point de vue théorique le courant drain-source est donné par les relations ci-dessous [3, 20] :

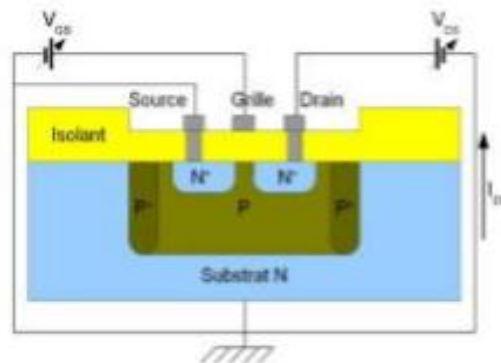


Figure (1.9) Description de la structure du MOSFET.

Régime linéaire ($V_{DS} < V_{GS} - V_T$):

$$I_{DS} = 1/2 \frac{W}{L} \cdot \mu_{eff} \cdot C_{OX} (V_{GS} - V_T - \frac{1}{2} V_{DS}) V_{DS} \quad (5)$$

Régime saturé ($V_{DS} > V_{GS} - V_T$):

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \cdot \mu_{eff} \cdot C_{OX} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (6)$$

Avec :

W : largeur du canal,

L : longueur du canal,

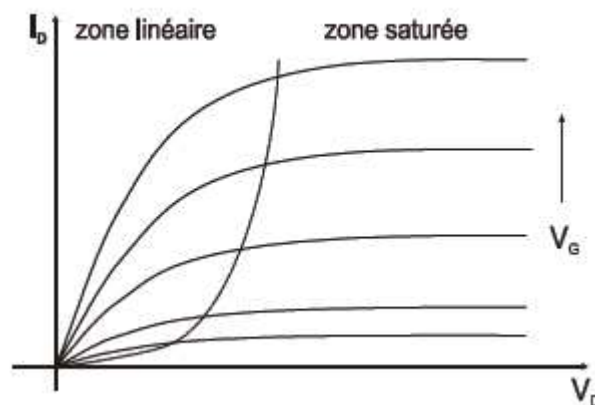
μ_{eff} : Mobilité des porteurs de charge (électrons) dans le canal,

C_{ox} : Capacité de l'oxyde de grille,

V_{GS} : Tension grille-source,

V_T : Tension de seuil,

V_{DS} : Tension drain-source.



Figure(1.10) Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D à tension de grille V_G constante

L'équation qui régit la tension de seuil d'un MOSFET s'écrit :

$$V_T = \frac{\phi_m - \phi_{si}}{q} - \frac{Q_{ss} + Q_{ox} + Q_B}{C_{ox}} + 2\Phi_F \quad (7)$$

Avec :

Φ_m : Travail de sortie du métal,

Φ_{si} : Travail de sortie du silicium,

q : Charge d'un électron,

Q_{ss} : Charge à l'interface oxyde-silicium,

Q_{ox} : Charge dans l'oxyde,

Q_B : Charge dans la couche de déplétion du substrat,

Φ_f : Potentiel différentiel entre le niveau de Fermi de silicium dopé et intrinsèque.

Généralement, le substrat et la source sont reliés au même potentiel, à savoir la masse ($V_{SB}=0$). Dans certains cas la différence de potentiel éventuel entre la source et le substrat peut influencer la valeur de la tension de seuil.

$$V_{T0} = V_{BP} + 2\Phi_f + \gamma \sqrt{2\Phi_f} \quad (8)$$

Φ_f : est la différence de potentiel entre le niveau de Fermi EF du silicium dopé et son niveau intrinsèque E_i .

$$\Phi_f = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{Na}{ni} \right) \quad (9)$$

V_{BP} : C'est la tension de bande plate elle est donné par l'équation suivante:

$$V_{BP} = \frac{\Phi_m - \phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{ox}}{C_{ox}}$$

$$\Phi_m = \left(X + \frac{eg}{2} + \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{Na}{ni} \right) \right) - \Delta\Phi_m \quad (10)$$

1.3.2 Structure et principe de fonctionnement d'un ISFET

Les capteurs chimiques ISFET mis au point au début des années 1970 par Bergveld, qui a développé un nouveau procédé électronique permettant de mesurer le changement du pH due à l'activité des ions dans un milieu électrochimique et biochimique par un décalage correspond dans la tension de seuil du dispositif en modifiant le potentiel électrolyte isolant [22]. La structure de base d'un ISFET est similaire à celle d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconducteur 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 ,...) (fig1.11). La surface de cette membrane constituant en partie l'isolant de la grille interagit avec les ions H_3O^+ présents dans le liquide ; en conséquence, une variation du pH affecte la tension de

seuil de l'ISFET en modifiant le potentiel électrolyte-isolant [23]. Le principe de fonctionnement du capteur chimique ISFET est donc basé sur le piégeage d'ions au niveau de la couche sensible. Les charges piégées induisent une variation du potentiel chimique ψ et donc de la tension de seuil du transistor V_T .

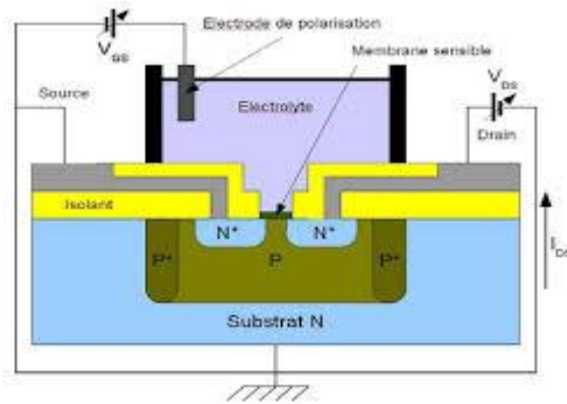


Figure (1.11) Description de la structure de l'ISFET

La tension de seuil va donc être fonction des caractéristiques chimiques, et elle peut être écrite sous la forme :

$$V_T = (E_{ref} - \psi_0 + \chi_{sol}) - \Phi_s + \frac{Q_b}{C_{ox}} - \frac{Q_{ss} + Q_f}{C_{ox}} + 2\Phi_f \quad (11)$$

Avec : E_{ref} : Potentiel d'électrode de référence,

ψ_0 : Potentiel électrochimique de la solution,

χ_{sol} : Potentiel de surface du solvant.

Dans l'équation (1.11) tous les paramètres peuvent être fixés, excepté le terme ψ_0 , qui dépend du pH de la solution, ainsi on peut ramener l'équation de la tension de seuil V_T à :

$$V_{T0} = V_T + \psi_0 \quad (12)$$

Avec :

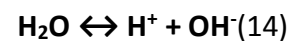
$$V_{T0} = E_{ref} + \chi_{sol} - \frac{\phi_{si}}{q} - \frac{Q_{ss} + Q_{ox} + Q_B}{C_{ox}} + 2\Phi_f \quad (13)$$

1.3.3 Principe physico-chimique de la détection des ions hydrogène

La plupart des électrolytes sont à base des 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 ion sensible avec les ions d'hydrogène présents dans l'électrolyte [24].

1.3.4 L'électrolyte

L'eau est un solvant polaire, ce qui signifie que ces molécules ne sont pas symétriquement chargées, c'est cette polarité des molécules qui lui permet de se décomposer. D'une façon générale, la conduction dans un électrolyte est induite lorsqu'on applique une polarisation à partir d'un circuit électronique [38].



L'équation (9) est gouvernée par la constante d'équilibre, donnée par l'expression suivante :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (15)$$

L'ajout d'un acide ou base va provoquer une modification d'équilibre entre la concentration des ions H^+ et OH^- .

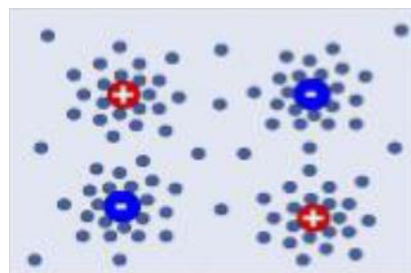


Figure (1.12) Ions libres dissous entourées de molécules d'eau [38].

1.3.5 La structure Electrolyte-Oxyde-Semi-conducteur

La structure métal-oxyde-semi-conducteur (MOS) peut être caractérisée expérimentalement au moyen de la mesure de leur capacité en fonction de la tension appliquée.

L'analyse théorique des variations de cette capacité repose sur la loi de poisson et l'équation d'équilibre des charges dans toute la structure, il est possible d'étendre la même procédure au cas des structures EOS (Electrolyte-Oxyde-Semi-conducteur).

Dans les structures EOS, La métallisation de grille a été remplacée dans les structures MOS par une solution électrolytique dont il est imposé un potentiel au moyen d'une électrode de référence, (fig1.13), cela introduit par rapport aux structures MOS deux nouvelles interfaces de type liquide-solide (fig1.14). [39]

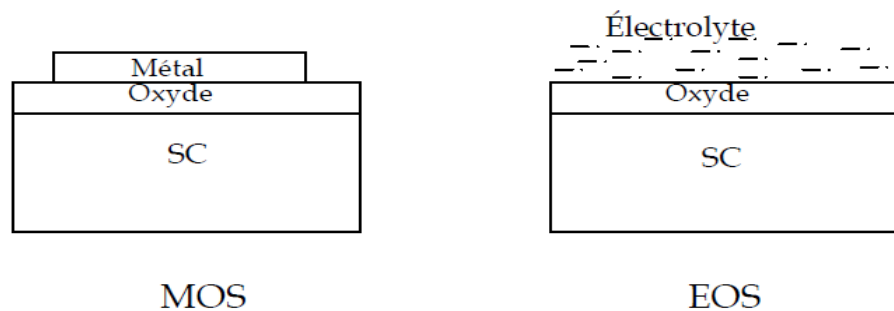


Figure (1.13) Schéma simplifier des structures MOS et EOS [39]

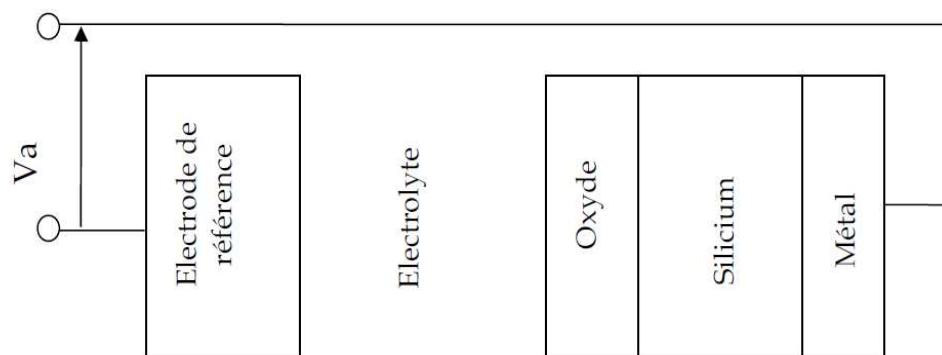


Figure (1.14) Schéma de la structure EOS [39]

Afin d'éviter les confusions dans l'utilisation des définitions et des symboles propres à chaque matière, nous allons définir les différents potentiels utilisés par la suite.

Le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ est une quantité qu'il convient de décomposer en deux termes, l'une électrique Φ et l'autre chimique μ donc on peut écrire le potentiel électrochimique sous la forme suivante :

$$\bar{\mu} = q\Phi + \mu \quad (16)$$

Il est d'usage aussi, distinguer deux sous composants électriques : le potentiel électrostatique ψ et le potentiel de surface χ

$$\Phi = \psi + \chi \quad (17)$$

En physique des solides, l'énergie est définie par rapport au niveau du vide, tandis que dans une solution électrochimique, elle est donnée par rapport à l'électrode normale à l'hydrogéné (ENH) [40].

1.3.6 Détermination du potentiel *chimique* Ψ_0

Le principe physico-chimique de détection de l'ISFET est basé sur le cas d'une électrode idéalement bloquante. Dans le cas où aucune charge ne pourrait traverser l'interface électrode-électrolyte, il apparaît à cette interface une région très dense en ions, épaisse de quelques angströms, qui sont le siège de réactions électriques et chimiques. L'accumulation de ces charges modifie le comportement de cette interface qui devient alors analogue à un condensateur. Plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte et expliquer les phénomènes électrostatiques qui ont lieu à l'interface Electrolyte/Isolant/Solide. Pour expliquer le fonctionnement de cette structure, la théorie du « Site Binding » semble être à l'heure actuelle la seule théorie utilisée [26,27].

1.3.7 Etude de l'interface Electrolyte / Isolant

Du fait de la dimension finie des ions et des molécules de solvant dans une solution électrolytique, il apparaît une différence de potentiel entre les zones de charge d'espace d'un système isolant-électrolyte. Ainsi, dans un système à électrode idéalement bloquante, la zone de charge d'espace est formée de plusieurs couches de structures différentes qui définissent la double couche électrique de HELMHOLTZ. La capacité de cette double couche est fonction du potentiel. Pour une électrode chargée négativement, la distribution des espèces est présentée de façon simplifiée sur la figure (1.15). La distribution du potentiel dans la couche diffuse est décrite par le modèle de GOUY-CHAPMAN-STERN [27,28].

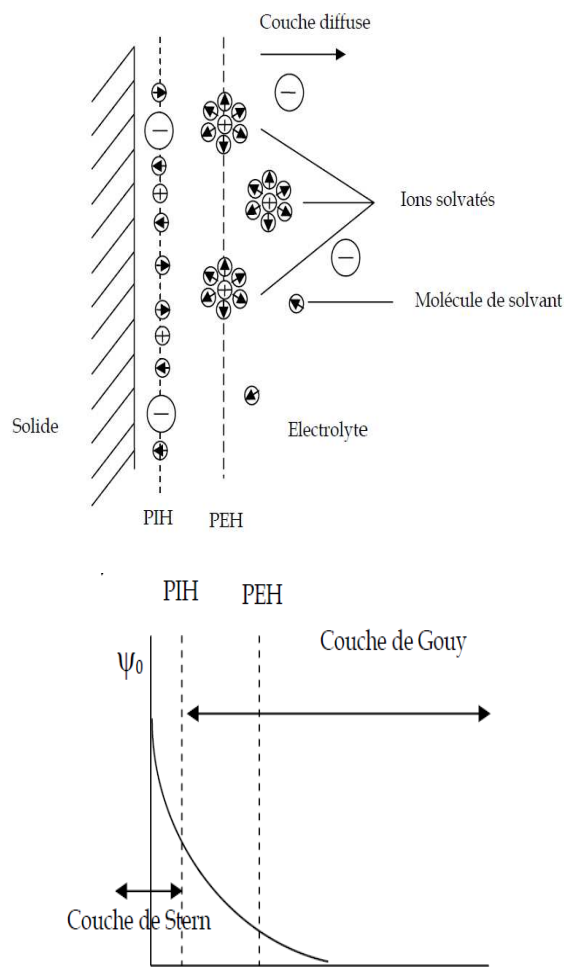


Figure (1.15) Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface solide/électrolyte [3].

