

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Dr Moulay Tahar de Saida  
Faculté de technologie  
Département d'électronique



Mémoire de fin d'étude Pour l'obtention du diplôme  
de Master en Electronique  
Option : instrumentation

*Thème*

*Etude d'un capteur à ISFET pour le dosage  
du glucose*

*Soutenu le : 15 juin 2023*

Par :

KACIMI Mohamed el Habib  
Et  
TAHRI Rabeh

*Devant le jury composé de :*

<i>Dr. DAHANI Ameer</i>	<i>Président</i>
<i>Dr. CHAMI Nadir</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. DJELLOULI Bouaza</i>	<i>Encadreur</i>

*Promotion 2022-2023*

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail de fin d'étude*

*À Mon cher père et à ma chère mère \* رحمها الله \* Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A mon cher frère pour leur appui et leur encouragement, Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.*

*A tous les membres de famille pour leur encouragement.*

*A mon meilleur ami et frère meddahi ben Brahim pour leur encouragement et l'aider à tout moment.*

MOHAMED EL HABIB

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail de fin d'étude*

*À MES CHERS PARENTS Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement, Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible, Merci d'être toujours là pour moi.*

Rabeh

## Remercîment

*Nos remerciements s'adressent tout d'abord au bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné tous ce que nous possédons et de nous avoir guidé vers le chemin du savoir.*

*Nous remercions vivement les membres de jury pour leur disponibilité et l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à notre travail.*

*Nous remercions énormément notre encadrant, monsieur Djellouli Bouaza, qui a rendu tout le travail possible*

*Enfin, nous tenons à remercier nos parents, amis et collègues.*

## Sommaire :

Dédicace

Remercîment

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE :.....	1
Chapitre I Généralité sur les capteurs.....	3
I.1.Introduction :.....	3
I.2.Définitions de capteur :.....	3
I.3. Caractéristiques d'un capteur :.....	3
I.3.1. Sensibilité :.....	4
I.3.2. Sélectivité :.....	4
I.3.3. Stabilité :.....	4
I.3.4. Réversibilité :.....	4
I.3.5. Reproductibilité :.....	4
I.3.6. Le temps de réponse :.....	5
I.4. Les différentes familles de capteurs :.....	5
I.4.1. Capteurs actifs :.....	5
I.4.2. Capteurs passifs :.....	5
I.5. Différents types de capteurs :.....	6
I.5.1. Capteurs de pression :.....	6
I.5.2. Capteurs d'accélération :.....	6
I.5.3. Capteurs d'humidité :.....	6
I.5.4. Capteurs de position :.....	6
I.5.5. Capteurs de température :.....	7
I.5.6. Capteurs Biochimique :.....	7

I.6. Les capteurs biochimiques : .....	7
I.6.1. Introduction : .....	7
I.6.2. Les principaux capteurs biochimiques : .....	7
I.6.2.1. Les biocapteurs électrochimiques : .....	8
I.6.2.2. Biocapteurs piézoélectriques : .....	9
I.6.2.3. Biocapteurs acoustiques : .....	9
I.6.2.4. Biocapteurs optiques (Les transducteurs optiques) : .....	10
I.6.2.5. Capteur biochimique de pH : .....	11
I.7. Les applications de ces capteurs chimiques : .....	14
I.8. Conclusion : .....	14
Chapitre II Le capteur ISFET .....	15
II.1. Introduction : .....	15
II.2. Les transistors à effet de champs : .....	15
II.3. Le transistor MOSFET : .....	15
II.4. Principe de base d'un transistor MOSFET : .....	16
II.4.1. Effet de champ : .....	16
II.4.2. Structure possible du transistor MOSFET : .....	17
II.4.2.1. Transistor MOSFET à canal N : .....	17
II.4.2.2. Transistor MOSFET à canal P : .....	17
II.5. Architecture générale du transistor MOSFET : .....	18
II.6. Les Capteurs ISFET : .....	19
II.6.1. Introduction : .....	19
II.6.2. Description analytique : .....	20
II.6.3. Détermination du potentiel chimique : .....	21
II.6.4. Etude de l'interface solide/électrolyte : .....	21
II.6.5. Interface Electrolyte/Isolant/Silicium : .....	23
II.6.6. Détection du pH : .....	24
II.6.6.1. Le principe de mesure : .....	25
II.6.7. Fabrication : .....	26
II.6.8. Les avantages et les inconvénients des capteur chimique ISEFT : .....	27
II.6.9. Conclusion : .....	28
CHAPITRE III MODELISATION ET SIMULATION DU BIOCAPTEUR DE GLUCOSE .....	29
III.1. Modélisation du biocapteur de glucose : .....	29
III.2. Modélisation de la réaction enzymatique glucose oxydase : .....	30
III.2.1. Modélisation de la production électrochimique d'ions hydronium $H_3O^+$ : .....	32

III.2.2. Détermination de la réponse potentiométrique de l'ISFET : .....	32
III.3. Résultats de simulations : .....	32
III.3.1. Simulation de la caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ d'un transistor MOSFET : .....	33
III.3.2. Simulation de la caractéristique $I_{DS}(\text{pH})$ : .....	34
III.4. Production et consommation des espèces chimiques par le phénomène de diffusion : .....	36
III.5. Réaction électrochimique et détection de pH : .....	38
CONCLUSION GENERALE : .....	39
<i>Bibliographies</i> : .....	40

### **Listes des figures :**

Figure I.1 : principe d'un capteur

Figure I.2 : temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [5]

Figure I.3 : présentation schématique d'un biocapteur

Figure I.4 : Chaîne de mesure biologique utilisant un transducteur électrochimique

Figure I.5 : schéma d'un biocapteur piézoélectrique

Figure I.6 : Principe général de fonctionnement des Biocapteurs acoustiques

Figure I.7 : schéma d'un biocapteur optique

Figure I.8 : L'échelle de variation du pH

Figure I.9 : échelle du pH à 25° C

Figure I.10 : schéma de principe d'un pH mètre [15]

Figure I.11 : Grands domaines d'application des capteurs chimiques

Figure II.1 : effet de champs dans un MOSFET

Figure II.2 : MOSFET a canal N

Figure II.3 : MOSFET a canal P

Figure II.4 : (a) Schéma de principe d'un MOSFET conventionnel et définition des termes. (b) Représentation de la vue en trois dimensions du MOSFET

Figure II.5 : Schéma de principe d'un ISFET (a) détection de pH, (b) détection d'enzymes

Figure II.6 : Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de GouyChapman-Stern [33]

Figure II.7 : Représentation schématique de la théorie du site-Binding [35]

Figure II.8 : 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 [38]

Figure II.9 : Schéma d'une structure de pH-ISFET à canal N (Type-N) [40]

Figure III.1 Réaction chimiques à la surface du capteur de glucose pH-ISFET

Figure III.2 Schéma de principe du pH-ISFET

Figure III.3 Catalyse d'une réaction chimique par une enzyme

### ***Listes des tableaux :***

Table II.1 : Avantages et inconvénients des capteurs chimiques ISFET

# INTRODUCTION GENERALE :

Le glucose est une bio-particule, un glucide qui est bien connu et qui a un rôle très important pour la survie de l'humanité. Des progrès importants ont été enregistrés dans le développement de nouveaux capteurs pour la mesure de glucose grâce à l'utilisation de l'enzyme glucose-oxydase. Ces biocapteurs sont largement utilisés dans le suivi des maladies de diabète sucré, mais jouent également un rôle principal dans la science nutritionnelle, la production alimentaire et dans les domaines écologiques. La technique électrochimique d'ampérométrie basée sur l'utilisation des électrodes en verre est l'une des premières techniques utilisées pour la mesure des concentrations de glucose. Récemment de nouveaux capteurs basés sur l'utilisation des transistors à effet de champs sensibles aux ions ont vu le jour. Ce type de capteurs ne nécessite pas de conditionnement spécifique et ne sont pas fragiles comme le sont les électrodes en verre.

En 1970, Bergveld invente l'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) un microcapteur basé sur la technologie à effet de champ. Ce MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) modifié a permis la mesure du pH, puis, les développements ont étendu la gamme de mesure à d'autres ions, et des nombreux dérivés de ce capteur original ont vu le jour. Ces dérivés ne se limitent pas aux capteurs chimiques mais aussi à des capteurs biochimiques.

L'un des plus populaires est l'EnFET (Enzymatique Field Effect Transistor), qui est un capteur enzymatique. Une couche enzymatique recouvre la zone sensible et permet la détection de molécules biochimiques. Ces capteurs basés sur le transistor à effet de champ bénéficient des progrès de la technologie et en particulier les techniques de la microélectronique, ce qui permet la miniaturisation et la production de masse et de ce fait des composants à faible coût. Le fonctionnement de l'ISFET est celui du transistor MOS classique, où la grille métallique est remplacée par l'électrolyte polarisé par une électrode de référence.

