

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar Batna
Faculté de Technologie
Département d'Électronique



Mémoire

**Présenté pour l'obtention du diplôme de
MAGISTER en Électronique**

OPTION

MICRO-ELECTRONIQUE IC-DESIGN

Par

BOUDJENIFA Bahia

Thème

Modélisation d'un ISFET

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Abdelhamid. BENHAYA	Prof.	Université de Batna	Président
Dr. Zohir. DIBI	Prof.	Université de Batna	Rapporteur
Dr. Ramadane. MAHAMDI	Prof.	Université de Batna	Examineur
Dr. Fayçal. DJEFFAL	Prof.	Université de Batna	Examineur
Dr. Abdelhafid. CHAABI	Prof.	Université de Constantine	Examineur

Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord au bon Dieu le tout puissant de m'avoir donné tous ce que je possède et de m'avoir guidé vers le chemin du savoir.

Je tiens à exprimer ma haute gratitude, mes profonds respects, mes sincères remerciements et reconnaissances d'abord à mon encadreur Monsieur Zohir DIBI Vice recteur et professeur à l'université de Batna qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Abdelhamid BENHAYA Professeur au Département d'Électronique, Université de Batna, pour avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur Ramadane. MAHAMDI et Monsieur Fayçal DJEFFAL Professeurs au Département d'Electronique, Université Hadj Lakhdar Batna, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury et examiner ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Abdelhafid CHAABI Professeur à l'Université de Constantine, de m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Madame H. HAROURI, Monsieur Y. SOLTANI, Monsieur H. FERHATI et toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Mes remerciements pour mes enseignants de Magister qui ont éclairés ma mémoire d'un savoir qui m'a mené vers la voie de la réussite et de la continuité.

Je remercie également mes collègues de Magister et Bien sûr, je n'oublie pas tous les membres du laboratoire qui m'ont témoigné leurs sympathies et leurs gentillesse.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, tous les membres de ma chère famille et toutes mes amies.

Dédicaces

À

La mémoire de mon père

À

Ma tendre mère

À

Mes frères et mes sœurs.

À l'ensemble des enseignants

À tous mes collègues et amis.

Je dédie ce mémoire.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures.....	v
Introduction générale	1

Chapitre I : Etat de l'art sur les capteurs chimiques

Chapitre I : Etat de l'art sur les capteurs chimiques	5
I.1. Introduction	6
I.2. Capteurs chimiques et biochimiques	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Le biorécepteur	7
I.2.3. Les principaux biorécepteurs	7
1.2.3.1. Les enzymes	7
1.2.3.2. Les anticorps	8
1.2.3.3. L'ADN	9
1.2.3.4. Les micro-organismes	9
I.3. Les principales caractéristiques des capteurs (bio) chimiques.....	9
I.3. 1. Sensibilité.....	9
I.3. 2. Précision.....	10
I.3. 3. Sélectivité.....	10
I.3. 4. Le temps de réponse.....	10
I.3. 5. Stabilité	10
I.4. Mesure du pH	10
I.5. Méthodes de transduction	11
I.5. 1. Transducteurs électrochimiques.....	11
I.5.2. Transducteur optique.....	11
I.5.3. Transducteurs mécaniques	11
I.6. Les principales familles des capteurs chimiques.....	12
I.6.1. Famille des capteurs chimiques à base de fibres optiques	12
I.6.2. Famille des capteurs conductimétriques	13
I.6.3. Famille des capteurs ampérométriques	13
I.6.4. Famille des capteurs potentiométriques.....	14

I.7. Conclusion.....	15
----------------------	----

Chapitre II : Extension de fonctionnement du MOSFET au capteur ISFET

Chapitre II : Extension de fonctionnement du MOSFET au capteur ISFET.....	17
II.1. Introduction.....	18
II.2. Le MOSFET	18
II.3. L'ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor)	21
II.4. Principe physico-chimique de la détection des ions hydrogène	22
II.4.1. L'électrolyte	22
II.4.2. Définition du pH.....	23
II.5. Détermination du potentiel chimique Ψ_0	24
II.5.1. Etude de l'interface Electrolyte/Isolant	24
II.5.2. Etude de la structure Electrolyte/SiO ₂ /Silicium	27
II.6. Détection du pH	30
II.7. Fabrication	31
II.8. Principe de mesure.....	32
II.9. Avantages des capteurs ISFETs.....	33
II.10. Inconvénients des ISFETs.....	34
II.11. Conclusion	34

Chapitre III : Modélisation du capteur pH-ISFET

Chapitre III : Modélisation du capteur pH-ISFET	36
III.1. Introduction	37
III.2. Modélisation du capteur pH-ISFET	37
III.2.1. Modélisation du capteur pH-ISFET avec MATLAB	37
III.2.2. Impact de la température sur les paramètres du modèle pH-ISFET	38
III.2.3. L'effet de la température sur les caractéristiques du MOSFET	38
III.2.4. L'effet thermique de l'électrode de référence	39
III.2.5. Influence de la température sur la mesure du pH.....	40

III.2.5.1. Effet de la température sur la solution mesuré	40
III.2.5.2. Etude de la variation du pH en solution	40
III.2.6. Effet de la température sur les constantes d'équilibres acido-basiques	42
III.2.6.1. Sensibilité au pH	42
III.2.6.2. Extraction de pH_{pzc}	43
III.2.6.3. Extraction des paramètres pK_a et pK_b	44
III.2.6.4. Extraction de pH_{PZC} et de potentiel du surface par rapport à la sensibilité	46
III.2.7. Caractérisations électriques	48
III.2.7.1 . Variation de la tension de seuil V_T avec la variation de la température	50
III.2.7.2. Variation du coefficient de transconductance G_m avec la température	51
III.2.7.3. Variation du courant de drain en fonction de la température.	53
III.3. Modélisation SPICE du pH-ISFET	60
III.3.1. Présentation du simulateur PSPICE	60
III.3.2. Techniques de modélisation	62
III.3.2.1. La macromodélisation	62
III.3.2.2. La modélisation structurelle.....	63
III.3.2.3. La modélisation comportementale	63
III.3. 3. Macro-modélisation du capteur pH-ISFET	63
III.3.4. Simulation du modèle ISFET avec PSPICE.....	65
III.4. Les caractéristiques électriques et chimiques du pH-ISFET	65
III.5. Conclusion	70

Chapitre IV : Compensation de la dérive en température du pH-ISFET

Chapitre IV Compensation de la dérive en température du pH-ISFET	72
IV.1. Introduction	73
IV.2. Simulation PSPICE du mode individuel	73
IV.3. Circuits de mesure du mode différentiel	76
IV.3.1. Le Circuit de mesure conventionnel CVCC.....	76
IV.3.2. Les circuits de mesure de type pont	79
IV.3.2.1. Circuit de mesure à base du pont de Wheatstone	79
IV.3.2.2. Circuit de type pont avec diode Zener	79
IV.3.2.3. Circuit de type pont avec source de tension band-gap	80
IV.4. Conclusion.....	81
Conclusion générale	82
Références bibliographiques.....	86

Table des figures

Chapitre I : Etat de l'art sur les capteurs chimiques

Figure I.1: Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un capteur chimique [3].	7
Figure I.2: Catalyse d'une réaction chimique par une enzyme	8
Figure I.3: Photo d'un capteur chimique à base de fibres optiques [18]	12
Figure I.4: Principe de la transduction par conductimétrie	13
Figure I.5: Principe de la transduction par ampérométrie.	14
Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique.[16]	15

Chapitre II : Extension de fonctionnement du MOSFET au capteur ISFET

Figure II.1: Description de la structure du MOSFET.	19
Figure II.2: Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D à tension de grille V_G constante.	20
Figure II.3: Description de la structure d'ISFET	22
Figure II.4: Ions libres dissous entourées de molécules d'eau [32]	23
Figure II.5: L'échelle de variation du pH, d'après [33]	24
Figure II.6: Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface solide/électrolyte [08]	25
Figure II.7: Représentation schématique de la théorie du "site-binding" [08]	28
Figure II.8: Schéma d'une structure de pH-ISFET à canal N (Type-N) [49].	32
Figure II.9: 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.	33

Chapitre III : Modélisation du capteur pH-ISFET

Figure III.1: Simulation de pH réel pour un acide fort et une base forte par rapport au pH idéal (constante d'ionisation de l'eau non négligé) pour différentes valeurs de température	41
---	----

Figure III.2: Calcul de données de potentiel de surface en fonction du pH à différentes températures de fluide.	43
Figure III.3: Variation du point de charge nulle, pH_{PZC} en fonction de la température.....	44
Figure III.4: Les données calculées de constantes de dissociation K_a , K_b et le pH au point du charge nulle, pH_{PZC}	46
Figure III.5: Les données calculées de la constante de dissociation K_a	47
Figure III.6: Les données calculées de la constante de dissociation K_b	47
Figure III.7: Les données calculées du pH au point du charge nulle, pH_{PZC}	48
Figure III.8: Caractéristiques $I_{DS} = f(V_{GS})$ de l'ISFET pour différentes températures (données mesurées et calculées)	49
Figure III.9: Extraction de la tension de seuil et du coefficient de la transconductance ($V_{DS} = 0.5$ V, $pH = 5.2$, $T = 52^\circ C$)	50
Figure III.10: La variation de la tension de seuil en fonction de la température ($V_{DS} = 0.5$ V, $pH = 5.2$).	51
Figure III.11: Paramètre de transconductance G_m en fonction de la température ($V_{DS} = 0.5$ V, $pH = 5.2$).	52
Figure III.12: Caractéristiques simulées et mesurées de la sortie de pH-ISFET: ($pH = 5,2$, $T = 25^\circ C$).....	53
Figure III.13: Effet de la variation de la tension V_{GS} sur le courant de drain I_{DS}	54
Figure III.14: Effet de la variation de pH sur le courant de drain I_{DS}	54
Figure III.15: Courant de drain $I_{DS} = f(V_{GS})$ à une température constante $T = 25^\circ C$ pour différentes valeurs de V_{DS}	55
Figure III.16: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ à $V_{DS} = 0.5$ V pour $pH = 1$, $pH = 4$, $pH = 7$, $pH = 10$ et $pH = 13$	55
Figure III.17: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ avec la température à $pH = 4$..	56
Figure III.18: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ avec la température à $pH = 10$..	56
Figure III.19: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ avec la température à $V_{DS} = 0.5$ V	57
Figure III.20: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ avec la température à $V_{DS} = 0.5$ V	57
Figure III.21: Potentiel de surface en fonction du pH à différentes températures de fluide.	59

Figure III.22: Relation entre le potentiel de surface et la température ambiante pour pH=5.2	59
Figure III.23 La sensibilité du pH en fonction de la température (dS/dT).	60
Figure III.24: Macromodèle du circuit équivalent de pH-ISFET [64]	64
Figure III.25: pH-ISFET comme composant de la bibliothèque PSPICE.	64
Figure III.26: Circuit de simulation des caractéristiques de l'ISFET	65
Figure III.27: Courant de drain pour différentes valeurs de V_{GS} ($V_{gs}=1.5$, $V_{gs}=2$, $V_{gs}=3$ et $V_{gs}=3.5$).	66
Figure III.28: Courant de drain $I_{ds}=f(V_{ds})$ pour différentes valeurs de pH (pH=1, pH=4, pH=7 et pH=10) avec $V_{gs}=2,24V$	67
Figure III.29: Courant de drain à différentes valeurs de V_{DS}	67
Figure III.30: Variation du courant du drain en fonction de la tension de polarisation $I_{ds}=f(V_{ds})$ pour différentes valeurs de températures de $T=10^{\circ}C$ à $T=52^{\circ}C$	68
Figure III.31: Courant de drain pour différentes valeurs de température	69
Figure III.32: Variation du courant du drain en fonction de la tension de polarisation V_{GS} de l'ISFET pour différentes valeur de pH=1 à 13.	70

Chapitre IV : Compensation de la dérive en température du pH-ISFET

Figure IV.1 : Principe de détection individuelle. [64]	74
Figure IV.2: Simulation de circuit de détection individuelle dans PSpice	74
Figure IV.3: Variation de V_{OUT} par rapport à la variation de pH, ($V_{DS}=0.5V$, $I_{DS}=90\mu A$) (Pspice).	75
Figure IV.4: La variation de V_{OUT} par rapport à la variation de température pour pH=5,2	75
Figure IV.5: Schéma du circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante [68].	77
Figure IV.6: Schéma de simulation PSPICE du circuit conventionnel de mesure CVCC	77
Figure IV.7: Courbe de la sensibilité du circuit pour pH=1 à 14 et $T=25^{\circ}C$ $I_{DS}=90\mu A$ (Pspice).	78

Figure IV.8: Dépendance en température à pH=5,2 pour le courant de point de stabilité thermique $I_{DS} = 90\mu A$ (Pspice).	78
Figure IV.9: Circuit de type pont de Wheatstone.	79
Figure IV.10: Circuit de détection de type pont à base de diode Zener.	80
Figure IV.11: Circuit de type pont de Pechstein [69].	80



Introduction Générale

Introduction Générale

La maîtrise de la technologie CMOS nous a permis d'accéder à de nouveaux composants à savoir les microcapteurs chimiques à effet de champ ou ChemFETs (Chemically Modified Field Effect Transistors).

Depuis leurs introductions il y a plus de 40 ans, les capteurs chimiques sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés. Ils sont largement utilisés dans la biologie, la biochimie, la médecine, la sécurité, l'agriculture et l'environnement.

La détection d'une espèce chimique ainsi que l'évaluation de sa concentration dans tous les domaines touchant à la chimie et à la biochimie peut être modélisée à l'aide des capteurs chimiques appelés plus couramment les microcapteurs qui ont l'avantage d'être compatibles avec les technologies de la microélectronique. Les capteurs chimiques à effet de champ ou ChemFETs ont connus un développement remarquable et ont trouvés les applications très intéressantes avec le développement des ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), suite aux travaux de Bergveld (1970). Cependant, ce type de capteur a connu des difficultés inhérentes dont leur fonction, soumis à des milieux parfois agressifs pouvant modifier leurs propriétés et donc leurs caractéristiques.

La température est un paramètre important, particulièrement pour les capteurs constitués d'éléments semiconducteurs, il est bien connu que les variations de la température affectent les performances des capteurs. L'influence de la température peut aussi être spécifiée de façon plus globale par l'erreur sur la sensibilité qui est l'écart maximal, en % de la sensibilité nominale lorsque la température varie dans les limites indiquées. A cet effet, l'un des inconvénients de l'ISFET est lié à la dérive thermique. L'influence de la température est fréquemment observée et est responsable de mesures inexactes.

Pour résoudre ce problème et améliorer la stabilité de l'ISFET, certains travaux ont été effectués dans les dernières 40 années, y compris des simulations de ses caractéristiques en fonction de la température selon un modèle théorique. Ils montrent que la dépendance en température de l'ISFET est compliquée dans la nature alors que l'utilisateur les utilise dans des conditions environnementales variables.

La modélisation des composants et la simulation sont devenues une aide précieuse pour la conception et la prédétermination du comportement d'un capteur. Tout au long de ce mémoire, nous nous sommes appuyés sur la modélisation de l'ISFET (Ion Sensitive Field effect Transistor). Cette modélisation, initialement dédiée à l'analyse du pH, peut être adaptée à d'autres cibles chimiques grâce à l'intégration de membranes organiques. Parallèlement au travail portant sur la modélisation du capteur, nous avons étudié les relations existantes entre la variation de la concentration en ions d'hydrogène, et l'augmentation de la température.

L'environnement Matlab est utilisé pour reproduire les résultats expérimentaux du pH-ISFET, la programmation sur Matlab a permis d'ajuster les courbes des paramètres du capteur et de créer des équations pour notre modèle. L'utilisation de la méthode Newton Gauss, nous a conduits à obtenir les différents paramètres sous forme mathématique.

Le simulateur PSPICE de circuit électronique est l'un des simulateurs qui peut être convenablement adaptées afin de concevoir et simuler les capteurs ISFET. PSPICE est utilisé pour créer un modèle du pH-ISFET simulé analytiquement à l'aide d'un modèle modifié du transistor donné par PSPICE. L'implémentation de ce modèle sur le simulateur Orcad-PSPICE rend le capteur ISFET l'un des composants de la bibliothèque de ce simulateur.

Dans le premier chapitre, nous présentons un état de l'art sur les capteurs chimiques à travers une description générale sur les différents types de transductions et les principales familles des capteurs chimiques.

Le deuxième chapitre est consacré à un rappel sur la théorie et le principe de fonctionnement du transistor MOSFET conventionnel. L'extension de son utilisation à la détection d'espèces chimiques nécessite de donner les principes fondamentaux de l'électrochimie, à travers les principales réactions qui se produisent aux interfaces (électrolyte/isolant/semiconducteur). A la fin de ce chapitre, nous décrivons plusieurs membranes sensibles aux ions d'hydrogène et autre types d'ions ainsi que les avantages des ISFETs.

Le troisième chapitre est dédié à la modélisation de la détection biochimique du capteur pH-ISFET en introduisant l'effet de l'électrolyte sur le capteur ISFET notamment l'évaluation des performances de détection des ions H^+ . La modélisation comportementale de l'influence de la température sur la réponse du pH-ISFET a été présentée en utilisant le simulateur Orcad PSPICE et le logiciel Matlab.

Le dernier chapitre concerne l'étude des différents circuits de mesure du capteur ISFET, en analysant la sensibilité et l'effet de la température pour chaque circuit. Ceci permettra le test des performances du capteur dans un environnement électrique.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats de nos travaux.

A decorative graphic consisting of a vertical line on the left side and a horizontal line intersecting it, forming a crosshair shape.

Chapitre I

Etat de l'art sur les capteurs chimiques

I.1. Introduction

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique ou biologique sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Les capteurs chimiques sont considérés comme une solution alternative particulièrement intéressante, aux techniques analytiques traditionnelles telle que la chromatographie ou la spectrométrie. De plus, leur petite taille leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site fait ces capteurs des outils particulièrement intéressants.

Dans ce premier chapitre, nous présenterons en premier lieu des généralités sur les capteurs chimiques, leurs différentes méthodes de transduction, ainsi que les principales familles des capteurs chimiques, pour plusieurs mécanismes de détection, en particulier les capteurs potentiométriques.

I.2. Capteurs chimiques et biochimiques

I.2.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective (figure I.1) chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable. Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant) [1,2].

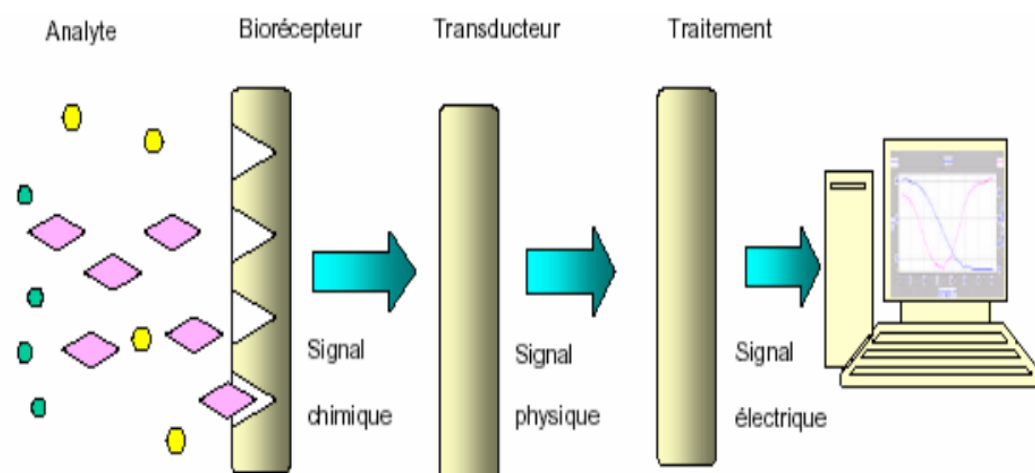


Figure I.1: Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un capteur chimique [3].

L'élément biologique peut être, typiquement, une enzyme, un acide nucléique, un anticorps ou un micro-organisme.

1.2.2. Le biorécepteur

Le biorécepteur est un élément biologique de reconnaissance moléculaire. C'est un composant fondamental et caractéristique du biocapteur. En effet, la nature ainsi que la qualité de la sonde sont des facteurs déterminants dans le niveau de sélectivité et de sensibilité d'un dispositif de biodétection. Le choix du biorécepteur dépend généralement de la nature de l'analyte, de sa concentration ainsi que de la composition de l'échantillon à analyser [4].

1.2.3. Les principaux biorécepteurs

Le choix du matériel biologique utilisé comme biorécepteur dépend de plusieurs critères, comme sa spécificité, sa stabilité et la nature des substances chimiques ou biologiques à analyser. On peut distinguer divers types de biocapteurs, classés en fonction de l'élément sensible mis en œuvre comme biorécepteur : les capteurs enzymatiques, les capteurs immunologiques, les capteurs à ADN et les capteurs cellulaires ou bactériens [5].

1.2.3.1. Les enzymes

Les enzymes sont des protéines qui catalysent des réactions biochimiques chez les êtres vivants. Il en existe différentes sortes dans les cellules. Comme toutes les protéines,

les enzymes sont constituées d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques [6]. Leurs propriétés fondamentales et leurs spécificités les rendent bien adaptées à la conception de biocapteurs. Le capteur enzymatique permet de détecter un produit d'une réaction chimique catalysée par l'enzyme, comme dans le cas du premier biocapteur biomédical réalisé par Updike et Hicks [7], qui opère le dosage du glucose en suivant l'activité enzymatique de la glucose-oxydase.

La particularité d'une enzyme est de posséder un site actif. Ce site actif est une petite zone privilégiée de la protéine enzymatique dont la géométrie a une importance considérable sur la spécificité. Il a deux fonctions principales liées à la fixation du substrat et à sa transformation. Pour exprimer l'activité des enzymes, E.L. Michaelis, M. Menten et V. Henri, ont proposé un schéma réactionnel selon lequel un substrat S est transformé en un produit P en passant par l'intermédiaire d'une phase transitoire de création d'un complexe Enzyme-Substrat spécifique (figure I.2). [8]

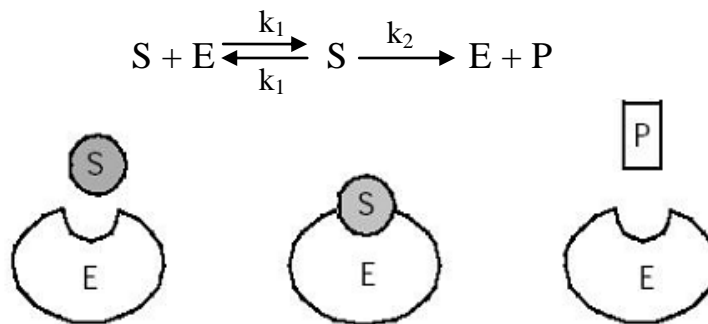


Figure I.2: Catalyse d'une réaction chimique par une enzyme

1.2.3.2. Les anticorps

Les anticorps sont des immunoglobulines, protéines circulantes du milieu intérieur constituées d'une partie constante et d'une partie variable. Ils sont des effecteurs de l'immunité acquise et agissent en se liant spécifiquement aux antigènes qui ont déclenché leur expansion. Les anticorps sont utilisés comme biorécepteurs dans la conception des immunocapteurs. Leurs principaux avantages sont leur très grande sélectivité et spécificité vis-à-vis de l'agent à détecter [9].