Ce modèle considère trois régions :

La première région, la plus proche du solide est appelée couche interne. Elle contient les molécules du solvant et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés appelé plan interne d'HELMHOLTZ (PIH). Dans la littérature, cette couche interne est aussi appelée couche de HELMHOLTZ. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode [28,29].

STERN a amélioré ce modèle en tenant compte de la taille des ions solvates et en considérant que ceux-ci ne pouvaient s'approcher de la surface que jusqu'au plan interne d'Helmholtz (PIH). La deuxième couche appelée couche de Stern est réservée aux ions solvates. Donc la seconde région est limitée par le plan externe d'Helmholtz (PEH) et le PIH. Le PEH est défini par la distance minimale entre le lieu des centres de charge des ions solvates et la couche d'ions spécifiquement adsorbés [29,30]. La chute de potentiel entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

La troisième région qui s'étend du plan externe de HELMHOLTZ jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comprend les ions non spécifiquement adsorbés. Cette couche diffuse est comparable à la zone de charge d'espace des MOSFET, l'extension de cette couche dépend du potentiel et de la concentration en ions de l'électrolyte.

A partir de ce modèle, il a été montré que le champ électrique était constant et que le potentiel variait linéairement dans la couche compacte. La capacité de ce système est donc équivalente à la mise en série de la capacité de la couche diffuse et de la capacité de la couche compacte.

La relation entre le potentiel électrique $\phi_0(x)$ à une distance x du plan PEH et la densité de charge d'espace $\rho(x)$ est donc :

$$\frac{d^2 \phi_0(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (18)$$

Où : ϵ_{rest} est la permittivité de l'eau et ϵ_0 celle du vide. La distribution des ions dans la double couche sous l'action du potentiel et de l'agitation thermique est décrite par la statistique de Boltzmann :

$$C_i(x) = C_{i0} \cdot \exp \left\{ -q_i \frac{\varphi_0(x)}{KT} \right\} \quad (19)$$

Où : C_i et q_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion (i). La densité de charge est :

$$\rho(x) = \sum_i q_i \cdot c_i = \sum_i q_i \cdot c_{i0} \cdot \exp \left\{ -q_i \frac{\varphi_0(x)}{KT} \right\} \quad (20)$$

La combinaison des équations (I-20) et (I-21) conduit à l'équation Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2 \varphi_0(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i q_i \cdot c_{i0} \cdot \exp \left\{ -q_i \frac{\varphi_0(x)}{KT} \right\} \quad (21)$$

Pour un électrolyte symétrique, dans lequel les ions ont une charge de valeur absolue q :

$$q_+ = q_- = q \quad (22)$$

$$C_+ = C_- = C \quad (23)$$

Il est possible d'intégrer l'équation (25) comme conditions aux limites :

$$\varphi_0(x) = \varphi_0d \text{ à } x=0 \quad (24)$$

$$P_0(x)=0, \quad \text{donc } \frac{d\varphi_0(x)}{dx} = 0 \text{ à } x \rightarrow \infty \quad (25)$$

La solution de l'équation (26) est alors donnée par :

$$\frac{d\varphi_0(x)}{dx} = - \frac{\left(\frac{8 \cdot KTC}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}\right)^{1/2}}{2} \sinh\left(q \frac{\varphi_0(x)}{2KT}\right) \quad (26)$$

En utilisant la loi de Gauss, on obtient la charge de la couche diffuse :

$$\sigma_d = - \frac{(\epsilon_0 \epsilon_r KTC)^{1/2}}{2 \sinh\left(q \frac{\varphi_0(x)}{2KT}\right)} \quad (27)$$

Il est maintenant possible de calculer la capacité différentielle C_d de la couche diffuse en différenciant l'équation précédente :

$$C_d = \frac{d\sigma_d}{d\varphi_0} = - \frac{\left(\frac{2q^2 \epsilon_0 \epsilon_r C}{KT}\right)^{1/2}}{2} \cosh\left(\frac{q\varphi_0}{2KT}\right) \quad (28)$$

Cette capacité diffuse, qui varie avec la concentration passe par un minimum. C_d croît rapidement de part et d'autre de ce minimum. Stern, en tenant compte de la taille finie des ions, et du fait qu'ils ne peuvent approcher la surface qu'à une distance finie, a montré que la capacité est en réalité constituée de deux composantes montées en série [27]:

- une capacité indépendante du potentiel correspondant à la capacité des charges portées par le plan externe d'Helmholtz,
- une capacité en forme de V correspondant à la capacité de la charge réellement diffuse.

1.3.8 Détection de PH

Le capteur pHChemFETs avec la grille SiO₂ possède une sensibilité faible et subNernstienne de 30 mV/pH. L'amélioration des propriétés des micro-capteurs pHChemFETs passe par l'investigation et l'optimisation des matériaux de détection et de leur dépôt sur la grille SiO₂. De nombreuses membranes sensibles aux ions hydrogène (généralement ce sont des matériaux non-organiques) ont été élaborées

afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la durée de vie. Notons les principales membranes sensibles aux ions hydrogène et leurs caractéristiques: Le nitrure de silicium (Si_3N_4) : le capteur pH-ChemFET avec la grille diélectrique $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ est caractérisé par un court temps de réponse, un faible courant de fuite et une sensibilité quasi-Nernstienne (autour de 50 -56 mV/pH). Ce matériau qui est bien connu et maîtrisé dans la technologie des circuits intégrés (IC) a été parmi les premiers impliqués dans les capteurs chimiques [41]. Généralement, cet isolant est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [42,43]. L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) : la sensibilité de cette membrane est autour de 53 -56 mV/pH, néanmoins les capteurs pH-ChemFETs avec la couche $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent une importante dérive temporelle. La couche sensible est habituellement obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cependant, il existe une technique alternative de dépôt par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition PLD) qui est chargée d'améliorer la sensibilité du capteur ainsi que sa stabilité temporelle par une meilleure qualité des couches obtenues [44]. L'oxyde de tantale (Ta_2O_5) : cette couche diélectrique est prometteuse pour la détection des ions hydrogène. Elle possède une bonne sensibilité de 58 – 59 mV/pH et une petite dérive temporelle de 0,03 – 0,05 pH/jour. Les membranes de Ta_2O_5 ne sont pas sélectives aux ions potassium K^+ , calcium Ca^{+2} et sodium Na^+ . Ce matériau est déposé soit par pulvérisation radiofréquence RF [44], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [45].

Pour aller plus loin, notons que les matériaux conducteurs tels que Pt, TiN sont également sensibles aux ions hydrogène. On peut citer ici d'autres types d'oxydes sensibles aux ions hydrogène: TiO_2 , PtO_2 , Ir_2O_3 , OsO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 ou encore le silicium amorphe hydrogéné, le carbone structure diamant, etc. Leur sensibilité au pH est autour de 55 mV/pH. Cependant, elles ne sont pas trop utilisées. Les membranes organiques qui sont répandues pour la détection de divers types d'ions sont rarement utilisées pour la détection du pH. Wakida & al ont proposés d'utiliser la couche sensible à base d'amines ternaires (tridodecylamine, methyl dioctadecylamine) pour détecter des ions hydrogène. Son rôle consiste à diminuer l'interférence de la force ionique et des charges contaminant la surface.

Généralement, ces membranes fonctionnent dans la gamme du pH [2-9], elles ont un coefficient important de non-linéarité et une faible adhérence aux surfaces diélectriques. Ce type de capteurs pH-ChemFETs est destiné à des applications spécifiques. Le caractère générique de la structure pH-ChemFET permettra leur adaptation à la détection d'autres types de cations et d'anions comme K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , etc.... est habituellement basée sur des membranes organiques [46, 37].

1.3.9 Principe de mesure

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

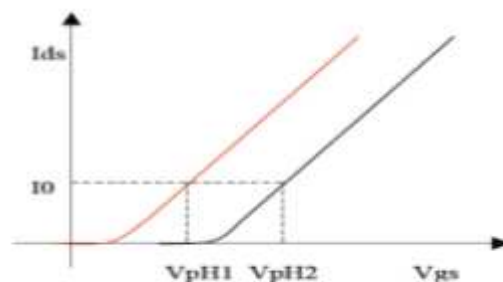


Figure (1.16) Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$ effectuées dans deux solutions différentes. [21]

Ainsi, la sensibilité au pH est déterminée de la manière suivante :

$$S = \left| \frac{d\phi_0}{dpH} \right| = \left(\frac{V_{pH2} - V_{pH1}}{pH2 - pH1} \right) \quad (29)$$

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur les capteurs chimiques et biologiques ainsi ce chapitre nous a permis de définir principalement les différents types des capteurs chimiques et leurs caractéristiques métrologiques, particulièrement le capteur chimique de type ISFET qui a une structure de base similaire à un transistor MOSFET, 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 telle que la sensibilité et la sélectivité.

Le chapitre 1 est une extension de fonctionnement du MOSFET au capteur ISFET. En plus de leur bonne sensibilité, leur temps de réponse court, l'avantage majeur de ce type de capteur est la compatibilité avec la technologie de fabrication de silicium, on peut créer plusieurs modèles des capteurs pour différentes détections d'ions, grâce aux techniques de modélisation en microélectronique.

Chapitre 2

Conception d'in capteur ISFET sous COMSOL

Chapitre 2 Conception d'un capteur ISFET sous Comsol

2.1 Introduction

Ce chapitre a été consacré à la modélisation d'un capteur chimique de type ISFET. Nous montrons toutes les étapes de conception effectivement en utilisant tous les équations développées au chapitre 1.

Le model du capteur est implémenté sous logiciel COMSOL multiphysics

2.2 Géométrie

2.2.1 Conception du substrat

Pour créer un rectangle :

On clique avec le bouton droit sur le nœud Géométrie et ajoutez un nœud Rectangle à la séquence, puis définissez-le dans la fenêtre Paramètres.

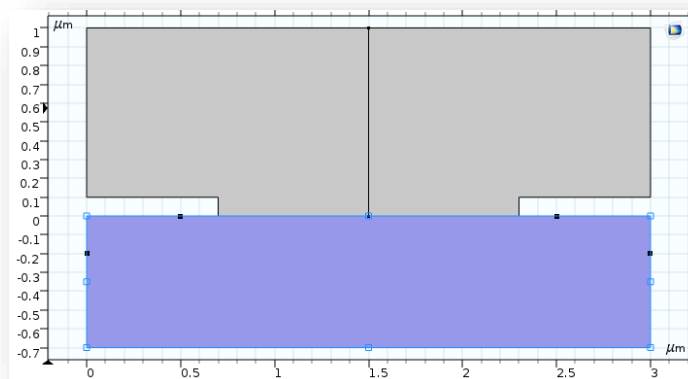


Figure (2.1) Le rectangle qui représente le substrat

Quand on termine le dessin du rectangle dans la fenêtre « Graphiques », on peut utiliser la section suivante pour le définir :

- **Type d'objet** : Dans la liste Type, on sélectionne Solide pour spécifier si le rectangle est un objet solide.

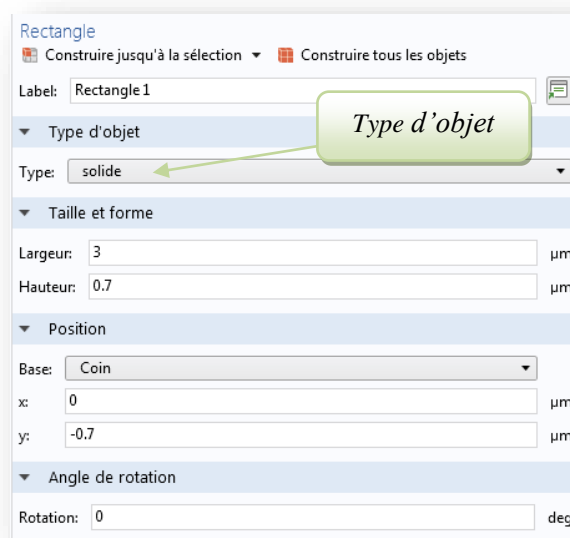


Figure (2.2) Type d'objet d'un substrat.

- **Taille et forme** : On a défini la taille et la forme du rectangle dans les champs Largeur et Hauteur.
 - Largeur : 3μm.
 - Hauteur : 0.7μm.

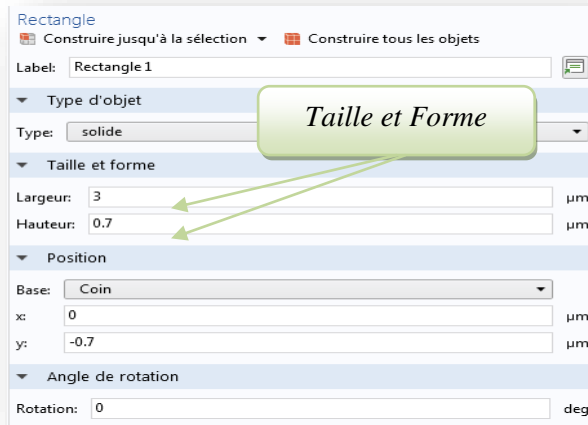


Figure (2.3) Taille et forme d'un substrat.

- **Position** : nous entrons la position du rectangle on utilisant les champs x et y.

➤ $X = 0\mu\text{m}$.

➤ $Y = -0.7\mu\text{m}$.

Dans la liste Base, choisissez Coin.