Cette nouvelle technologie rencontre des problèmes majeurs liés aux aspects suivants :

- la passivation, car le milieu aqueux impose une imperméabilité totale entre le milieu et les contacts électriques.
- L'intégration de l'électrode qui permettra une portabilité totale, une réduction des tailles et coûts du système de détection.
- Le choix des couches sensibles, pour avoir des capteurs plus sélectifs.

- le traitement de données, car il est nécessaire de développer une instrumentation pratique et à faible coût.
- la modélisation de ces nouveaux composants nécessite l'adoption des modèles réalistes reflétant fidèlement le fonctionnement de ces composants. Ces modèles permettront la compréhension des phénomènes physiques et l'évaluation de leurs impacts sur la détection. Ainsi la reproductibilité et les paramètres de détection (sensibilité, gamme de détection,..) seront améliorés.

# Chapitre 01 :

## Généralité sur les capteurs

### I.1.Introduction :

Dans ce premier chapitre nous allons débiter notre travail en commençant par une étude générale sur les capteurs tout en mentionnant leurs caractéristiques, leur principe de fonctionnement ainsi leur type, nous allons ensuite introduire une vue sur les capteurs chimique afin d'entamer la deuxième partie du travail.

### I.2.Définitions de capteur :

Un capteur est un dispositif transformant une grandeur physique en une grandeur utilisable, tel qu'une tension électrique ou une intensité ; on fait souvent la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

Le capteur est souvent le premier dispositif de la chaîne d'acquisition, il s'agit d'une simple interface entre un processus physique et une information manipulable.

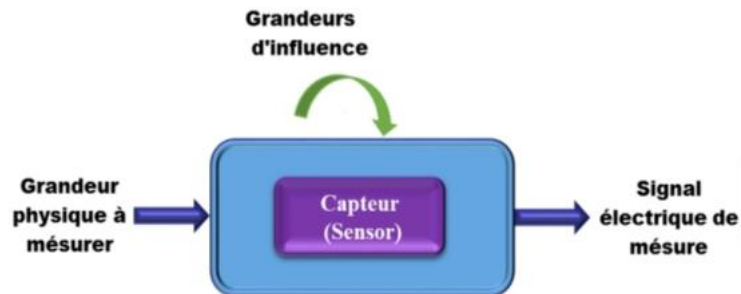


Figure I.1 : principe d'un capteur

### I.3. Caractéristiques d'un capteur :

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant ses principales caractéristiques suivantes :

Sensibilité, Sélectivité et Stabilité et aussi la réversibilité, la reproductibilité, le temps de réponse et de recouvrement.

### **I.3.1. Sensibilité :**

La sensibilité  $S$  détermine l'évolution de la grandeur de sortie  $\Delta s$  en fonction de la grandeur  $\Delta m$  en un point donné, c'est-à-dire la dérivée de la grandeur de sortie par rapport à celle d'entrée en ce point :

$$S = \Delta s / \Delta m \dots\dots\dots 1.1$$

Avec :  $\Delta m$  : grandeur d'entrée et  $\Delta s$  : grandeur de sortie.

Elle correspond à la pente de la tangente à la courbe issue de la caractéristique du capteur en un point donné. Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité est constante et égale à la pente de la droite.

Il est important de signaler que cette grandeur soit intrinsèque au capteur et ne dépend pas ou peu des autres équipements de mesure associés au capteur dans une chaîne de mesure. Par conséquent, plus cette grandeur intrinsèque du capteur est forte, plus il est sensible.

### **I.3.2. Sélectivité :**

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz [1].

### **I.3.3. Stabilité :**

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [2-3].

### **I.3.4. Réversibilité :**

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

Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

### **I.3.5. Reproductibilité :**

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques.

C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

### I.3.6. Le temps de réponse :

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) Figure ( I.2) [4].

Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (si mesure en flux dynamique).

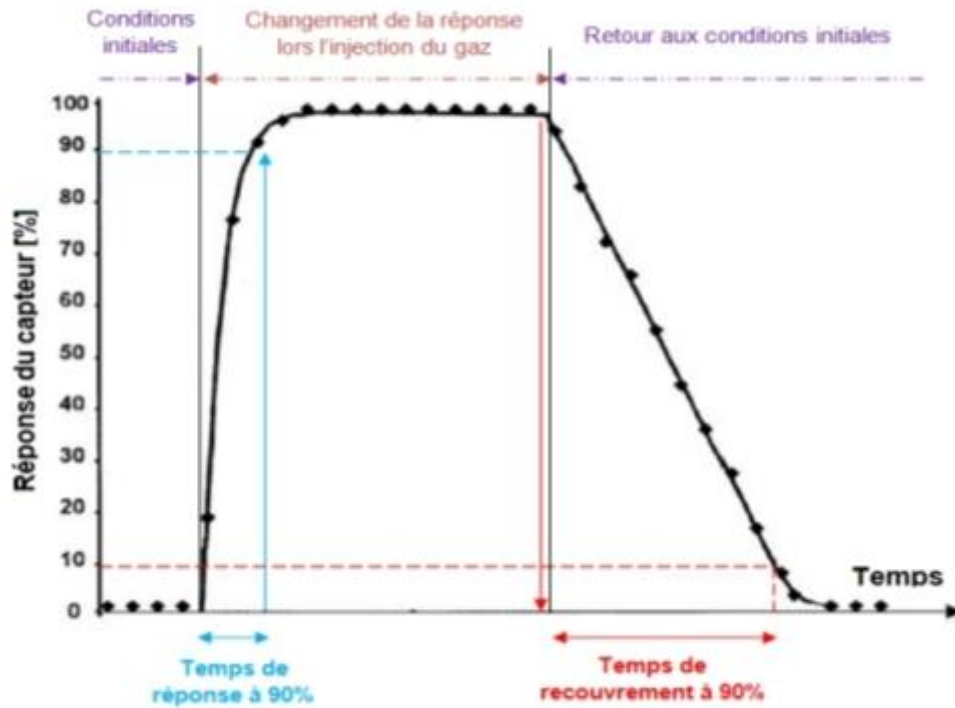


Figure I.2 : temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [5]

### I.4. Les différentes familles de capteurs :

Si l'on s'intéresse aux phénomènes physiques mis en jeu dans les capteurs, on peut classer ces derniers en deux catégories :

#### I.4.1. Capteurs actifs :

Fonctionnant en générateur, un capteur actif est généralement fondé dans son principe sur un effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie propre à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.

#### I.4.2. Capteurs passifs :

Il s'agit généralement d'impédance dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la grandeur mesurée.

La variation d'impédance résulte : Soit d'une variation de dimension du capteur, c'est le principe de fonctionnement d'un grand nombre de capteur de position, potentiomètre, inductance à noyaux mobile, condensateur à armature mobile. Soit d'une déformation résultant de force ou de grandeur s'y ramenant, pression accélération (armature de condensateur soumise à une différence de pression, jauge d'extensomètre liée à une structure déformable) [6].

### **I.5. Différents types de capteurs :**

Il existe dans l'industrie plusieurs capteurs qui peuvent être classés suivant leur nature (actif ou passif) ou suivant le phénomène physique qui est à l'origine de leurs fonctionnements. On cite les quelques types de capteurs les plus utilisés :

#### **I.5.1. Capteurs de pression :**

Par conséquent, un capteur de pression est un instrument composé à la fois d'un élément sensible à la pression pour déterminer la pression réelle appliquée au capteur et de certains composants pour convertir cette information en un signal de sortie.

#### **I.5.2. Capteurs d'accélération :**

Capteurs d'accélération a pour objectif de mesurer la pression exerce sur la pédale d'accélérateur afin de pouvoir adapter en conséquence la charge -puissance du moteur et l'admission de celui-ci et donc la vitesse du véhicule.

#### **I.5.3. Capteurs d'humidité :**

Les capteurs d'humidité du sol mesurent la teneur en eau volumétrique.

Etant donné que la mesure gravimétrique directe de l'humidité du sol libre nécessite le prélèvement, le séchage et le pesage d'un échantillon, les capteur humidité du sol mesurent indirectement la teneur en eau volumétrique en utilisent une autre propriété du sol, telle que la résistance électrique, la constante diélectrique ou l'interaction avec les neutrons, comme indicateur de la teneur en humidité.

#### **I.5.4. Capteurs de position :**

Un capteur de position est un dispositif qui permet de recueillir des informations sur la position d'un objet dans un espace de référence.

Ces informations peuvent être obtenues :

-Par contact direct avec l'objet, grâce à un contacteur constitué de divers éléments tels que : galet, tige souple, bille, roue codeuse.

-À distance, par des capteurs magnétiques (interrupteur Reed) ou des barrières lumineuses ; l'information donnée par ce type de capteur est de type tout ou rien (0 ou 1) et peut être électrique, optique ou pneumatique.