1.2.3.3. L'ADN

L'ADN (acide désoxyribonucléique) contient l'information génétique responsable de la transmission des caractères héréditaires au cours des générations. Il porte le code génétique nécessaire à la synthèse des protéines. Cela traduit l'importance de l'usage des séquences d'ADN comme biorécepteur fondé sur le principe de la détection d'événements d'hybridation reflétant la connaissance entre deux séquences complémentaires et permettant notamment la détection des mutations génétiques [10].

Les biocapteurs à ADN sont les premiers à faire l'objet du système miniaturisé, sous l'appellation courante de biopuce. Pour l'analyse d'ADN, le volume nécessaire pour une réaction varie de quelques microlitres à quelques centaines de nanolitres.

1.2.3.4. Les micro-organismes

Les micro-organismes sont utilisés comme biorécepteurs, car ils présentent un grand nombre d'avantages. En effet, ils sont capables de métaboliser une grande variété de composés chimiques, ils peuvent s'adapter à un environnement défavorable et développer une capacité à dégrader de nouvelles molécules [11].

Les biocapteurs à micro-organismes ont en général, des durées de vie plus longues que les biocapteurs enzymatiques.

I.3. Les principales caractéristiques des capteurs (bio)chimiques

Le choix et les limites d'un type de capteurs chimiques sont liés à des paramètres qui peuvent influencer leur rôle et leur fonctionnement. Plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur. L'importance des uns par rapport aux autres dépend logiquement de l'application qui est visée. Les caractéristiques présentées ci-dessous sont utilisées pour évaluer les performances des capteurs [12] :

I.3. 1. Sensibilité

La sensibilité est un lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en espèce cible. Un capteur chimique est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie. Elle dépend du corps d'épreuve et du transducteur.

I.3. 2. Précision

L'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée est la précision. Celle-ci, exprimée en pourcentage est l'incertitude absolue obtenue sur la grandeur électrique. Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer.

I.3. 3. Sélectivité

La réponse d'un capteur chimique est liée à l'espèce à détecter, la modification du signal de sortie peut être introduite par la détection d'autres espèces chimiques.

I.3. 4. Le temps de réponse

C'est le temps nécessaire pour que le signal de sortie soit stable pour une nouvelle valeur de concentration après la modification de la concentration initiale.

I.3. 5. Stabilité

C'est la capacité d'un capteur pour maintenir ses performances pendant un certain temps lors d'une exécution. La notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelles. Ces dérives sont détectées par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau.

I.4. Mesure du pH

Plusieurs méthodes existent pour mesurer le pH : les indicateurs colorés (rouge phénol), les bandes de pH (papier pH), les méthodes à électrodes métalliques (électrode d'hydrogène, électrode à la quinhydrone et électrode d'antimoine) qui utilisent le principe potentiométrique. La majorité des pH-mètres commercialisés aujourd'hui utilisent la différence du potentiel entre deux électrodes dans une solution, comme l'électrode de verre. 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 polypyrrole ou la polyaniline, des capteurs de pH à base de microleviers, et finalement des transistors de type ISFETs intégrant une membrane sensible au pH [13].

I.5. Méthodes de transduction

Un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées.

I.5.1. Transducteurs électrochimiques

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [14]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Nous pouvons les classer selon leur mode de transduction: ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité). Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique (l'oxydoréduction). Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant [15].



I.5.2. Transducteur optique

Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs. La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques comme l'indice de réfraction, par des propriétés d'absorbance des analytes ou par des changements opto-chimiques de la zone de transduction. Le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée [16].

I.5.3. Transducteurs mécaniques

Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur les détecteurs piézoélectriques. De nombreuses investigations sont apparues récemment avec le développement des microsystèmes. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité, car le rapport surface/volume augmentant, les phénomènes situés en surface ont tendance à devenir prépondérants [16].

I.6. Les principales familles des capteurs chimiques

Il existe de nombreuses familles de capteurs chimiques pour l'analyse en phase liquide. Chacune d'elles ayant des modes d'analyse spécifiques et adaptés au milieu à étudier. Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont:

I.6.1. Famille des capteurs chimiques à base de fibres optiques

Ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles. Le capteur à fibre optique contient trois parties: émetteur (laser, LED..), optrode et détecteur (photodiode). L'optrode est la partie principale du capteur, elle sert comme indicateur de changement de ses propriétés. En fonction des propriétés chimiques d'une solution, l'onde est modifiée. Cette modification permet de connaître le(s) paramètre(s) à analyser de la solution. Les techniques les plus courantes utilisées sont : la spectrométrie (Raman, colorimétrie, fluorescence) et l'interférométrie (adsorption, résonance de plasmon de surface).

De nombreuses espèces (bio)chimiques et biologiques peuvent être mesurées (pH, pCO₂, glucose, bactéries, cations des métaux, ...). Néanmoins, les équipements pour ces techniques restent coûteux et difficiles à mettre en place, et l'environnement électromagnétique ambiant perturbe les mesures. Cependant, ce type de capteurs reste souvent coûteux, non jetable et difficilement transportable. De plus, ils sont perturbés par la lumière naturelle [17].



Figure I.3: Photo d'un capteur chimique à base de fibres optiques [18].

I.6.2. Famille des capteurs conductimétriques

Les capteurs conductimétriques sont basés sur la mesure de la conductance entre deux électrodes. Pour les milieux aqueux, la conductance peut être mesurée, car celle-ci est liée à la concentration des ions. Il est aussi possible de déposer une couche sensible entre les électrodes. En présence d'espèces piégées sur la couche sensible, la réaction provoquée par ces espèces conduit à un changement de la conductance de la couche sensible. L'avantage principal de la détection conductimétrique, est qu'un grand nombre des réactions enzymatiques implique une diminution ou une augmentation de l'espèce chargée. Un tel mode de transduction est également très rapide, peu coûteux, n'exige pas une électrode de référence, et convient à la miniaturisation. Par contre, ce mode de transduction est caractérisé par de faibles sélectivités et sensibilité [19].

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Comme le montre la figure I.4.

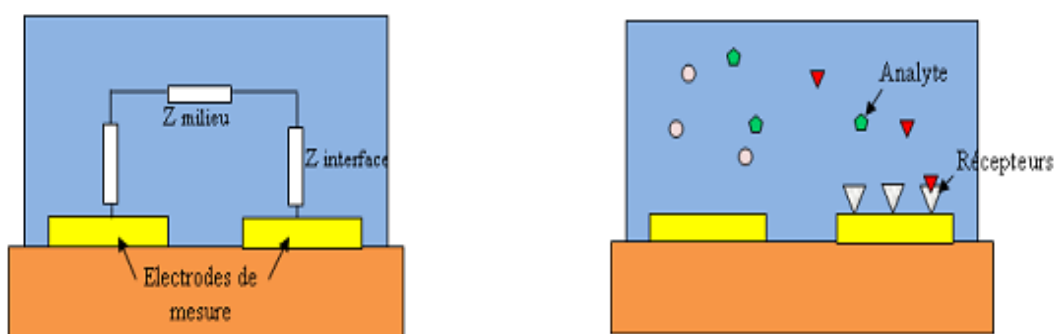


Figure I.4: Principe de la transduction par conductimétrie.

I.6.3. Famille des capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquées entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [20]. Comme le montre la figure I.5, l'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode

de référence. La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrode de travail. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [21,22].

La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène O_2 (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol. En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité.

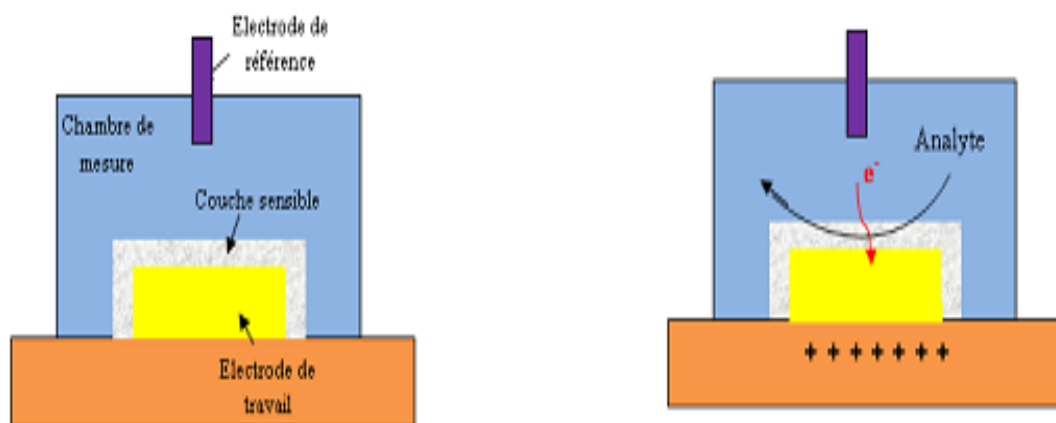


Figure I.5: Principe de la transduction par ampérométrie.

I.6.4. Famille des 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 ionosensibles (EIS) [23, 24].

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. 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 [25]. 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).

Depuis les années 70 une autre génération de capteurs potentiométriques a été proposée par Bergveld [26], 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 I.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 [27].

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 microtechnologies, donc la possibilité de production de masse à faible coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique.

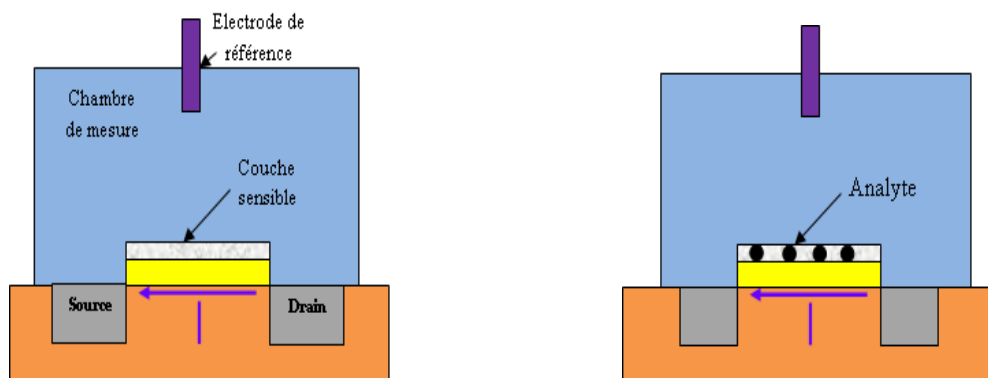


Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un ISFET par transduction potentiométrique.

I.7. 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.

Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement de l'ISFET qui est un transistor MOSFET dont la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible aux ions H^+ , il faut bien savoir tout d'abord connaître le principe de fonctionnement du transistor MOSFET, ce qui va faire l'objet du chapitre suivant.



Chapitre II
Extension de fonctionnement du
MOSFET au capteur ISFET



II.1. Introduction

La plus part des capteurs sont fabriqués à base de transistors de type MOS (Métal-Oxyde-Semi-conducteur).

Le capteur de pH-ISFET (Ion Selective or Sensitive Field Effect Transistor) est issu du transistor MOSFET dont la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible aux ions H^+ en contact direct avec la solution à étudier.

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons 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 physico-chimiques à l'interface Electrolyte-Isolant-Solide et le principe de mesure.

II.2. Le MOSFET

Le MOSFET de type N est constitué de trois éléments : une grille métallique, un diélectrique et un semiconducteur. Le semiconducteur 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 semiconducteur 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 \Rightarrow 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_{DSat} , le courant ne varie plus et atteint une valeur de saturation I_{DSat} , c'est le régime "saturé". Ainsi d'un point de vue théorique le courant drain-source est donné par les relations ci-dessous [8, 28] :

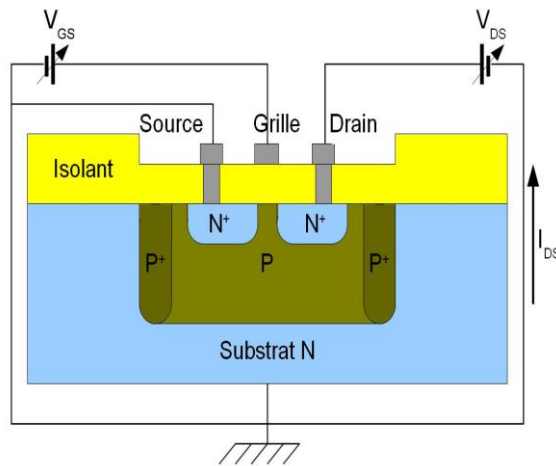


Figure II.1: Description de la structure du MOSFET.

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

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{eff} C_{OX} \left(V_{GS} - V_T - \frac{1}{2} V_{DS} \right) V_{DS} \quad (II-1)$$

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

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

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.

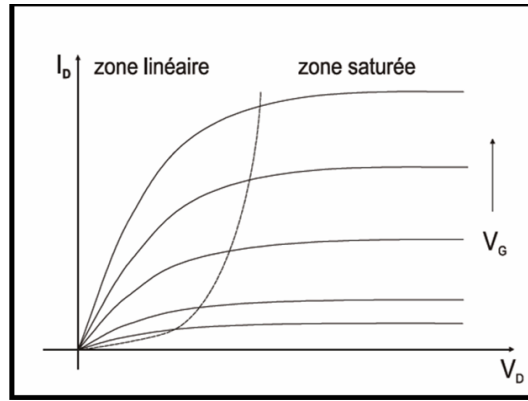


Figure II.2: Variation du courant de drain en fonction de la tension de drain V_D à tension de grille V_G constante.

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

$$V_T = \frac{\phi_m - \phi_{si}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_{ox} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (\text{II-3})$$

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.

$$V_T = V_{T0} + \gamma \left(\sqrt{2\phi_f + V_{SB}} - \sqrt{2\phi_f} \right) \quad (\text{II-4})$$

Avec :

$$V_{T0} = V_{BP} + 2\phi + \gamma \sqrt{2\phi_f} \quad (\text{II-5})$$

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

$$\phi_f = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (\text{II-6})$$

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

$$V_{BP} = \frac{\phi_m - \phi_{si}}{q} - \frac{Q_{ss} + Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (\text{II-7})$$

$$\phi_{ms} = \left(\chi + \frac{e_g}{2} + \left(\frac{KT}{q} \right) \ln\left(\frac{N_a}{n_i} \right) \right) - \phi_m \quad (\text{II-8})$$

II.3. L'ISFET (Ion Selective Field Effect Transistor)

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 [29].

La structure de base d'un ISFET est similaire à celle d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), avec une électrode de grille remplacée par une membrane sélective appelée la couche "ionosensible" (Si_3N_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 ,...).

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 [30].

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 .

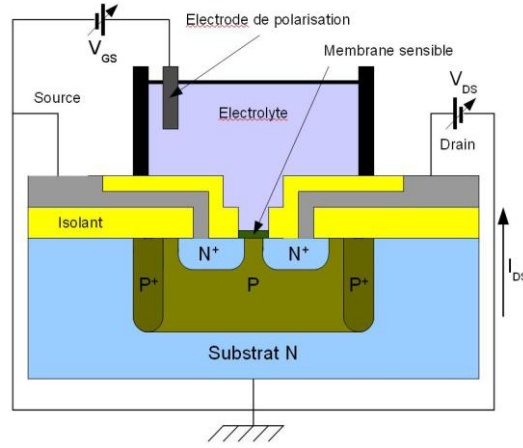


Figure II.3: Description de la structure de l'ISFET

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

$$V_T = E_{ref} - \Psi_0 + \chi^{sol} - \frac{\phi_{si}}{q} - \frac{Q_{ss} + Q_{ox} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (\text{II-9})$$

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 (II-9) 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 :

$$V_T = V_{T0} - \Psi_0 \quad (\text{II-10})$$

Avec :

$$V_{T0} = E_{ref} + \chi^{sol} - \frac{\phi_{si}}{q} - \frac{Q_{ss} + Q_{ox} + Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_f \quad (\text{II-11})$$

II.4. 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 ionosensible avec les ions d'hydrogène présents dans l'électrolyte [31].

II.4.1. 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 [32].



L'équation (I-13) est gouvernée par la constante d'équilibre, donnée par l'expression suivante:

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (\text{II-13})$$

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

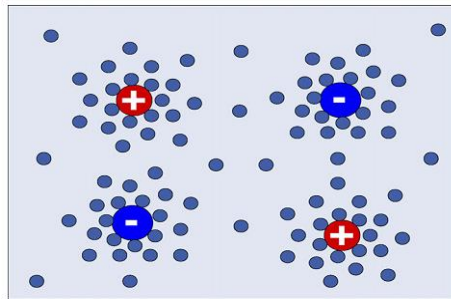


Figure II.4: Ions libres dissous entourées de molécules d'eau [32].

II.4.2 Définition du pH

Le pH est lié à la concentration d'ions H_3O^+ dans la solution. En 1909, le biochimiste Danois Soren Sorensen [33] a développé l'échelle du pH qui varie de 0 à 14 (figure II.5), et introduit la définition du pH comme l'opposé du logarithme décimal de concentration des ions H_3O^+ dans la solution :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (\text{II-14})$$

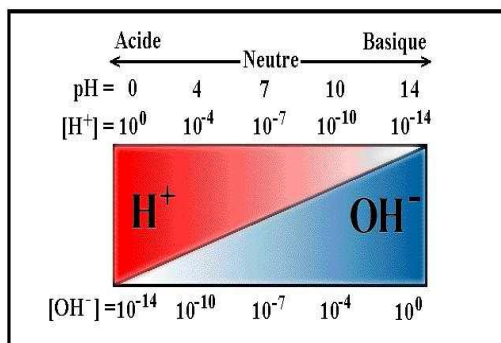


Figure II.5: L'échelle de variation du pH [33].

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.

II.5. 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 est 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 [34-35].

II.5.1. 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 II.6. La distribution du potentiel dans la couche diffuse est décrite par le modèle de GOUY-CHAPMAN-STERN [35,36].

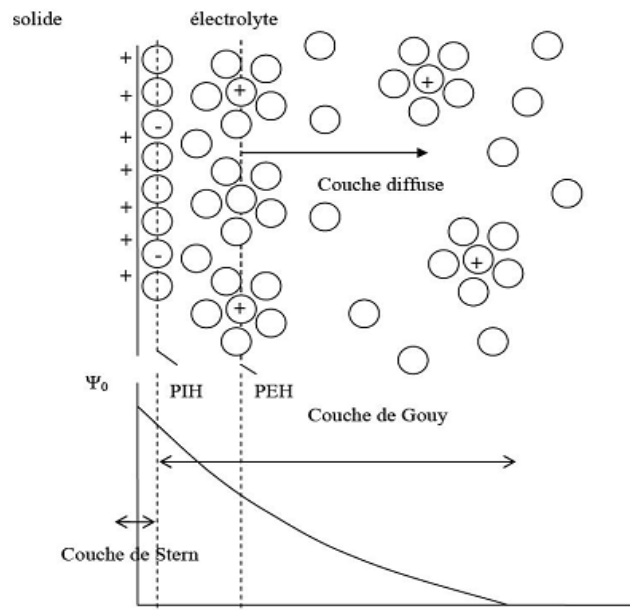


Figure II.6: Redistribution du potentiel et de la charge à l'interface solide/électrolyte[8].

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 [36,37].

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 [37,38]. 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 $\varphi_0(x)$ à une distance x du plan PEH et la densité de charge d'espace $\rho(x)$ est donc :

$$\frac{d^2 \varphi_0(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (\text{II-15})$$

Où : ε_r 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 :

$$C_i(x) = C_{i0} \cdot \exp\left\{-\frac{q_i \varphi_0(x)}{k.T}\right\} \quad (\text{II-16})$$

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

La densité de charge est :

$$\rho(x) = \sum_i q_i \cdot C_i = \sum_i q_i \cdot C_{i0} \cdot \exp\left\{-\frac{q_i \varphi_0(x)}{k.T}\right\} \quad (\text{II-17})$$

La combinaison des équations (II-15) et (II-16) conduit à l'équation Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2 \varphi_0(x)}{dx^2} = - \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \sum_i q_i \cdot C_{i0} \cdot \exp\left\{-\frac{q_i \varphi_0(x)}{k.T}\right\} \quad (\text{II-18})$$

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

$$q^+ = q^- = q \quad (\text{II-19})$$

$$C^+ = C^- = C \quad (\text{II-20})$$

Il est possible d'intégrer l'équation (II-18) comme conditions aux limites :

$$\varphi_0(x) = \varphi_{0d} \quad \text{à } x = 0 \quad (\text{II-21})$$

$$\rho_0(x) = 0, \text{ donc } \frac{d\varphi_0(x)}{dx} = 0 \quad \text{à } x \rightarrow \infty \quad (\text{II-22})$$

La solution de l'équation (II-18) est alors donnée par :

$$\frac{d\varphi_0(x)}{dx} = -\left(\frac{8.kT.C}{\varepsilon_0.\varepsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}}.\sinh\left(\frac{q\varphi_0(x)}{2.k.T}\right) \quad (\text{II-23})$$

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

$$\sigma_d = -(8.\varepsilon_0.\varepsilon_r.k.T.C)^{\frac{1}{2}}.\sinh\left(\frac{q\varphi_0(x)}{2.k.T}\right) \quad (\text{II-24})$$

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

$$C_d = \frac{d\sigma_d}{d\varphi_{0d}} = -\left(\frac{2.q^2\varepsilon_0.\varepsilon_r.C}{k.T}\right)^{\frac{1}{2}}.\cosh\left(\frac{q\varphi_{0d}}{2.k.T}\right) \quad (\text{II-25})$$

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 [35]:

- 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.

II.5.2. Etude de la structure Electrolyte/SiO₂/Silicium

Dans la pratique, la sensibilité au pH mesurée par un ISFET est inférieure à la valeur prédite par la loi de Nernst. Un phénomène chimique propre aux membranes sensibles formées à partir de couche de SiO₂ est responsable de cette dérive. Il n'y a plus d'équilibre thermodynamique entre les ions dans l'isolant et les ions dans l'électrolyte, par conséquent la loi de Nernst n'est plus applicable. La théorie du "site-binding", inspirée des travaux de Bousse, explique le procédé qui se produit à l'interface isolant-électrolyte [37,38].

Ce modèle considère les groupes Si-OH sur la couche d'oxyde comme des centres actifs dont la charge varie proportionnellement aux ions présents à la surface de l'ISFET. Ces centres actifs sont responsables de la formation de la double couche électrique décrite par la théorie de GOUYCHAPMAN-STERN et donne le potentiel à l'interface oxyde-électrolyte.

Les ions H₃O⁺ et OH⁻, présents dans une solution aqueuse sont appelés « ions déterminants le potentiel ». Ces ions sont responsables de l'état de charge à l'interface

SiO_2 /électrolyte. Au contact de la solution aqueuse, des groupements silanols (SiOH) se forment à la surface de l'isolant. Ces groupements peuvent être, suivant le pH de la solution, chargés positivement, chargés négativement ou neutres. Le pH particulier pour lequel la surface de la membrane a zéro charge est appelé « pH au point de charge nulle » pH_{pcn} (PCN : souvent désigné par PZC pour « Point of Zero Charge »). La présence de ces groupements de charges amène une correction de l'équation de Nernst habituellement utilisée en électrochimie. La figure II.7 illustre les trois différents types de groupements silanols à la surface d'une membrane.

L'augmentation du pH de la solution au-dessus du PZC conduit à une charge négative (Si-O^-) et la capacité d'échange cationique augmente. Par contre en diminuant le pH au-dessous du PZC, il y a apparition d'une charge positive (Si-O-H_2^+) et la capacité d'échange anionique augmente.