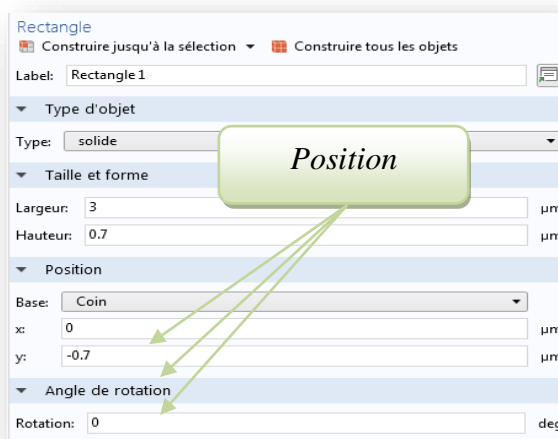


Figure (2.4) Position d'un substrat.

- **Angle de Rotation** : Spécifiez l'angle de rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (par défaut: 0 degré) autour de la position du champ Rotation.

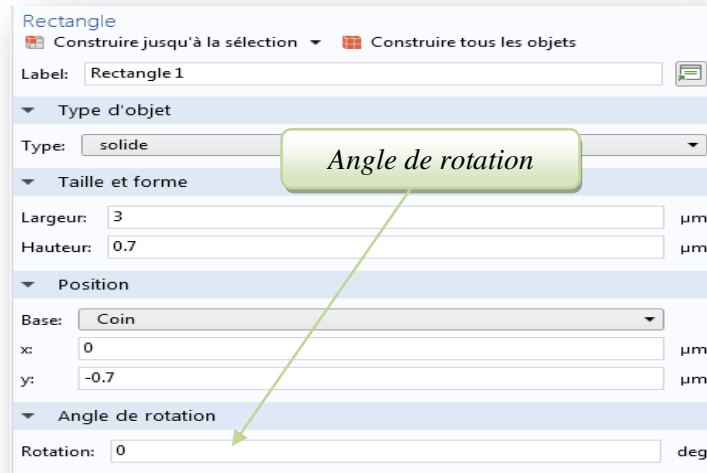


Figure (2.5) Angle de rotation d'un substrat.

2.2.2 Conception de la source et de drain

La source et le drain sont des dimensions très mince (fin) de quelque micromètre (de 0.2μm) donc on utilise des points pour le nœud métal contact.

Pour crée un point on clique avec le bouton droit sur le nœud Géométrie et on ajoute un nœud point à la séquence.

On définit la position du point en entrant ses coordonnées dans les champs x, y. Pour obtenir plusieurs points, entrez une liste de coordonnées dans chacun de ces champs. Séparez les coordonnées par des virgules (figure 2.6) :

- X = 0.5, 2.5, 0, 3
- Y = 0, 0, -0.2, -0.2

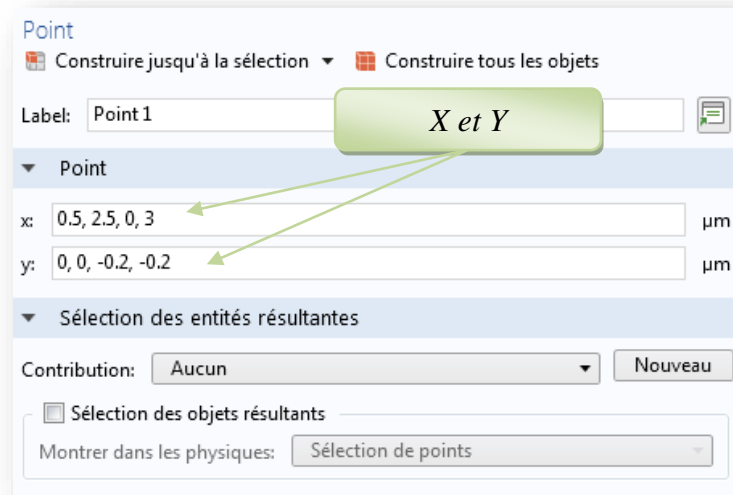


Figure (2.6) les valeurs de X et Y d'un point.

- Le point(1) : $\{x=0.5$ et $y=0\}$ et le point(2) : $\{x=0$ et $y=-0.2\}$ représente les extrémités de la source (Figure 2.7).

- Le point (3) : $\{x=2.5$ et $y=0\}$ et le point(4) : $\{x=3$ et $y=-0.2\}$ représente les extrémités de drain (Figure 2.7).

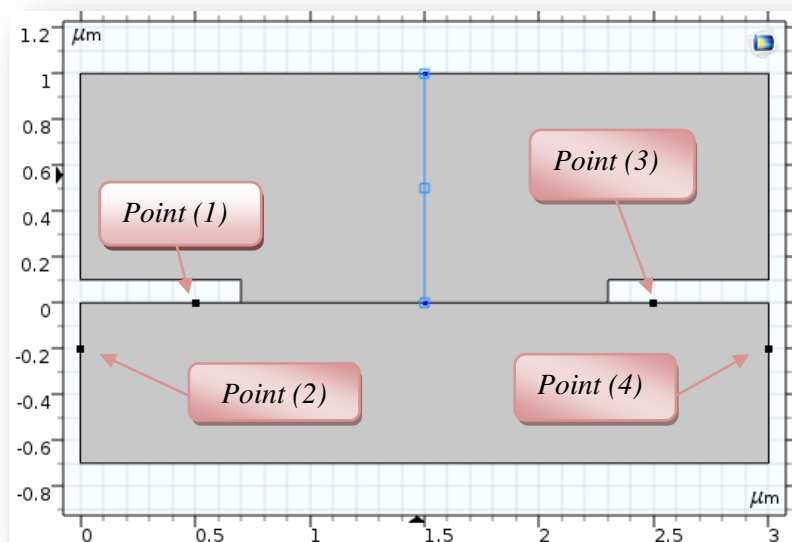


Figure (2.7) Les Points (1), (2), (3) et (4).

2.2.3 Conception de l'électrolyte

On représente l'électrolyte se forme de deux polygones (polygone-1- et polygone-2-) adjacents.

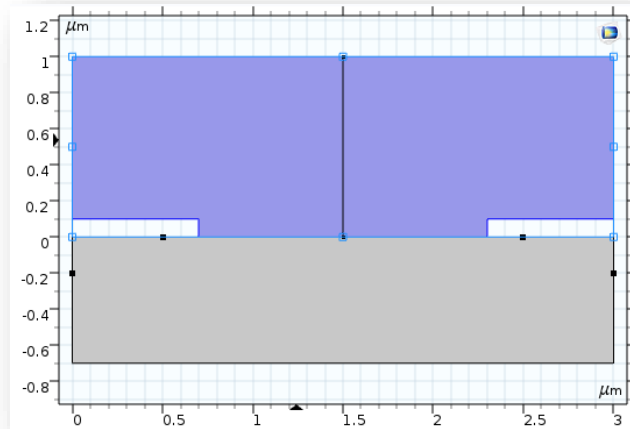


Figure (2.8) Les deux polygones adjacents

Un polygone est constitué d'une séquence de segments de ligne connectés. Pour créer un polygone, On a cliqué avec le bouton droit de la souris sur le nœud Géométrie pour ajouter ce nœud dans le menu contextuel. Puis entrez les propriétés du polygone en utilisant les sections suivantes:

- *Type d'objet*
- *Coordonnées*

Pour le polygone -1- :

- **Type d'objet-1-:** Dans la liste Type, on sélectionne Solide pour spécifier si le polygone est un objet solide (uniquement disponible en 2D). Si on choisit une courbe solide, le programme ajoute un segment si nécessaire pour fermer le polygone

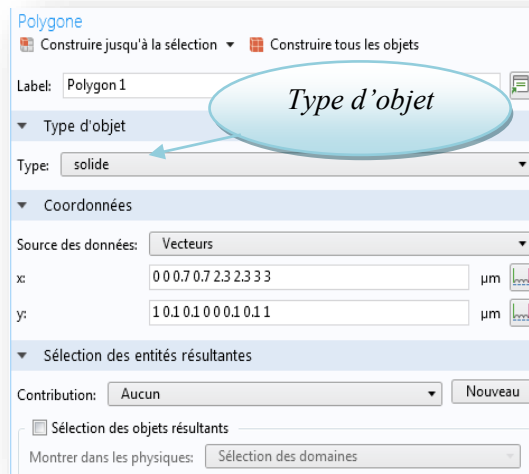


Figure (2.9) Type d'objet d'un polygone-1-

- **Coordonnées -1-** : Dans la liste Source de données, on peut choisir parmi trois sources de données différentes pour les coordonnées:
 - Vecteurs
 - Fichier
 - Table

On sélectionne Vecteurs pour spécifier les coordonnées des sommets sous forme de vecteurs (listes) dans les champs x et y. Chaque champ peut contenir une liste de nombres ou d'expressions contenant des paramètres, séparés par des virgules ou des espaces.

Dans ce model là les valeurs de x et y sont :

➤ X= 0 0 0.7 0.7 2.3 2.3 3 3

➤ Y= 1 0.1 0.1 0 0 0.1 1

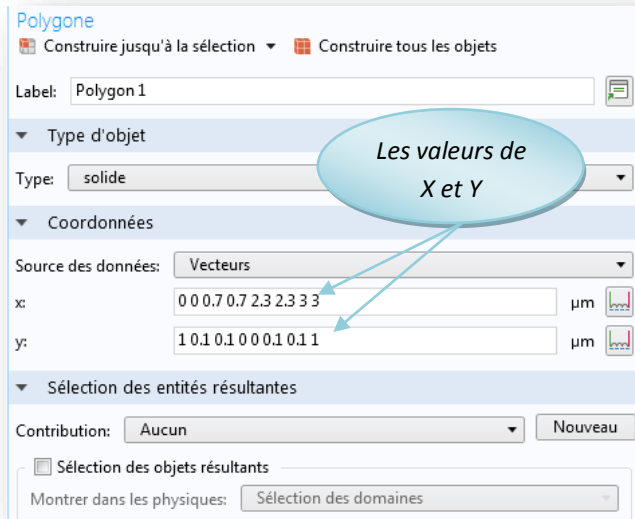


Figure (2.10) Coordonnées d'un polygone-1-

Pour le polygone -2- :

- **Type d'objet-2-:**

On sélectionne courbe non fermée.

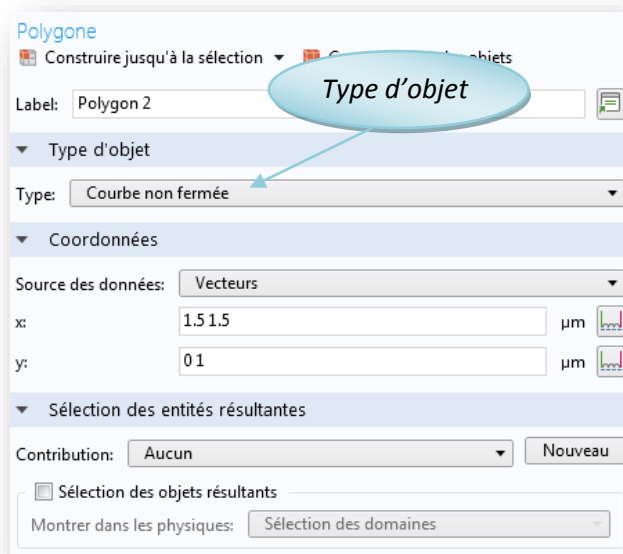


Figure (2.11) Type d'objet d'un polygone-2-

- **Coordonnées -2-** :

On sélectionne Vecteurs pour spécifier les coordonnées des sommets sous forme de vecteurs (listes) dans les champs x et y.

➤ X = 1.5 1.5.

➤ Y = 0 1.

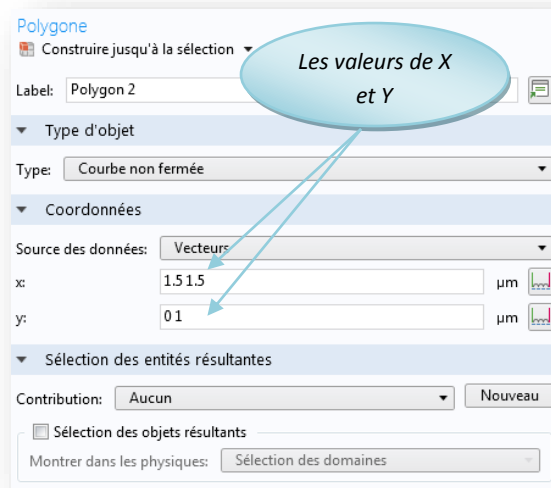


Figure (2.12) Coordonnées d'un polygone-2-

2.3 Etats physique

2.3.1 Semi-conducteur

L'interface Semi-conducteur, située sous la branche Semi-conducteur lors de l'ajout d'une interface physique, résout l'équation de Poisson pour le potentiel électrique et les équations de dérive-diffusion pour les électrons et les trous dans un matériau semi-conducteur. La caractéristique de domaine par défaut est le modèle de matériau semi-conducteur, qui ajoute ces équations au domaine, résolvant le potentiel électrique et les variables dépendantes liées aux concentrations en électrons et en trous.

Lorsque cette interface physique est ajoutée, ces nœuds par défaut le sont également dans le Model Builder: modèle de matériau semi-conducteur, isolation, charge nulle et valeurs initiales.

Les caractéristiques de semi-conducteur :

- Domaine : on sélectionne le domaine 1 (figure 2.1).
- Epaisseur dans la direction perpendiculaire au plan : $d = 10^{-6}\text{m}$.
- Propriétés du modèle :
 - ✓ Statistique des porteurs = Fermi-Dirac.
 - ✓ Solution= Electrons et Trous.
- Paramètres de continuation :
 - ✓ Paramètres de continuation à l'interface : $cp=1$.
 - ✓ Paramètres de continuation de la densité de pièges et de dopage : pas de continuation.
- Variables dépendantes :
 - ✓ Potentiel électrique = v .
 - ✓ Variable solution des électrons = N_e .
 - ✓ Variable solution des Trous = Ph .

Les applications :

a Source

La source est définie comme un métal contact (figure 2.13).Le nœud Métal Contact est utilisé pour la modélisation de contacts métal-semi-conducteur.