### **I.5.5. Capteurs de température :**

Les capteurs de température sont des composants électriques et électroniques permettant en tant que tels de mesurer la température au moyen d'un signal électrique déterminé.

Ils peuvent envoyer ce signal directement ou indirectement en changeant de résistance. Ils sont également connus sous la désignation capteurs thermiques ou thermo capteurs.

Un capteur de température est, entre autres, utilisé dans la commande des circuits de commutation.

Les capteurs de température sont également qualifiés de détecteurs de chaleur, de sondes de température ou de capteurs thermiques.

### **I.5.6. Capteurs Biochimique :**

Dans notre exposé comme nous l'avons déjà mentionné, nous nous intéresseront à ces derniers qui sont les capteurs chimique (biocapteur).

## **I.6. Les capteurs biochimiques :**

### **I.6.1. Introduction :**

Un capteur biochimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

### **I.6.2. Les principaux capteurs biochimiques :**

Il existe plusieurs principaux capteurs biochimiques dont nous allons Parler maintenant :

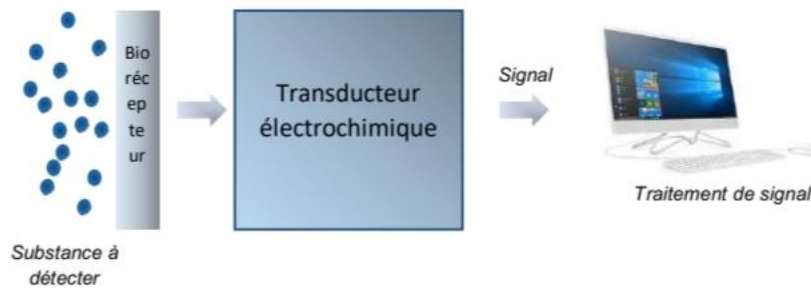


Figure I.3 : présentation schématique d'un biocapteur

### I.6.2.1. Les biocapteurs électrochimiques :

Les méthodes de transduction électrochimiques sont très populaires dans le domaine des biocapteurs [7-8], non-seulement pour des raisons historiques, le premier biocapteur mis au point en 1962 est électrochimique [9], mais aussi pour leur simplicité. Le Principe des biocapteurs électrochimiques repose sur une réaction d'oxydoréduction ou une modification de conductivité électrique au niveau de l'interface, qui modifie un signal électrique suite à la fixation de l'élément à analyser.

La détection électrochimique est fiable Avec une limite de détection basse et un coût de revient très faible. De plus, ces transducteurs sont facilement miniaturisables, en revanche, ils peuvent manquer de sélectivité.

un capteur électrochimique est généralement un système composé de deux ou trois électrodes, une de travail, une de référence et une auxiliaire.

il existe différents types de biocapteurs électrochimiques.

ils sont classés selon leur mode de transduction :

- potentiométrique : mesurant un changement de potentiel entre les électrodes.
- ampérométrique : mesurant un changement de courant à un potentiel donné.
- conductimétrique : mesurant un changement de conductivité ou de transport.
- impédance métrique : mesurant un changement d'impédance.

Les capteurs potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus. Tout fois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétriques et impédimétrique sont de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration et de la simplicité du circuit de mesure.

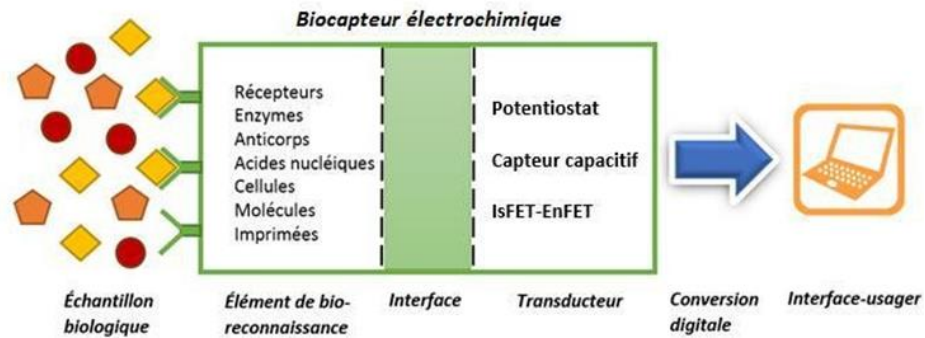


Figure I.4 : Chaîne de mesure biologique utilisant un transducteur électrochimique

### I.6.2.2. Biocapteurs piézoélectriques :

Les (bio) capteurs piézoélectriques mesurent des variations de masse à leur surface (Figure I.5).

Le principe de ces transducteurs repose sur les propriétés piézoélectriques des matériaux utilisés.

L'effet piézo direct correspond au phénomène qui a lieu lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte mécanique appliquée sur ses faces : la déformation du cristal s'accompagne d'une polarisation électrique dont l'amplitude est proportionnelle à la contrainte appliquée [10-11].

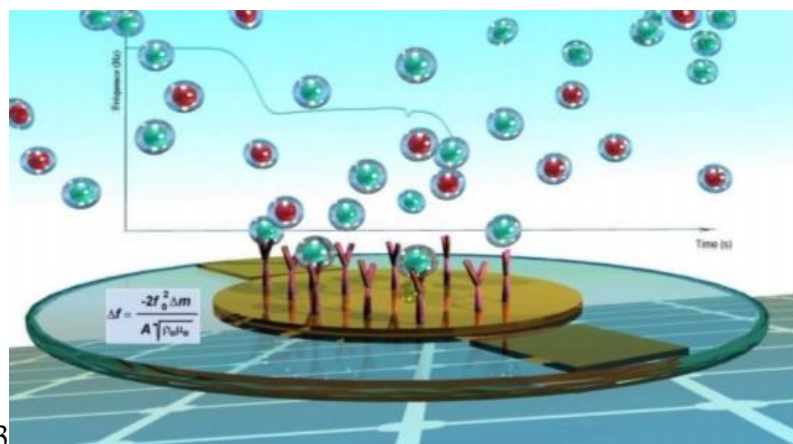


Figure I.5 : schéma d'un biocapteur piézoélectrique

### I.6.2.3. Biocapteurs acoustiques :

Les dispositifs acoustiques de surface utilisent la modification de la vitesse de propagation d'une on d'acoustique, affectée par le dépôt d'une masse définie d'analyste.

Les biocapteurs basés sur une transduction acoustique sont sur tout utilisés pour la détection de micro-organismes.

D'autres exemples d'applications concernent la détection d'organismes génétiquement modifiés [12].

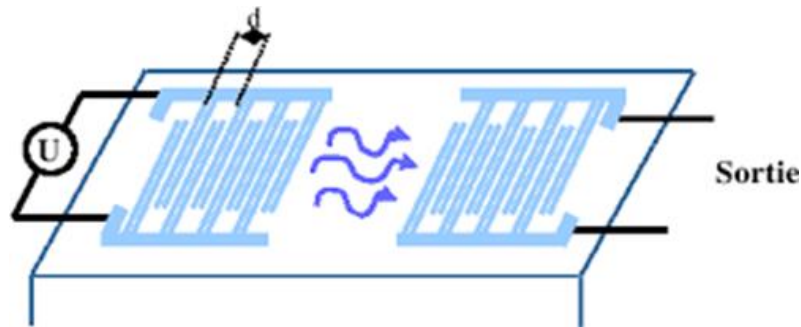


Figure I.6 : Principe général de fonctionnement des Biocapteurs acoustiques

#### **I.6.2.4. Biocapteurs optiques (Les transducteurs optiques) :**

Le (bio) capteur optique est un dispositif qui transforme la modification biochimique en information sous forme d'une grandeur optique. Ces informations, transportées par la lumière, sont la base du (bio) capteur optique qui forme le plus large groupe de transducteurs qui sont liés à la mesure de la lumière absorbée ou émise [13-14].

Les principaux atouts de ces capteurs sont généralement leur caractère non destructif qui autorise des mesures in situ et en temps réel, une insensibilité aux interférences électromagnétiques et une sensibilité de détection élevée Figure (I.7).

La majorité de ces capteurs utilise les techniques d'absorption et de fluorescence ou fait appel à des phénomènes d'interférence de la lumière.