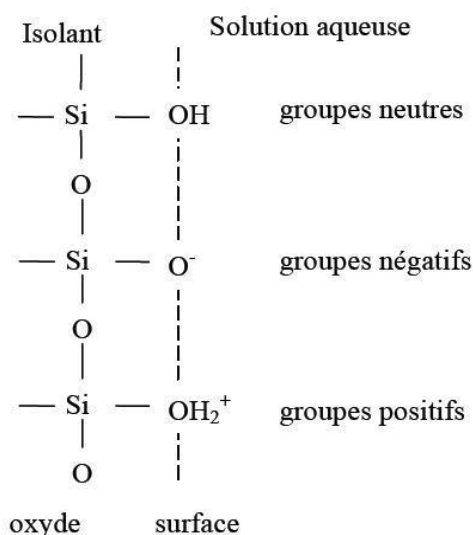


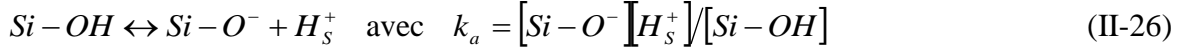
Figure II.7: Représentation schématique de la théorie du "site-binding"[8].

Le pH dépend de la charge en surface. Ce "site binding model" a été adapté par Bousse pour le pH-ChemFET avec la grille en SiO_2 [39].

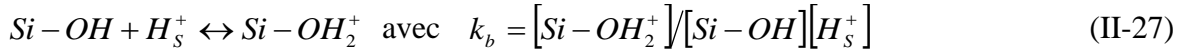
Bousse et al ont également développé une théorie pour le pH-ChemFET dans laquelle interviennent les deux paramètres pH_{pcn} (pH au point de charge nulle) et B (terme correctif) dérivés des modèles de dissociation des sites et de double-couche [40]. Les mécanismes d'accumulation de la charge en surface du diélectrique se présentent comme un équilibre thermodynamique entre les groupes SiOH en surface et les ions H_3O^+ en électrolyte.

Les réactions de dissociation des sites silanols sont décrites par les équations d'équilibre suivantes :

A $pH > pHPzc$, nous avons



A $pH < pHPzc$



Où K_a et K_b sont les constantes de dissociation, $[H_s^+]$ est la concentration des protons à la surface du SiO_2 , et $[H^+]$ est la concentration d'ions d'hydrogène dans l'électrolyte, qui peut être liée à la précédente par la statistique de Boltzmann :

$$[H_s^+] = [H^+] \exp\left(-\frac{q\psi_0}{kT}\right) \quad (\text{II-28})$$

La théorie du site binding permet ainsi de montrer que :

$$[H^+] = \left(\frac{k_a}{k_b}\right)^{1/2} \left(\exp\left(-\frac{q\psi_0}{kT}\right)\right) F(\varphi_0) \quad (\text{II-29})$$

En prenant le logarithme de l'équation précédente, on aboutit à :

$$pH = -\log\left(\frac{k_a}{k_b}\right)^{1/2} - \frac{q\varphi_0}{kT(\ln 10)} - \log F(\varphi_0) \quad (\text{II-30})$$

Ainsi, en isolant le potentiel φ_0 , on obtient :

$$\frac{q\varphi_0}{kT} + G(\varphi_0) = \ln(10) \cdot (pH_{pzc} - pH) \quad (\text{II-31})$$

Avec

$$pH_{pzc} = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{k_a}{k_b}\right) \quad (\text{II-32})$$

Donc

$$\psi_0 = 2.303 \frac{KT}{q} \frac{\beta}{\beta+1} (pH_{pcn} - pH). \quad (\text{II-33})$$

β est un facteur de sensibilité qui caractérise l'interface isolant/électrolyte, et il est donné par :

$$\beta = \frac{2q^2 N_s}{\left(\frac{K_a}{K_b}\right)^{1/2} C_D KT} \quad (\text{II-34})$$

Avec C_{DL} est la capacité de l'interface à double couche électrolyte/oxyde. K est la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire, et T la température en Kelvin. N_s est la densité totale des sites à l'interface SiO_2 /électrolyte et est égale à :

$$N_s = [SiOH] + [SiO^-] + [SiOH_2^+]$$

La sensibilité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S = \left| \frac{d\phi_0}{dpH} \right| = \ln 10 \cdot \frac{kT}{q} \cdot \frac{\beta}{\beta + 1} \quad (II-35)$$

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

II.6. Détection du pH

Le capteur pH-ChemFET avec la grille SiO_2 possède une sensibilité faible et sub-Nernstienne de 30 mV/pH. L'amélioration des propriétés des micro-capteurs pH-ChemFETs passe par l'investigation et l'optimisation des matériaux de détection et de leur dépôt sur la grille SiO_2 . 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 SiO_2/Si_3N_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 SiO_2/Al_2O_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 [45], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [46].

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, methyldioctadecylamine) 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 [47, 48].

II.7. Fabrication

La fabrication d'ISFET ci dissous de type N^+ a été réalisée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Implantation standard N^+ (dopant: arsenic, énergie: 50 keV, dose: 10^{16} at/ cm^2) a été utilisé pour réaliser la source et le drain de régions N^+ dans le substrat de silicium type P dopée en bore (10^{15} at/ cm^2). Le diélectrique de grille est basé sur une structure de membrane sensible SiO_2/Si_3N_4 . Il est obtenu par une oxydation thermique, dans l'oxygène sec, à croître une fine couche de SiO_2 (épaisseur: 50 nm) suivi d'un processus de déposé une vapeur chimique de basse pression (LPCVD) pour former sur le dessus un mince

film $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (épaisseur: 50 nm) agissant comme couche sensible aux ions ainsi qu'une couche de passivation au niveau de la tranche. La longueur du canal est $30\ \mu\text{m}$ et une largeur de $800\ \mu\text{m}$. Pour mesurer les caractéristiques courant-tension de pH-ISFET, la source et le substrat sont connectés à la masse et la tension de drain est fixée à 1V. Pour mesurer la sensibilité de pH, les solutions ont été changées de pH_2 à pH_{10} . Pour étudier la stabilité et la fiabilité des capteurs de pH, les effets de la température sur les réponses d'un ISFET sont évalués. La température peut changer les caractéristiques d'un capteur, le potentiel d'une électrode de référence, le pH de l'électrolyte et le système de mesure entier. Pour ces derniers changements, la température est maintenue constante à l'intérieur de la salle. Pour garder l'électrode, l'électrolyte, la température d'ISFET constante, une boucle de régulation de chaleur y compris un dispositif de détection de température et un dispositif de chauffage ont été utilisés. En outre, des résultats expérimentaux ne peuvent être comparés valablement à la théorie, si la température pendant les mesures est fixée. Il a été utilisé un contrôleur de température pour régler la température dans la gamme de $23\text{-}50\ ^\circ\text{C}$ [49].

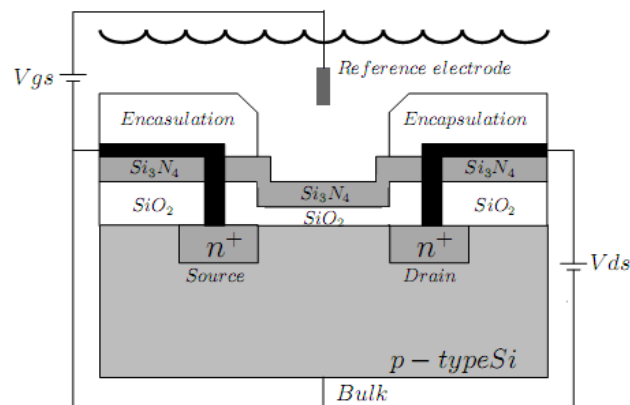


Figure II.8: Schéma d'une structure de pH-ISFET à canal N (Type-N) [49].

II.8. 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 II.9).

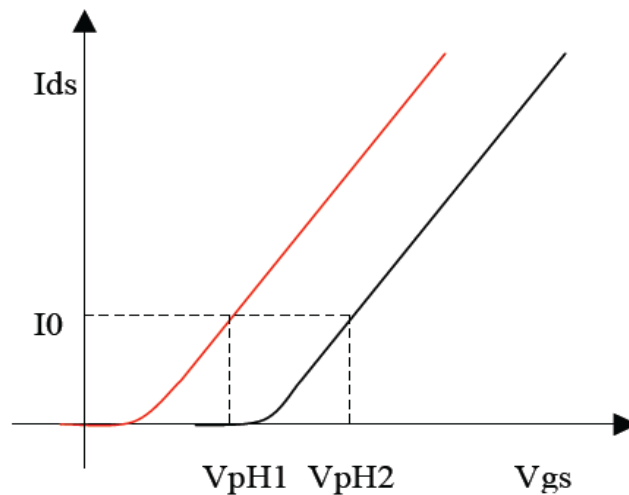


Figure II.9: Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures $I_{DS}(V_{GS})$ effectuées dans deux solutions différentes.

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

$$S = \left| \frac{d\varphi}{dpH} \right| = \frac{(V_{pH_2} - V_{pH_1})}{(pH_2 - pH_1)} \quad (\text{II-36})$$

II.9. Avantages des capteurs ISFET : [50]

Ces dispositifs présentent plusieurs avantages par rapport à des électrodes sélectives d'ions classiques:

- Les ISFETs sont très robuste et durable. Contrairement à de nombreux capteurs classiques.
- Les ISFETs sont produits en série avec des circuits intégrés (plusieurs puces dans une même tranche de silice), ce qui les rend très petit et économique.
- les ISFETs peuvent être stockés au sec et nécessitent peu d'entretien de routine.
- Les ISFETs peuvent être utilisés sur une très large gamme de température et ils sont stérilisable.
- le calcul et la détection peuvent être réalisés sur la même puce avec un système électronique de transformation et de stockage d'informations.
- Il est possible d'obtenir un capteur polyfonctionnel pour une détection multiple, pour des applications médicales par exemples grâce à une combinaison de membranes.
- La surface isolante de l'ISFET contient des groupes réactifs, qui peuvent être utilisés pour la fixation covalente de molécules organiques et de polymères. ISFET

peuvent donc être converti en biocapteurs et de dispositifs bioélectronique. Ces dispositifs qui sont maintenant considérés comme outils prometteurs en médecine, la biotechnologie, le contrôle de l'environnement, de l'agriculture, de la nourriture industrie et la défense.

II.10. Inconvénients des ISFETs : [51]

- **Dérive:** Comme il a été mentionné ci-dessus, un des avantages des ISFETs est leur utilisation en milieu médical. Il est donc nécessaire que les mesures soient d'une grande précision et donc ne dérivent pas. Malgré les efforts entrepris, la dérive demeure toujours plus élevée que celle des électrodes de verre. Le mécanisme de ces dérives est différent pour chaque matériau. Il semble cependant que l'origine en soit le diélectrique qui contiendrait des charges mobiles. Ces charges mobiles sous l'action du champ électrique régnant dans la structure, seraient entraînées, créant ainsi un phénomène de dérive. Puisque les électrodes de verre possèdent des charges mobiles mais pas de champ électrique, leur dérive demeurera donc beaucoup plus faible.
- **Vieillessement:** Les matériaux organiques sont généralement plus susceptibles à la dégradation physique que les matériaux inorganiques. Les mécanismes de dégradation sont de différentes natures comme thermique, mécanique, humidité et chimique...
- **Durée de vie:** Un autre problème, est le faible temps de vie des ISFETs par rapport aux électrodes. L'origine est soit due à l'encapsulation, soit due à une diminution de la sensibilité pour les ions recherchés.
- **Effets interférents :** Les ISFETs étant constitués d'un matériau semi-conducteur, celui-ci va entraîner certains problèmes sur la tension de grille: influence de la température, influence de la lumière (effet photoélectrique). Toutefois en travaillant avec un système de mesure différentielle, on devrait diminuer voire même annuler ces effets.

II.11. Conclusion

Un capteur chimique de type ISFET 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.

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 III

Modélisation du capteur pH-ISFET

III.1. Introduction

Le troisième chapitre représente la modélisation de l'influence de la température en utilisant PSPICE et MATLAB. Ce modèle prend en compte l'oxydation de la surface avec une grande précision.

La température est généralement considérée comme étant le paramètre principal dans la conception des équipements électroniques à cause de son rapport unique avec la fiabilité du dispositif.

La température peut également avoir d'autres effets sur la performance des composants semi-conducteurs et tout particulièrement sur le courant électrique.

Dans ce chapitre on va présenter les caractéristiques chimiques et physiques du modèle du microcapteur pH-ISFET en utilisant le logiciel MATLAB, on présentera tout d'abord les résultats de simulation permettant de mettre en évidence la dépendance de température sur les paramètres du modèle considéré par cette étude.

Dans un second temps on présentera l'impact de la variation de ces paramètres sur la variation des courants du microcapteur.

Afin de mettre en évidence les effets de la température sur le comportement physique et chimique des paramètres du pH-ISFET on se propose de déterminer ses caractéristiques électriques à savoir les caractéristiques de sortie et transfert, soit alors les caractéristiques $I_{DS} = f(V_{DS})$ à V_{GS} constant, puis les caractéristiques $I_{DS} = f(V_{GS})$ à V_{DS} constant.

Pour cela nous avons élaboré une simulation sous environnement MATLAB et des simulations avec un logiciel de simulation électrique SPICE.

Il reste bien entendu à valider ce modèle, ce que nous nous proposons de faire à l'aide du simulateur PSPICE.

III.2. Modélisation du capteur pH-ISFET

III.2.1. Modélisation du capteur pH-ISFET avec MATLAB

La réponse du capteur ISFET aux ions H^+ peut être décomposée en deux parties, une partie chimique décrite par le modèle site-binding model qui explique l'interaction des

charges d'un oxyde et leur piégeage et l'équilibre thermodynamique entre les charges piégées et les ions H^+ dans le volume de la solution à analysée, combiné au modèle de Gouy-Chapman-Stern qui décrit le profil de potentiel dans un électrolyte. La physique du MOSFET représente la partie électronique du modèle de l'ISFET. Ces deux parties donnent une description complète du comportement du pH-ISFET.

III.2.2. Impact de la température sur les paramètres du modèle pH-ISFET

Le comportement de la température de pH-ISFET est plus compliqué que celle du transistor MOS. L'effet de la température s'étend non seulement à une partie semi-conductrice d'ISFET, mais aussi pour l'ensemble du capteur [52] comprenant l'électrode de référence, l'interface isolant/électrolyte.

Le changement de la tension de seuil d'ISFET avec la température est donné par: [53]

$$\frac{dV_{T_{ISFET}}}{dT} = \frac{dV_{T_{MOS}}(T)}{dT} + \frac{dE_{REF}(T)}{dT} + \frac{d\Delta\phi^{lj}(T)}{dT} - \frac{d\psi_0(T)}{dT} + \frac{d\chi^{sol}(T)}{dT} \quad (III-1)$$

Où: $V_{T_{ISFET}}$ est la tension de seuil d'ISFET; $V_{T_{MOS}}$ est la tension de seuil de MOS; E_{REF} est le potentiel de l'électrode de référence; χ^{sol} : Potentiel dipolaire de surface; $\Delta\phi^{lj}$ la chute de potentiel; ψ_0 le potentiel d'interface électrolyte –isolant.

Nous nous proposons dans ce qui suit de présenter les paramètres influencés par une variation de la température et ayant pour conséquence la variation du courant de drain du microcapteur. Cette première étude a été élaborée sous environnement MATLAB.

III.2.3. L'effet de la température sur les caractéristiques du MOSFET

Selon la théorie de MOSFET utilisant le troisième niveau de modèle PSPICE, l'effet de la température de MOSFET est relié à la dérive de la tension de seuil et de la mobilité du canal.

$$V_{THmos}(T) = V_{FB}(T) + \phi(T) + \gamma\sqrt{\phi(T)} \quad (III-2)$$

Avec

$$\phi(T) = \phi(T) \frac{T}{T_{nom}} - 3 \frac{KT}{q} \log\left(\frac{T}{T_{nom}}\right) - E_g(T_{nom}) \frac{T}{T_{nom}} + E_g(T) \quad (III-3)$$

$$\text{Avec : } E_g(T) = 1,16 - 0,000702 \frac{T^2}{T + 1108} \quad (III-4)$$

Où : ϕ est le potentiel d'inversion en surface, γ est le facteur d'effet de substrat, E_g est l'écart de l'énergie et T est la température absolue. ($T_{nom} = T + 273,15$).

La mobilité effective des porteurs dans la couche inversée dans ce modèle est définie par :

$$\mu_{eff}(T) = \frac{\mu_s(T)}{1 + \frac{V_{DE}}{V_C}} \quad (III-5)$$

$$\text{Avec : } V_C(T) = V_{max} \frac{L}{\mu_s(T)} \quad (III-6)$$

$$\mu_s(T) = \frac{\mu_o}{1 + \theta \left(V_{GS} - V_{TH} \right) \frac{V_{DE}}{V_C}} \left(\frac{T}{T_{nom}} \right)^{-1,5} \quad (III-7)$$

Où : $\mu_{eff}(T)$ est la mobilité effective des porteurs dans le Canal d'ISFET, $V_{DE} = \max(V_{DS}, V_{DSAT})$, θ est le facteur de modulation de la mobilité que nous supposons indépendant de la température, V_{max} est la vitesse limite des porteurs dans le canal et L la longueur du canal. [52]

III.2.4. L'effet thermique de l'électrode de référence

C'est une électrode redox correspondant à un système redox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elle est plongée.

Le potentiel de référence est lié à la température par la relation suivante :

$$E_{ref}(T) = E_{abc} \left(\frac{H^+}{H_2} \right) + E_{ref} \left(\frac{Ag}{AgCl} \right) + \left(\frac{dE_{ref}}{dT} \right) (T - 298,16) \quad (III-8)$$

Avec

E_{abc} : Potentiel d'Hydrogène, est indépendant de la température

E_{ref} : Potentiel relatif à l'électrode de référence

$\frac{dE_{ref}}{dT}$: Coefficient de température

Dans l'équation (III-8), le terme de coefficient de température est appliqué quand l'électrode d'hydrogène est maintenue à 25°C, selon les résultats expérimentaux, le coefficient de température $\frac{dE_{ref}}{dT}$ (pour l'électrode Ag/AgCl) est égale à 0.14 mV/°C. [54]

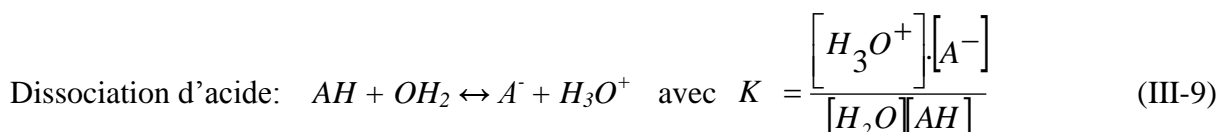
III.2.5. Influence de la température sur la mesure du pH

III.2.5.1. Effet de la température sur la solution mesuré

Chaque solution présente une réaction caractéristique de son pH à la température. Elle est exprimée par le coefficient de température qui décrit comment le pH change en fonction de la température. Ce changement de pH étant différent pour chaque solution, il est pratiquement impossible à compenser. La constante d'acide ou de base $pK_{a,b}$ dépend également de la température, mais cette relation n'est pas linéaire. La dissociation d'un acide ou d'une base change avec la température et entraîne un changement de la concentration en H^+ et donc du pH. [55]

III.2.5.2. Etude de la variation du pH en solution [52]

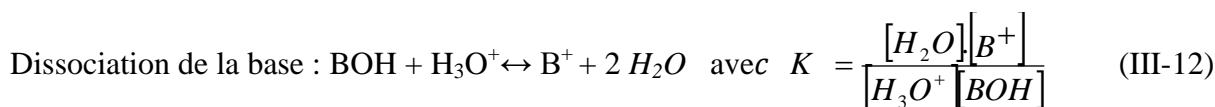
Connaissant les concentrations des différentes espèces acido-basiques en solution, il est possible de déterminer le pH de la solution en fonction de la température. Pour cela, il nous faut modéliser les réactions acido-basiques en solution.



$$\text{- Cas d'un acide fort : } [H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_W}}{2} \quad (\text{III-10})$$

$$\text{- Cas d'un acide faible : } [H_3O^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K_W C}}{2} \quad (\text{III-11})$$

Où C est la concentration en acide en moles/L.



- Cas d'une base forte :

$$[H_3O^+] = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_W}}{2} \quad (\text{III-13})$$

$$\text{- Cas d'une base faible : } \left[H_3O^+ \right] = \frac{K_W + \sqrt{K_W^2 + 4K_W KC}}{2C} \quad (\text{III-14})$$

Où C est la concentration en ions hydroxyde OH^- issus de la solution basique.



L'expression d'équilibre s'appelle produit ionique et est désigné par le symbole K_e ou K_w

$$K_w = \left[H_3O^+ \right] \cdot \left[OH^- \right] \quad (\text{III-16})$$

L'évolution de la valeur de pH réel en fonction de pH idéal est modélisée grâce au logiciel MATLAB.

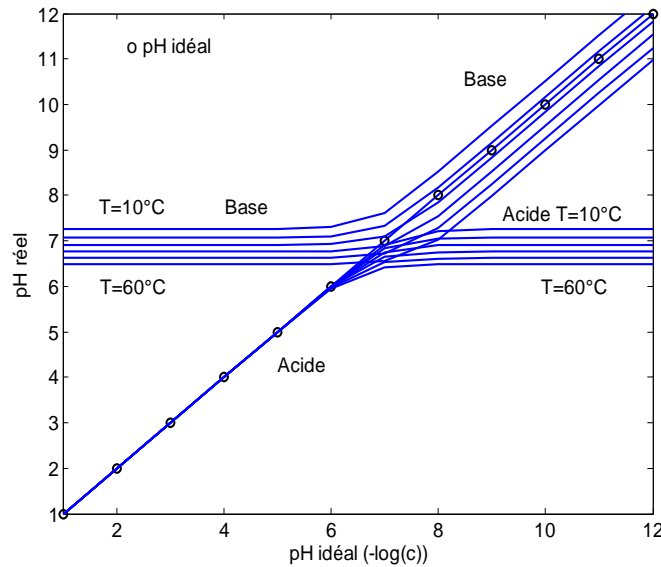


Figure III.1: Simulation de pH réel pour un acide fort et une base forte par rapport au pH idéal (constante d'ionisation de l'eau non négligé) pour différentes valeurs de température

Il est connu que la constante d'ionisation d'eau K_w ainsi que les constantes d'acide K_a , ou de base K_b sont en dépendance avec la température. Par exemple, dans la figure III.1 et selon les équations (III-10) et (III-13), K_w augmente avec la température (c'est à dire à partir de $pK_w = 14,938$ à $0^\circ C$ (pH 7,5), à $pK_w = 13,995$ à $25^\circ C$ (pH 7,0) et à $pK_w = 13,034$ à $60^\circ C$ (pH 6,5)). Selon l'expression théorique (III-17) et la figure III.1, le terme de K_w est responsable de la modification du pH en fonction de la température. [56]

Le coefficient thermique de la solution elle-même change (par exemple, pour une base forte de dpH/dT ($pH_{ideal} = 4$) = -0,0133 pH/°C ; dpH/dT ($pH_{ideal} = 10$) = -0,0268 pH/°C).

A partir de ces données expérimentales, on peut déterminer le paramètre pK_w en utilisant le logiciel matlab. La méthode des moindres carrés (Least Mean Square : LMS) est l'une des méthodes les plus utilisées pour modéliser des mesures expérimentales par une fonction analytique, prédéterminée [57].

Selon la procédure de Newton-Gauss de la méthode des moindres carrés, La dépendance en température de pK_w est estimée par l'équation empirique (III-18) :

$$pK_w = 0,427 \exp^{-38,88T} + 14,51 \exp^{1,908T} \quad (III-17)$$

Où pK_w est le logarithme négatif de K_w .