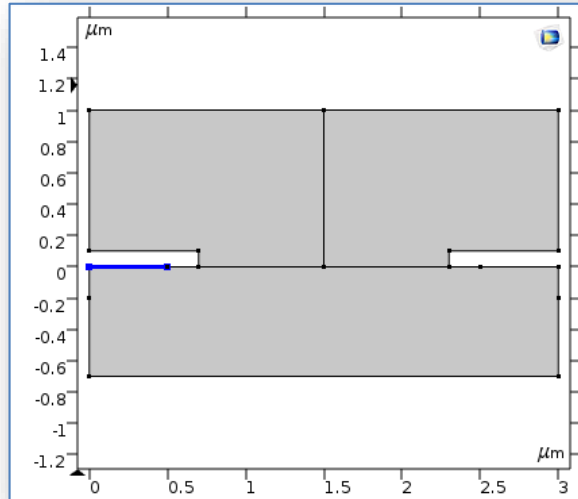


Figure (2.13) Le contact métallique n°4(La source).

a.1 Les paramètres de la source :

- Sélection de frontières : le contact n°4(figure 2.13).
- Equation: on choisit Electrolyte only, stationary.

$$V = V_{eq} + V_0$$

$$n = \frac{1}{2} (N_d^+ + N_a^-) + \frac{1}{2} \sqrt{((Nd^+ - Na^-)^2 + 4\gamma n. \gamma p. n^2. eff^2)}.$$

$$p = -\frac{1}{2} (N_d^+ + N_a^-) + \frac{1}{2} \sqrt{((Nd^+ - Na^-)^2 + 4\gamma n. \gamma p. n^2. eff^2)}.$$

- Terminal:
 - ✓ Nom du terminal : 1
 - ✓ Type de terminal: Tension
 - ✓ Tension $V_0 = 0v$.
- Type de contact : Ohmique idéal.

a.2 Dopage de la source :

- Sélection des domaines : domaine 1 (figure 2.1).

- Equation: on choisie Electrolyte only, stationary.

$$N_A = N_A^{\text{prev.}}$$

$$N_D = N_D^{\text{prev.}} + N_{D0} \exp \left(- \left[\left(\frac{rx^+}{I_x} \right)^2 + \left(\frac{rx^-}{I_x} \right)^2 + \left(\frac{ry^+}{I_y} \right)^2 + \left(\frac{ry^-}{I_y} \right)^2 \right] \right).$$

$$I_x = \frac{d_j x}{\sqrt{\ln \left(\left| \frac{NA0}{Nb} \right| \right)}}$$

$$I_y = \frac{d_j y}{\sqrt{\ln \left(\left| \frac{NA0}{Nb} \right| \right)}}$$

- Sélection du repère : on prendre repère global.
- Distribution : on choisit Boite.
- Impureté :
 - ✓ Type d'impureté : dopage par des donneurs (type n).
 - ✓ Concentration de donneurs : $N_{D0} = 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$.
- Région uniforme :
 - ✓ Base : coin.
 - ✓ Position de la base : $r_0 = \{x=0\mu\text{m}, y= - 0.1\mu\text{m}\}$
 - ✓ Largeur : $W=0.6 \mu\text{m}$.
 - ✓ Profondeur : $D= 0.1\mu\text{m}$.
- Profil :
 - ✓ Profil loin de la région uniforme : Gaussien.
 - ✓ Indiquer l'échelle de longueur du profil : profondeur de jonction d_j
 $d_j = \{x=0.2\mu\text{m}, y=0.25\mu\text{m}\}$.
 - ✓ Concentration de dopage ambiante : $N_a = \text{concentration d'accepteurs}$.

b Drain

Le drain est défini comme un métal contact (figure 2.14). Le nœud Métal Contact est utilisé pour la modélisation de contacts métal-semi-conducteur.

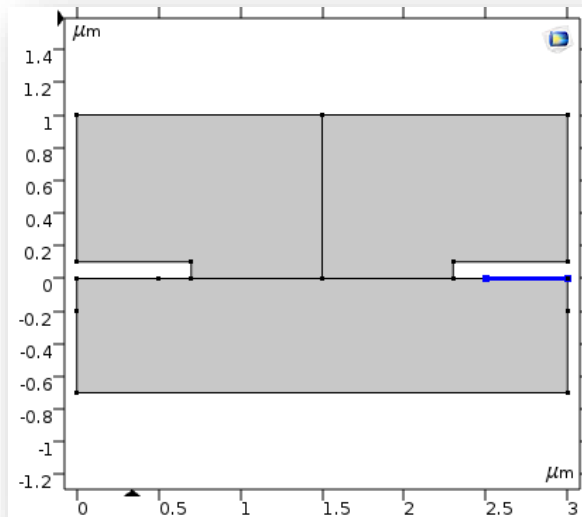


Figure (2.14) Le contact métallique 17 (Le drain).

b.1 Les paramètres de Drain

- Sélection de frontières : le contact n°17(figure 2.14).
- Equation: on choisit Electrolyte only, stationary.

$$V = V_{eq} + V_0$$

$$n = \frac{1}{2} (N_d^+ + N_a^-) + \frac{1}{2} \sqrt{((N_d^+ - N_a^-)^2 + 4\gamma n \cdot \gamma p \cdot n^2 \cdot eff^2)}.$$

$$p = -\frac{1}{2} (N_d^+ + N_a^-) + \frac{1}{2} \sqrt{((N_d^+ - N_a^-)^2 + 4\gamma n \cdot \gamma p \cdot n^2 \cdot eff^2)}.$$

- Terminal:
 - ✓ Nom du terminal : 2
 - ✓ Type de terminal: Tension

✓ Tension $V_0 = V_d$.

- Type de contact : Ohmique idéal.

b.2 Dopage de drain

- Sélection des domaines : domaine 1 (figure 2.1).
- Equations: on choisit Electrolyte only, stationary.

$$N_A = N_A^{\text{prev.}}$$

$$N_D = N_D^{\text{prev.}} + N_{D0} \exp \left(- \left[\left(\frac{rx^+}{I_x} \right)^2 + \left(\frac{rx^-}{I_x} \right)^2 + \left(\frac{ry^+}{I_y} \right)^2 + \left(\frac{ry^-}{I_y} \right)^2 \right] \right).$$

$$I_x = \frac{d_{jx}}{\sqrt{\ln \left(\left| \frac{NA0}{Nb} \right| \right)}}$$

$$I_y = \frac{d_{jy}}{\sqrt{\ln \left(\left| \frac{NA0}{Nb} \right| \right)}}$$

- Sélection du repère : on prendre repère global.
- Distribution : on choisit Boite.
- Impureté :
 - ✓ Type d'impureté : dopage par des donneurs (type n).
 - ✓ Concentration de donneurs : $N_{D0} = 10^{20} [1/\text{cm}^3]$.
- Région uniforme :
 - ✓ Base : coin.
 - ✓ Position de la base : $r_0 = \{x = 2.4 \mu\text{m}, y = -0.1 \mu\text{m}\}$.
 - ✓ Largeur : $W = 0.6 \mu\text{m}$.
 - ✓ Profondeur : $D = 0.1 \mu\text{m}$.
- Profil :
 - ✓ Profil loin de la région uniforme : Gaussien.

- ✓ Indiquer l'échelle de longueur du profil : profondeur de jonction d_j
 $d_j = \{x=0.2\mu\text{m}, y=0.25\mu\text{m}\}$.
- ✓ Concentration de dopage ambiante : $N_b = \text{concentration d'accepteurs}$.

c Membrane d'isolation

On utilise le nœud *Thin Insulator Gate (membrane d'isolation)* pour modéliser un matériau isolant fin entre le semi-conducteur et un métal. La couche a l'épaisseur d_{ins} et la permittivité relative ϵ_{in} . Les indices i_{ins} et s se réfèrent respectivement aux côtés isolant et semi-conducteur de la limite.

C.1 Les paramètres de la membrane :

- Sélection de frontière : les frontières 10 et 12 (figure 2.15).

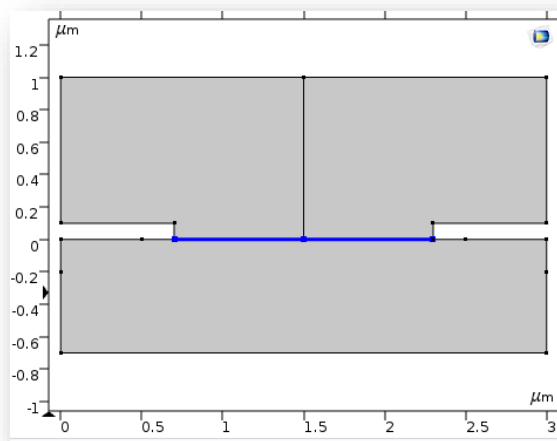


Figure (2.15) Les contacts métalliques 10 et 12.

- Equation: on choisit Electrolyte only, stationary.

$$n.D = \frac{\epsilon_{ins} \cdot \epsilon_0}{d_{ins}} (V + \phi - V_0 + V_{eq,adj}).$$

$$n.J_n = 0, \quad n.J_p = 0.$$

- Terminal:

- ✓ Nom de terminal : 4

✓ Type de terminal : tension $V_0 = \Phi_M$.

✓ Contact de grille :

- Permittivité relative de l'oxyde : $\epsilon_{ins} = 4.5$
- Epaisseur de l'oxyde : $d_{ins} = 50 \text{ nm}$.
- Travail d'extraction du métal : $\phi = 0 \text{ v}$.

2.3.2 Electrostatique (Electrolyte)(es)

L'interface électrostatique (es), située sous la branche AC / DC (lors de l'ajout d'une interface physique, est utilisée pour calculer le champ électrique, le champ de déplacement électrique et les distributions de potentiel dans les diélectriques dans des conditions où la distribution de charge électrique est explicitement définie. Prescrit. La formulation est stationnaire sauf pour être utilisée avec d'autres interfaces physiques. La modélisation des fréquences propres, du domaine fréquentiel, du signal faible et du domaine temporel est prise en charge dans toutes les dimensions de l'espace.

L'interface physique résout la loi de Gauss pour le champ électrique en utilisant le potentiel électrique scalaire comme variable dépendante.

La conservation de charge est le nœud principal, qui ajoute l'équation pour le potentiel électrique et dispose d'une fenêtre Paramètres permettant de définir la relation constitutive du champ de déplacement électrique et de ses propriétés associées, telles que la permittivité relative.

Les caractéristiques :

- Domaine de définition : 2 et 3 (figure 2.8).
- Equation: $\nabla D = \rho_v / E = -\nabla V$.
- Epaisseur : $d = 10^{-6} \text{ m}$.
- Impédance de référence : $Z_{ref} = 50 \text{ ohm}$.

- Potentiel électrique = Phil.

Les applications :

a. *Potentiel électrique :*

- Sélection de frontières : 7 et 13 (figure 2.16)

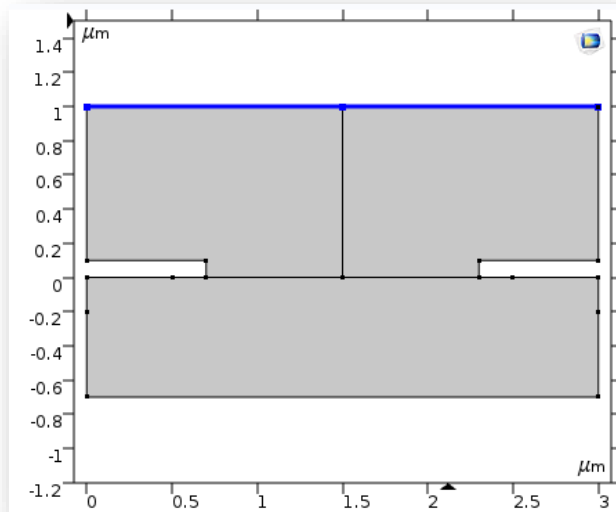


Figure (2.16) Les contacts métalliques 7 et 13.

- Equation : $V=V_0$ et $V_0 = \text{Phil_bulk}$.

b. *Electric Displacement Field from semiconductor side*

- Sélection de frontières : 10 et 12 (figure 2.15).
- Equation : $\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{D}_0$

Avec le champ de déplacement électrique sur frontière égal à

$$D_0 : x = \text{semi_nD_ins} * \text{semi.nX} \text{ et } Y = \text{semi_nD_ins} * \text{semi.nY}. [\text{C/m}^2].$$

c. *Densité de charge de surface :*

- Sélection de frontières : 10 et 12 (figure 2.13).
- Equation : $n (D_1 + D_2) = \rho_s$

Avec la densité de charge de surface : $\rho_s = \rho_{s0} \text{ c.m}^{-2}$.

2.3.3 Transport des espèces diluées (électrolyte)(tds)

L'interface de transport des espèces diluées (tds), située sous la branche Transport des espèces chimiques, est utilisée pour calculer le champ de concentration d'un soluté dilué dans un solvant. Le transport et les réactions des espèces dissoutes dans un gaz, un liquide ou un solide peuvent être manipulés avec cette interface. Les forces motrices du transport peuvent être la diffusion par la loi de Fick, la convection lorsqu'il est couplé à un champ de flux et la migration, lorsqu'il est couplé à un champ électrique.

Les caractéristiques:

- Domain de définition : 2 et 3 (figure 2.8).
- Coefficient de diffusion :

$$D_{cA} = DA \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.$$

$$D_{cX} = DX \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.$$

$$D_{cH} = DH \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.$$

$$D_{cOH} = DOH \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.$$

- La mobilité :

$$\checkmark \mu_{mj} = \frac{D_i}{RT}.$$

- ✓ Nombre de charge :

$$Z_{cA} = ZA$$

$$Z_{cX} = ZX$$

$$Z_{cH} = 1$$

$$Z_{\text{COH}} = -1$$

- Les valeurs initiales de concentration :

$$C_A = C_{A_bulk} \text{ mol.m}^{-2}.$$

$$C_X = C_{X_bulk} \text{ mol.m}^{-2}.$$

$$C_H = C_{H_bulk} \text{ mol.m}^{-2}.$$

$$C_{\text{OH}} = C_{\text{OH_bulk}} \text{ mol.m}^{-2}.$$

Les applications:

- a. *Pas de Flux* :

- Sélection de frontières : 5, 6, 10, 12, 14, 16 et 20 (figure 2.15).