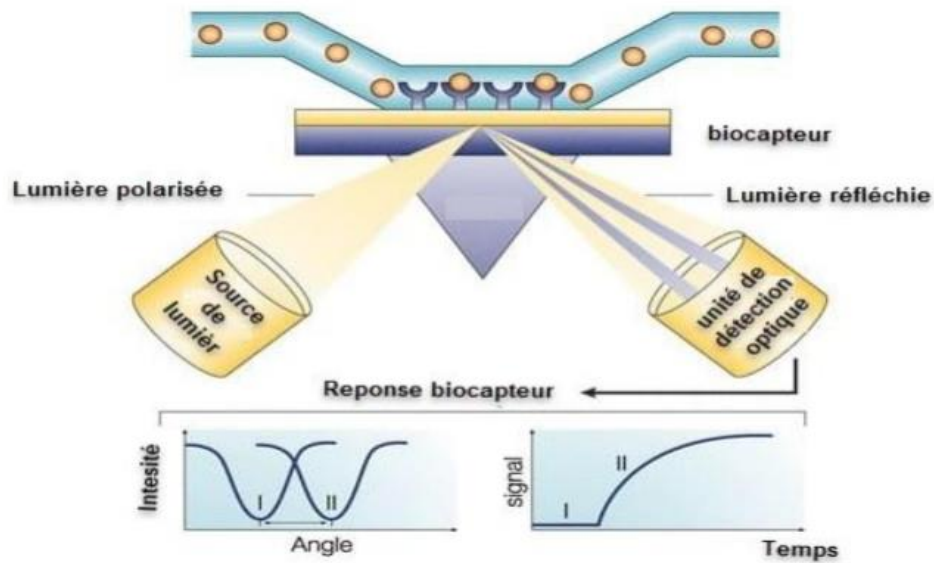


Figure I.7 : schéma d'un biocapteur optique

### I.6.2.5. Capteur biochimique de pH :

#### I.6.2.5.1. Définition du pH :

Le potentiel hydrogène (ou pH) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogènes  $H^+$  (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium (également, et improprement, appelé ion hydronium).

Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25 °C

Une solution de  $pH = 7$  est dite neutre.

Une solution de  $pH < 7$  est dite acide ; plus son pH s'éloigne de 7 (diminue) et plus elle est acide.

Une solution de  $pH > 7$  est dite basique ; plus son pH s'éloigne de 7 (augmente) et plus elle est basique.



En théorie la valeur du pH peut s'étendre de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Mais en pratique, on ne mesure que le pH des solutions diluées.

Mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution en fonction de sa concentration en ions hydrogènes et suivant une échelle logarithmique de 1 à 14 à 25°C.

En déposant une goutte de solution (de pH inconnu) sur un morceau de papier pH, on détermine une valeur approximative de la valeur du pH en comparant la couleur obtenue avec celle de l'échelle.

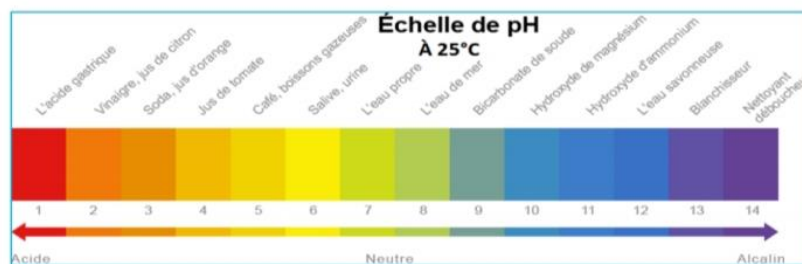


Figure I.9 : échelle du pH a 25° C

## D) Mesure au pH-mètre

On peut mesurer la valeur du pH avec un pH-mètre.

Le pH-mètre est un appareil qui indique la valeur du pH d'une solution aqueuse.

La mesure est basée sur une méthode potentiométrique dont le principe repose sur la variation de la différence de potentiel entre deux électrodes.

Le pH-mètre est ainsi constitué de deux électrodes : l'une a un potentiel connu (ou de référence) et l'autre (électrode indicatrice) dont le potentiel varie proportionnellement au pH.

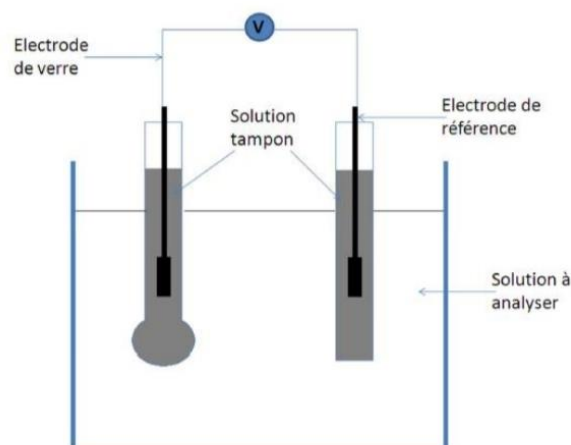


Figure I.10 : schéma de principe d'un pH mètre [15]

L'électrode de référence est généralement saturée en chlorure de potassium (KCl) avec un potentiel de 0,244V à 25°C pour l'électrode au calomel saturée.

Les plus utilisées étant des électrodes en calomel ( $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ ) ou chlorure d'argent ( $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ).

La contre électrode indicatrice est en verre.

La valeur du pH de la solution est alors déduite de la différence de potentiel entre les deux électrodes.

### I.7. Les applications de ces capteurs chimiques :

En général les capteurs chimiques sont utilisés pour détecter les espèces chimiques telles que les concentrations ioniques, le pH, l'oxygène, ou des espèces biologiques telles que les enzymes par exemple.

Les applications de ces capteurs sont très diverses et s'adressent à des secteurs très variés, comme le synthétise la figure suivante.



Figure I.11 : Grands domaines d'application des capteurs chimiques

### I.8. Conclusion :

Dans ce premier chapitre nous avons donné des généralités sur les capteurs et détaillé toutes les caractéristiques principales des capteurs en générale.

Nous avons également décrit le principe de fonctionnement d'un capteur biochimique et les principaux capteurs biochimiques.

# Chapitre II :

## Le capteur ISFET

### II.1. Introduction :

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

Le capteur de pH-ISFET (Ion Sélective or Sensitive Field Effect Transistor) est issu du transistor MOSFET dont la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible aux ions H<sup>+</sup> 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 ISFET, le principe de fonctionnement physico-chimique, les phénomènes physicochimiques à l'interface Electrolyte-Isolant-Solide et le principe de mesure et fabrication de ces capteurs.

### II.2. Les transistors à effet de champs :

Le principe du transistor à effet de champ (FET : Field Effet Transistor) a été décrit la première fois par Shockley en 1952 [16].

Le transistor à effet de champ dénommé FET ou TEC repose sur le fonctionnement d'un dispositif semi-conducteur unipolaire, c'est-à-dire. Qu'un seul type de porteur intervient. Ainsi, pour une utilisation aux hautes fréquences, il est préférable que le type de porteur responsable de l'effet transistor soit celui présentant les meilleures propriétés de transport : mobilité, vitesse et coefficient de diffusion.

Les électrons possèdent des propriétés plus intéressantes que les trous les FET sont essentiellement élaborés sur du matériau de type N.

Leur principe peut être comparé à une résistance semiconductrice dont la section est modulée par une jonction polarisée en inverse [17].

### II.3. Le transistor MOSFET :

La découverte des propriétés semi-conductrices de certains matériaux au 17ème siècle, était sans grande incidence sur le monde scientifique dont les physiciens les plus éminents méprisaient ces matériaux et considéraient qu'ils étaient impurs et non respectables [18].

En 1930, L. Lilienfeld de l'Université de Leipzig dépose un brevet dans lequel il décrit un élément qui ressemble au transistor MOSFET actuel.

Cependant, ce n'est que vers 1960 que, la technologie ayant suffisamment évolué, de tels transistors ont pu être réalisés avec succès. En particulier, les problèmes d'interface oxyde-semi-conducteur ont pu être résolus grâce à l'affinement de la technologie dans le domaine bipolaire, affinement requis pour obtenir des transistors de meilleure qualité.

Aujourd'hui le transistor MOSFET constitue, par sa simplicité de fabrication et ses petites dimensions, l'élément fondamental des circuits intégrés numériques à large échelle.

## II.4. Principe de base d'un transistor MOSFET :

### II.4.1. Effet de champ :

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET repose sur l'effet de champ, qui consiste à moduler de façon électrostatique une densité de charges mobiles dans un semi-conducteur.

La modulation est provoquée par un champ électrique perpendiculaire à la direction du mouvement de ces charges.

La structure du MOSFET se décompose en trois parties principales : l'électrode de grille (G) qui commande l'intensité du champ électrique vertical et par conséquent la densité de charges mobiles, les électrodes de source (S) et de drain (D) séparées par un canal de conduction qui conduit le courant en fonction de son niveau de remplissage en charges mobiles.

La figure (II.1) qui suit illustre l'effet de champ dans un transistor MOSFET.