La relation décrivant la dépendance de la température de n'importe quelle constante d'équilibre K , conformément avec la théorie de thermodynamique chimique est:

$$K = K_0 e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}} \quad (III-18)$$

Où ΔH^0 est le changement d'enthalpie standard de réaction et RT l'énergie thermique. Le modèle utilisé ne prend pas en compte la dépendance thermique de ΔH^0 . Pour un acide fort et une base forte, les valeurs de pH réel sont données par rapport au pH idéal ($pH = -\log(C)$) à des températures différentes, de 10°C à 60°C, comme il est indiqué sur la figure III.1 où les phénomènes d'ionisation de l'eau ne peuvent pas être toujours négligés.

III.2.6. Effet de la température sur les constantes d'équilibres acido-basiques

III.2.6.1. Sensibilité au pH

La tension de seuil V_T du dispositif ISFET peut être obtenue dans une des courbes de la famille, le changement de la tension de seuil ΔV_T dépend de la concentration des ions H^+ . La sensibilité au pH peut être extraite à partir de la variation de la V_T , elle peut être écrite sous la forme:

$$S = \frac{V_T(x) - V_T(y)}{pH(x) - pH(y)} = \frac{\Delta V_T}{\Delta V_{pH}}$$

$$S = \frac{V_{gs}(x) - V_{gs}(y)}{pH(x) - pH(y)} = \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta V_{pH}} \quad (\text{III-19})$$

Où, S est la sensibilité au pH, V_{gs} est la tension de grille-source. En général, le changement de la tension de seuil est égale à la variation de la tension grille-source, qui est, $\Delta V_T = \Delta V_{gs}$.

III.2.6.2. Extraction de pH_{pzc}

Les isolants comme la silice ou le nitrure de silicium sont caractérisés par leur point de charge nulle. Pour la détermination des PZC, en utilisant la figure III.2 qui représente le potentiel de surface à l'interface oxyde-électrolyte. De ce résultat, nous pouvons déterminer le pH_{pzc} lorsque le point du potentiel de surface est nul, $\Psi = 0$. [58]

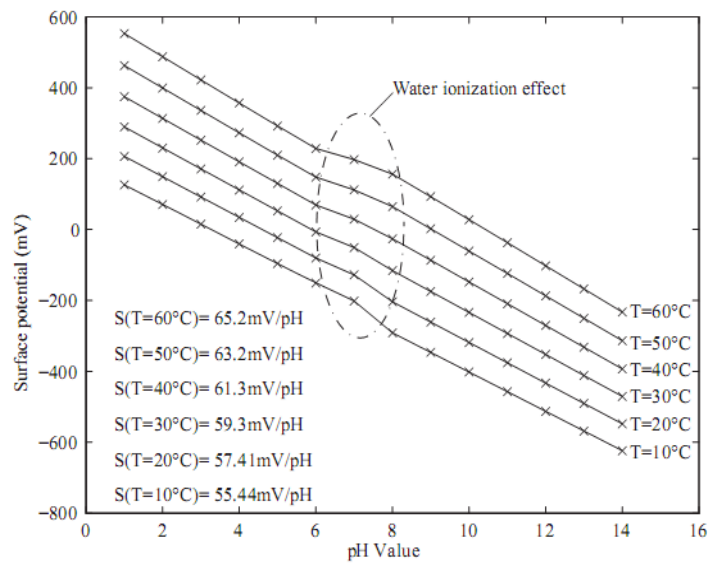


Figure III.2: Calcul de données de potentiel de surface en fonction du pH à différentes températures de fluide.

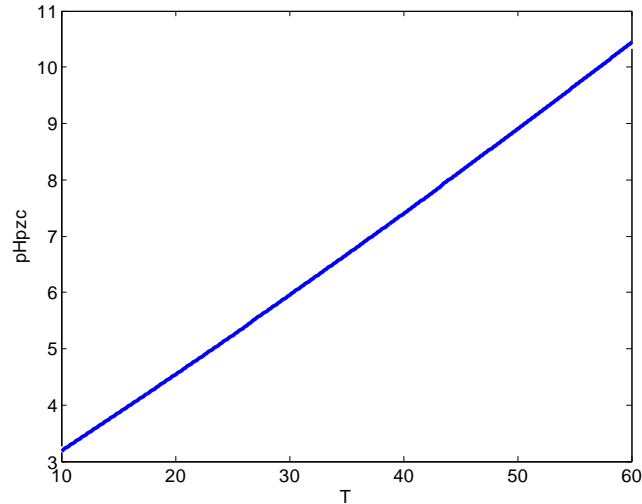


Figure III.3: Variation du point de charge nulle, pH_{PZC} en fonction de la température.

Le pH_{pzc} de la membrane de pH-ISFET augmente en augmentant la température.

III.2.6.3. Extraction des paramètres pK_a et pK_b

K_a et K_b sont des constantes de dissociation pour les réactions chimiques à l'interface isolant. Dans la plupart des études K_a et K_b sont indépendantes de la température, mais parfois les capteurs ne suivent pas la théorie de fonctionnement. Dans notre modèle, nous avons supposés que K_a et K_b sont fonction de température. Les arguments de thermodynamique, qui ne sont pas développée ici, nous informe que la constante de dissociation de réaction chimique à l'équilibre peut être lié à l'enthalpie standard en fonction de la loi VAN T'Hoff selon l'équation (III-20).

$$\text{Log}\left(K_{a,b}(T)\right) = \text{Log}\left(K_{a,b}(300)\right) + \int_{300}^T \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} dT \quad (\text{III-20})$$

Où R est la constante universelle des gaz. Le terme $\Delta_r H_T^0$ est le gradient de l'enthalpie standard, qui doit obéir à (III-21). Il convient de garder à l'esprit, cependant, que l'origine de l'équation (III-20) vient de l'équilibre thermodynamique de réactions des gaz. Dans notre cas (III-20) peut être exploités également comme possibilité pour la modélisation de $K_a(T)$ et $K_b(T)$.

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{300}^0 + \int_{300}^T \Delta_r C_{p,T} dT \quad (\text{III-21})$$

$\Delta_r C_{p,T}$ est la capacité calorifique. Après l'approximation entièrement développé de l'expression de terme $\Delta_r C_{p,T}$, les calculs sont plus ou moins compliquée. Dans le modèle réel que nous supposons que le gradient $\Delta_r C_{p,T}$ est constant. Cela permet la formulation d'une description générale qui peut être informatisée facilement. Sous cette condition, les constantes de dissociations K_a et K_b sont données par (III-23). Les coefficients C_a , C_b , D_a , D_b , E_a et E_b sont des paramètres constants qui peuvent être calculés à partir des données expérimentales [52].

$$K_{a,b}(T) = K_{a,b}(T_0) \exp\left(C_{1a,b} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{D_{1a,b}} \quad (\text{III-22})$$

$$\text{Log}K_{a,b}(T) = C_{a,b} + \frac{D_{a,b}}{T} + E_{a,b} \text{Ln}(T) \quad (\text{III-23})$$

Généralement, il a été montré que les valeurs thermodynamiques fiables de K peuvent être obtenues à partir de l'équation (III-24) ayant la forme générale suivante :

$$\text{Log}K = A + \frac{B}{T} + C \text{Ln}T + DT + ET^2 \dots \quad (\text{III-24})$$

Habituellement, seule une partie des termes de (III-24) sont nécessaires pour assurer un ajustement adéquat aux données expérimentales. [59]

En utilisant l'algorithme de Newton Gauss, on trouve:

$$\text{Log}K_a(T) = \frac{-3189}{T} + 158,3 - 26,93 \text{Log}(T) \quad (\text{III-25})$$

$$\text{Log}K_b(T) = \frac{-1726}{T} - 240,9 + 44,3 \text{Log}(T) \quad (\text{III-26})$$

La figure III.4 présente les données calculées de constantes de dissociation K_a , K_b et le pH de point de charge nulle pH_{PZC} .

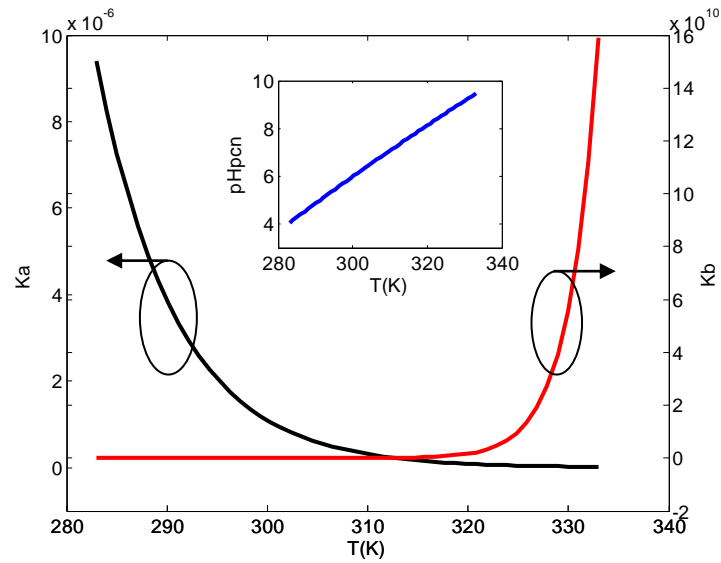


Figure III.4: Les données calculées de constantes de dissociation K_a , K_b et le pH au point de charge nulle, pH_{PZC} .

La dépendance en température du potentiel de surface est dominée principalement par la dissociation des constantes K_a et K_b à l'interface électrolyte/isolant SiO_2/Si_3N_4 . Dans la figure III.4, les constantes de dissociation K_a et K_b et pH_{PZC} en fonction de la température sont illustrés. Il semble que la constante de dissociation K_a varie en sens inverse avec l'augmentation de la température et K_b augmente avec l'augmentation de la température et à la température ambiante $T = 300$ K, K_a et K_b sont égaux respectivement à $1,052 \times 10^{-6}$ (mole/l), $1,165 \times 10^{+6}$ (mole/l). pH_{PZC} augmente avec l'augmentation de la température et à $T = 300$ K est égale à 5,4.

III.2.6.4. Extraction de pH_{PZC} et de potentiel du surface par rapport à la sensibilité

A partir de la figure III.2 on peut déduire les constantes de dissociation K_a et K_b : [60]

$$\text{Log}K_a(T) = \frac{1466}{T} + 180,9 - 33,3\text{Log}(T) \quad (\text{III-27})$$

$$\text{Log}K_b(T) = \frac{780,4}{T} - 234,2 + 41,47\text{Log}(T) \quad (\text{III-28})$$

La figure III.5 présente les données calculées de la constante de dissociation K_a .

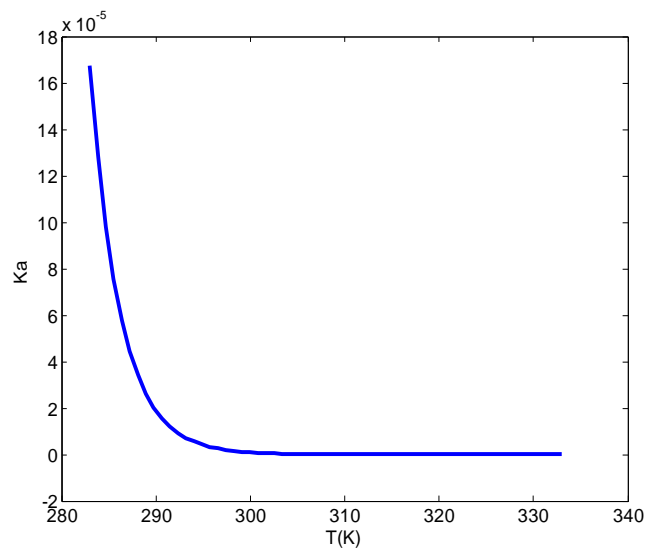


Figure III.5: Les données calculées de la constante de dissociation K_a .

La figure III.6 illustre les données calculées de la constante de dissociation K_b .

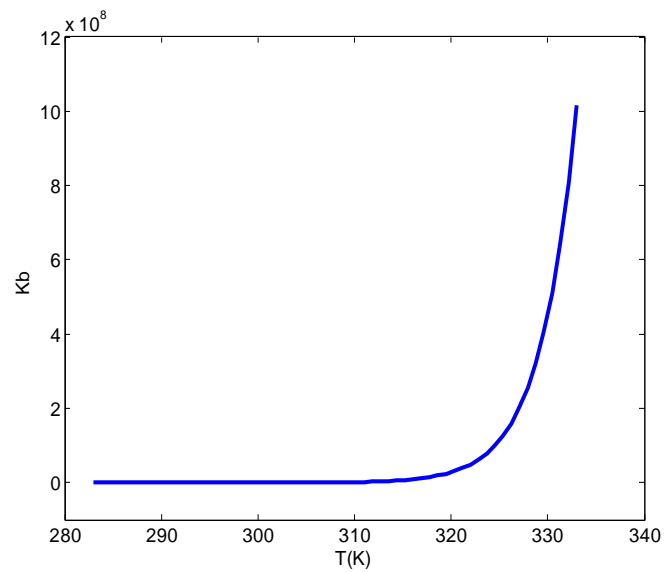


Figure III.6: Les données calculées de la constante de dissociation K_b .

La figure III.7 présente les données calculées de pH au point de charge nulle, pH_{PZC} .

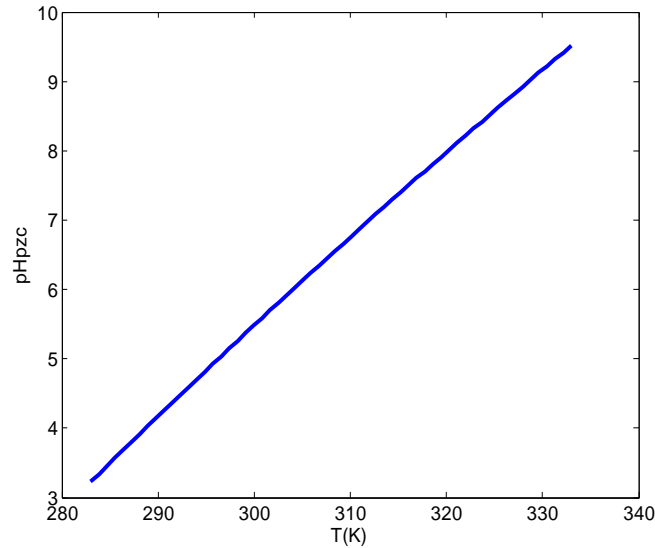


Figure III.7: Les données calculées du pH au point de charge nulle, pH_{PZC} .

Dans les figures (III.5, III.6, III.7), les constantes de dissociation K_a , K_b et le pH_{PZC} en fonction de la température sont illustrés. Il semble que la constante de dissociation K_a varie en sens inverse avec l'augmentation de la température et K_b augmente avec l'augmentation de la température et à la température ambiante $T = 300\text{K}$, K_a et K_b sont égaux respectivement à $3,946 \times 10^{-7}$ (mole/l), $2,407 \times 10^{-5}$ (mole/l). pH_{PZC} augmente avec l'augmentation de la température et à $T = 300\text{K}$ est égale à 5,422.

III.2.7. Caractérisations électriques

Les caractéristiques $I_{\text{DS}} = f(V_{\text{GS}})$ permettent d'extraire les paramètres propres au transistor MOS. Ce sont des paramètres classiques typiques liés à la technologie CMOS, à savoir: G_m , λ et V_T (respectivement: transconductance, paramètre de modulation et tension de seuil). La méthodologie d'extraction des paramètres est illustrée par la figure III.9:

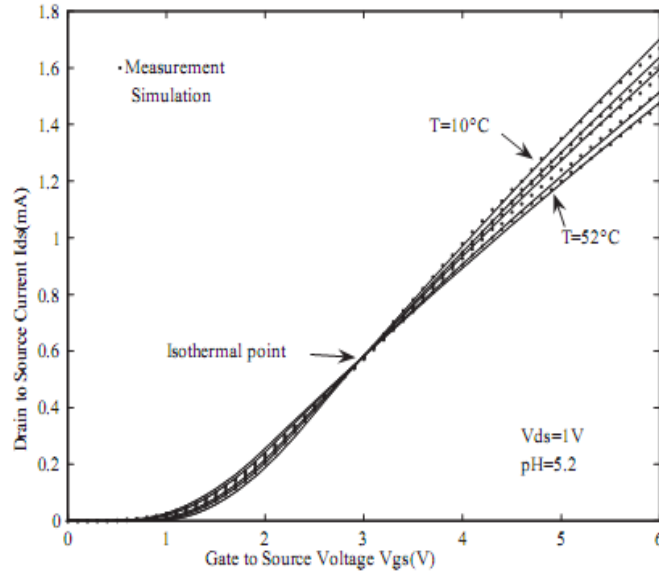


Figure III.8: Caractéristiques $I_{DS} = f(V_{GS})$ de l'ISFET pour différentes températures (données mesurées et calculées)

La tension V_{DS} est maintenue constante. Les caractérisations sont effectuées avec des températures différentes. Pour un courant de drain-source I_{DS} fixe, nous observons une variation de la tension de seuil (plus précisément de composantes ψ et E_{ref} , correspondant au potentiel de surface et de la tension de référence), dépendante de la température fait l'objet de la figure III.8.

D'abord, les données de la courbe caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ sont dérivées pour obtenir la courbe de transconductance $G_m(V_{GS})$. Son maximum permet de déterminer le point d'inflexion à partir duquel est définie la tangente à la courbe $I_{DS} = f(V_{GS})$. La pente de cette tangente correspond au coefficient de transconductance, noté G_m , alors que son intersection avec l'axe des abscisses V_{GS} représente la tension de seuil, notée V_T . [60,61]

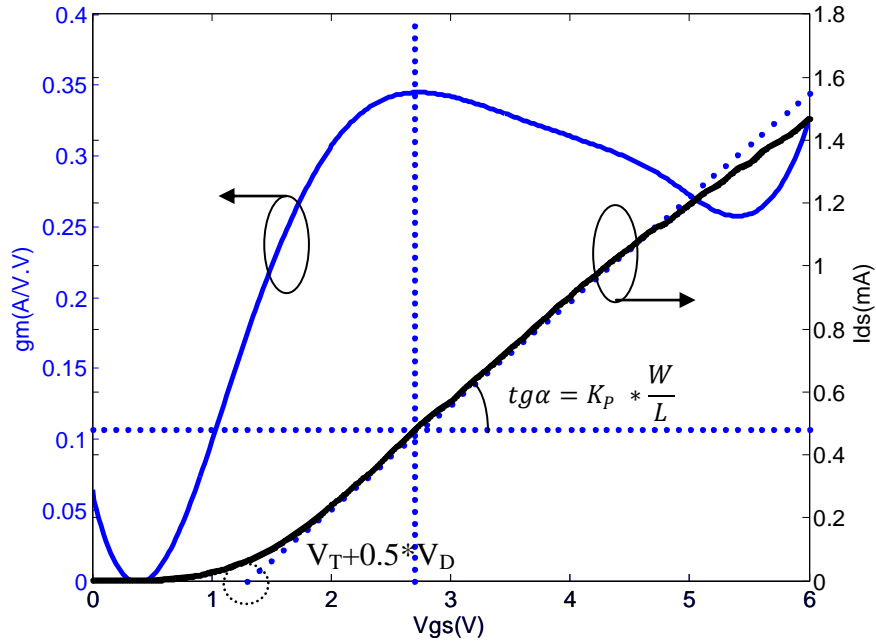


Figure III.9: Extraction de la tension de seuil et du coefficient de la transconductance
($V_{DS}=0.5$ V, $pH=5.2$, $T=52^{\circ}C$).

IV.2.7.1 .Variation de la tension de seuil V_T avec la variation de la température

La tension de seuil dépend de la température, cette dépendance est mise en évidence par l'équation qui suit :

$$V_T(T) = V_T - TCV(T - T_{nom}) \quad (III-28)$$

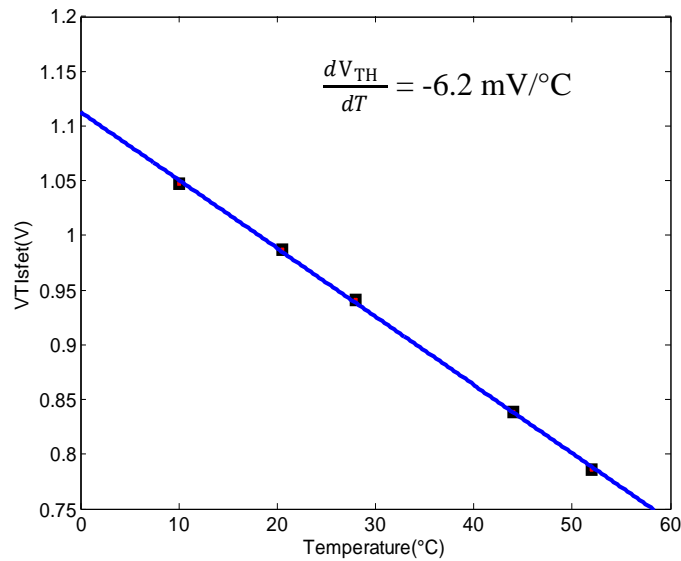


Figure III.10: La variation de la tension de seuil en fonction de la température ($V_{DS}=0.5 \text{ V}$, $pH=5.2$).

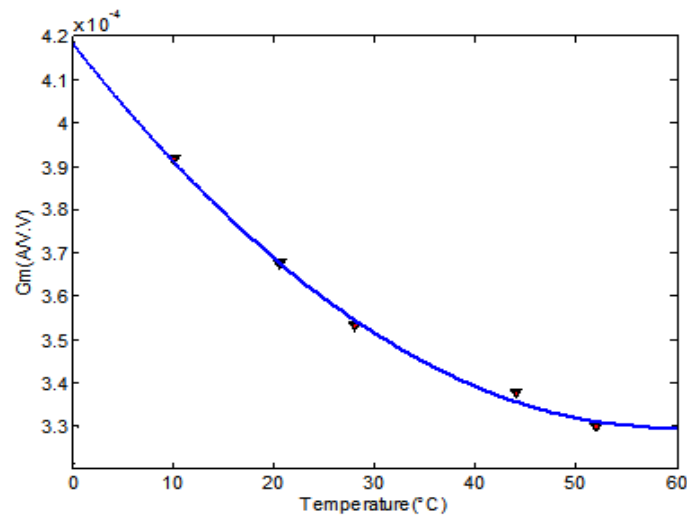
La figure III.10 montre la variation linéaire de la tension de seuil en fonction de la température, obtenue au moyen du tracé $I_{DS} = f(V_{GS})$. Notons que lorsque la température augmente de 283 K ($10^{\circ}C$) à 333 K ($60^{\circ}C$), la tension de seuil diminue de 1.0473V à 0.7863V avec une diminution de 0.261V. Selon la figure III.8 la tension de seuil $V_T = 0,944 \text{ V}$ à $T = 27^{\circ}C$.

Lorsque le pH est maintenu constant à 5,2, la dérive en température peut être estimée à $-6,2 \text{ mV}/^{\circ}C$. Cette valeur de dérive est supérieure à la dérive de la tension de seuil de transistor MOSFET, estimée à environ $2 \text{ mV}/^{\circ}C$ [56].

III.2.7.2. Variation du coefficient de transconductance G_m avec la température

Le coefficient de transconductance G_m dépend aussi de la température. Ce paramètre dépend en fait de la mobilité des porteurs de charge et de la capacité de l'oxyde. L'expression permettant de mettre en évidence la variation du paramètre de transconductance avec la température est donnée ci-dessous.

Nos résultats de simulation sont regroupés sur la figure III.11.