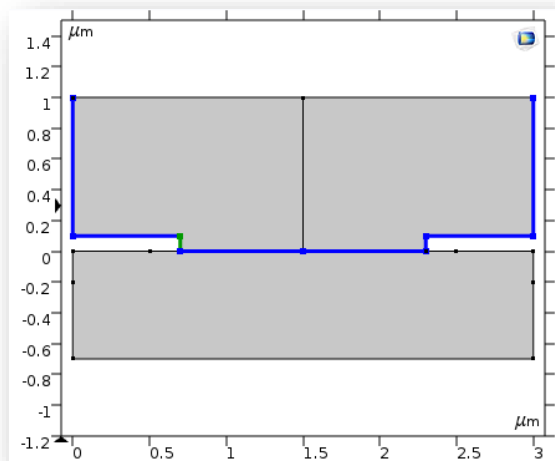


Figure (2.17) Les contacts métalliques 5, 6, 10,12, 14, 16 et 20.

- Equation : $-n \cdot N_i = 0$

- b. *Concentration* :

- Domain de définition : 7 et 13 (figure 2.13).

- Equation : $C_i = C_{0i}$.

- Les concentrations :

$$C_{o.cA} = CA_bulk \quad \text{mol.m}^{-3}.$$

$$C_{o.cX} = CX_bulk \quad \text{mol.m}^{-3}.$$

$$C_{o.cH} = CH_bulk \quad \text{mol.m}^{-3}.$$

$$C_{o.cOH} = COH_bulk \quad \text{mol.m}^{-3}.$$

2.3.4 Limite ODE pour le potentiel phiM de surface des oxydes

Les interfaces pour les ODE et les DAE distribués - ODE de domaine et DAE (dode), ODE de frontière et DAE (bode), ODE de bord et DAE (eode) et ODE de point et DAE (pode) - se trouvent sous Mathématiques> ODE et la branche DAE Interfaces lors de l'ajout d'une interface physique. Ces interfaces offrent la possibilité de résoudre des ODE et DAE répartis dans des domaines, des limites et des arêtes, ainsi que des points.

Les caractéristiques de distribution ODE:

- Sélection de frontières : 10 et 12 (figure 2.14).
- Equation: $f = e_a \cdot \frac{\partial^2 \Phi_{iM}}{\partial t^2} + d_a \cdot \frac{\partial \Phi_{iM}}{\partial t}$.
- Terme source : $f = \frac{\text{phil} + \text{es.nD}}{ci_st - \text{phil}}$.
- Coefficient d'amortissement ou de masse : $d_a = 0 \text{ s}$.
- Coefficient de masse : $e_a = 0 \text{ s}^2$.
- Les valeurs initiales :

$$\Phi_{iM} = \text{phil_bulk} - 0.01v$$

$$\text{Dérivée temporelle initiale de } \Phi_{iM} : \frac{\partial \Phi_{iM}}{\partial t} = 0 \text{ v.s}^{-1}$$

2.3.5 ODE global pour copier la valeur de Vg spécifiée

L'interface Global ODEs et DAE, située sous la branche Mathématiques lors de l'ajout d'une interface physique, permet d'ajouter des équations globales indépendantes de l'espace pouvant représenter des états supplémentaires. Les équations peuvent être des ODE, des équations algébriques et des DAE. Le nœud principal par défaut est Global Equations, utilisé pour définir les équations globales, y compris les noms des variables (états), les valeurs initiales requises et une description facultative.

- Les équations globales :

$$f(u, u_t, u_{tt}, t)=0$$

$$u(t_0) = u_0$$

$$u_t(t_0) = u_{t0}$$

Nom	$f(u, u_t, u_{tt}, t)$	Valeur initial u_0	Valeur initial u_{t0}
Vg	$(V_g - V_{ga})/1[V]$	0	0

2.3.6 Global ODE pour ajuster Vg pour le courant de drain spécifié

- Les équations globales :

Nom	$f(u, u_t, u_{tt}, t)$	Valeur initial u_0	Valeur initial u_{t0}
Vg	$Semi.I_{o_2}/18 [\mu A]^{-1}$	0	0

2.3.7 Multiphasiques

Le nœud Multiphasiques contient ou dispose de toute caractéristique physique couplée susceptible d'être utilisée pour un ensemble particulier d'interfaces physiques ajoutées au Model Builder. Aucun paramètre n'est requis pour le nœud lui-même.

Il existe différentes approches pour utiliser la fonctionnalité de couplage multiphasique. Il est soit prédéfini lorsque vous ajoutez une interface physique spécifique, soit automatiquement lorsque le logiciel reconnaît qu'il existe un couplage logique inhérent à la conception du modèle. Lorsqu'il est ajouté dans le cadre d'un couplage prédéfini, les fonctionnalités de couplage sont également incluses dans le nœud Multiphasiques. Sinon, toutes les fonctions de couplage pertinentes sont disponibles dans le menu contextuel. Des fonctionnalités supplémentaires sont également basées sur les modules complémentaires.

Les interfaces multiphasiques prédéfinies vous fournissent un point d'entrée rapide pour les applications multiphasiques courantes. Vous pouvez créer les mêmes couplages à l'aide de l'une des autres méthodes de modélisation multiphasique. Vous pouvez également ajouter, modifier, désactiver et supprimer des fonctions ou interfaces physiques dans un modèle lorsque vous commencez à utiliser l'une des interfaces multiphasiques prédéfinies. Si vous décidez plutôt d'ajouter les interfaces physiques de manière séquentielle, cette approche est également utile car vous pouvez vérifier que chaque type de physique ou d'équation donne les résultats attendus avant d'ajouter plus de complexité au modèle en ajoutant une autre interface physique, une autre caractéristique physique ou des champs de couplage.

- Couplage potentiel :
 - ✓ Domain : 2 et 3 (figure 2.8)
 - ✓ Interfaces couplées :
 - Source : Electrostatiques (Electrolyte) (es)

- Destination : Transport des espèces diluées (électrolyte)(tds)
- Couplage de densité de charge d'espace :
- ✓ Domain : 2 et 3 (figure 2.8)
 - ✓ Equation :
- $$\nabla D = \rho_v$$
- $$\rho_v = F \sum_i z_i c_i$$
- ✓ Interfaces couplées :
 - Source : Transport des espèces diluées (électrolyte) (tds)
 - Destination : Electrostatiques (Electrolyte) (es)

2.4 Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer tous les outils et les étapes mis en œuvre pour la conception d'un model ISFET sous COMSOL à partir de l'implantation du substrat et la conception d'électrolyte, passant à tous les applications d'états physiques (semi conducteur, dopages, isolation.....).

La structure modéliser permet de nous donner des résultats lors de la simulation que nous étudierons et expliquerons au chapitre 3.

Chapitre 3

Simulation et résultats

Chapitre 3 Titre du troisième chapitre

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation des paramètres de détection du capteur ISFET tel que comportement (variation de l'épaisseur de la membrane et du dopage drain source), l'influence de la forme de la chambre électrolyte, la sensibilité au pH, en essayant de résoudre plus particulièrement les équations qui régissent son fonctionnement par la simulation des résultats réalisée avec l'outil de programmation COMSOL multiphysics5.3

3.2 Simulation

Après la conception de notre modèle ISFET on passe à l'étape des études pour tester la linéarité de la réponse du capteur, nous avons utilisé trois simulations importantes :

3.2.1 La Caractéristique du courant du drain en fonction de la tension de la grille

Pour l'ISFET, la tension de grille effective est fonction à la fois de la tension appliquée (voir dans la partie résultats) et le pH de l'électrolyte. Pour voir cela, nous pouvons corriger la tension V_G à un point de fonctionnement, par exemple 2,6V qui donne un courant de drain non négligeable.

3.2.2 La caractéristique de transfert $I_D=f(V_G)$ pour pH variable

Nous examinons, maintenant la variation de courant du drain (I_D) par rapport au pH variable lorsque la tension V_G est fixée à 2.6 V. Nous constatons, en analysant la (voir partie résultats), que cette courbe croît linéairement avec la valeur du pH.

3.2.3 La sensibilité du capteur ISFET

Dans cette étape de simulation nous basons à étudier la sensibilité de notre capteur qui est le rapport de la variation de tension de grille appliqué V_{ga} sur la variation de Ph a $V_d=1V$.

3.3 Résultats

3.3.1 La forme géométrique de la chambre électrolyte

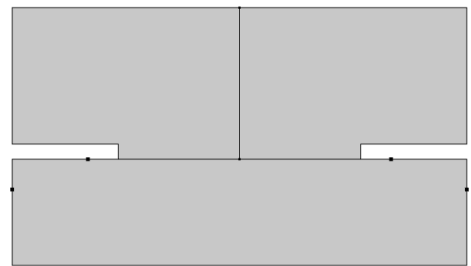
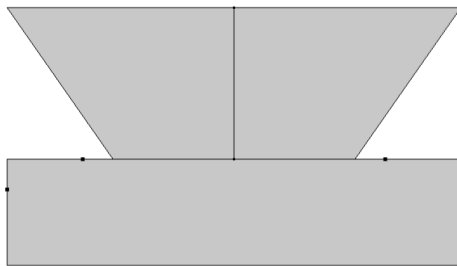


Figure (3.1) Model existe dans logiciel

Figure (3.2) model ISFET modifier

comsol

Un transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET) est construit en remplaçant le contact de grille d'un MOSFET par un électrolyte d'intérêt. Figure (3.1) et figure (3.2) La concentration d'une espèce ionique spécifique dans l'électrolyte peut être déterminée en mesurant la variation de la tension de grille due à l'interaction entre les ions et le diélectrique de grille.

Ces deux tutoriels sur un capteur de pH ISFET illustrent la procédure permettant de configurer le couplage entre le modèle à semi-conducteur et le modèle à électrolyte. Ils montrent également la technique consistant à utiliser une équation globale simple pour extraire des paramètres de fonctionnement sans avoir besoin de modéliser explicitement le circuit de retour réel.

3.3.2 L'influence de la forme de la chambre électrolyte sur les résultats obtenue

α Résultats obtenue lors du simulation des deux modèles ISFET étudiier sous COMSOL

- Les figures (3.3) et (3.4) représente L'approximation 1D reproduit l'évolution générale du potentiel électrolytique le long delà ligne centrale du domaine de l'électrolyte

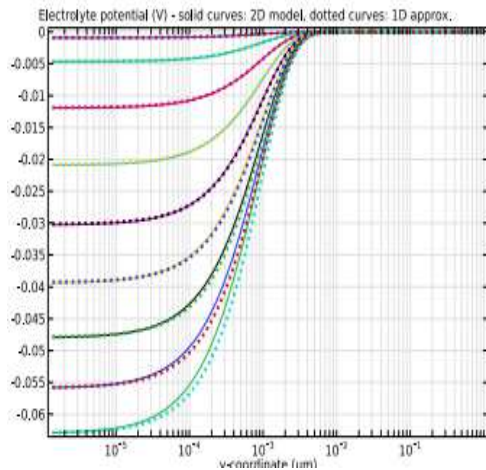


Figure (3.3) Model ISFET initiale

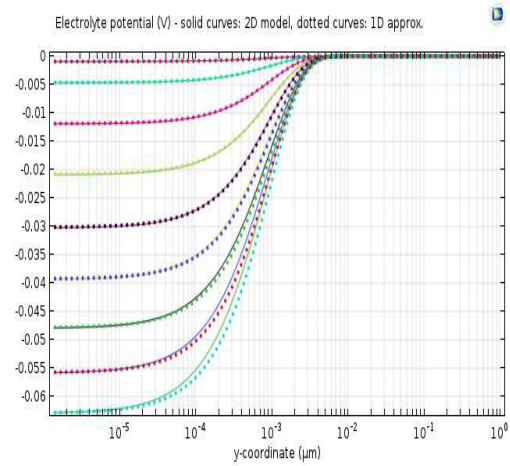


figure (3.4) Model ISFET modifié

- Les figures (3.5) et (3.6) représente Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée

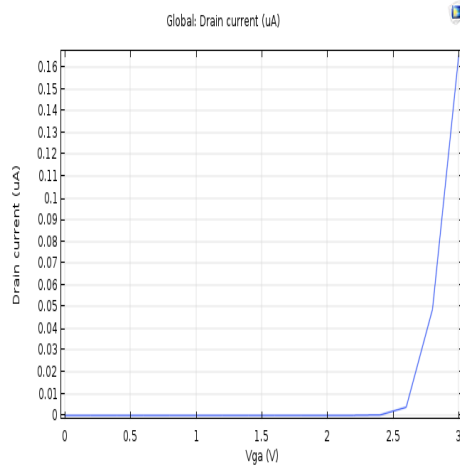


Figure (3.5) Model ISFET initiale

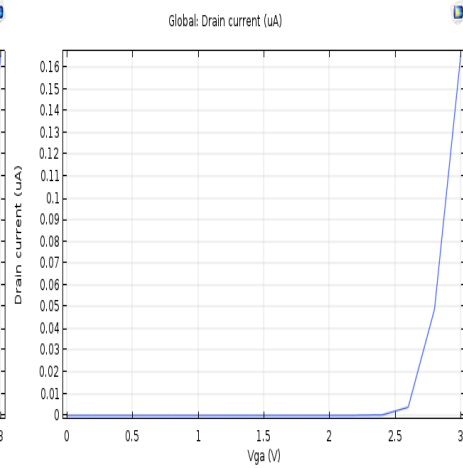


Figure (3.6) Model ISFET modifié

- Les figures (3.7) et (3.8) représente Le courant de drain I_d pour une valeur de pH de 3, 7 et 11.