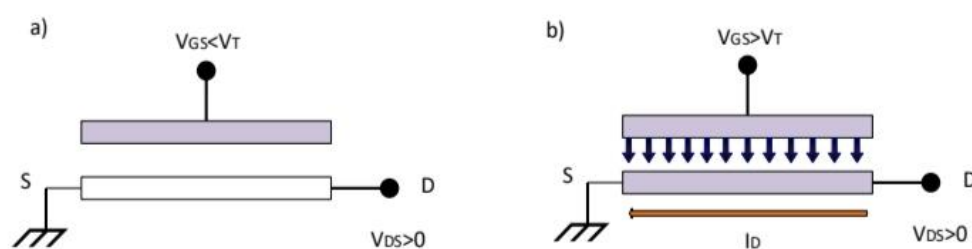


Figure II.1 : effet de champs dans un MOSFET

La grille est polarisée par la tension grille-source  $V_{GS}$ .

Les charges sont mises en mouvement par l'intermédiaire du champ électrique longitudinal lié à l'application d'une tension entre le drain et la source  $V_{DS}$ .

La source sert de référence de potentiel.

Les tensions  $V_{GS}$  et  $V_{DS}$  permettent de contrôler le courant qui passe dans le canal.

Le dopage du canal NA, la profondeur  $X_j$  des jonctions source et drain, la longueur de masque  $L$  entre drain et source, la largeur de masque  $W$  et l'épaisseur  $t_{ox}$  de l'oxyde de grille sont les paramètres caractéristiques d'un transistor MOSFET conventionnel.

Avec la réduction de la taille du transistor, la différence entre la longueur du masque  $L$  et la longueur effective  $L_E$  n'est plus négligeable. De même pour la largeur effective du canal  $W_E$ .

Deux paramètres correctifs sont alors introduits [19].

Ils sont définis par :

$$\Delta L = L - L_E \text{ et } \Delta W = W - W_E \dots\dots\dots \text{II.1}$$

**II.4.2. Structure possible du transistor MOSFET :**

Selon les 2 types du substrat P ou N on peut concevoir deux types transistors MOSFET

Les N-MOSFET et P-MOSFET respectivement :

**II.4.2.1. Transistor MOSFET à canal N :**

Dans les transistors N-MOSFET, le substrat est de type P.

Dans ce cas la grille est polarisée positivement par une tension  $V_{GS}$  suffisante, qui va peupler l'interface SC oxyde, d'électrons permettant l'apparition de deux zones peuplées d'électrons la source et le drain reliées par un canal rempli d'électrons, et la tension  $V_{DS}$  doit être positive afin de drainer ces électrons, le courant circule du drain vers la source [20].

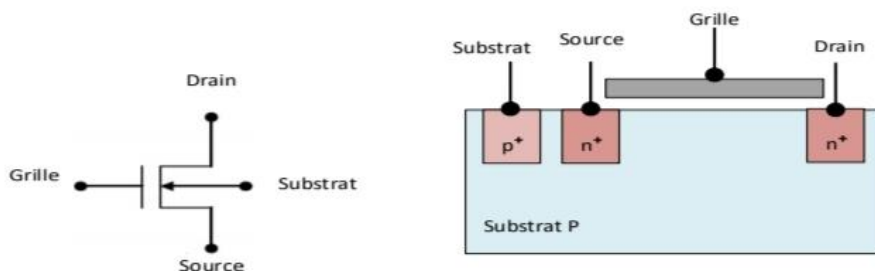


Figure II.2 : MOSFET a canal N

**II.4.2.2. Transistor MOSFET à canal P :**

Dans les transistors P-MOSFET, le substrat est de type N Le P-MOSFET, dont la grille est Polarisée négativement par une tension  $V_G$  suffisante, qui va peupler de trous l'interface SC-oxyde, et qui donne deux zones peuplées de trous : la source et le drain reliées par Un canal rempli de trous, et la tension  $V_{DS}$  doit être négative afin de drainer ces trous ; le courant circule donc de la source vers le drain.

Selon la réalisation du canal on peut classer les MOSFET en deux types fondamentaux Qui sont les MOSFET à appauvrissement (Déplétion) D-MOSFET, et les MOSFET à enrichissement (Enchantement) E-MOSFET [21].

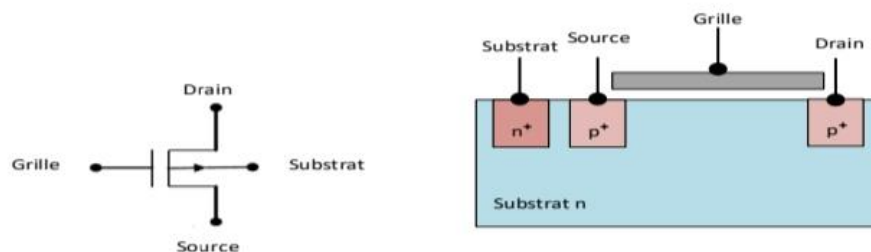


Figure II.3 : MOSFET a canal P

## II.5. Architecture générale du transistor MOSFET :

Le transistor MOSFET est constitué de quatre électrodes qui sont la grille, la source, le drain et le substrat voir figure (II.4).

Ses dimensions caractéristiques sont :

$L_g$  : la longueur de la grille du transistor.

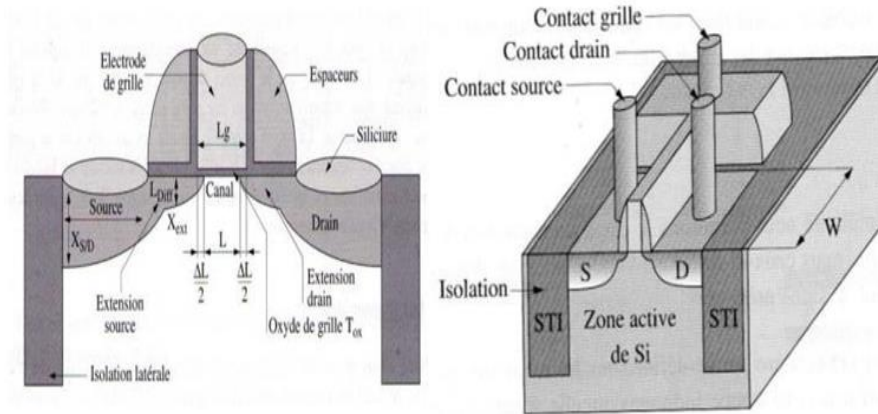
$L$  : la longueur électrique du canal du transistor.

$\Delta L$  : la diffusion des extensions de la source et du drain sous la grille ;  $X_{ext}$  : la profondeur des extensions.

$X_{S/D}$  : la profondeur des jonctions source et drain.

$T_{ox}$  : l'épaisseur de l'oxyde de grille.

$W$  : la largeur du canal.



(a)

(b)

Figure II.4 : (a) Schéma de principe d'un MOSFET conventionnel et définition des termes. (b) Représentation de la vue en trois dimensions du MOSFET

## II.6. Les Capteurs ISFET :

### II.6.1. Introduction :

Les capteurs chimiques ISFET mis au point au début des années 1970 par P. Bergveld [22], ont permis de mesurer le changement du pH par un décalage correspond dans la tension de seuil du dispositif [23].

La structure de base d'un ISFET est similaire à celle d'un MOSFET (Métal Oxide Semiconducteur Field Effect Transistor), avec une électrode de grille remplacée par une membrane sélective appelée la couche ionosensible ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ...) voir figure (II.5 (a)).

La compatibilité avec la microélectronique donne l'opportunité d'intégrer plusieurs capteurs (multi capteurs) sur la même puce pour la détection de plusieurs ions simultanément.

Le contrôle de qualité des eaux est l'une des tâches les plus importantes associées aux capteurs ISFET.

Ce type de capteurs est employé généralement pour mesurer la concentration des polluants dans l'eau ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...).

Il est aussi utilisé dans le domaine biomédical pour la détection d'enzymes, bactéries, et aussi en milieu sanguin pour détecter les ions sodium Na<sup>+</sup> et potassium K<sup>+</sup> Voir figure (II.5 (b)) [24,25,26,27,28,29].