. **Figure III.11:** Paramètre de transconductance G_m en fonction de la température ($V_{DS} = 0.5V$, $pH = 5.2$).

Le paramètre de transconductance $G_m = \mu_{eff} C_I \frac{W}{L} = 0,3559 \cdot 10^{-3} (A/V^2)$ à $T = 27^\circ C$. Le paramètre de transconductance diminue avec l'augmentation de la température. Les paramètres du modèle SPICE niveau 3, définis la plupart du temps à partir de données expérimentales, ont permis de simuler avec précision le comportement de transistors MOS. La majorité des valeurs des paramètres du modèle (paramètres de MOSFET) adoptées pour les simulations de la structure pH-ISFET sont énumérées dans le tableau 1.

Paramètres de la partie MOSFET & du potentiel de surface			
Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
$\mu_0 (cm^2 / V.s)$: Mobilité	845	Ca (Kelvin)	1466
$\theta (1/V)$: Facteur de modulation de la mobilité	0,025	Da	180,9
Vmax (m/s) : La vitesse maximum des porteurs du canal	7E4	Ea	- 33,3
		Cb (Kelvin)	780,4
$C_{DL} (F/cm^2)$: Capacité de la double couches	26.7E-6	Db	- 234,2
$N_s (cm^2)$: Nombres de sites	4.5E14	Eb	41,47

Tableau III.1: Les valeurs des différents paramètres du modèle ajusté.

III.2.7.3. Variation du courant de drain en fonction de la température.

- Variation du courant de drain $I_{DS} = f(V_{DS})$ avec pH et T constantes pour différentes valeurs de V_{GS} :

A partir de la figure III.12, le paramètre λ de modulation de la longueur du canal peut être évalué, dont lequel λ est égale à $9,25 \cdot 10^{-3}$ (1/V) à $V_{GS} = 1.5V$. L'expression de la région de saturation qui est l'eq. (III-29) a été modifiée et est exprimé comme suit :

$$I_{DSat} = K_n (V_{GS} - V_T)^2 \quad (III-29)$$

$$I_{DSat} = K_n (V_{GS} - V_T)^2 (1 + \lambda V_{DS}) \quad (III-30)$$

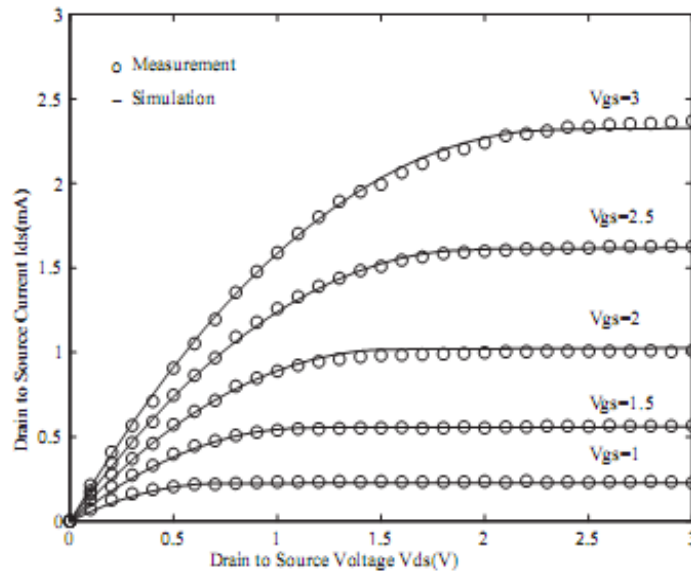


Figure III.12: Caractéristiques simulées et mesurées de la sortie de pH-ISFET:

(pH = 5,2, T = 25°C).

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ du modèle spice niveau 3 et pour différentes valeurs de V_{GS} est représentée sur la figure III.13. Ces résultats sont obtenus sous environnement MATLAB pour une tension V_{GS} variant de 1.5V à 3.5V.

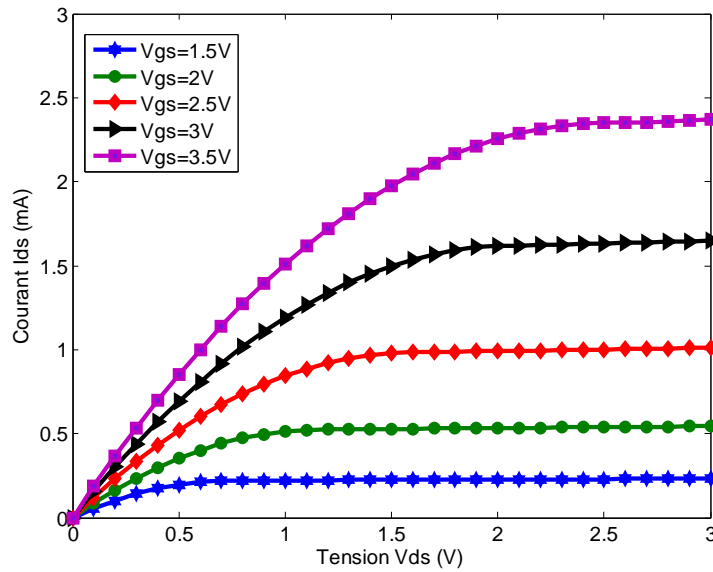


Figure III.13: Effet de la variation de la tension V_{GS} sur le courant de drain I_{DS}

La figure ci-dessous présente l'évolution des caractéristiques de transfert pour un microcapteur pH-ISFET plongé dans des milieux : acides (pH = 1 et 4), neutre (pH=7) et basique (pH =10).

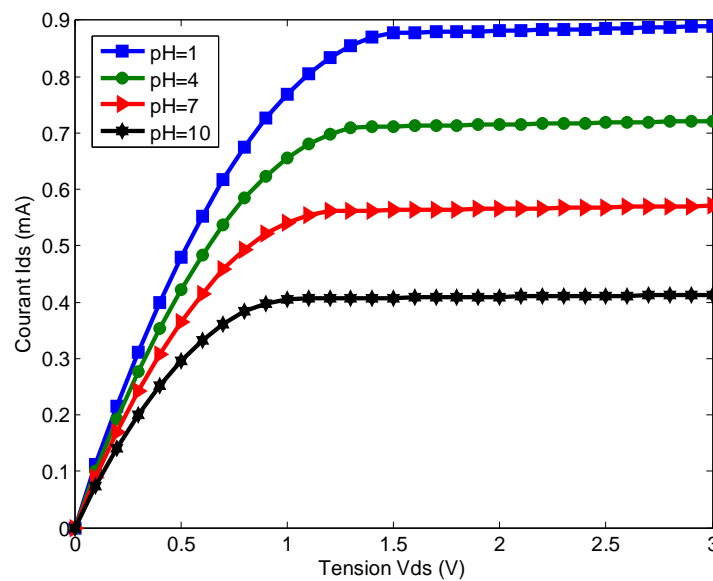


Figure III.14: Effet de la variation de pH sur le courant de drain I_{DS}

Le décalage des courbes selon la valeur du pH est bien net, avec un décalage vers les courants plus positifs (vers le haut) pour la valeur du pH acide (charges positives), et un décalage vers les courants moins positifs (vers le bas) pour celle de base (charge négative). Cela confirme la faisabilité d'utiliser ces capteurs dans la détection du pH.

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour différentes valeurs de V_{DS} est représentée sur la figure III.15:

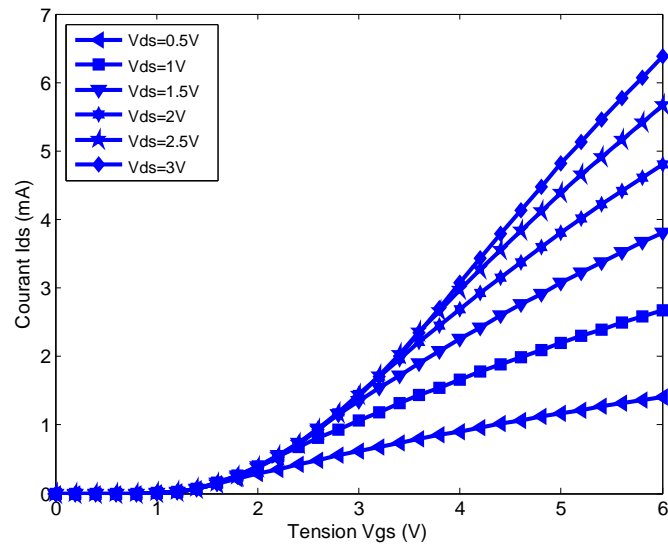


Figure III.15: Courant de drain $I_{DS} = f(V_{GS})$ à une température constante $T=25^{\circ}\text{C}$ pour différentes valeurs de V_{DS} .

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour différentes valeurs de pH est représentée sur la figure III.16:

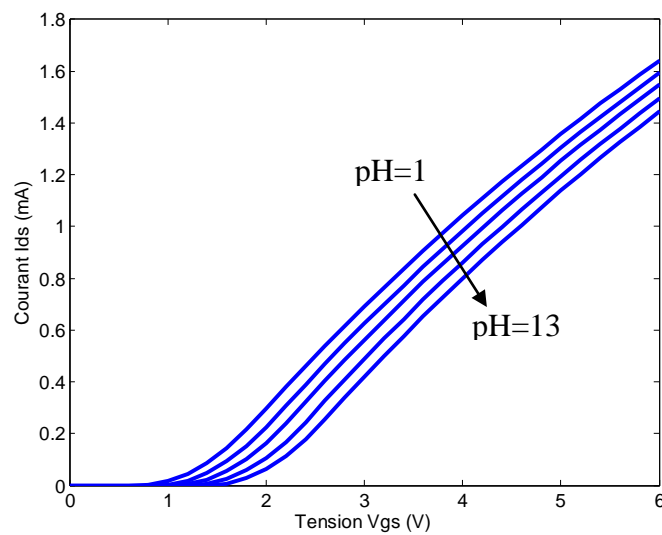


Figure III.16: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ à $V_{DS} = 0.5\text{V}$ pour $\text{pH}=1$, $\text{pH}=4$, $\text{pH}=7$, $\text{pH}=10$ et $\text{pH}=13$.

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de pH est représentée dans les figures (III.17, III.18).

Pour pH=4 :

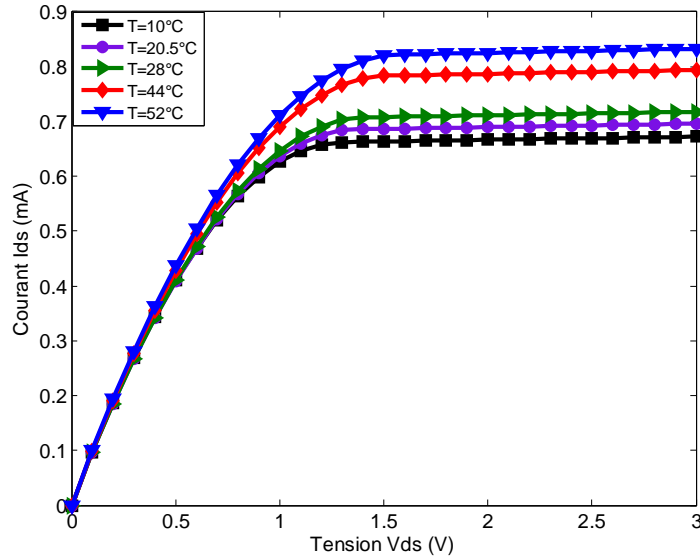


Figure III.17: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ avec la température à pH= 4

Pour pH=10 :

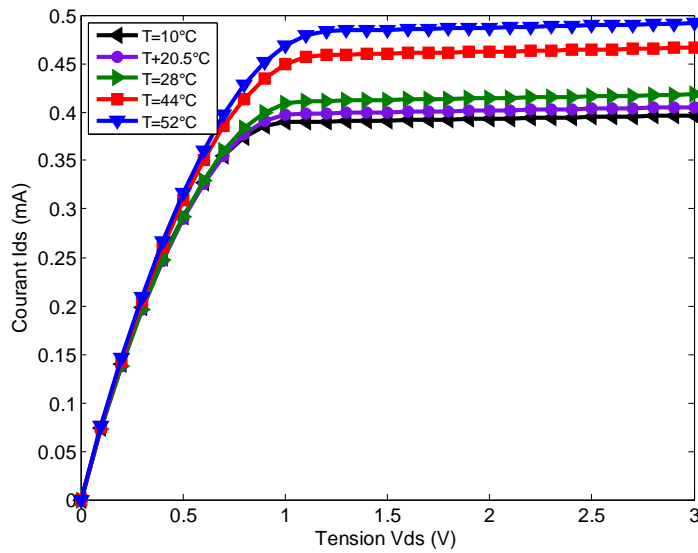


Figure III.18: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$ avec la température à pH=10

La caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ pour différentes températures est représentée sur les figures (III.19, III.20).

Pour pH=5.2 :

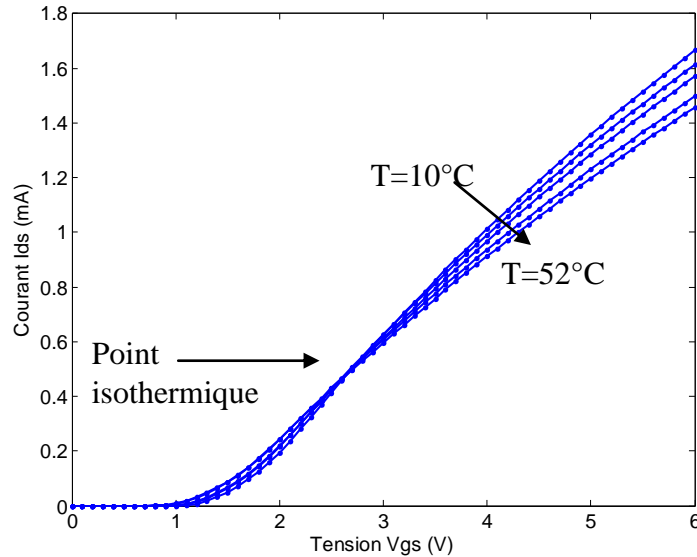


Figure III.19: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ avec la température à $V_{DS} = 0,5\text{V}$.

Pour pH=10 :

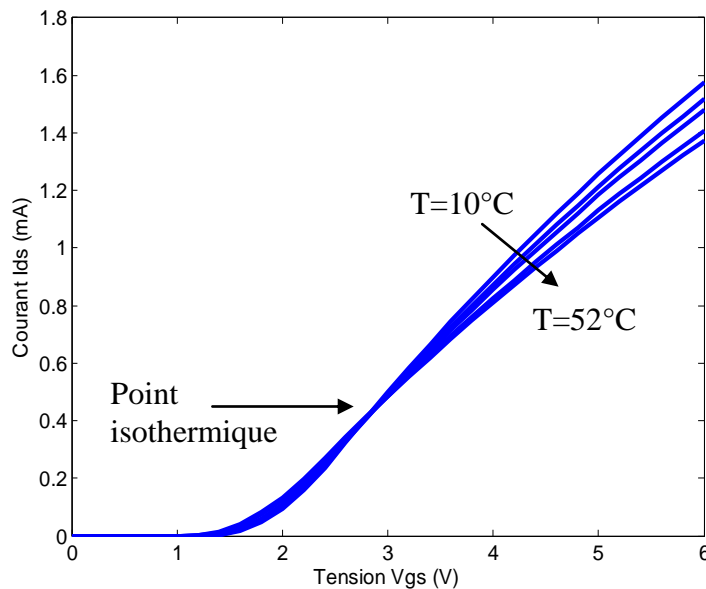


Figure III.20: Variation de la caractéristique $I_{DS} = f(V_{GS})$ avec la température à $V_{DS} = 0,5\text{V}$.

On remarque que toutes ces courbes se croisent en un seul point appelé: coefficient de température zéro, noté ZTC. Quand un capteur est polarisé au point ZTC, le courant de drain

ne varié pas avec la température. Les caractéristiques des circuits conçus pour fonctionner dans la région ZTC deviennent très peu sensible à n'importe quel changement de température. Ce concept est particulièrement important pour la conception analogique.

Avant le point de polarisation ZTC, le courant du drain augmente avec la température. Si le capteur est polarisé plus loin que le point ZTC, le composant tend à être auto-stabilisé, une augmentation de température résulte une diminution de courant, et donc une diminution en puissance moyenne dissipée.

On peut également montrer à partir de figures (III.19, III.20) que le courant de drain varie considérablement avec la température et ce comportement est observé également dans la littérature [52].

Le potentiel du surface est responsable (à 75%) de décalage de tension de seuil et par conséquent pour le décalage de point isothermique. Prenant en compte de la dépendance en température de K_a et K_b , le modèle est capable de trouver le point isothermique présenté par les capteurs pH ISFET au V_{GS} égale à 3 volts pour pH=10. Les résultats montrent que ce modèle est un meilleur ajustement pour les courbes de mesure.

Pour analyser le paramètre de sensibilité au pH, les courbes de la surface du potentiel par rapport à des pH sont illustrées à la Figure III.18 à différentes températures. Les résultats ont montré que le potentiel de surface varie avec la modification de l'activité de la concentration d'ions dans conformément à la loi de Nernst. Le potentiel de surface se comporte en fonction de la théorie avec une excellente linéarité pour un pH compris entre 1 et 5. L'interférence d'ionisation de l'eau sera observée autour du pH = 7.

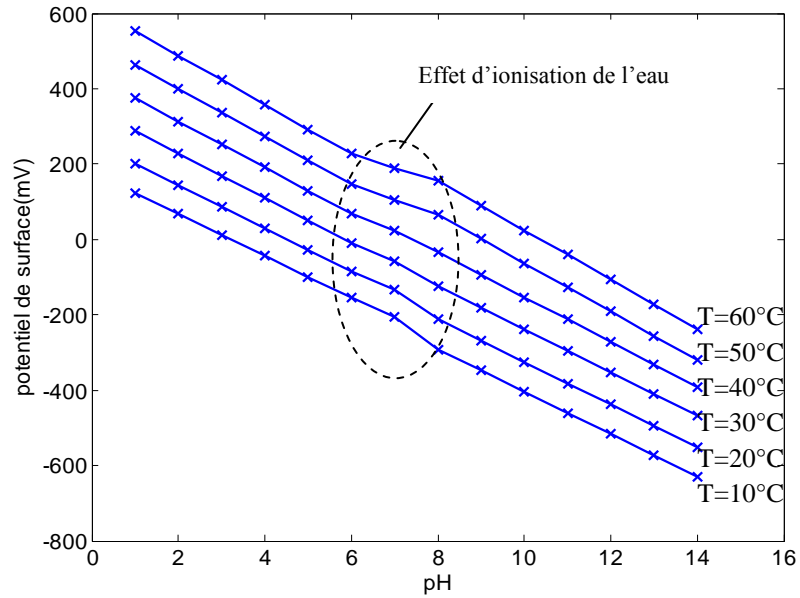


Figure III.21: Potentiel de surface en fonction du pH à différentes températures de fluide.

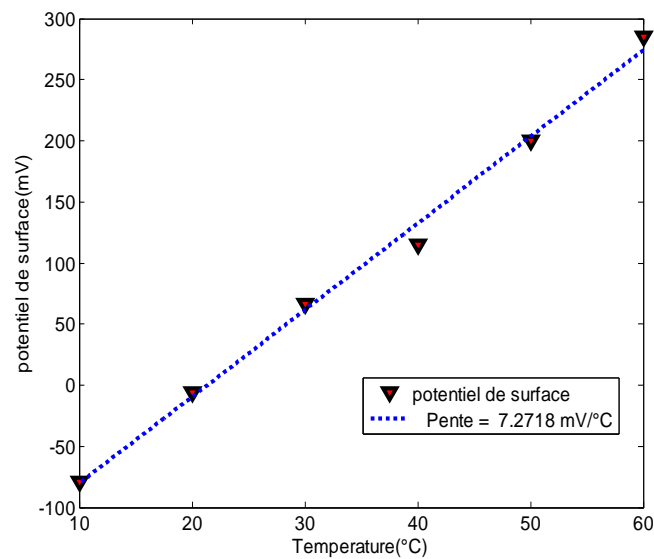


Figure III.22: Relation entre le potentiel de surface et la température ambiante pour pH=5.2

La figure (III.22) montre une dépendance linéaire entre le potentiel de surface et la température avec une pente de 7,2718 mV/°C.

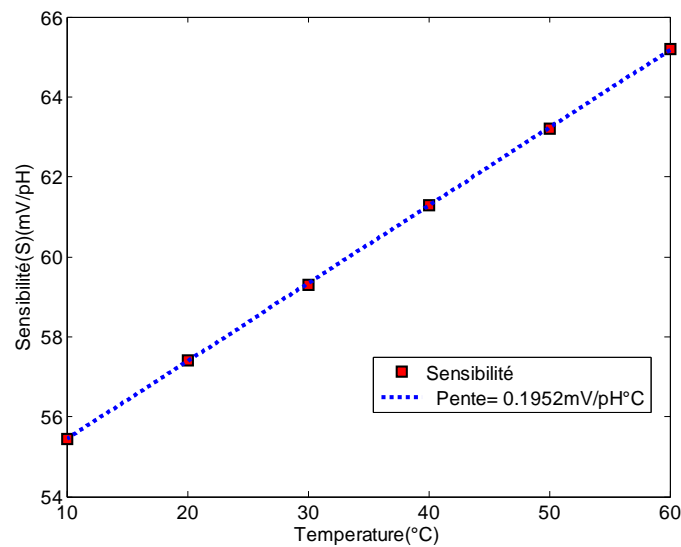


Figure III.23 La sensibilité du pH en fonction de la température (dS/dT).

Le capteur présenté ici ayant une sensibilité linéaire de 55,44 mV/pH à $T=10^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 65,2 mV/pH à $T=60^{\circ}\text{C}$ sur la gamme située entre pH_1 et pH_5 avec une pente de 0,1952 mV/pH $^{\circ}\text{C}$.

Les effets de la température ont pu être mis en évidence en traçant les caractéristiques du modèle en se référant aux équations régissant le fonctionnement du capteur. Cependant il est à noter que pour les concepteurs de dispositifs et des circuits, on utilise plutôt des simulateurs électriques tel que le SPICE et ceci en utilisant les paramètres du modèle qui sont obtenus après extraction. Cette deuxième étape du travail nous a permis d'utiliser le logiciel de simulation SPICE afin de tracer les caractéristiques du modèle. Les résultats de modélisation que nous avons obtenus sont exprimés dans ce qui suit.

III.3. Modélisation SPICE du pH-ISFET

III.3.1. Présentation du simulateur PSPICE [8,62]

Pour étudier le comportement électrique des composants, on utilise généralement un simulateur électrique. En effet, ce type de simulateur permet d'étudier le comportement électrique d'un composant à travers un schéma électrique équivalent le modélisant.

Il existe de nombreux types de logiciels dédiés à la simulation, le choix de ce dernier est guidé par le type de composant, le type d'analyse et la taille du circuit.

Dans notre cas, nous avons choisi, pour nos simulations électriques de pH-ISFET, le logiciel SPICE. Son succès vient en majeure partie du fait qu'il a été rendu public. Ainsi les industriels et les universitaires ont pu contribuer à son développement. SPICE est l'acronyme de "Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis". Ce logiciel est un simulateur temporel analogique de circuits intégrés et de composants, développé au début des années 70 à l'Université de Californie à Berkeley, utilisant une description nodale pour la résolution du système par les lois fondamentales de Kirchhoff.