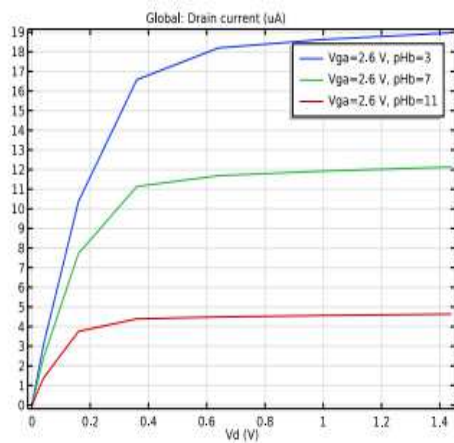


Figure (3.7) Model ISFET initiale

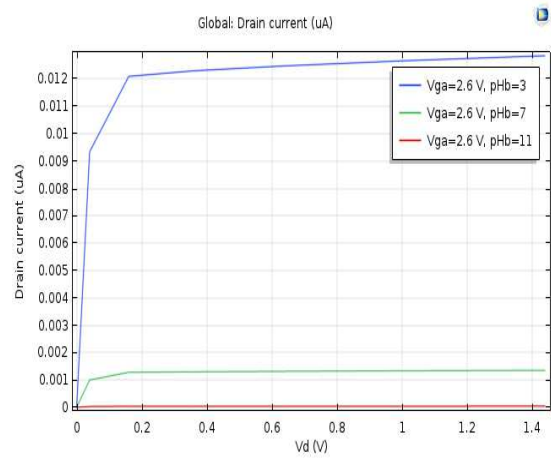


Figure (3.8) Model ISFET modifié

- Les figures (3.9) et (3.10) représente La sensibilité de l'ISFET.

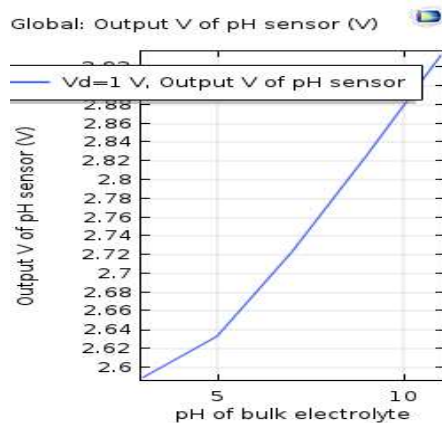


Figure (3.9) Model ISFET initiale

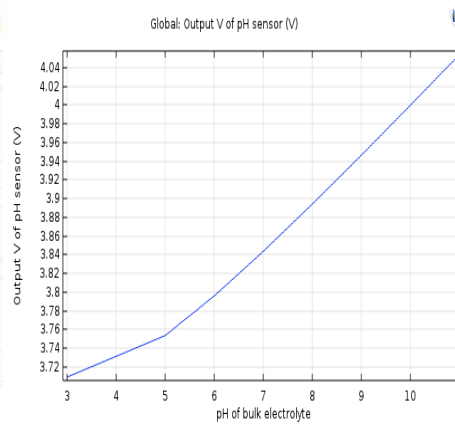


Figure (3.10) Model ISFET modifié

On remarque a partir des résultats obtenus lors de simulation des deux modèles de capteur ph-ISFET que la forme de la chambre électrolyte n'a pas d'influence sur la variation de courant du drain et la tension de grille ainsi de la sensibilité.

3.3.3 Comportement de l'ISFET

a Epaisseur de la membrane variante

Dans cette partie nous allons voir l'influence de l'épaisseur de l'oxyde du micro capteur ISFET sur les caractéristiques de sorties et de transfert. Pour ce faire nous allons prendre des valeurs différentes qui varient de 30nm jusqu'à 100nm.

On prend la concentration des donneurs de valeur fixée a 10^{20} cm^{-3} et une température $T_0 = 25 \text{ C}^\circ$

✓ Pour épaisseur de 30nm :

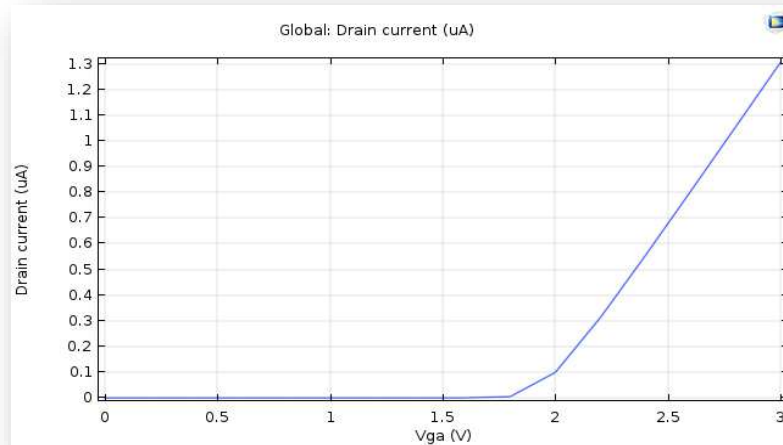


Figure (3.11) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour épaisseur de 30nm.

On remarque la linéarité de la courbe (figure 3.11) dans l'intervalle $V_{Ga}=2V$ et $V_{Ga}=3V$

Celle-ci proviendrait d'une part de la modification de la mobilité des électrons dans le canal sous l'action d'un champ électrique important à la surface du semi-conducteur et d'autre part, une partie de la tension de drain appliquée ne se retrouve pas totalement à la borne du canal, mais serait perdue aux bornes des résistances séries de la source et du drain.

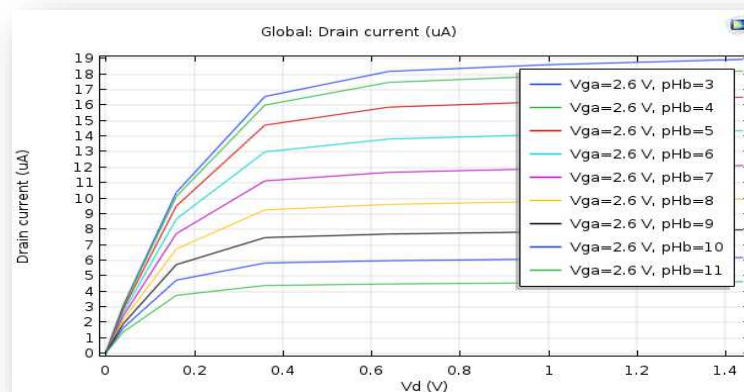


Figure (3.12) courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur pH-ISFET pour plusieurs valeurs de pH pour épaisseur de 30nm.

La (figure 3.12), montre une famille des courbes caractéristiques courantes tensions qui expriment la relation entre le courant I_D et la tension V_D respectivement drain source obtenues dans des solutions du pH qui varie de 3 jusqu'à 11 dans l'ordre impair.

Nous remarquons que pour une tension de référence d'électrode constante ($V_{Ga}=2.6V$), le comportement du courant I_{DS} en fonction de la polarisation du drain qui prévoit deux régions : la première appelée le régime linéaire (qui est compris entre 0 et 0.4 Volts environ), et la seconde, appelée régime de saturation qui commence à partir de 0.4 Volts, et qui correspond à l'apparition du point de pincement dans le canal.

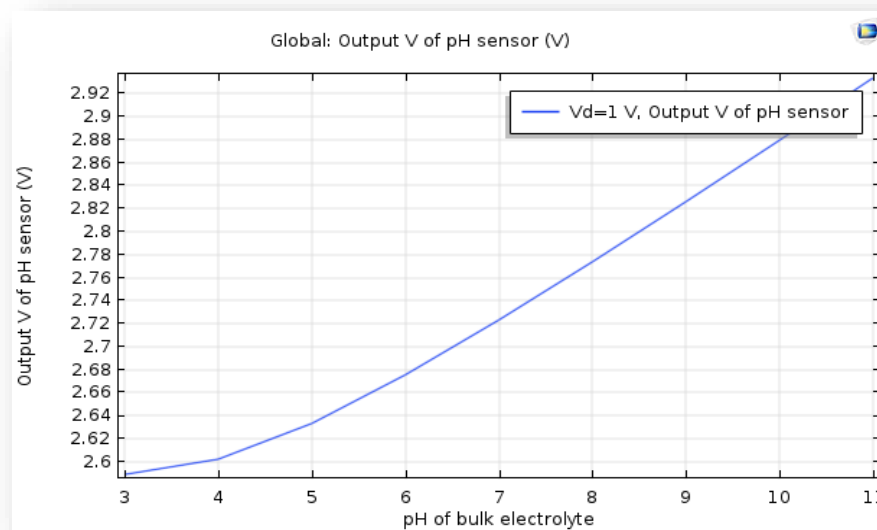


Figure (3.13) la sensibilité du capteur ph-ISFET pour épaisseur de 30nm.

La figure (3.13) présente l'évolution de la sensibilité de notre capteur pour différentes valeurs de pH

On remarque une linéarité de la courbe (figure 3.13) dans l'intervalle $pH = 4$ à $pH = 11$. La pente nous donne la sensibilité du capteur ici égale à presque $40mV/pH$, cette valeur n'est pas Nernstienne ($50 mV/ph$) qui nous donne une faible sensibilité de notre capteur.

✓ pour épaisseur de 50nm :

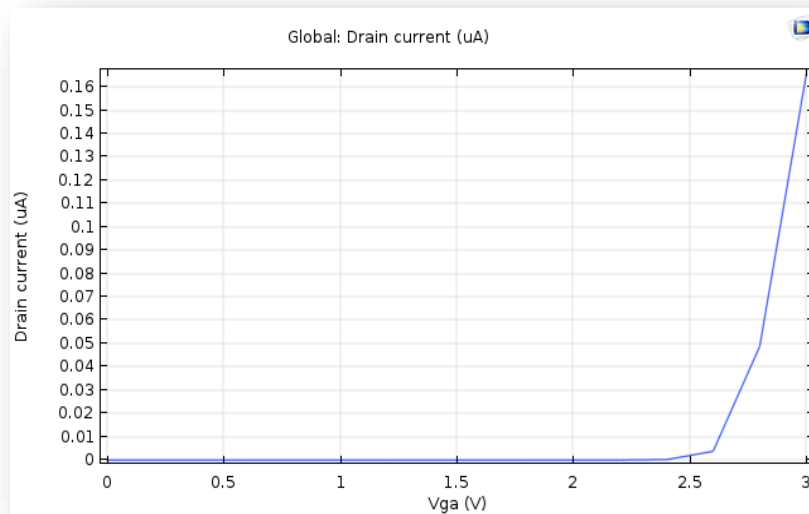


Figure (3.14) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour épaisseur de 50nm.

On remarque la linéarité de la courbe (figure 3.14) dans l'intervalle $V_{Ga}=2.6$ V et $V_{Ga}=3$ V. Celle-ci proviendrait d'une part de la modification de la mobilité des électrons dans le canal sous l'action d'un champ électrique important à la surface du semi-conducteur et d'autre part, une partie de la tension de drain appliquée ne se retrouve pas totalement à la borne du canal, mais serait perdue aux bornes des résistances séries de la source et du drain.

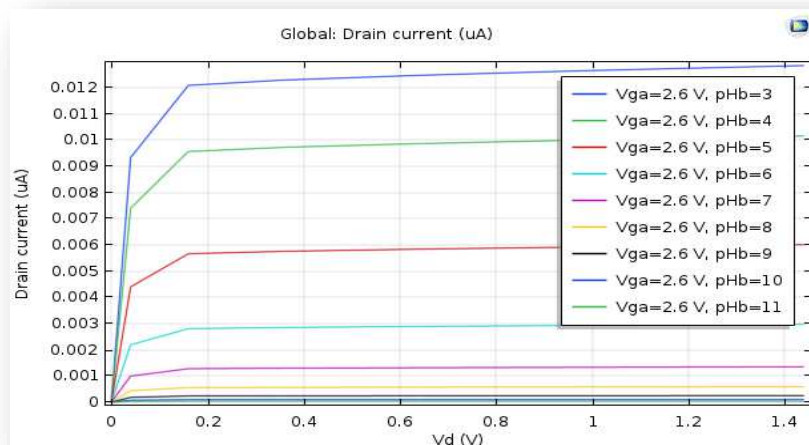


Figure (3.15) courbes $I_D=f(V_D)$ du capteur pH-ISFET pour plusieurs valeurs de pH pour épaisseur de 50nm.

La (figure 3.15), représente une famille des courbes caractéristiques courantes tensions qui expriment la relation entre le courant I_D et la tension V_D respectivement drain source obtenues dans des solutions du pH qui varie de 3 jusqu'à 11 dans l'ordre impair.

Nous remarquons que pour une tension de référence d'électrode constante ($V_{Ga}=2.6V$), le comportement du courant I_{DS} en fonction de la polarisation du drain qui prévoit deux régions : la première appelée le régime linéaire (qui est compris entre 0 et 0.2 Volts environ avec un PH varie de 3 a 7), et la seconde, appelée régime de saturation qui commence à partir de 0.2Volts, et aussi que le courant du drain commence a diminuer jusqu'à atteindre zéro lorsque la valeur de Ph augmentede plus de 7

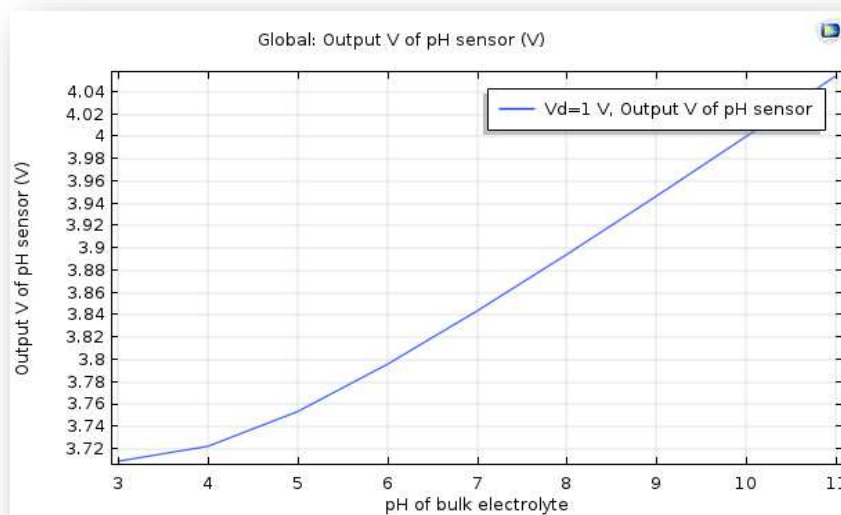


Figure (3.16) la sensibilité du capteur ph-ISFET pour épaisseur de 50nm.

La figure (3.16) présente l'évolution de la sensibilité de notre capteur pour différente valeurs de ph

On remarque une linéarité de la courbe (figure 3.16) dans l'intervalle pH =4 à pH=11. La pente nous donne la sensibilité du capteur ici égal à 46mV/pH, cette valeur est presque Nernstienne qui nous donne une bonne sensibilité de notre capteur.