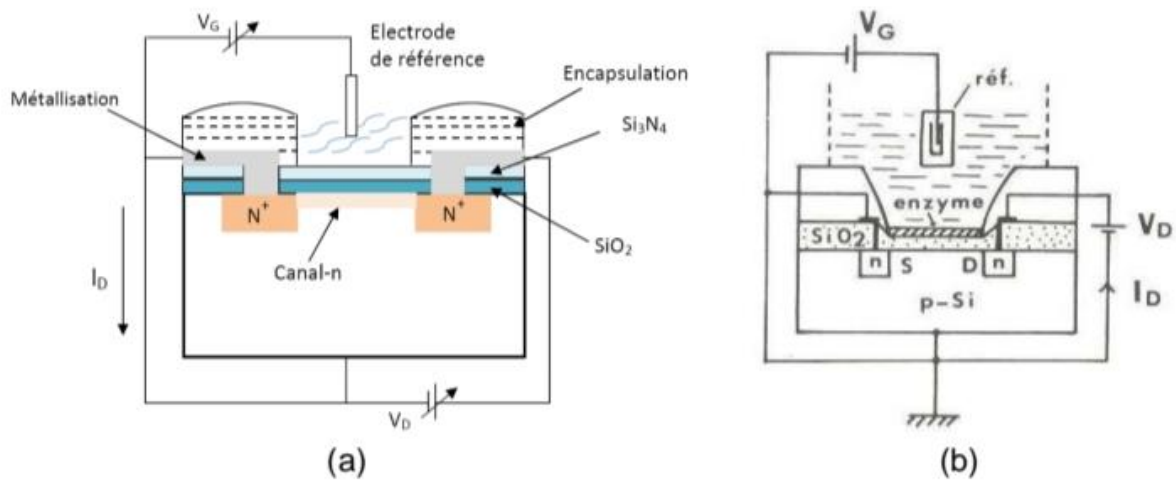


Figure II.5 : Schéma de principe d'un ISFET (a) détection de pH, (b) détection d'enzymes

### II.6.2. Description analytique :

L'ISFET est un MOSFET avec la connexion de la grille séparée de la puce sous la forme d'une électrode de référence insérée dans une solution aqueuse qui est en contact avec l'oxyde de la grille.

L'expression générale du courant de drain du MOSFET et donc aussi de l'ISFET en mode

Non saturé est :

$$I_D = C_{ox} \cdot \mu \frac{W}{L} [(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2] \dots\dots\dots II.2$$

Avec :

Cox : la capacité d'oxyde par unité de surface.

W : largeur du canal.

L : la longueur du canal.

μ : mobilité électronique dans le canal.

Cette équation correspond aux caractéristiques IDS(VDS) pour des tensions VDS faibles par rapport à VGS-VT. Mais lorsque VDS tend vers VGS-VT, la densité d'électrons au niveau du drain décroît et tend vers 0. Augmenter VDS n'entraîne pas alors un accroissement d'IDS.

En effet, à l'issue de cette zone de résistance variable,  $I_{DS}$  atteint la valeur limite dite courant de saturation :

$I_{ds}$ ,

$$\text{saturation} = \frac{w\mu_{COX}}{2L} (V_{gs} - V_t)^2 \dots\dots\dots \text{II.3}$$

### **II.6.3. Détermination du potentiel chimique :**

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 [30,31].

### **II.6.4. Etude de l'interface solide/électrolyte :**

Du fait de la dimension finie des ions et des molécules de solvant dans une solution électrolytique, il apparaît une différence entre les zones de charge d'espace d'un système solide-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 HELMOLTZ. 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 [32].

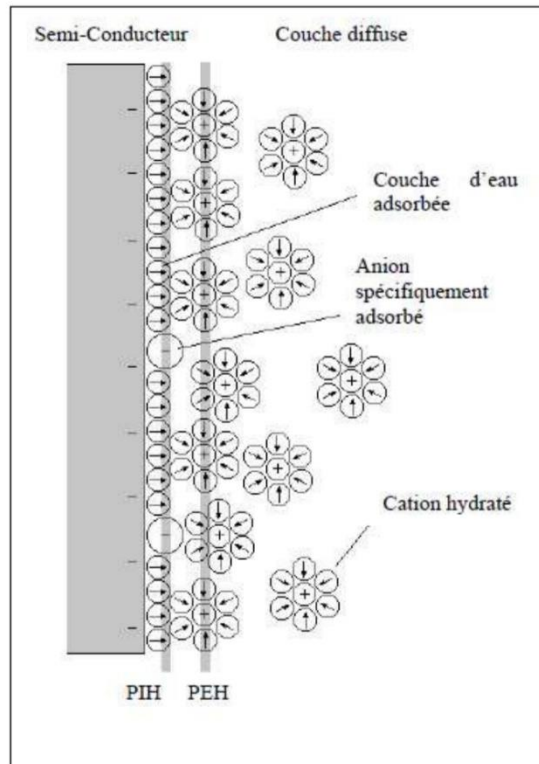


Figure II.6 : Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de GouyChapman-Stern [33]

**-Ce modèle considère trois régions :**

-La première région : la plus proche du solide est appelée couche interne. Elle contient les molécules d'eau 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'HELMOTZ (PIH).

-La deuxième couche : appelée couche de Stern est réservée aux ions solvatés. Cette région s'étend de la distance de contact entre les ions adsorbés et les ions solvatés jusqu'au centre des ions solvatés. Le centre des ions solvatés, le plus proche de la surface du solide est appelé plan externe de HELMOTZ (PEH).

-La troisième région : qui s'étend du plan externe de HELMOTZ 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.

## II.6.5. Interface Electrolyte/Isolant/Silicium :

Dans la pratique, la sensibilité au pH mesurée par un ISFET est inférieure à la valeur prédite par la loi NERNST.

Un phénomène chimique propre aux membranes sensibles formées à partir de couche SiO<sub>2</sub> est responsable de cette dérive. Il n'y a plus 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 [34], explique le procédé qui se produit à l'interface isolant/électrolyte.

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 GOUY-CHAPMAN-STERN et donne le potentiel à l'interface oxyde-électrolyte.

Les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>, présents dans une solution aqueuse sont appelés « ions déterminants le potentiel ».

Ces ions sont responsables de l'état de charge à l'interface SiO<sub>2</sub>/électrolyte. Au contact de la solution aqueuse, des groupements de silanol (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<sub>pcn</sub>.

La présence de ces groupements de charges amène une correction à l'équation de NERNST habituellement utilisée en électrochimie.

La figure (II.7) ci-dessous illustre les trois différents types de groupements silanols à la surface d'une membrane.

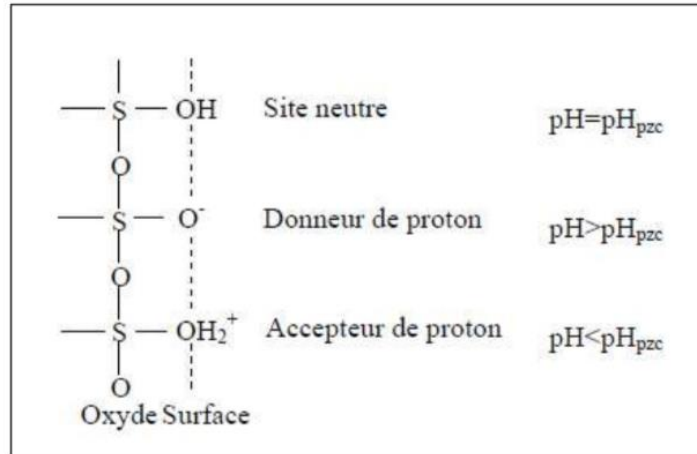


Figure II.7 : Représentation schématique de la théorie du site-Binding [35]

### II.6.6. Détection du pH :

Pour un bon fonctionnement d'un ISFET, le material constituant la grille ionosensible doit posséder les propriétés suivantes:

- Être sensible et sélectif à l'ion à détecter.
- Être passavant à la surface du silicium, pour cela il faut isoler et protéger le canal du transistor de la solution à analyser.
- Présenter une bonne barrière à la diffusion et à la migration des ions.

De nombreuses membranes sensibles aux ions d'hydrogène ont été élaborées afin d'améliorer la sensibilité, la stabilité, la sélectivité et la durée de vie.

Les principales membranes sensibles aux ions hydrogène et leurs caractéristiques [36] :

#### -Le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) :

Le capteur pH-ChemFET avec la grille diélectrique  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  est caractérisé par un court temps de réponse, un faible courant de fuite et une sensibilité quasiNernstienne (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. Généralement, cet isolant est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD).

### **-L'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):**

La sensibilité de cette membrane est autour de 53 – 56 mV/pH, néanmoins les capteurs pH-ChemFETs avec la couche SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

### **-L'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):**

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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne sont pas sélectives aux ions potassium K<sup>+</sup>, calcium Ca<sup>2+</sup> et sodium Na<sup>+</sup>.

Ce matériau est déposé soit par pulvérisation radiofréquence RF, soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

#### **II.6.6.1. Le 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, comme le montre la figure (II.8) ci-dessous [37] :

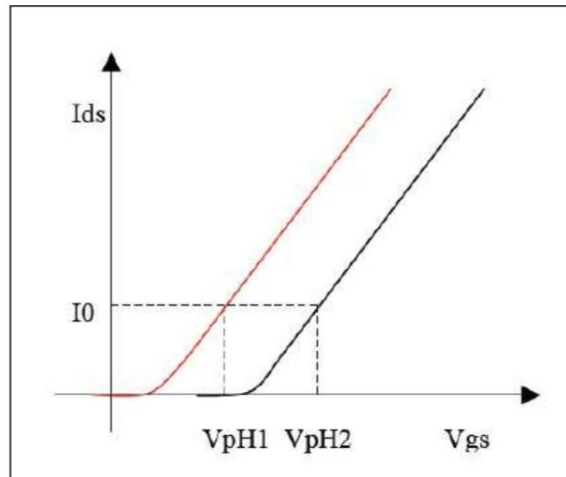


Figure II.8 : Réponse au pH d'un capteur ISFET. Variation de la tension de seuil pour des mesures  $I_{ds}$  ( $V_{gs}$ ) effectuées dans deux solutions différentes [38]

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

$$S = \frac{d\psi}{dpH} = \frac{(V_{pH2} - V_{pH1})}{(pH2 - pH1)}$$

### II.6.7. 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<sup>2</sup>) 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<sup>2</sup>).