La simulation SPICE peut être considérée comme une "mesure au laboratoire" à condition que les modèles des composants utilisés les décrivent de la façon la plus exacte possible. Plusieurs fondeurs mettent à la disposition des concepteurs les modèles SPICE de leurs composants. L'ensemble de ces modèles de composants est souvent réuni dans une bibliothèque. Il est aussi possible de définir une nouvelle fonction électronique par un macro-modèle par assemblage de différents modèles de composants qui constituent son schéma électrique équivalent. C'est exactement la procédure que nous allons suivre pour modéliser le microcapteur pH-ISFET car leur structure physique est différente de celle des transistors MOS de signal définis dans SPICE.

Nous avons choisi de modéliser le microcapteur pH-ISFET décrit dans le chapitre 2, ce qui nous permettra de vérifier le modèle établi en comparant les résultats de simulation électrique à la mesure.

Il existe plusieurs niveaux de modèles MOS introduits dans le logiciel SPICE. Nous allons donner ici les caractéristiques principales de quelques niveaux de modèles SPICE du transistor MOS introduits dans ce logiciel :

- i) **Le niveau 1** : date de 1967, c'est le premier modèle SPICE établi pour modéliser le transistor MOS. Cependant, il ne correspond qu'au transistor MOS à canal long, permettait de simuler assez fidèlement le fonctionnement du transistor MOS réalisé avec la technologie de l'époque. La réduction de la taille des composants rendait le modèle inadéquat car il ne tenait pas compte des effets de petites géométries et de réduction de la mobilité (ne tient pas compte de la faible inversion et de la température).
- ii) **Le niveau 2** : celui-ci complète le " Le niveau 1 ", c'est un modèle analytique qui tient compte de la majorité des phénomènes du second ordre dans le transistor MOS de petites dimensions. Ce modèle correspond aux transistors MOS à canal court mais sa formulation

présente des problèmes de convergence. Cependant, ce modèle est lourd en calcul: la volonté de prendre en compte tous les effets du canal court impose d'ajouter au modèle des équations très complexes.

- iii) **Le niveau 3** : c'est un modèle semi-empirique qui s'appuie sur des valeurs expérimentales pour décrire la plupart de ces paramètres. Il est optimisé pour les composants à canal court utilisés dans les circuits numériques. C'est un modèle qui correspond aux transistors MOS à canal court.
- iv) **Le niveau 4** : c'est le modèle BSIM du logiciel SPICE adapté aux transistors MOS de petites dimensions à canal court, mais il utilise plus de 60 paramètres pour décrire le comportement électrique et les effets de géométrie. Tous les paramètres doivent être définis par le concepteur et il n'y a donc pas de valeur par défaut pour les paramètres. Il peut y avoir des problèmes si l'un des paramètres est manquant.

Nous avons donc choisi, le modèle SPICE niveau 3 car la plupart de ses paramètres sont obtenus par l'expérimentation. Les valeurs des paramètres du modèle (paramètres de MOSFET) adoptées pour les simulations de la structure pH-ISFET sont énumérées dans le tableau 1 de la première partie.

II.3.2. Techniques de modélisation [63]

Nous pouvons distinguer principalement trois techniques de modélisation à avoir :

II.3.2.1. La macromodélisation

La macromodélisation consiste à décrire le comportement d'un circuit par l'utilisation des primitives d'un simulateur. Le but essentiel de la macromodélisation est de remplacer un système électronique ou une partie de ce système (une fonction ou un dispositif actif) par un modèle afin de réduire significativement la taille du circuit et ainsi réduire le temps de simulation électrique effectuée en phase de conception

Les macromodèles sont construits à partir d'un nombre réduit de composants. Les composants utilisés sont des composants primitifs du simulateur. Nous pouvons inclure des éléments passifs (résistance, capacité, ...etc), des sources dépendante et indépendante de type courant ou de tension linéaire ou non, statique, temporelles ou fréquentielles qui sont intégrés dans le module ABM (Analog Behavioural Modeling) de PSPICE.

II.3.2.2. La modélisation structurelle

La modélisation structurelle consiste à décrire le composant ou le circuit par sa structure, c'est à dire par les éléments qui le décrivent (capacité, résistance, diode, ...etc). Le modèle structurel s'aligne ainsi sur la bibliothèque du fondeur ou du fabricant de circuit intégré. Il prend en compte les paramètres technologiques utilisés en fabrication et demande un temps d'analyse trop important lors de la simulation des systèmes complexes.

II.3.2.3. La modélisation comportementale

La modélisation comportementale permet de modéliser un circuit par sa fonction de transfert, de réduire les temps de conception et de concevoir des circuits de plus grande qualité.

III.3.3. Macro-modélisation du capteur pH-ISFET [62]

Le modèle de pH-ISFET est un modèle SPICE basé sur le modèle du MOSFET, la réponse du capteur au pH est exprimée en utilisant la théorie du site-binding.

A partir du modèle SPICE "level 3" du transistor MOSFET, un modèle du pH-ISFET est développé par l'introduction de l'équation de la tension de seuil du transistor MOS qui a été remplacée par l'équation exprimant la tension de seuil pour l'ISFET. Les termes de cette équation liés au silicium (potentiel de Fermi, densité de charge,...) sont maintenus puisque l'ISFET est réalisé aussi dans du silicium. La modification concerne les termes spécifiques au pH-ISFET, comme le potentiel de l'électrode de référence, le potentiel de surface du solvant, le potentiel électrochimique de la solution. Les paramètres sensibles à la température sont définies pour étudier leurs influences.

Ce Macro modèle considère l'ISFET comme deux étages séparés, un étage électrochimique (interface électrolyte-isolant) et un étage électronique (MOSFET).

La figure (III-24) représente le modèle d'un circuit électrique équivalent de pH-ISFET.

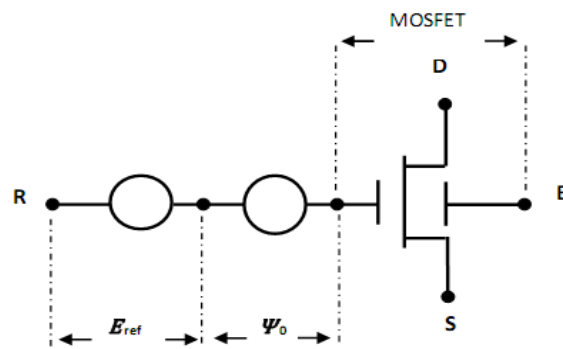


Figure III.24: Macromodèle du circuit équivalent de pH-ISFET.[64]

E_{REF} : Le potentiel de l'électrode de référence

Ψ_0 : Le potentiel d'interface électrolyte –isolant

C_{Gouy} : Capacité de Gouy-Chapman

C_{Helm} : Capacité de Helmholtz

D: Drain.

S: Source.

B: Substrat.

$$\Psi_0 = 2,303 \frac{KT}{q} \frac{\beta(T)}{\beta(T)+1} \left(pH_{pcn} - pH \right) \quad (III-34)$$

La Figure III.25 représente le composant ajouté à la bibliothèque du simulateur PSPICE après implémentation par un circuit écrit en langage PSPICE.

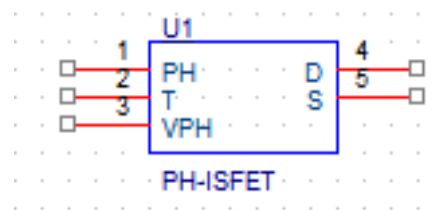


Figure III.25: pH-ISFET comme composant de la bibliothèque PSPICE.

La simulation a été réalisée au moyen du circuit de la figure III.26:

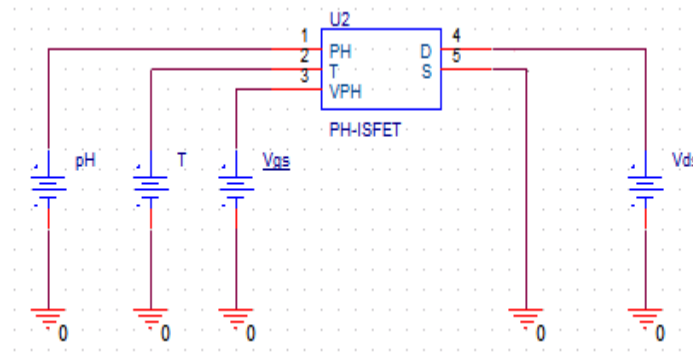


Figure III.26: Circuit de simulation des caractéristiques de l'ISFET.

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

III.3.4. Simulation du modèle ISFET avec PSPICE

Les ISFET $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ utilisés dans la simulation suivante ont été fabriquées, et caractérisé en laboratoire d'analyse et d'architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) à Toulouse, France. Premièrement, le modèle présenté ci-dessus pour pH-ISFET a été testée à température constante. Sur la base de la mesure, les paramètres inconnus du modèle ont été déterminés selon une méthode de Newton-Gauss à base d'une procédure des moindres carrés. Le modèle théorique a été implémenté sur le simulateur PSPICE.

III.4. Les caractéristiques électriques et chimiques du pH-ISFET

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

Les caractéristiques du transistor $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de V_{GS} , sont représentées sur la figure III.27.

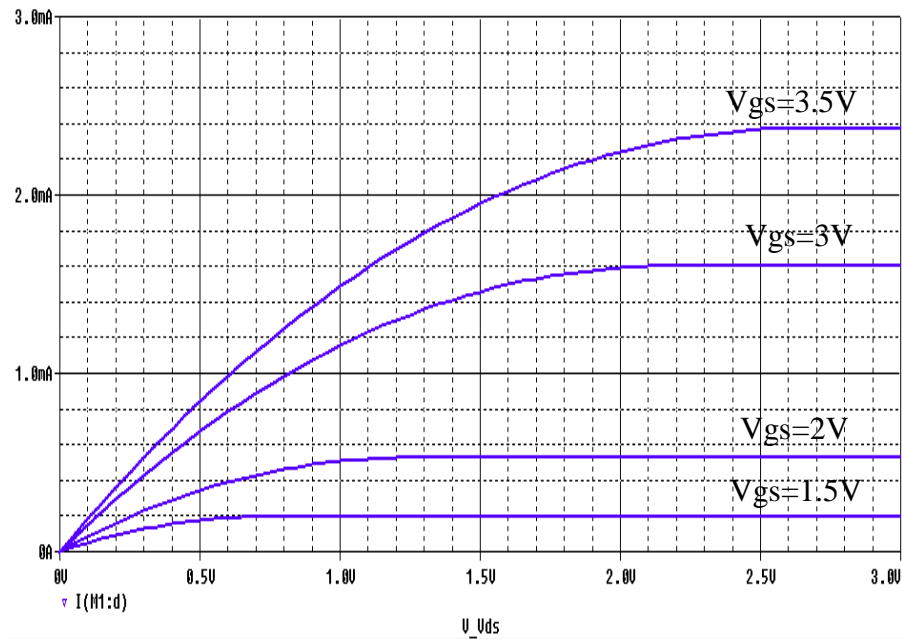


Figure III.27: Courant de drain pour différentes valeurs de V_{GS} ($V_{GS}=1.5$, $V_{GS}=2$, $V_{GS}=3$ et $V_{GS}=3.5$).

Pour un $pH=5.2$ à $T=25^{\circ}C$, on remarque qu'en augmentant la valeur de la tension V_{GS} , le courant de drain I_{DS} augmente, ce qui est tout à fait normal et peut être directement vérifié en se référant à l'équation du courant I_D et ce qui est conforme avec les caractéristiques du microcapteur pH-ISFET.

Les caractéristiques typiques de courant I_{DS} par rapport à la tension V_{DS} (I_{DS}/V_{DS}) sont présentées sur la figure III.28. Les valeurs de pH de la gamme de solution de 1 à 10 avec une température constante fixée à $T = 25^{\circ}C$.

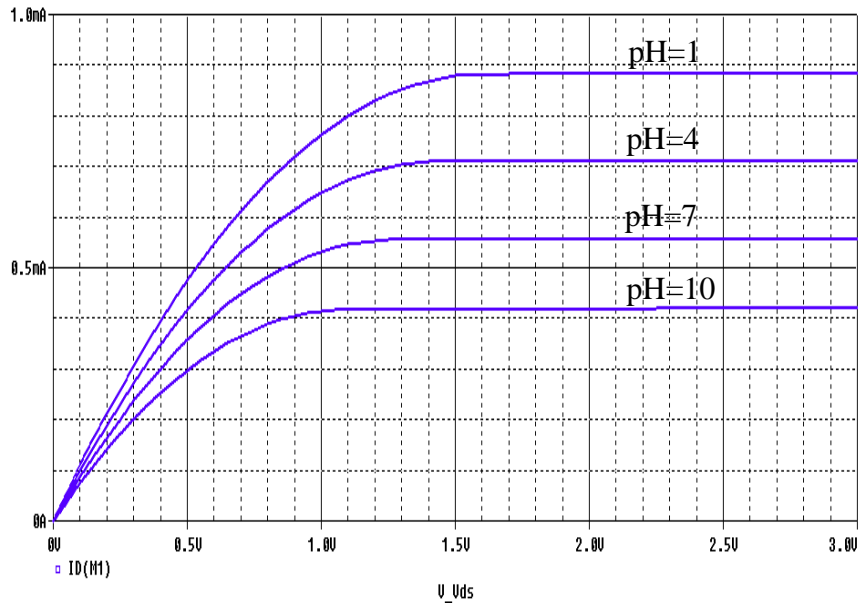


Figure III.28: Courant de drain $I_{ds}=f(V_{ds})$ pour différentes valeurs de pH (pH=1, pH=4, pH=7 et pH=10) avec $V_{GS}=2,24V$

Le courant I_{ds} diminue en augmentant le pH. On constate qu'en régime de saturation, le courant drain-source diminue de 0,46 mA lorsque pH augmente de 1 à 10.

Les caractéristiques de courant I_{DS} par rapport à la tension V_{GS} avec V_{DS} variable sont présentées sur la figure III.29 avec une température constante fixée à $T = 25^{\circ}C$.

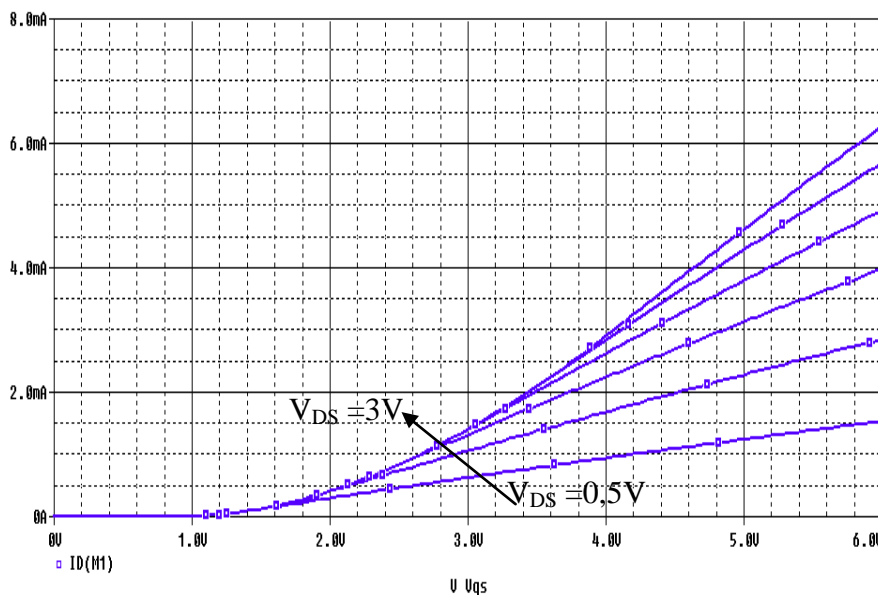


Figure III.29: Courant de drain à différentes valeurs de V_{DS} .

Le courant I_{DS} augmente en augmentant la tension V_{DS} . On constate à $V_{GS}=6V$ que le courant drain-source augmente de 4,75 mA lorsque V_{DS} augmente de 0,5V à 3V.

Les caractéristiques I_{DS}/V_{DS} ont été effectués à des valeurs de pH=4 et pH=1 à des températures variables. Les résultats sont représentés sur la figure (III.30).

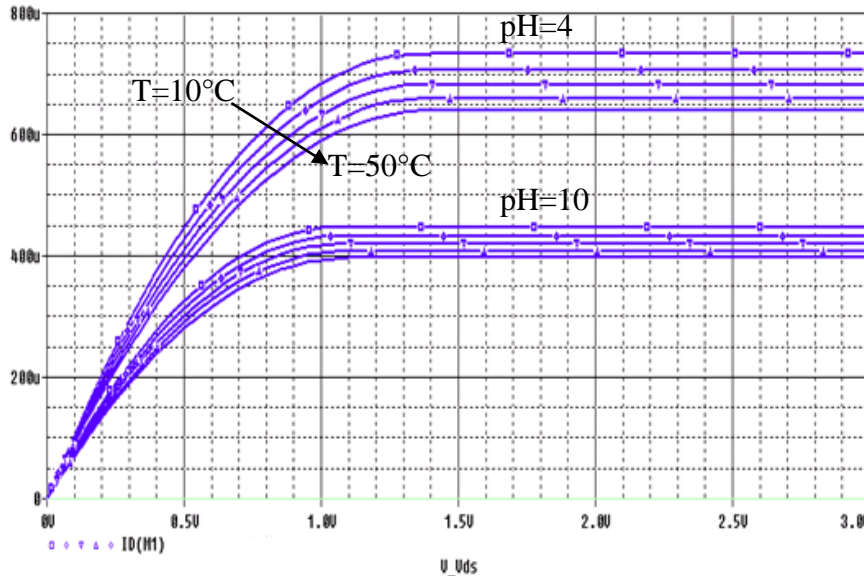


Figure III.30: Variation du courant du drain en fonction de la tension de polarisation $I_{ds}=f(V_{ds})$ pour différentes valeurs de températures de $T=10^{\circ}C$ à $T=50^{\circ}C$.

Le courant I_{DS} diminue en augmentant la température. On constate qu'en régime de saturation, le courant drain-source diminue de 50 μA lorsque la température augmente de 40°C pour pH=10 et de 90 μA pour pH=4.

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

Le modèle implémenté a été utilisé pour étudier l'effet de la température sur le comportement de pH-ISFET. On fait varier alors la température de 10°C à 52°C, et on examine la variation du courant I_{DS} . Les résultats de simulations sont donnés sur la figure (III.32). Ils représentent une dépendance en température typique des caractéristiques d'ISFET.

- Une analyse « DC- SWEEP », en fixant V_{DS} à 0.5 V et le pH à 5.2, on fait varier la tension V_{GS} de 0 à 6 V, pour les valeurs de la température 10°C , 20°C, 28°C, 44°C et 52°C ce qui donne les résultats suivants :

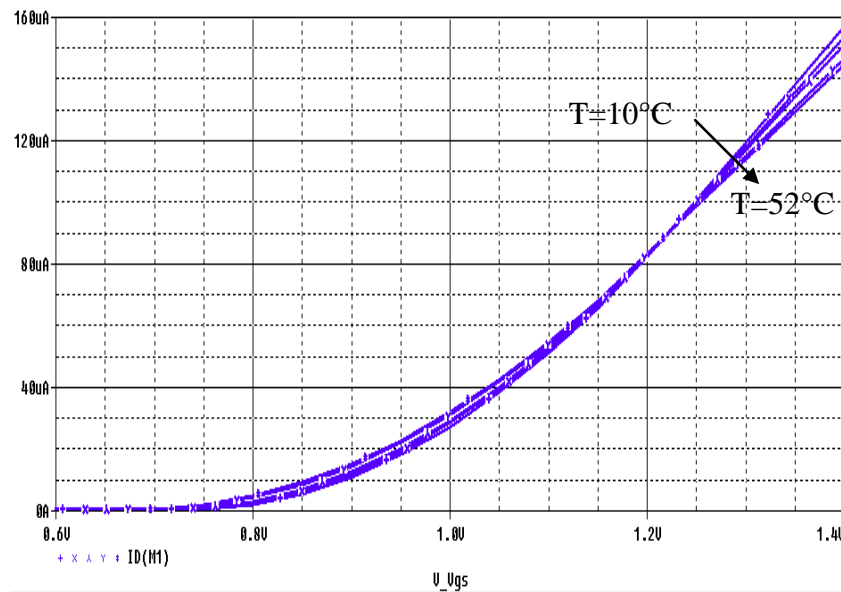


Figure III.31: Courant de drain pour différentes valeurs de température

La figure III.31 montre la dérive thermique des caractéristiques $I_{DS}(V_{GS})$ pour $\text{pH} = 5,2$ et pour des valeurs de températures de 10°C à 52°C , ainsi que le courant du point de stabilité thermique appelé aussi le point à coefficient de température zéro qui égale dans ce cas à: I_{DS} (A thermal point) = $90 \mu\text{A}$.

On peut remarquer que toutes les caractéristiques se croisent en un point de travail isotherme pour une tension de grille autour de 1,22 volts. En ce point pH-ISET se comporte de la même manière quel que soit la température à laquelle il est soumis et donc quel que soit l'application à laquelle il est destinée.

Par une analyse « DC- SWEEP », en fixant V_{DS} à 0.5 V, en fait varier la tension V_{GS} de 0V à 6V et le pH pour les valeurs 1, 4, 7,10 et 13 à la température 25°C , on obtient:

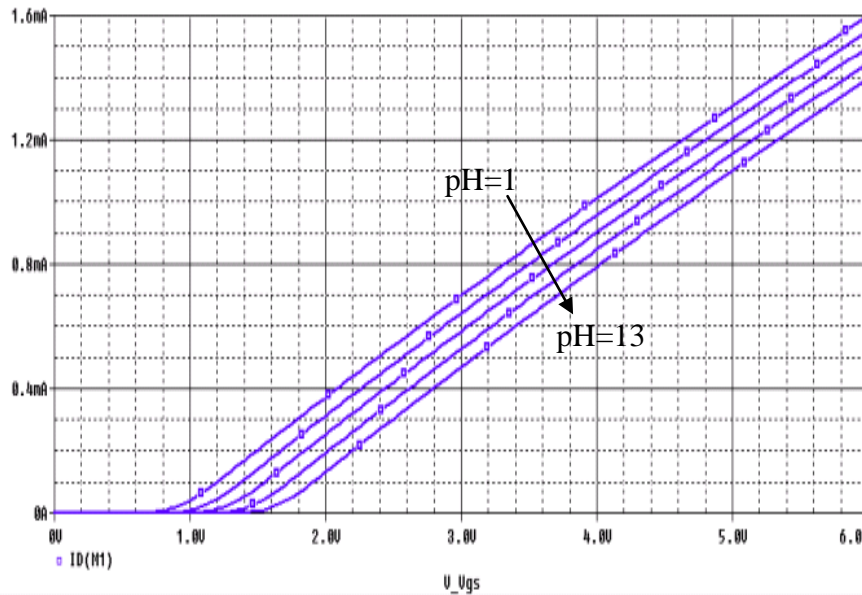


Figure III.32: Variation du courant du drain en fonction de la tension de polarisation V_{GS} de l'ISFET pour différentes valeurs de pH.

La tension appliquée sur la grille du capteur pour différentes valeurs du pH introduit un décalage de la tension de seuil qui varie en fonction de la concentration des ions H^+ .

Enfin, sur la base de notre modèle développé et les résultats expérimentaux, le comportement global de la température du pH-ISFET doit être principalement lié à la structure chimique sensible électrolyte/isolant SiO_2/Si_3N_4 /semi-conducteur (EIS) et au dispositif MOSFET.

IV.5. Conclusion

Le modèle développé dans ce chapitre a été utilisé pour étudier l'effet de la température sur le pH-ISFET, qui nous a permis de voir la variation de différents paramètres du microcapteur pH-ISFET à base du transistor du modèle SPICE niveau 3 en fonction de la température comme la mobilité des porteurs de charge, la tension de seuil, potentiels etc.... conduisant inexorablement à la variation des caractéristiques électriques principale du modèle sur son courant de drain.