✓ **Pour épaisseur de 70nm et 100nm :**

- La figure (3.17) représente Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée

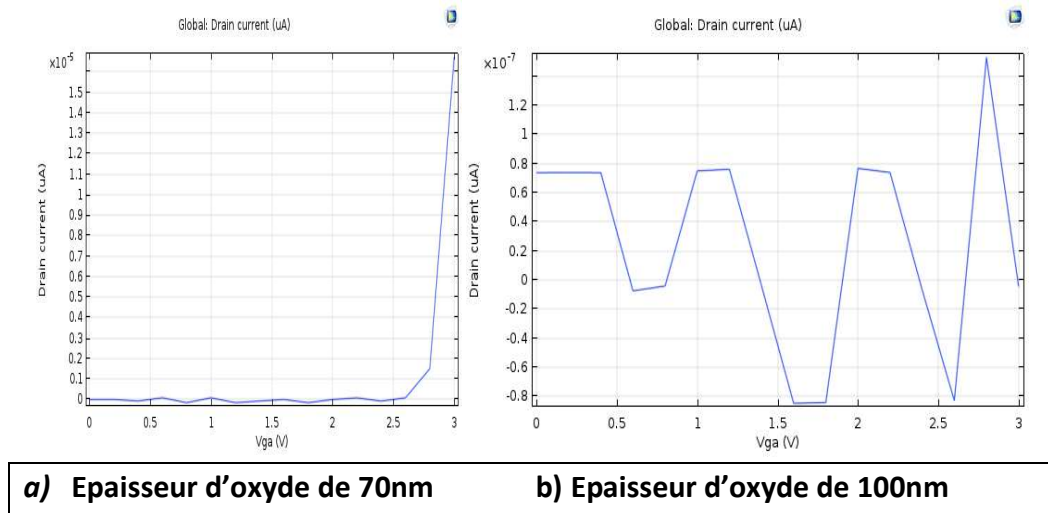
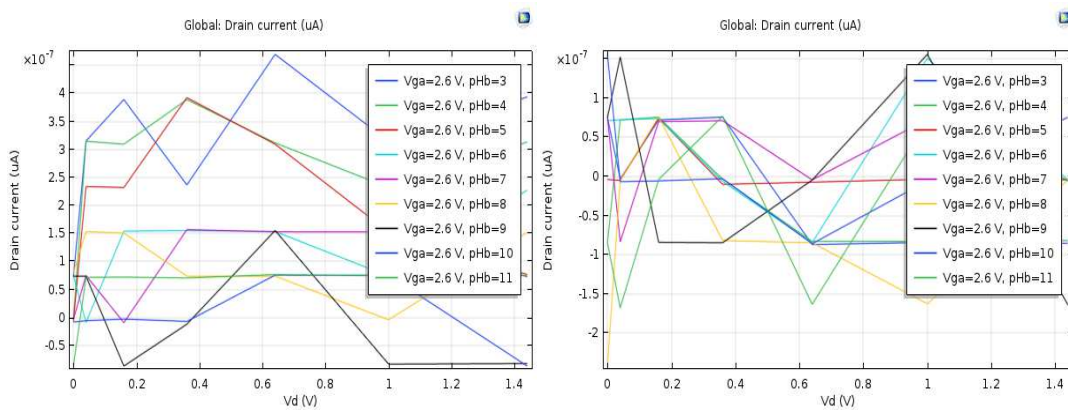


Figure (3.17) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour Epaisseur d'oxyde de 70nm et 100nm.

- La figure (3.18) représente Le courant de drain I_d pour Plusieurs valeurs de pH varient entre 3 et 11.



a) Epaisseur d'oxyde de 70nm

b) Epaisseur d'oxyde de 100nm

Figure(3.18) courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur pH-ISFET pour plusieurs valeurs de pH pour Epaisseur d'oxyde de 70nm et 100nm.

Lors de simulation lorsqu'on augmente l'épaisseur de l'oxyde de membrane de 70 nm et plus jusqu'à atteindre le 100 nm on obtient des mauvais résultats (des courbes désordonnée de variation de courant I_d pour Plusieurs valeurs de pH).

Nous en concluons que l'épaisseur de l'oxyde de 50nm est le meilleur en termes de résultats obtenus

b) Concentration des donneurs (N_{D_0}) variables

Dans cette partie nous allons voir l'influence de la concentration des donneurs du micro capteur ISFET sur les caractéristiques de sorties et de transfert. Pour ce faire nous allons prendre des valeurs différentes qui varient de 10^{17}cm^{-3} jusqu'à 10^{20}cm^{-3} .

On prend la température de valeur fixée à $T_0= 25\text{ C}^\circ$

✓ Pour la concentration $N_{D_0} = 10^{17}\text{cm}^{-3}$:

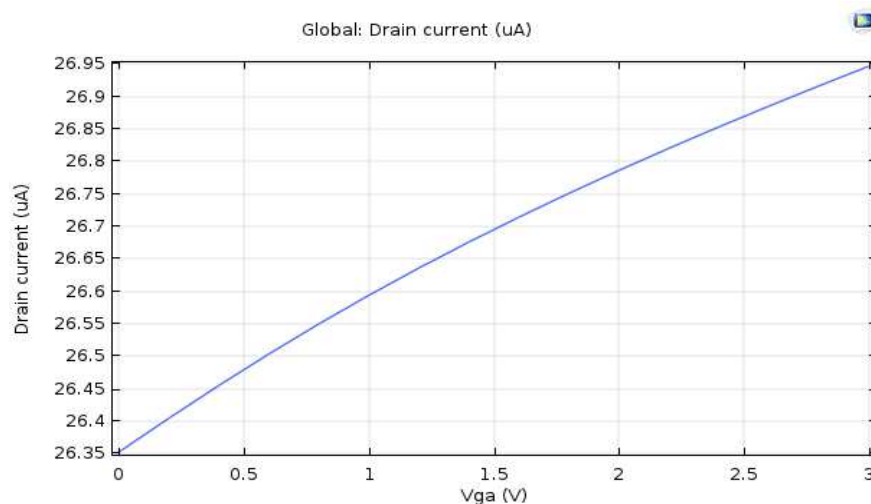


Figure (3.19) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour $N_{D_0}=10^{17}\text{cm}^{-3}$.

On remarque la linéarité de la courbe (figure 3.19) dans le canal de l'intervalle $V_{Ga}=0V$ et $V_{Ga}=3V$

Celle-ci proviendrait la modification de la mobilité des électrons dans le canal sous l'action d'un champ électrique important à la surface du semi-conducteur.

On remarque aussi il n'y a pas des pertes aux bornes des résistances séries de la source et du drain.

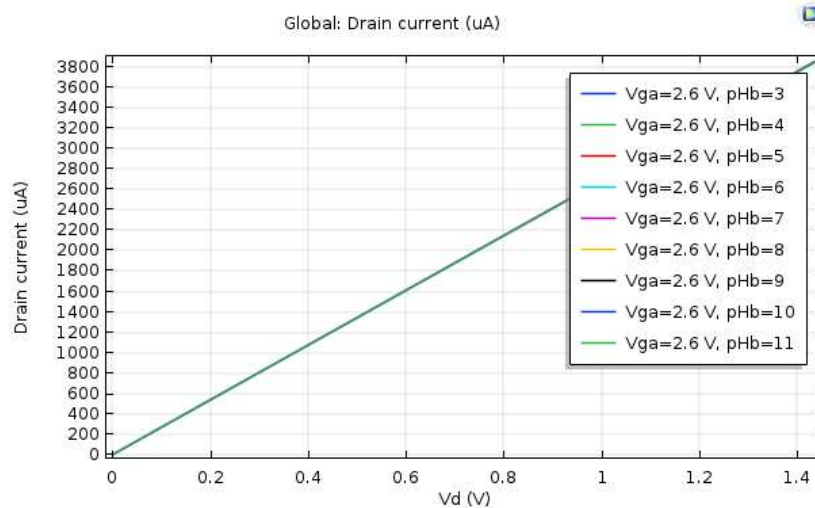


Figure (3.20) courbes $I_D=f(V_D)$ du capteur pH-ISFET pour plusieurs valeurs de pH pour $N_{D0}=10^{17}cm^{-3}$.

La (figure 3.20), représente la courbe caractéristiques courant tension qui exprimée la relation entre le courant I_D et la tension V_D respectivement drain source obtenues dans des solutions du pH qui varie de 3 jusqu'à 11 dans l'ordre impair.

Nous remarquons que pour une tension de référence d'électrode constante ($V_{Ga}=2.6V$), le comportement du courant I_D en fonction de la polarisation du drain qui prévoit une courbe linéaire monte qui passe par l'origine $V_d=0V$, $I_D=0A$ jusqu'à $V_d=1.4V$ et $I_D=3.8 A$.

Le décalage des courbes selon la valeur du pH est nul.

✓ pour la concentration $N_{D_0} = 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $N_{D_0} = 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et $N_{D_0} = 10^{20} \text{cm}^{-3}$:

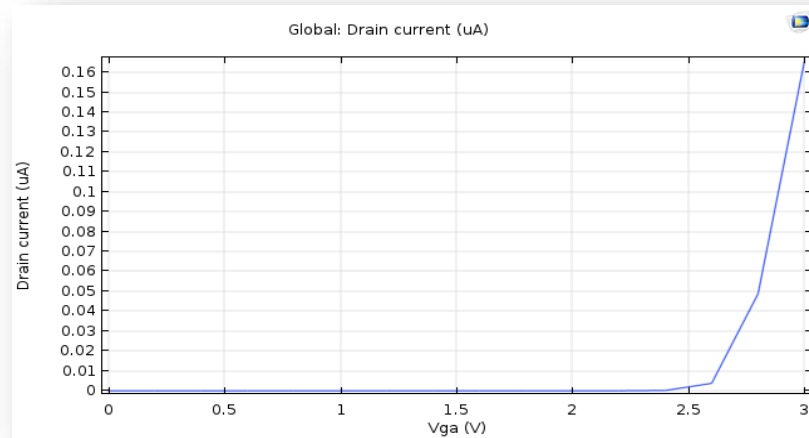


Figure (3.21) Le courant de drain de l'ISFET en fonction de la tension de grille appliquée pour $N_{D_0}=10^{18}$, 10^{19} et 10^{20}cm^{-3} .

On remarque la linéarité de la courbe (figure 3.21) dans l'intervalle $V_{G_a}=2.6 \text{ V}$ et $V_{G_a}=3 \text{ V}$

Celle-ci proviendrait d'une part de la modification de la mobilité des électrons dans le canal sous l'action d'un champ électrique important à la surface du semi-conducteur et d'autre part, une partie de la tension de drain appliquée ne se retrouve pas totalement à la borne du canal, mais serait perdue aux bornes des résistances séries de la source et du drain.

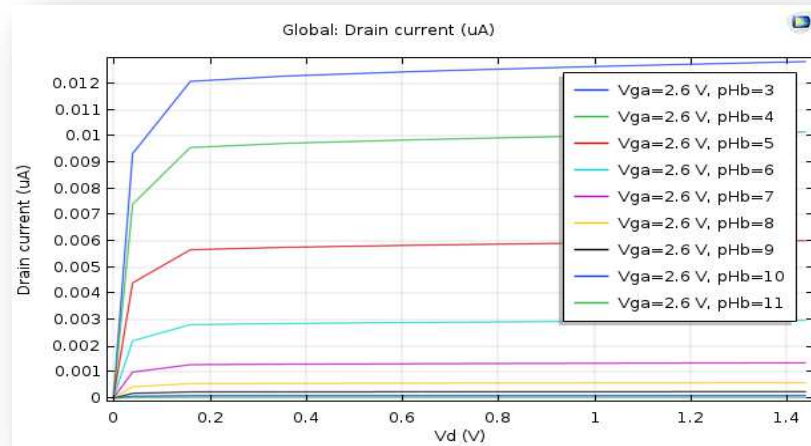


Figure (3.22) courbes $I_d=f(V_d)$ du capteur pH-ISFET pour plusieurs valeurs de pH pour $N_{D0}=10^{18}$, 10^{19} et 10^{20}cm^{-3} .

La (figure 3.22), représente une famille des courbes caractéristiques courantes tensions qui expriment la relation entre le courant I_D et la tension V_D respectivement drain source obtenues dans des solutions du pH qui varie de 3 jusqu'à 11 dans l'ordre impair.

Nous remarquons que pour une tension de référence d'électrode constante ($V_{Ga}=2.6V$), le comportement du courant IDS en fonction de la polarisation du drain qui prévoit deux régions : la première appelée le régime linéaire (qui est compris entre 0 et 0.2 Volts environ avec un PH varie de 3 a 7), et la seconde, appelée régime de saturation qui commence à partir de 0.2 Volts, et aussi que le courant du drain commence a diminuer jusqu'à atteindre zéro lorsque la valeur de Ph augmente de plus de 7.

Lors de simulation lorsqu'on augmente la concentration des donneurs N_{D_0} de 10^{18}cm^{-3} et plus jusqu'à atteindre le 10^{20}cm^{-3} on obtient des mêmes résultats

3.3.4 Les tableaux de comparaison

Les deux tableaux représentent les différents paramètres exercé sur notre model du capteur ISFET.

Epaisseur d'ox[nm]	30	50	70	100
$I_{dmax}=f v_G[\mu A]$	1.3	0.16	$1.5 \cdot 10^{-7}$	–
$I_{dmax}= f v_G$ à pH=3	19	0.12	–	–
La sensibilité [mV/pH]	40	46	–	–

Tableau (3.1) comparaison des résultats de variation de l'épaisseur de l'oxyde

Nous remarquons que le bon choix de l'épaisseur est de 50nm (tableau 3.1), nous avons obtenu la meilleure sensibilité au PH (46mV/pH) par rapport au choix de 30nm, pour les autres choix on n'a pas trouvé des résultats clair et bien compris

Dopage source/drain à E=50nm [cm ⁻³]	10^{17}	10^{18}	10^{19}	10^{20}
$I_{dmax}=f v_G[\mu A]$	26.95	0.16	0.16	0.16
$I_{dmax}= f v_G$ à ph variable	3800	0.012	0.012	0.012
La sensibilité [mV/pH]	–	46	46	46

Tableau (3.2) comparaison des résultats obtenue pour plusieurs dopages

Nous remarquons à partir du tableau (3.2) que le meilleur choix du dopage source drain est de l'intervalle 10^{18} cm^{-3} jusqu'à 10^{20} cm^{-3} à cause de ces résultats bien précis qui servent l'intérêt de notre étude.