Le diélectrique de grille est basé sur une structure de membrane sensible SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il est obtenu par une oxydation thermique, dans l'oxygène sec, à croître une fine couche de SiO<sub>2</sub> (épaisseur: 50 nm) suivi d'un processus de déposer une vapeur chimique de basse pression (LPCVD) pour former sur le dessus un mince.

film Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (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  $\mu$ m et une largeur de 800  $\mu$ 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<sub>2</sub> à pH<sub>1</sub>.

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 23-50 °C [39].

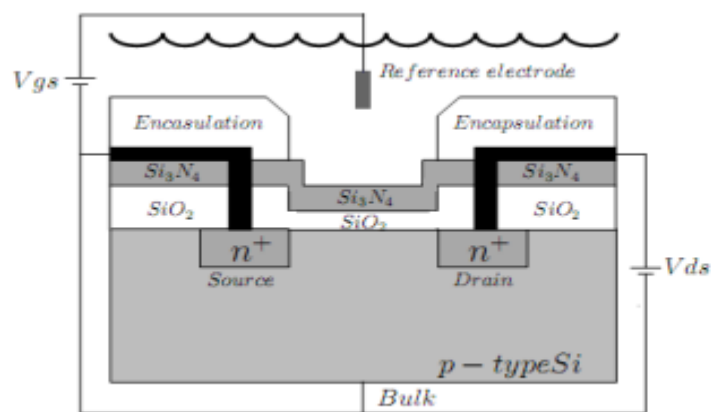


Figure II.9 : Schéma d'une structure de pH-ISFET à canal N (Type-N) [40]

### II.6.8. Les avantages et les inconvénients des capteur chimique ISEFT :

Les avantages et les inconvénients des micro capteurs chimiques ISFET sont regroupés dans la table (II.1) [41] :

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

Table II.1 : Avantages et inconvénients des capteurs chimiques ISFET

### **II.6.9. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les caractéristiques électriques de ISFET et MOSFET en général en détaillant par la suite le développement des formules en se basant dans cette étude sur les deux théories principales (la double couche et Site Binding).

# CHAPITRE 3

## MODELISATION ET SIMULATION DU BIOCAPTEUR DE GLUCOSE

### III.1. Modélisation du biocapteur de glucose :

Différentes réactions chimiques apparaissent pendant le fonctionnement du biocapteur basé sur l'utilisation d'un transistor pH-ISFET. On enregistre premièrement une réaction enzymatique transformant le glucose en peroxyde d'hydrogène et la diffusion des différentes espèces biochimiques.

Deuxièmement, en polarisant une microélectrode métallique, une autre réaction électrochimique est déclenchée et  $H_2O_2$  est transformé en ions hydronium  $H_3O^+$ .

Enfin, les ions hydronium libéré de cette réaction créent un changement de pH local détecté par le pH-ISFET traditionnel.

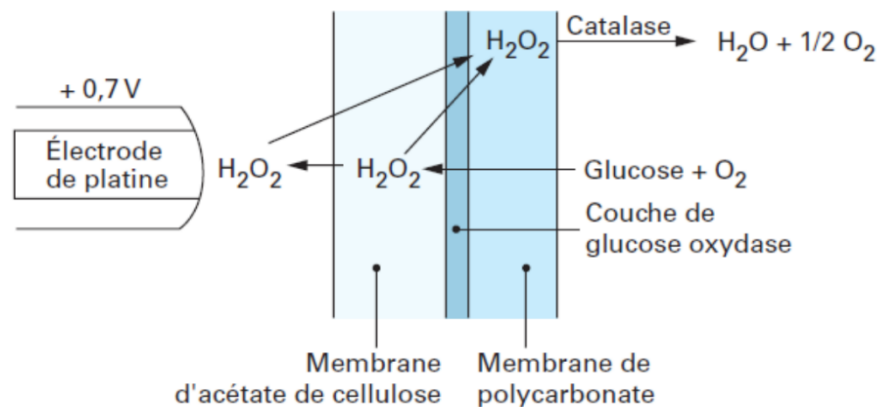


Figure III.1 Réaction chimiques à la surface du capteur de glucose pH-ISFET

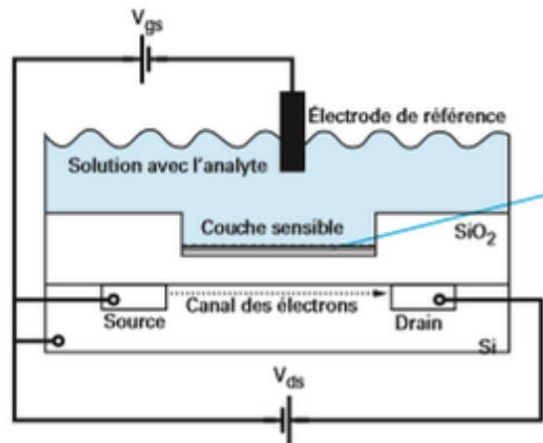


Figure III.2 Schéma de principe du pH-ISFET

### III.2. Modélisation de la réaction enzymatique glucose oxydase :

Les enzymes sont des protéines capables de catalyser des réactions chimiques (biocatalyseurs) de manière spécifique.

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 a 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.

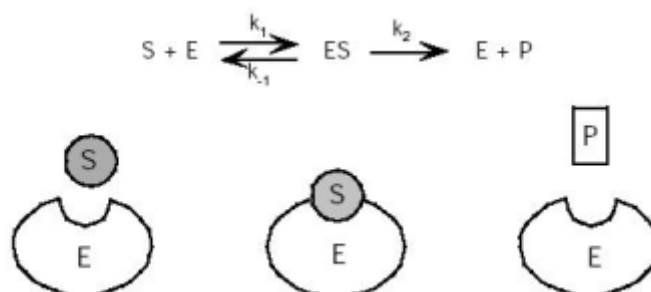


Figure III.3 Catalyse d'une réaction chimique par une enzyme

En début de réaction, la vitesse de réaction est quasi-constante et égale à la vitesse initiale, notée  $v_i$  ou  $v_0$ .

En fin de réaction, la vitesse tend vers zéro. En effet, soit la réaction est totale et une fois le substrat épuisé il n'y a plus de réaction possible (donc  $v=0$ ), soit un équilibre s'instaure entre la formation de produit ( $ES \rightarrow E+P$ ) et sa destruction ( $E+P \rightarrow ES$ ) ce qui, là encore, se traduit par une vitesse de réaction nulle.

La cinétique de la réaction est donnée par l'équation de Michaelis-Menten :

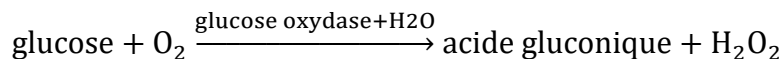
$$v = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = v_{max} * \frac{[S]}{[S]+K_M} \quad \text{III.1}$$

$v$  est la vitesse de la réaction chimique et  $v_{max}$  est sa valeur maximale,  $[S]$  est la concentration du substrat en solution et  $K_M$  est la constante de Michaelis :

$$K_M = \frac{k_1+k_2}{k_{-1}} \quad \text{III.2}$$

$v_{max}$  est la vitesse de catalyse qui est la vitesse de la réaction lorsque toutes les enzymes sont occupées donc cela représente l'activité enzymatique réelle. En fait,  $v_{max}$  est appelé activité enzymatique. Une unité d'activité enzymatique est la quantité d'enzyme qui catalyse la transformation de  $1 \mu\text{mol}$  de substrat par minute.

Dans notre cas la glucose oxydase (GOD) catalyse l'oxydation du glucose selon la réaction suivante :



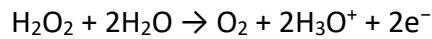
Le terme de production/consommation ( $g_{enz}$ ) correspondant à la production de peroxyde d'hydrogène à partir du substrat de glucose est exprimé en moles par unité de volume et unité de temps et s'écrit comme suit :

$$g_{enz} = a_M * N_{enz} \frac{[S]}{[S]+K_M} \quad \text{III.3}$$

Où  $a_M$  est l'activité enzymatique maximale,  $N_{enz}$  est le nombre d'unités enzymatiques par volume,  $[S]$  est la concentration du glucose en solution et  $K_M$  est la constante de Michaelis du glucose oxydase. Le terme  $g_{enz}$  n'existe qu'au sein de la couche enzymatique, sinon il est égal à zéro. Dans le modèle, cette épaisseur de couche est fixée à  $1 \mu\text{m}$ , sur la base d'estimations du taux de dépôt enzymatique.