Ce phénomène est lié à 75% au potentiel de surface. Afin de trouver le point isothermique présenté par les capteurs pH-ISFET à V_{GS} égale à 3V, ce modèle prend en compte que les constantes de dissociation K_a et K_b dépendent à la température. Les résultats montrent que ce modèle est un meilleur ajustement pour les courbes expérimentales. Enfin, le modèle

développé a été validé et choisi pour concevoir le FET, qui représente la base de microcapteurs biochimiques.

Chapitre IV

**Compensation de la dérive en
température du pH-ISFET**

IV.1. Introduction

Les avantages des capteurs ISFET sont la taille réduite, la rapidité de la réponse, la simplicité dans la fabrication, à faible coût, haute sensibilité et peut être implémenté par la technologie CMOS. Malgré ces avantages, l'ISFET ayant aussi des inconvénients liés à la dépendance thermique. Donc, pour promouvoir les applications à base d'ISFET, il est nécessaire de trouver une méthode de compensation pour réduire et annuler la dérive thermique.

De nombreux travaux de recherche ont exploités de différentes architectures de circuits de mesure avec l'objectif d'obtenir de bons sensibilité ainsi que la linéarité. La plupart de ces travaux jouent généralement le rôle de traduire la valeur de pH en une tension. Dans ce contexte, il existe de nombreux travaux expérimentaux mais jusqu'à présent les recherches théoriques ont besoin de plus d'études.

Le but de ce chapitre est d'étudier les différentes architectures assurant la compensation de température en utilisant l'outil de simulation PSPICE.

IV.2. Simulation PSPICE du mode individuel [64]

L'opération ISFET peut être obtenu à la fois de la caractéristique dépendant du pH et de comportement de MOSFET. Le comportement d'ISFET a donc de différentes dépendances thermiques qu'il est important de trouver une méthode de compensation pour les réduire.

Dans la première étape, nous avons étudié le circuit de détection individuelle. Ce circuit maintient la tension drain-source V_{DS} et le courant de drain I_{DS} constants. Les simulations ont été effectuées à $V_{DS} = 0,5$ V et $I_{DS} = 90$ μ A. Cela contribue à la caractéristique de sortie de l'ISFET dans le régime linéaire. Le double diélectrique $SiO_2-Si_3N_4$ d'ISFET étudiée a une longueur de canal $L = 30\mu m$ et largeur de canal $W = 800 \mu m$.

La simulation individuelle de circuit de détection est représentée sur la figure IV.2. Nous présentons la tension de sortie V_{OUT} en tant que fonction de la variation du pH sur la figure IV.3.

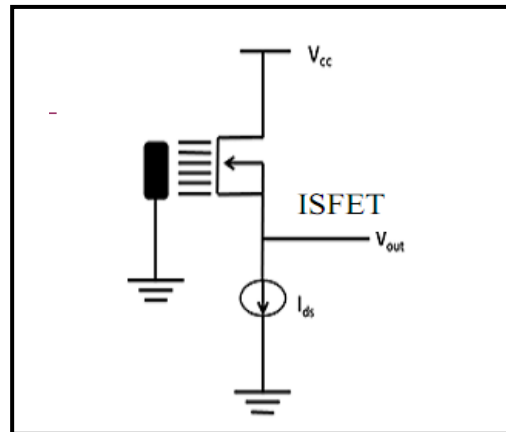


Figure IV.1 : Principe de détection individuelle [64].

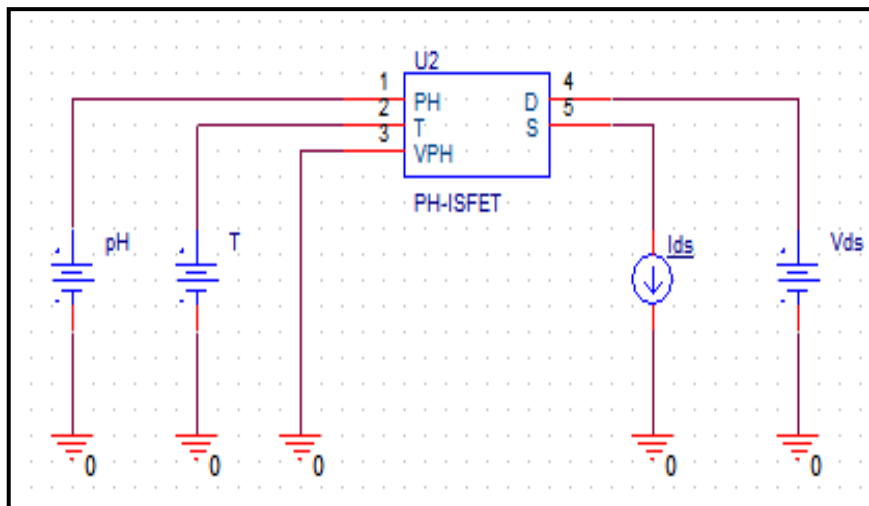


Figure IV.2: Simulation de circuit de détection individuelle sous Pspice

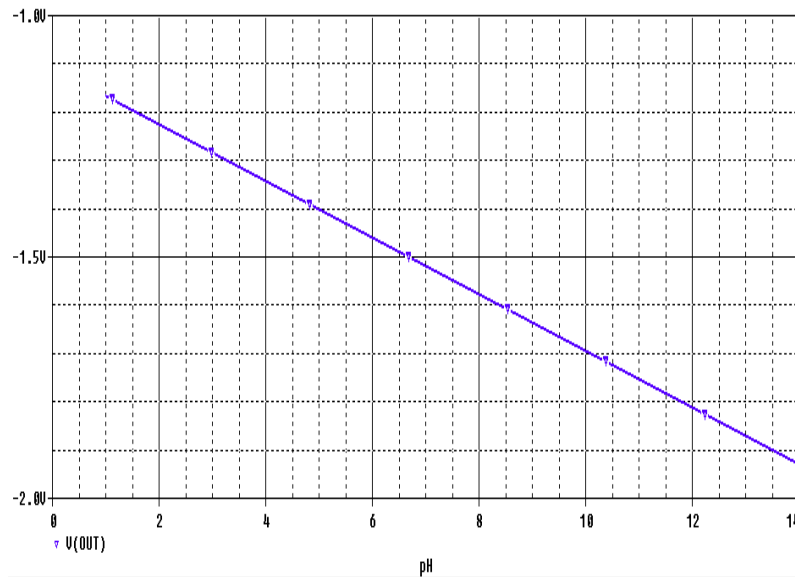


Figure IV.3: Variation de V_{OUT} par rapport à la variation de pH, ($V_{DS}=0.5V$, $I_{DS} = 90 \mu A$) (Pspice).

Les résultats de simulation montrent que le signal extrait V_{OUT} est directement proportionnelle à la variation des valeurs de pH. Dans la gamme de solution de 1 à 14 de fonctionnement de pH, l'ISFET présente une sensibilité d'environ 58,75 mV/pH.

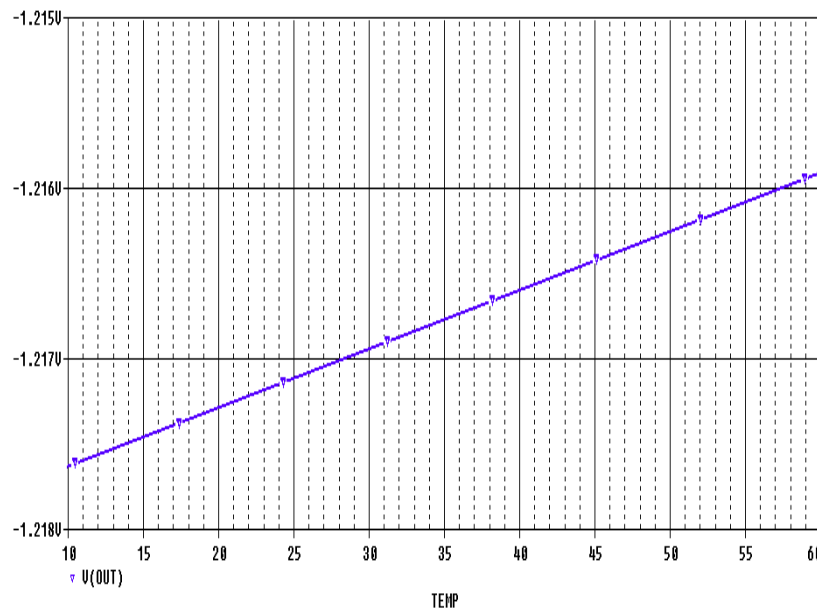


Figure IV.4: La variation de V_{OUT} par rapport à la variation de température pour pH=5,2.

L'effet de la température sur la tension de sortie V_{OUT} est présentée sur la figure IV.4. Nous pouvons remarquer que V_{OUT} augmente lorsque la température s'élève. Par conséquent, le coefficient de dérive en température est environ 0.03 mV/°C.

IV.3. Circuits de mesure du mode différentiel

Diverses études se sont tournées vers l'utilisation et le développement de circuits différentiels pour améliorer la sensibilité d'ISFET et réduire les effets indésirables. La mesure différentielle est une méthode utilisant un capteur ISFET sensible à des espèces détectées et un transistor d'effet de champ de référence. Un tel FET de référence (ReFET) devrait montrer en cas idéal l'insensibilité à toutes les espèces présentées dans la solution de l'échantillon [64].

VI.3.1. Le Circuit de mesure conventionnel CVCC

La membrane ionosensible de l'ISFET génère un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions détectés, ce potentiel est mesuré par rapport au potentiel de l'électrode de référence à l'aide d'une méthode potentiométrique qui mesure la variation du pH traduite par le décalage correspond de la tension de seuil du dispositif ISFET. Le circuit de mesure de la tension de sortie de la figure IV.5 détecte la concentration des ions de la solution en mode courant de drain constant et tension drain -source constante CVCC « constant voltage constant current » avec une électrode de référence émergée dans la solution de pH à mesurer [65,66].

Avec cette configuration, deux tensions constantes 0,2 Volt et 0,7 Volt par exemple sont appliquées aux pôles positifs des deux amplificateurs opérationnels (entrées non-inverseuses) pour maintenir la tension entre le drain (D) et la source (S) de l'ISFET constante à une valeur de 0,5 Volt, d'autre part la résistance (R_{ext}) peut être ajustée pour fixer le point de stabilité thermique «A thermal point» à un courant de drain constant [67].

Pour maintenir l'ISFET en fonctionnement dans la région linéaire de sa réponse $I_{DS} = f(V_{GS})$, les variations de la tension grille-source de sa tension de seuil doivent être directement proportionnelles aux variations des valeurs de pH. La différence de potentiel entre la grille ionosensible (G) et l'électrode de référence (Ref) est ainsi déterminée par la concentration en ions dans la solution.

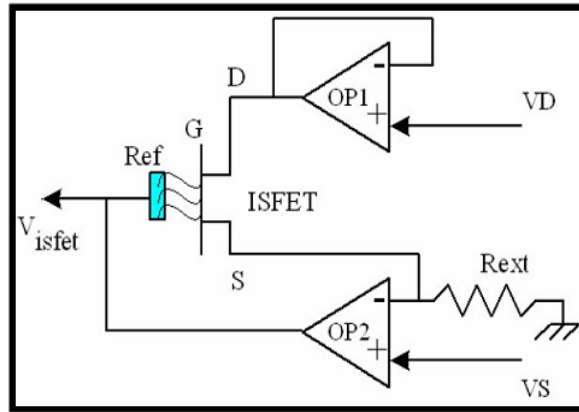


Figure IV.5: schéma du circuit de mesure conventionnel CVCC à électrode de référence flottante [68].

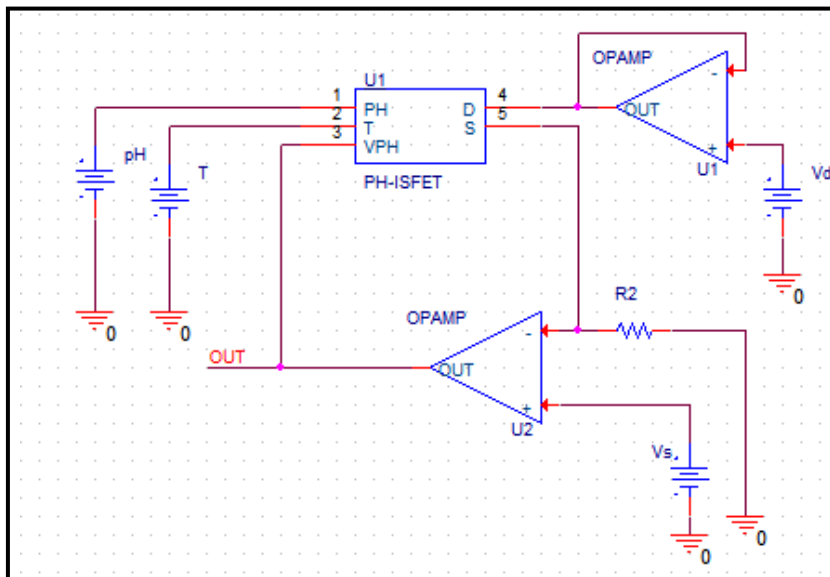


Figure IV.6: Schéma de simulation PSPICE du circuit conventionnel de mesure CVCC.

Pour compenser la dérive thermique on doit ajuster le courant Drain-Source:

Agissant sur la résistance R_{ext} jusqu'à ce que le courant I_{DS} de l'ISFET soit égale au courant correspondant au point de stabilité thermique mesuré sur les caractéristiques de transferts I_{DS} (V_S) de l'ISFET ($V_{DS}=0,5V$, $I_{DS}=90 \mu A$).

La figure IV.7 montre la sensibilité du circuit pour des $pH=1$ à 14 et $T=25^\circ C$.

La figure IV.8 montre la dépendance en température de la réponse de l'ISFET associé au circuit conventionnel de mesure CVCC avec ajustement du courant I_{DS} à la valeur correspondante au point de stabilité thermique.

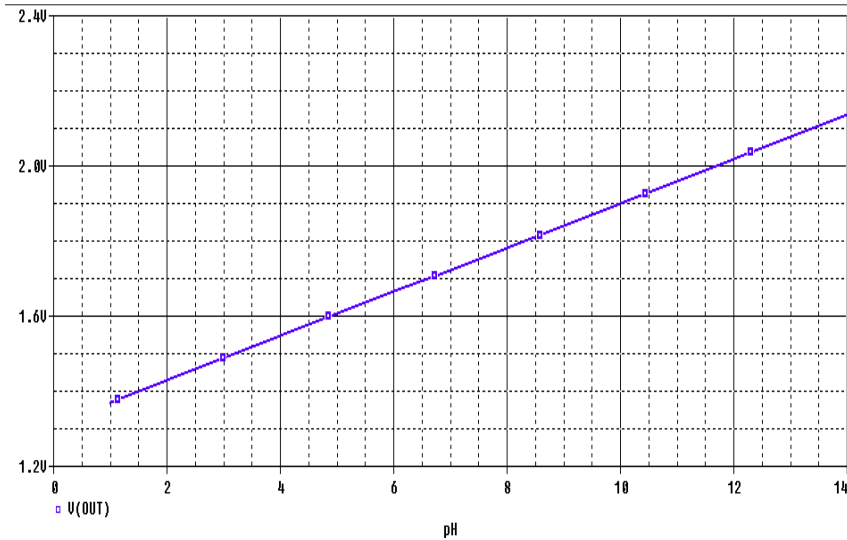


Figure IV.7: Courbe de la sensibilité du circuit pour $\text{pH}=1$ à 14 et $T=25^\circ\text{C}$ $I_{\text{DS}} = 90 \mu\text{A}$ (Pspice).

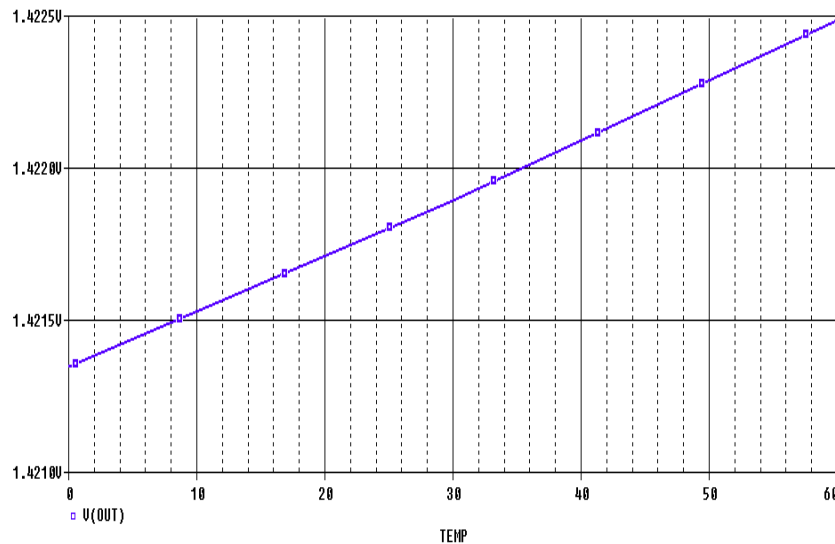


Figure IV.8: Dépendance en température à $\text{pH}=5,2$ pour le courant de point de stabilité thermique $I_{\text{DS}} = 90 \mu\text{A}$ (Pspice).

Le circuit conventionnel de mesure (CVCC) présente en simulation une sensibilité quasi nernstienne $S=58,85 \text{ mV/pH}$ (figure IV.7), les résultats de simulation de la dépendance en température (figure IV.8) montre que ce circuit présente un coefficient de dérive thermique $\text{TCF}= 0.016 \text{ mV}/^\circ\text{C}$, qui correspond au point de fonctionnement optimale pour que la réponse de l'ISFET soit la plus stable dans le cas des mesures de pH dans un milieu thermiquement variable.

Le circuit de mesure de la figure IV.6 présente l'avantage d'être facile à implémenter dans des circuits intégrés. Le signal de sortie est mesuré à la sortie de l'amplificateur opérationnel OP2 connectée à l'électrode de référence Ref. Cependant, lorsque ce circuit de mesure est

utilisé pour un dispositif multi-capteurs chaque capteur ISFET nécessite une électrode de référence ce qui augmente le nombre d'électrodes de références sur une puce à multi-ISFETs.

IV.3.2. Les circuits de mesure de type pont

IV.3.2.1. Circuit de mesure à base de pont du Wheatstone

Le circuit de détection proposé par Arkadiy Morgenshtein en 2004 [64] est capable de fonctionner en mode différentiel, tout en permettant à l'intégration sur puce, compensation de température, et mesures par des paires ISFET/REFET (transistor de référence à grille métallique dont les caractéristiques sont identiques à celles de l'ISFET). Les avantages de l'interface pont de Wheatstone d'une meilleure souplesse d'exploitation, en raison de la capacité de contrôle par rapport à la sensibilité relative du signal de sortie. La figure IV.9 montre la structure de l'interface de lecture de Pont de Wheatstone. Un capteur ISFET et trois dispositifs MOSFET sont appliqués à la place de résistances standard. Afin de maintenir un pont équilibré, la diagonale est connectée à l'amplificateur opérationnel à réaction à la grille d'un MOSFET correspondant.

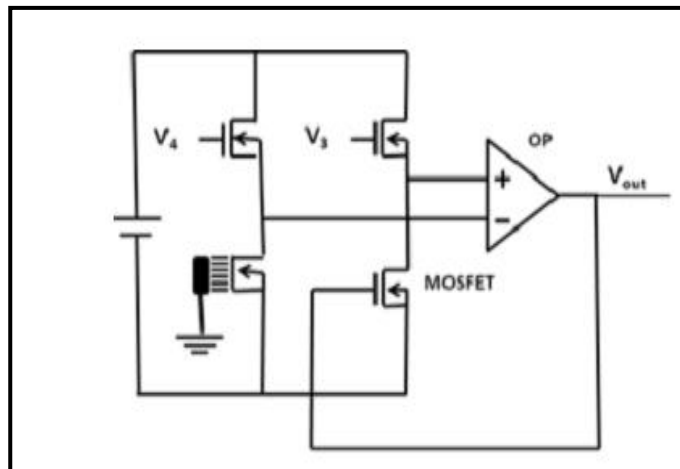


Figure IV.9: Circuit de type pont de Wheatstone.

IV.3.2.2. Circuit de type pont avec diode Zener

La configuration de type pont de la figure IV.10 contient un pont de résistance et une diode Zener avec l'électrode de référence portée à la masse. L'avantage de ce circuit est dans son électrode de référence portée à la masse Ref, donc une seule électrode de référence est nécessaire pour un système de détection multi-ISFET. Ce montage peut fonctionner sur une large gamme d'opérations ce qui le rend adaptable aux ISFET dont les caractéristiques sont inconnues. L'inconvénient de ce circuit consiste dans la difficulté d'intégration par la technologie CMOS standard de la diode Zener à des microsystèmes à base d'ISFETs. [64]

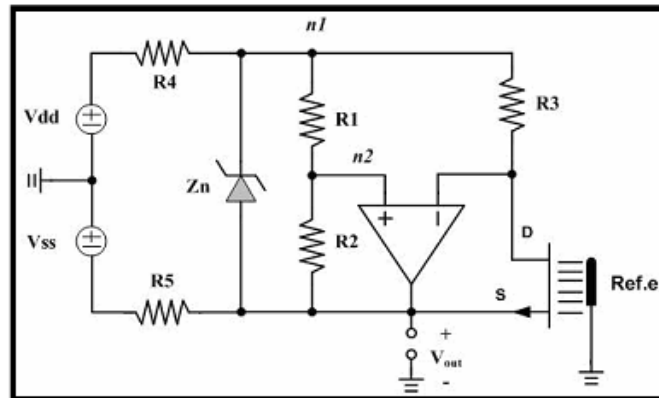


Figure IV.10: Circuit de détection de type pont à base de diode Zener.

IV.3.2.3. Circuit de type pont avec source de tension band-gap

Un autre circuit a été proposé par Pechstein [69] sur la figure IV.11 similaire au montage en pont de mesure précédent. Ce circuit comporte une source de tension bande-gap UBG stable en terme de dérive thermique et la sortie est mesurée entre le drain et l'électrode de référence. Il présente aussi deux inconvénients:

- a - l'ISFET sert comme dispositif d'entrée, ainsi la résistance du drain R_{DS} du transistor ISFET est une résistance d'entrée pour l'amplificateur opérationnel.
- b - le potentiel du drain est mesuré mais il n'est pas bloqué à la sortie du montage.

Ces deux inconvénients rendent le gain de l'amplificateur sensible aux effets de l'environnement causé par la polarisation et par les solutions.