3.4 Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer la possibilité d'utiliser le transistor ISFET comme capteur électrochimique de pH. Etant donné que l'ISFET est simplement un transistor MOSFET privé de sa grille, La simulation des différentes courbes (variation du courant de drain en fonction d'une solution électrolytique, la sensibilité....) a été réalisé avec logiciel COMSOL. Les résultats obtenus montrent que l'approche utilisé dans cette simulation est correcte et permet de prédire le comportement du transistor ISFET comme capteur de pH.

Conclusion générale

Le contrôle de l'environnement (surveillance des rejets industriel ou domestiques), les problèmes de pollution, de la médecine et tous les domaines touchants à la chimie ou la biochimie, nécessitent des techniques pour la mesure des phénomènes physicochimiques ou pour la détection des espèces chimiques de type ISFET offrent des solutions innovantes en optimisant l'interface entre le milieu aqueux et l'isolant (couche sensible)

Au cours de ce travail, on a eu l'occasion de découvrir le capteur chimique ISFET. Dans un premier temps, un modèle ISFET a été implémenté dans logiciel COMSOL Multiphysics ; ce modèle a été utilisé pour étudier les caractéristiques électriques du capteur. Cette étude a permis de simuler tous les paramètres de détection, la raison pour laquelle l'ISFET trouve son intérêt. En fin nous avons terminé notre travail par la comparaison des résultats obtenue.

Annexes

Nom	Expression	Valeur	Description
Vd	10[mV]	0.01 V	Drain voltage
Vga	0[V]	0 V	Gate voltage (applied)
pHb	3	3	pH of bulk electrolyte
T0	25[degC]	298.15 k	Temperature
V_therm	$R_const \cdot T0 / F_const$	0.025693 V	Thermal voltage
WAg	4.6 [V]	4.6 V	Work function of Ag
Eeq	0.2 [V]	0.2 V	Equilibrium potential of reference electrode
DA	$1e-9[m^2/s]$	$1e^{-9} m^2/s$	Diffusion coefficient, cation
DX	DA	$1e^{-9} m^2/s$	Diffusion coefficient, anion
DH	$36.3e4[cm^2/V/s] \cdot V_therm$	$9.3264E^{-9} m^2/s$	Diffusion coefficient, H+
DOH	$20.5e4[cm^2/V/s] \cdot V_therm$	$5.267E^{-9} m^2/s$	Diffusion coefficient, OH-
C0	0.1 [M]	100 mol/m ³	Concentration parameter
cH_bulk	$10^{-pHb}[M]$	1 mol/m ³	Bulk H+ concentration

cOH_bulk	$10^{-14}[\text{M}^2]/\text{cH_bulk}$	$1\text{E}^{-8} \text{ mol/m}^3$	Bulk OH concentration
cA_bulk	$\text{cO}+\text{cOH_bulk}$	100 mol/m^3	Bulk cation concentration
cX_bulk	$\text{cO}+\text{cH_bulk}$	101 mol/m^3	Bulk anion concentration
zA	+1	1	Cation charge
zX	-1	-1	Anion charge
Istr_bulk	$0.5*(\text{zA}^2*\text{cA_bulk}+\text{zX}^2*\text{cX_bulk}+\text{cOH_bulk}+\text{cH_bulk})$	101 mol/m^3	Bulk ionic strength
eps_H2O	78.5	78.5	Relative permittivity of water
xD	$\text{sqrt}(\text{epsilon0_const}*\text{eps_H2O}*V_therm/(2*\text{F_const}*Istr_bulk))$	$9.5721\text{E}^{-10} \text{ m}$	Debye length
xS	0.5[nm]	$5\text{E}^{-10} \text{ m}$	Stern layer thickness
epsr_st	11	11	Relative permittivity of Stern layer
Ci_st	$\text{epsilon0_const}*\text{epsr_st}/\text{xS}$	0.19479 F/m^2	Stern layer capacitance
h_max	0.1[um]	$1\text{E}^{-7} \text{ m}$	Maximum mesh element size (electrolyte domain)
h_max_surf	$9.572087\text{e-}12[\text{m}]$	$9.5721\text{E}^{-12} \text{ m}$	Maximum mesh element size (oxide surface) $\sim \text{xD}/100$
Ka	$10^{-6}[\text{M}]$	0.001 mol/m^3	Equilibrium constant
Kb	100 [M]	$1\text{E}5 \text{ mol/m}^3$	Equilibrium constant
Ns	$5\text{e}14[1/\text{cm}^2]$	$5\text{E}18 \text{ 1/m}^2$	Oxide surface binding site density
phi2_aprx	-0.01[V]	-0.01 V	Potential at outer Helmholtz plane (control parameter)

			for 1D approx.)
rhos0_aprx	$\sqrt{8 \cdot R_{\text{const}} \cdot T_0 \cdot \epsilon_{\text{const}} \cdot \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_0} \cdot \sinh(\phi_{2_aprx} / V_{\text{therm}} / 2)$	-0.0072709 C/m ²	Surface charge density (1D approx.)
Psi0_aprx	$\phi_{2_aprx} + \text{rhos0_aprx} / C_{i_st}$	-0.047327 V	Potential at oxide surface (1D approx.)
eNs	$e_{\text{const}} \cdot N_s$	0.80109 C/m ²	Help variable
aHs_aprx	$\text{if}(eNs^2 > \text{rhos0_aprx}^2, (K_b \cdot \text{rhos0_aprx} + \sqrt{(K_b \cdot \text{rhos0_aprx})^2 + 4 \cdot K_a \cdot K_b \cdot (eNs^2 - \text{rhos0_aprx}^2)})) / (2 \cdot (eNs - \text{rhos0_aprx})), \text{NaN}[M])$	0.10916 mol/m ³	Activity of adsorped H+ on oxide surface (1D approx.)
pHb_aprx	$-\log_{10}(\text{aHs_aprx} / 1[M] \cdot \exp(\Psi_{0_aprx} / V_{\text{therm}}))$	4.7619	PH of bulk electrolyte (1D approx.)
ramp	1	1	Continuation parameter

Bibliographie

[1] B. Chahra , «Etude des potentialités des Filmes de SiNx pour le développement de capteurs de type ISFET» Diplôme de Magister en électronique, L'université de Mentouri Constantine ,2006.

[2] Silvia Fabiano, immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : Le pedt, N° d'ordre : 54-2002, p5.

[3] Christophe vedrine, exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteur environnementaux, N°d'ordre : 294CD, 2003, p5.

[4] Céline Chouteau, Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales, N° d'ordre : 04-ISAL-0066, 2004.

[5] Basma khadro, conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles, N° d'ordre 284-2008.

[6] Capteurs chimiques et biochimiques, Nikol JAFFREZIC-RENAULT Club Micro-capteurs chimiques(CMC2) laboratoire de physicochimie des Interface (URA CNRS 404) de l'Ecole Centrale de Lyon.

[7] I. Humenyuk, Développement des micro-capteurs chimiques ChemFETs pour l'analyse de l'eau, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 2005.

[8] Bansid.Malhotra, RahulDinghal, AshaChaubey, Sharma K.Sharma and Ashok Kumar Recent trends in biosensor',Curent Applied Physics,Vol.5,2005 ,pp.92-97.

[9] F.Reymond, D.Fermin, Hye Jin Lee, H.Girault. Electrochemistry at liquid /liquideinterfaces: methodology and potential application', Elestrochimica acta, Vol.45, 2000, pp.2647-2662.

- [10] D.R Thévenot, K.Toth, RichardA.Durst,G.S.Wilson :Electrochemical biosensors :recommended definition and classification Biosensors and Bioelectronics, Vol.16,2011,pp.121-131.
- [11] S.Kouras « Etude et simulation d'un micro capteur chimique à base de FET » ; mémoire de magister, université de Batna, 2011
- [12] Céline CHOUTEAU, « Développement d'un biocapteur conductimétrique bien zymatique à cellules algales », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N° d'ordre 04-ISAL-0066, (2004).
- [13] N.V Shvedene "Ion-Selective Electrodes", Journal of chemical education, N5, 1999.
- [14] Fabry. p, Fouletier J. « microcapteurs chimiques et biologiques : applications en milieu liquide », Lavoisier, Paris, (2003).
- [15] Maccà. C., « Response time of ion-selective electrodes Current usage versus IUPAC recommandation », Analyticachimicaacta 512 (2004), p 183-190.
- [16] Nilsson. H, Akerlund A.C, and Mosbach. K, "Determination of glucose urea and penicillin using enzyme-pH electrode" Biochim. Biophysics.Acta 320 (1973), p 529-534.
- [17] Tor R, and Freeman A, "New enzyme membrane for enzyme electrodes", Anal. Chem 58 (1986), p 1042-1046.
- [18] Kulys J.J et al., "Urea sensor based on differential antimony electrodes", Biosensors 2 (1986), p 35-44.
- [19] Sant .W, Pourciel M.L, Launay .J, Conto T. Do, Martinez A., Temple-Boyer P., "Development of chemical field effect transistors for the detection of urea", Sensors and Actuators B 95 (2003), p 309-314.
- [20] Jaffrezic-Renault N., Soldatkin A., Martelet C., Temple-Boyer P., Sant W., Pourciel M.L., Montoriol P., Montiel-Costes A., "Tailoring enzymatic membranes for ENFETs for dialysis monitoring", The 12th international Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, boston. IEEE (2003), 3E6.P, 1188-1191.

- [21] BOUDJENIFA Bahia « Modélisation d'un ISFET FET » ; mémoire de magister, université de Batna,
- [22] H. H. van den Vlekkert and N. F. de RooijA. Van den Berg and A. Grisel, "Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET", *Sensors and Actuators B*, Vol. 1, (1990), pp. 395-400.
- [23] Cédric AYELA, « Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2007).
- [24] L. H van der Vlekkert, N de Rooij : "Hysteresis in Al₂O₃-gate ISFET", *Sensors and actuators*, B 2 (1990), p 103-110.
- [25] Bousse L., Mostarshed S., van der Schoot B., RooijN.F.De, "Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH sensing insulators", *Sensors and actuators B* 17 (1994), 157-164.
- [26] Niu M.N, Tong X.F, "Effect of two types of surfaces sites on the characteristics of Si₃N₄ gate pH-ISFET", *Sensors and actuators B* 37 (1996), p 13-17.
- [27] Liu B.D, Su Y.K, Chen S.C, "Ion-sensitive field effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing", *Int. J. Electron* 1 (1989), 59-63.
- [28] Lue C.E, Yu T.C, Yang C.M, Pijanowska D.G, Lai C.S, "Optimization of UreaEnFET Based on Ta₂O₅ Layer with Post Annealing", *Sensors* 11 (2011), 4562-4571
- [29] Torche Saber , « Modélisation par les réseaux de neurones et simulation d'un biocapteur à base de FET » ,2008
- [30] Sorensen S. P. L, "Enzyme studies II: measurement and significance of hydrogen ion concentration in enzyme processes", *BiochemischeZeitschrift* 21 (1909),P 131-304.
- [31] L. Abdessemed. T. Diffallah « Etude et simulation d'un capteur de pH ISFET par LT Spice IV » pour l'obtention du diplôme de master électronique université Mohamed Boudiaf M'sila. 2018.

[32] Clarke W.M., "The determination of Hydrogen ions" Williams & Wilkins Company, American Journal of the Medical Sciences 177 (1929), p 126.

[33] Sorensen S. P. L. and Linderstrøm-Lang K., Comptes Rendus Travaux du Laboratoire. Carlsberg 15 (1924), p 1-40.

[34] Tan J, Lascon M, Sevilla F, "Potentiometric pH sensor based on an oil paste containing Quinhydrone", Asian conference on sensors, IEEE Kuala Lumpur Malaysia (2005), p 39-42.

[35] Huang G.F. and Guo M.K., "Resting dental plaque pH values after repeated measurements at different sites in the oral cavity", In Nat. Sci. Council. ROC. B. 24 (2000), p 187-192.

[36] Caflisch C.R, Pucacco L.R. and Carter N.W, "Manufacture and utilization of antimony pH electrodes", Kidney International 14 (1978), 126-141

[37] Mlle BENATTOU Nadia « Etude des caractéristiques de détection d'un capteur à effet de champ ISFET avec membrane en nitrure d'aluminium » mémoire de magister, université d'Oran

[38] Van der Vlekkert H., Bousse L., Rooij N.De, "The temperature dependence of the surface potential at the Al₂O₃/electrolyte interface", J. Colloid Interface Sci. 122 (1988), 336-345.

[39] A. Amarietude « de la réponse au Ph de structure microélectroniques à membranes de nitrure au silicium fabriquées par LPCVD », thèse de doctorat, université Paul Sabatier Toulouse, 1984

[40] Luc Bousse, "single electrode potential related to Flat-Band voltage measurements on EOS and MOS structure" j.chem, Phys, vol.76 n°10, 1982

[41] Tan J, Lascon M, Sevilla F, "Potentiometric pH sensor based on an oil paste containing Quinhydrone", Asian conference on sensors, IEEE Kuala Lumpur Malaysia (2005), 39-42.

[42] Huang G.F. and Guo M.K, "Resting dental plaque pH values after repeated measurements at different sites in the oral cavity", In Nat. Sci. Council. ROC. B. 24 (2000), 187-192.

[43] Caflisch C.R., Pucacco L.R. and Carter N.W., "Manufacture and utilization of antimony pH electrodes", Kidney International 14 (1978), 126-141

[44] Deboux B.J.C, Lewis E, Scully P.J. and Edwards R, "A novel technique for optical fibre pH sensing based on methylene blue adsorption" , Journal of Lightwave Technology 13 (1995), 1407-1414.

[45] Ferguson J.A, Healey B.G, Bronk K.S, Barnard S.M. and Walt D.R, "Simultaneous monitoring of pH, CO₂ and O₂ using an optical imaging fiber", AnalyticaChimicaActa 340 (1997), 123-131.

[46] I.Humenyuk, « Développement des micro capteurs chimiques CHEMFETs pour l'analyse de l'eau », thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005