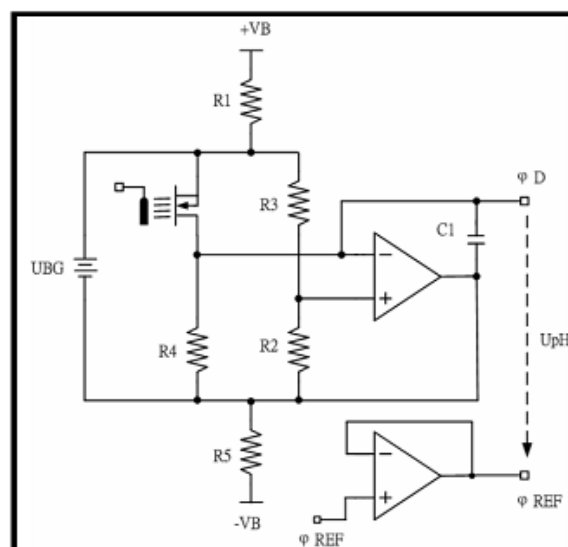
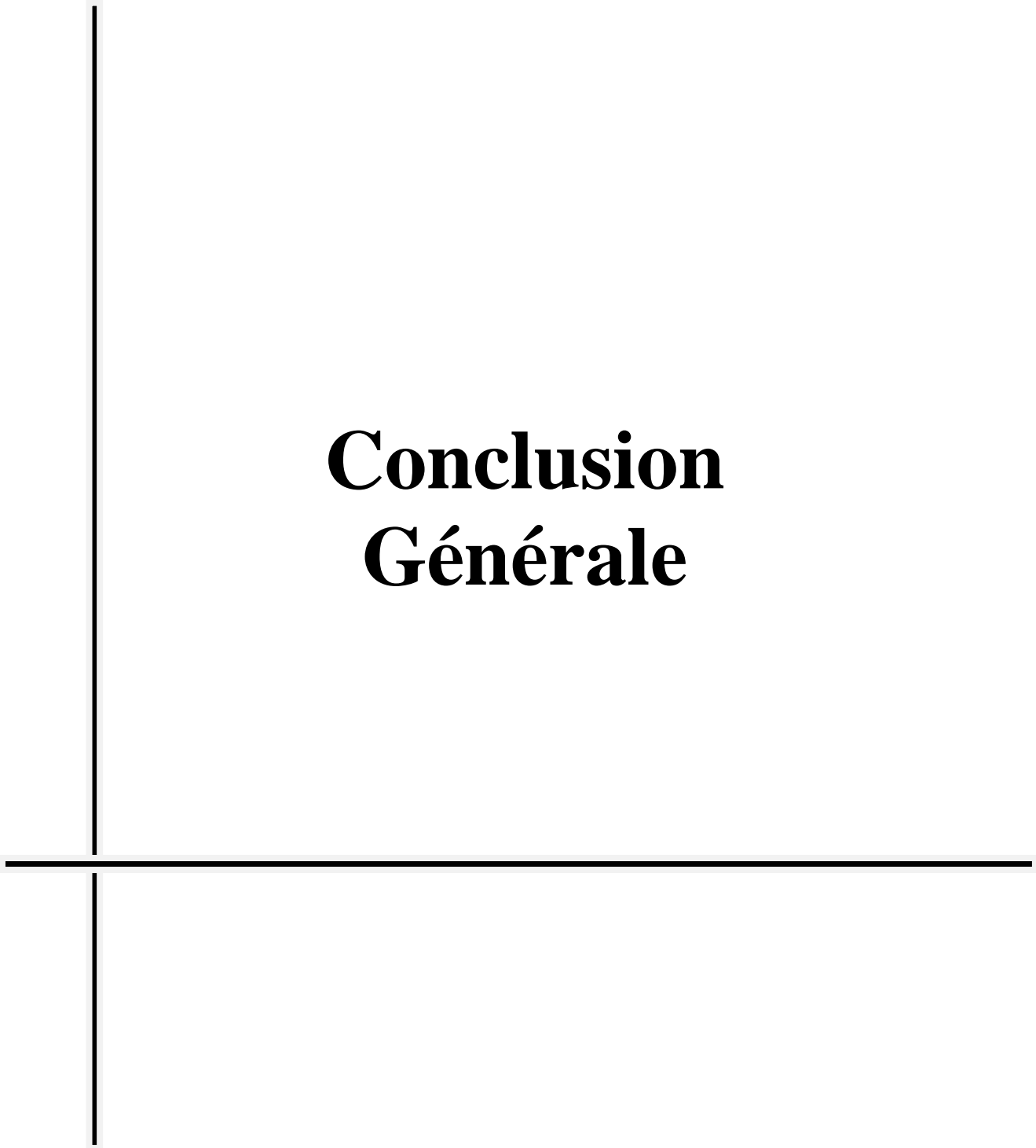


Figure IV.11: Circuit de type pont de Pechstein [69].

IV.4. Conclusion

L'instrumentation présentée avec divers circuits d'électronique a été développée pour compenser la dépendance thermique de l'ISFET à base de micro-capteurs chimiques. Pour vérifier la validation des circuits proposés, une interface de mesure de la tension de sortie sensible aux variations du pH a été simulée.

Dans la première étape, les résultats montrent que le signal de tension V_{OUT} est directement proportionnelle aux variations du pH ($S = 58,75 \text{ mV / pH}$). Le circuit de mesure en mode individuel montre un coefficient de dérive en température $TCF = 0,03 \text{ mV/}^\circ\text{C}$. En outre, il a été montré que le circuit de mesure CVCC en mode différentielle assure une meilleure compensation de température par rapport au premier circuit ($S = 58,85 \text{ mV / pH}$, $TCF = 0,016 \text{ mV/}^\circ\text{C}$). Par conséquent, le circuit CVCC donne non seulement une mesure plus précise du pH, mais améliore aussi la stabilité thermique de l'ISFET.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal du mémoire était de modéliser et de simuler un capteur pH-ISFET qui prend en compte l'effet de la température sur les paramètres physico-chimiques.

La modélisation s'inscrit parmi les méthodologies permettant de réduire le temps de cycle et le coût d'un circuit.

Au cours de ce travail, on a eu l'occasion de découvrir le capteur chimique ISFET. Ainsi la technologie de fabrication du capteur pH-ISFET repose sur un transistor MOS à grille diélectrique (sans grille métallique), l'oxyde de silicium SiO_2 et le nitrure de silicium Si_3N_4 constituent respectivement l'isolant et la couche ionosensible de cette structure. La présence d'ions auprès de la couche d'isolant crée un potentiel dans cette région qui se traduit par un décalage de la tension de seuil du dispositif lors de l'application d'une tension extérieure sur la grille du capteur. Cette dernière est remplacée par rapport à un transistor MOS par une électrode de référence et une solution d'analyse. Ce décalage de la tension de seuil du transistor pH-ISFET traduit la variation du pH de la solution chimique à analyser.

On s'est intéressé principalement à l'élaboration des modèles analytiques basés sur l'algorithme de Newton Gauss de la méthode des moindres carrés en utilisant le logiciel MATLAB permettant l'étude de la variation du potentiel dans le transistor MOSFET et dans l'électrolyte. Les résultats ont montré que le potentiel à l'interface oxyde/électrolyte dépend de la concentration des ions H^+ et de la température dans l'électrolyte. Par contre le potentiel à l'interface oxyde/semiconducteur varie uniquement avec les tensions de polarisation V_{GS} , V_{DS} et la température où le potentiel ne dépend pas des caractéristiques de la concentration des ions H^+ du milieu à analyser.

Le modèle prend en compte la dépendance de la température de l'électrolyte, l'électrode de référence, l'interface électrolyte/isolant $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (les constantes de dissociation k_a , k_b à l'interface électrolyte/ isolant $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$) et la partie semiconductrice du pH-ISFET. Le modèle a été en mesure d'expliquer les mesures expérimentales de la dérive de la tension de seuil, estimés autour de $6,2 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. La valeur extraite du pH_{pzc} ($5,422$ à $T = 300\text{K}$) est en bon accord avec les valeurs déclarées pour la membrane ionosensible Si_3N_4 . La dérive thermique montre les limites des capteurs de pH, la dérive de pH en solution a été estimée à $0,0268 \text{ pH}/^\circ\text{C}$.

Le potentiel de la surface est responsable (à 75%) du décalage de la tension de seuil et par conséquent du décalage du point isothermique. Prenant en compte la dépendance en température de K_a et K_b , le modèle est capable de trouver le point isothermique présenté par les capteurs pH ISFET à V_{GS} égale à 3 volts pour $pH=10$. Les résultats montrent que ce modèle est un meilleur ajustement des courbes de mesure.

Le simulateur « ORCAD-PSPICE » nous a permis d'utiliser le modèle du MOSFET niveau 3 de sa bibliothèque qui représente la partie active du capteur. Il nous a permis de tracer ses caractéristiques de sortie et de transfert pour lesquelles, on montre bien que la tension de seuil est un paramètre important qui discrimine l'état bloquant et l'état de conduction du MOSFET. Il dépend fortement des paramètres liés à la technologie.

Le modèle du capteur pH-ISFET est implémenté comme un composant dans la bibliothèque du simulateur ORCAD-PSPICE. Il exprime fidèlement le comportement de capteur dans des conditions dynamiques, du fait qu'il tient compte de la dépendance en température.

Nous avons fini cette étude par une comparaison du modèle avec des résultats expérimentaux issus de caractérisation de pH-ISFET. Les résultats de ces comparaisons ont permis de valider le modèle établi. Le modèle développé est générique, il est possible de l'adapter afin de simuler le fonctionnement du pH-ISFET dédié à la détection d'autres espèces chimiques.

Le développement d'une interface de mesure de pH s'avère possible à l'aide de différents circuits de mesures du capteur et une comparaison entre les performances des circuits étudiés (température, sensibilité...) cela en utilisant le logiciel ORCAD. Dans le cas des applications où les variations de la température sont préalablement connues ou bien la température est peu variable, la fixation du point de stabilité thermique correspondant aux valeurs de V_{DS} et I_{DS} convenablement calculées, simulées, et mesurées peut remplacer une compensation suffisante de la température.

La non disponibilité d'une base de données expérimentale contenant plus de grandeurs d'influence comme la dérive temporelle, l'hystérésis, l'effet du substrat et l'influence de la lumière rend difficile la modélisation d'un modèle qui touche à toute la dynamique de

fonctionnement du capteur pH-ISFET. (Ce qui peut construire un futur sujet de caractérisation et de modélisation).

En perspective de ce travail, une extension du modèle du capteur pH-ISFET tenant compte d'autres paramètres, peut être envisagée. Les méthodes et les techniques développées au cours de ce mémoire peuvent être étendues à d'autre type de détection afin d'améliorer leurs performances et leurs sélectivités. Des études supplémentaires portant sur la réponse des capteurs avec des concentrations différentes peuvent être envisagées.

L'implémentation du modèle élaboré peut être effectuée sur d'autres simulateurs. En plus, l'utilisation de la programmation VHDL rendra la dérive thermique de traitement de données plus facile.

Références Bibliographiques

- [01] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet “ Capteurs chimiques et biochimiques”, Techniques de l’Ingénieur, Doc. R 420 ; pp. 1-19.
- [02] Ludivine FADEL, “Contribution à l'utilisation de microcapteurs chimiques à base de micropoutres résonantes pour la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux”, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d’ordre 2901, (2004).
- [03] S.Helal, “Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs de capteurs impedimetriques ”, thèse de doctorat, école centrale de Lyon, décembre 2005.
- [04] R.S. Marks, C. R. Lowe, D.C. Cullen, H.H. Weetall, and I. Karube. " Handbook of Biosensors and Biochips". Wiley-Interscience, Chichester, England, (2007).
- [05] Thévenot D., Toth K., Durst R. A., Wilson G. S. “Electrochemical biosensors. Biosensors & Bioelectronics” 16(2001) 121-131.
- [06] H. Barhoumi, M. Maaref, M. Rammah, C. Martelet, N. Jaffrazic-Renault, C. Mousty, S. Cosnier, E. Pereset, I. Rico-Lattes, “Biosensors & Bioelectronic” 11(2005) 2318-2323.
- [07] S. J. Updicke, G. Hicks., “Nature”, 214 (1967) 986.
- [08] A. Benyahia, “Conception, réalisation et modélisation de microcapteurs pour l'analyse biochimique Application à la détection de l'urée”, thèse de doctorat à l’Université Paul Sabatier Juin. 2010.
- [09] H. Joo Lee, K. Namkoong, E. C. Cho, C. Ko, J. C. Park, S. S. Lee. “ Biosensors and Bioelectronics ” 24 (2009) 3120–3125.
- [10] B. Wang, L. Bouffier, M. Demeunynck, P. Mailley, A. Roget, T. Livache, P. Dumy, “Bioelectrochemistry” 63 (2004) 233– 237.
- [11] D. Barrie Johnson, Kevin B. Hallberg, “Advances in Microbial Physiology” 54 (2008), Pages 201-255.
- [12] P.Gründler,“Chemical sensors”, Springer, pp.7-8, 2007.
- [13] Abdelghani Kherrat .“ Thèse Réalisation de microchambres d'analyse chimique microcapteurs de pH et microfluidique associés”. Université Rennes1, 2012. France.
- [14] S. Sukanuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, “SO2 gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism”, Solid State Ionics, Vol. 126 (1999) ,pp. 175-179.

- [15] Benoit Torbiero, “Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide”, thèse de doctorat, Laboratoire d’Analyse et d’Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2006).
- [16] A. Bougharouat, “Elaboration d’un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d’une microbalance à quartz”, thèse de doctorat, université de Batna, 2013.
- [17] I.Humenyuk, “Développements des microcapteurs chimiques chemfets pour l’analyse de l’eau”, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2005.
- [18] <http://www.ino.ca/fr-ca/404.html>.
- [19] R.F Taylor, “Handbook of chemical and biological sensors“, IOP Publishing Ltd, 1996.
- [20] J.Janata, “Principles of Chemical Sensors”. NY: Plenum, 1989.
- [21] Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar, “Recent trends in biosensors”, Current Applied Physics, Vol. 5, (2005), pp. 92-97.
- [22] F. Reymond, D. Fermín, Hye Jin Lee, H. Girault , “Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications”, Electrochimica Acta, Vol. 45,(2000), pp. 2647-2662.
- [23] N.V Shvedene “Ion-Selective Electrodes”, Journal of chemical education, N5, 1999.
- [24] Carlo Maccà “Response time of ion-selective electrodes”: Current usage versus IUPAC recommendations, Analytica Chimica Acta, Vol. 512, 2004, Pages 183-190.
- [25] Céline CHOUTEAU, “Développement d’un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N° d’ordre 04-ISAL-0066, (2004).
- [26] 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.
- [27] 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).
- [28] M. Henry. “Physique des semiconducteurs et des composants électroniques”, (édition Dunod). 2001.
- [29] H.J. Park,S.Kim,et al,“An ISFET biosensor for the monitoring of maltose-induced conformational changes in MBP”,FEBS Letters 583, 2009, 157-162.

- [30] Bergveld P., ISFET, "Theory and Practice", IEEE Sensor conference Toronto (2003).
- [31] S. Kaland Bhanu Priya, "Design and modeling of ISFET for pH sensing", IEEE 10 Conference, pp.1-4, 2007.
- [32] M. W. Shinwari, M. Jamal Deen, D. Landheer, "Study of The Electrolyte-Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor (EISFET) with applications in biosensor design", *Microelectronics Reliability* 47, 2007, pp.2025-2057.
- [33] Sorensen S. P. L, "Enzyme studies II: measurement and significance of hydrogen ion concentration in enzyme processes", *Biochemische Zeitschrift* 21 (1909), 131-304.
- [34] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, N.F. de Rooij "Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing insulators", *Sensors & Actuators B* 17, 1994, Pages 157–160.
- [35] L.Bousse, N.F.de Rooij, P.Bergveld "Operation of Chemically Sensitive Field-Effect Sensor as a function of the Insulator-Electrolyte Interface", *IEEE Trans.Electron Devices* ED-30, 1983, Pages 1263-1270.
- [36] P. Bergveld. "Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years". *Sensors & Actuators : B. Chemical*, 88, 2003, 1–20.
- [37] A. Amari. "Etude de la réponse au pH de structures microelectroniques a membranes de nitrure de silicium fabriqué par LPCVD", Thèse de doctorat de l'UPS de Toulouse, 1984.
- [38] A.J. Bard, L.R. Faulkner. "Electrochimie, principes, méthodes et application", Masson (1983).
- [39] L.Bousse, N. de Rooij, P.Bergveld. "Operation of Chemically Sensitive Field-Effect Sensor as a function of the Insulator-Electrolyte Interface", *Ieee Trans. Electron Devices*, ED-30, 1983, 1263-1270.
- [40] L. Bousse, "The chemical sensitivity of electrolyte/insulator/silicon structures. fundamentals of ISFET operation". Thèse de doctorat, Technische Hogeschool Twente, 1982.
- [41] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, N.F. de Rooij "Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing insulators", *Sensors & Actuators B* 17, 1994, Pages 157–160.
- [42] D.L. Harame, L.J. Bousse, J.D. Shott, J.D. Meindl. "Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators", *IEEE Trans.Electron Devices* ED-34, 1987,

pages 1700-1706

- [43] B. D. Liu, Y. K. Su, S.C. Chen. “ Ion-sensitive field effect transistor with silicon nitride gate for pH sensing”, *Int. J. Electron* 1, 1989, Pages 59-63
- [44] Abu Bakar Md. Ismail, Tetsuro Harada, Tatsuo Yoshinobu, Hiroshi Iwasaki, M.J.Schöning, H. Lüth. “Investigation of pulsed laser-deposited Al₂O₃ as a high pH-sensitive layer for LAPS-based biosensing applications”, *Sensors & Actuators B* 71, 2000, Pages 169-172.
- [45] Dae-Hyuk Kwon, Byung-Woog Cho, Chang-Soo Kim and Byung-Ki Sohn . “ Effects of heat treatment on Ta₂O₅ sensing membrane for low drift and high sensitivity pH-ISFET ”, *Sensors & Actuators B* 34, 1996, Pages 441-445
- [46] Y. Ito “Long-term drift mechanism of Ta₂O₅ gate pH-ISFETs”, *Sensors and Actuators B* 64, 2000, Pages 152-155.
- [47] <http://perso.orange.fr/chimie.sup/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.htm>
- [48] G. Harsanyi. “Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities”, *Sensor review*, Volume 20, 2000, Issue 2, Pages 98-105
- [49] S. E. Naimi, B. Hajji, I. Humenyuk, J. Launay, P. Temple-Boyer. “ Temperature Influence on pH-ISFET sensor operating in Weak and Moderate Inversion Regime : Model and circuitry”. Université de Toulouse; UPS; LAAS; F-31400 Toulouse, France 2014.
- [50] H. FERHATI, “Contribution à la modélisation-simulation d’un micro-capteur d’espèces chimiques on se basant sur la technologie MOSFET”, thèse de magistère, université de Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 2014.
- [51] M. Jean-Marc Chovelon. “ Préparation de couches minces d’oxy-nitride de silicium par PECVD en vue de greffage chimique. Application à un ISFET PH ”. L’école centrale de Lyon, 1991.
- [52] B. Hajji, S.E. Naimi, I. Humenyuk, J. Launay & P. Temple-Boyer. “Behavioral Modeling of The pH-ISFET Temperature Influence”. *Electronics, Circuits and Systems*, 2007. ICECS 2007. 14th IEEE International Conference on, pages 419 –422, dec. 2007.
- [53] S. E. Naimi, B. Hajji, Y. Habbani. “Modeling of The pH-ISFET Thermal Drift”. *International Conference on Microelectronics*, pages 288 –291, dec. 2009.
- [54] J-L. Chiang. *Study on the pH-Sensing Characteristics of ISFET with Aluminum Nitride Membrane*, Thèse Ph.D, Chung Yuan Christian university, Tawain, 2005.
- [55] www.mt.com/education-line

- [56] Humenyuk, S.PALOMAR, D.LAGRANGE, S.ASSIE, B.FRANCK, P.Marcoul, D.Medale, A.Martinez, P. Temple-Boyer, "Study On pH-ISFET Temperature Effect Using Implemented MOS Transistor", Int. Conf Gdynia, Poland 2006, pp 528-532
- [57] K. Arbenz et O. Bachmann, "Elément d'Analyse Numérique et Appliquée", Presse polytechniques et universitaires romandes, 1992.
- [58] H. K. Liao, L. L. Chi, J. C. Chou, W. Y. Chung, T. P. Sun, S. K. Hsiung, "Study on pH_{pzc} and surface potential of tin oxide gate ISFET," Materials Chemistry and Physics, vol. 59, 1999, pp. 6-11.
- [59] Keith A. Hunter , "Acid-base Chemistry of Aquatic Systems", Dunedin, March 1998.
- [60] Daniel Tomaszewski, Chia-Ming Yang, Bohdan Jaroszewicz, Michał Zaborowski, Piotr Grabiec, and Dorota G. Pijanowska. "Electrical characterization of ISFETs". Journal of telecommunications and information technology 3/2007. pp. 55-60.
- [61] A. Cazalé. "Développement de microcapteurs chimiques intégrés pour la détection de l'ion sodium en phase liquide: application au suivi du stress physiologique ". Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) 2012.
- [62] Abdelghafour. GALADI. " Étude des propriétés physiques et nouvelle modélisation spice des transistors flimos de puissance ". thèse de doctorat, univ de Toulouse, 2008.
- [63] MESSAADI. Lotfi. " Macromodélisation du transistor MOSFET". Université de Batna
- [64] Sawsen AZZOUZI, Jihen CHERMITI, Mounir BEN ALI, Chérif DRIDI, Abdelhamid ERRACHID, Nicole JAFFREZIC-RENAULT. "TopSPICE Simulations for Temperature ". Compensation of ISFET/MEMFET Micro-Sensor. Sensors & Transducers, Vol. 27, Special Issue, May 2014, pp. 54-61.
- [65] P. Bergveld and A. Sibbald, Analytical and Biomedical Applications of Ion-Selective Field-effect Transistors, Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 23, edited by G. Svehla, Elsevier, 1988.
- [66] Danny Wen-Yaw Chung, Dorota G. Pijanowska, Wladyslaw Torbicz, Pei-Cheng Wang, Heh-Sen Lin, Gow-Long Dong, Ming-Yi You, CMOS Integrated Circuit and System Design for Ion-Sensitive FET-based Biosensor Applications, Journal of Biocybernetics and Biomedical Engineering, pp.87-106, Vol. 21, No. 4, 2001.
- [67] Carsten Engels, "pH Measurement Today and Tomorrow", Sentron Integrated Technology, The Netherlands, 1995.

- [68] C-H.Yang. ISFET Performance Enhancement by Mixed-Mode Signal Processing, Thèse Ph.D, Chung Yuan Christian university, Tawain, 2005.
- [69] T. Pechstein. U. S. Patent No. 6624637, September 2003.

Résumé

Dans ce mémoire, la modélisation comportementale de l'influence de la température sur la réponse de pH-ISFET a été présentée en utilisant le simulateur Orcad PSPICE et le logiciel Matlab. Ce modèle est basé sur le modèle dit site-binding et le niveau 3 du modèle MOSFET de PSPICE. Les variations de constantes de dissociation k_a et k_b à l'interface électrolyte/ isolant $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ en fonction de la variation de température ont été étudiés. Les paramètres du modèle sont extraits en utilisant l'algorithme de Newton-Gauss en se basant sur la méthode des moindres carrés, l'utilisation de ces valeurs a montré une bonne estimation entre la modélisation et les données expérimentales à différentes températures sur une large gamme de pH.

Mots clés : Modélisation; Capteur pH-ISFET; Dérive de la température; PSPICE; MOSFET; Méthode du Newton-Gauss.

Abstract

In this paper, behavioral modeling of the temperature influence on the pH-ISFET response has been presented by using Orcad PSPICE simulator and Matlab software. This model was based on the so-called site-binding model and the level 3 of the MOSFET PSPICE model. It takes into account the dependence with temperature of the dissociation constants k_a and k_b at the $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ electrolyte/insulator interface. The model parameters were extracted using Newton-Gauss method and the Least Mean Squares criterion. The simulation results using these values showed a good fit between modeling and experimental data at different temperatures on a large pH range.

Keywords: Modeling; pH-ISFET Sensor; Thermal Drift; PSPICE; MOSFET; Newton-Gauss method.