### III.2.1. Modélisation de la production électrochimique d'ions hydronium $H_3O^+$ :

En appliquant à la microélectrode intégrée une tension supérieur au moins au potentiel d'équilibre pour l'oxydation de  $H_2O_2$ , le peroxyde d'hydrogène résultant de la réaction enzymatique est oxydé et les ions  $H_3O^+$  sont libérés selon la réaction :



### III.2.2. Détermination de la réponse potentiométrique de l'ISFET :

La description du principe de fonctionnement de l'ISFET, lie de manière simplifiée la tension de seuil  $V_T$  au pH par la relation :

$$V_T = V_{T0} + S * (pH - pH_{pzc}) \quad \text{III.4}$$

Avec :

- S : sensibilité du capteur en mV/pH
- $V_{T0}$  : tension de seuil du capteur dépendant que des paramètres technologiques.
- $pH_{pzc}$  : pH au point de charge nulle

Le sensibilité S du capteur est donnée par Nernst :

$$S = \frac{\ln(10)kT}{q} \approx 59\text{mV/pH} \quad \text{III.5}$$

Ainsi, le micro capteur ESFET mesure la valeur du pH sur sa surface sensible ( $x = 0$ ) et sa valeur nominale doit être obtenue après stabilisation dans le temps ( $t = +\infty$ ).

$$V_T = V_{T0} + S * (pH(0; +\infty) - pH_{pzc}) \quad \text{III.6}$$

### III.3. Résultats de simulations :

Dans cette partie on s'intéresse à l'utilisation d'un transistor ISFET comme capteur de mesure de pH d'une solution électrolytique. Les transistors ISFET sont capables de mesurer la valeur de pH avec une sensibilité linéaire. Le mécanisme exact de cette détection est encore

inconnu, mais des phénomènes similaires ont été observés par plusieurs chercheurs. Cela peut être expliqué en utilisant des interfaces électrolyte-isolant ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ , etc.) dans les transistors FET à base de silicium à l'aide du modèle du site binding. Selon ce modèle, les groupes hydroxyles (MOH: M représente un atome Si ou un métal) sont formés sur les surfaces isolantes en contact avec des solutions aqueuses, et peuvent être dissociés ou s'associer avec des ions  $\text{H}^+$  en fonction de la concentration de  $\text{H}^+$  et les constantes d'équilibre des réactions correspondantes, comme suit :



Lorsque la concentration de  $\text{H}^+$  en solution diminue, la réaction à droite de l'équation (III.1) devient dominante, entraînant des charges négatives à la surface de l'isolant en raison des hydroxyles déprotonés  $\text{MO}^-$ . D'autre part, l'augmentation de  $\text{H}^+$  peut induire des charges positives à la surface en raison des hydroxyles protonés  $\text{MOH}_2^+$  représentée par l'équation (III.2). Cela conduit à des charges de surface dépendante du pH et du potentiel d'interface liquide-solide.

Le transistor ISFET est constitué d'un MOSFET (Métal Oxide Semi-conducteur Field Effect Transistor) sans grille métallique et est plongé directement dans la solution dont on veut mesurer le pH. Dans ce qui suit nous allons simuler les équations de fonctionnement du transistor MOS qui est la base du transistor ISFET

### III.3.1. Simulation de la caractéristique $I_{\text{DS}}(V_{\text{DS}})$ d'un transistor MOSFET :

Pour la simulation de cette caractéristique, nous utilisons l'équation  $I_{\text{DS}}(V_{\text{DS}})$  d'un transistor MOSFET.

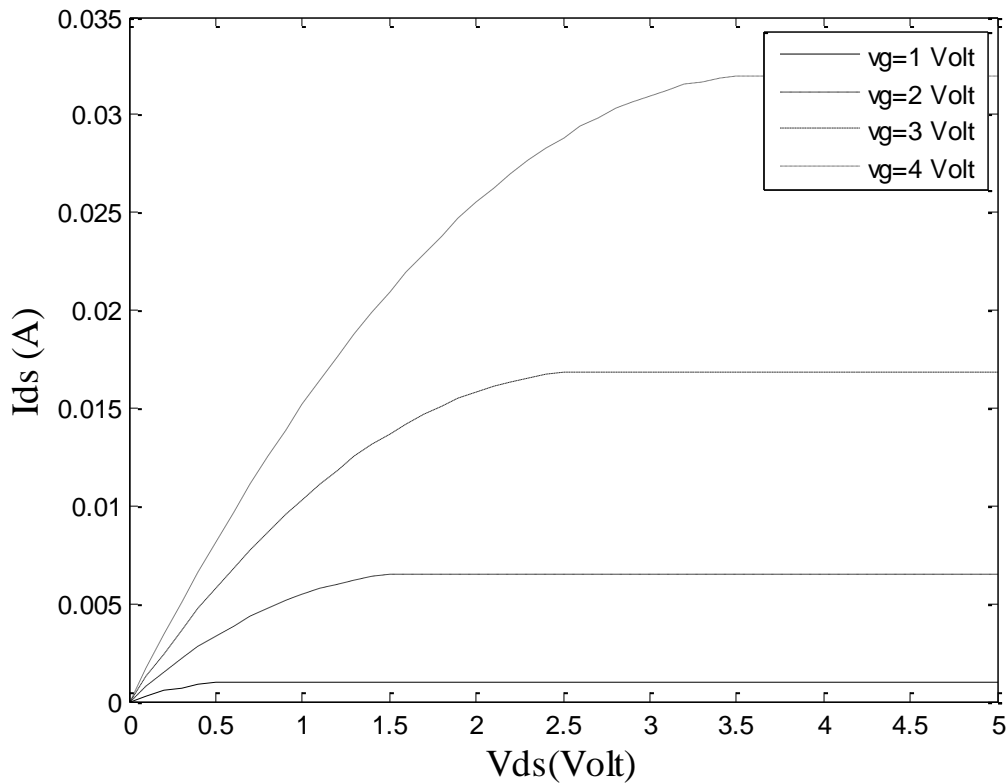


Figure III.4 Simulation de la caractéristique  $I_{DS}(V_{DS})$  d'un transistor MOSFET

### III.3.2. Simulation de la caractéristique $I_{DS}$ (pH) :

Pour ce type de simulation on doit déterminer le type de diélectrique utilisé. Dans notre cas on utilise un transistor ISFET avec un diélectrique de type  $\text{SiO}_2$ . Pour la simulation de la caractéristique  $I_{DS}$  (pH) on utilise l'équation  $I_{DS}(V_{DS})$  d'un transistor MOSFET.

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_{ox}}{L} \left[ (V_{GS} - V_T)V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

dans laquelle on remplace la valeur de la tension de seuil  $V_T$  par son équation en fonction de la valeur de pH.

$$V_{T(pH)} = \frac{-2.303kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH - pH_0) + E_{ref} + \chi^{sol} - \frac{\varphi_{sc}}{q} - \frac{(Q_i + Q_{ss})}{C_i} + 2\phi_{Fi}$$

Les paramètres utilisés dans cette équation sont :

$E_{ref}$  d'une électrode de type Ag/AgCl avec  $E_{ref} = 0.2$  Volt

Q charge de l'élection =  $1.6 \times 10^{-19}$  Coulomb

$k_B$  constante de Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K = ..... eV/K

T Température ambiante = 300 °K

La valeur de  $pH_0$  qui est le pH au point de charge nulle est déterminé par l'équation

$$pH_0 = -1/2 \log (K_a/K_b)$$

Où

$K_a$  est la constante de dissociation positive = 15.8 mol/l

$K_b$  est la constante de dissociation négative =  $63.1 \times 10^{-9}$  mol/l

La valeur de  $\beta$  est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{kT C_{DL}}{2q^2 N_s \left( \frac{K_1}{K_2} \right)^{-1/2}}$$

Avec les paramètres suivants :

$N_s$  : est la densité des sites de surface elle est égale à  $3 \times 10^{18}$  1/m<sup>3</sup>.

$C_{DL}$  : est la capacité de la couche diffuse.

La simulation de la caractéristique  $I_{DS}(V_{DS})$  avec le pH comme paramètre est représenté sur la figure (III.5).

On constate que le courant  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$  possède une allure semblable à celle d'un transistor MOSFET avec une région linéaire et une région de saturation. On remarque un réseau de courbes similaires qui varie avec la valeur de pH. Ainsi la valeur du courant de saturation  $I_{DS}$  diminue quand le pH augmente. A partir de ce réseau de courbes on peut conclure que le transistor ISFET permet de mesurer la valeur de pH de manière indirecte à travers la mesure du courant  $I_{DS}$ .

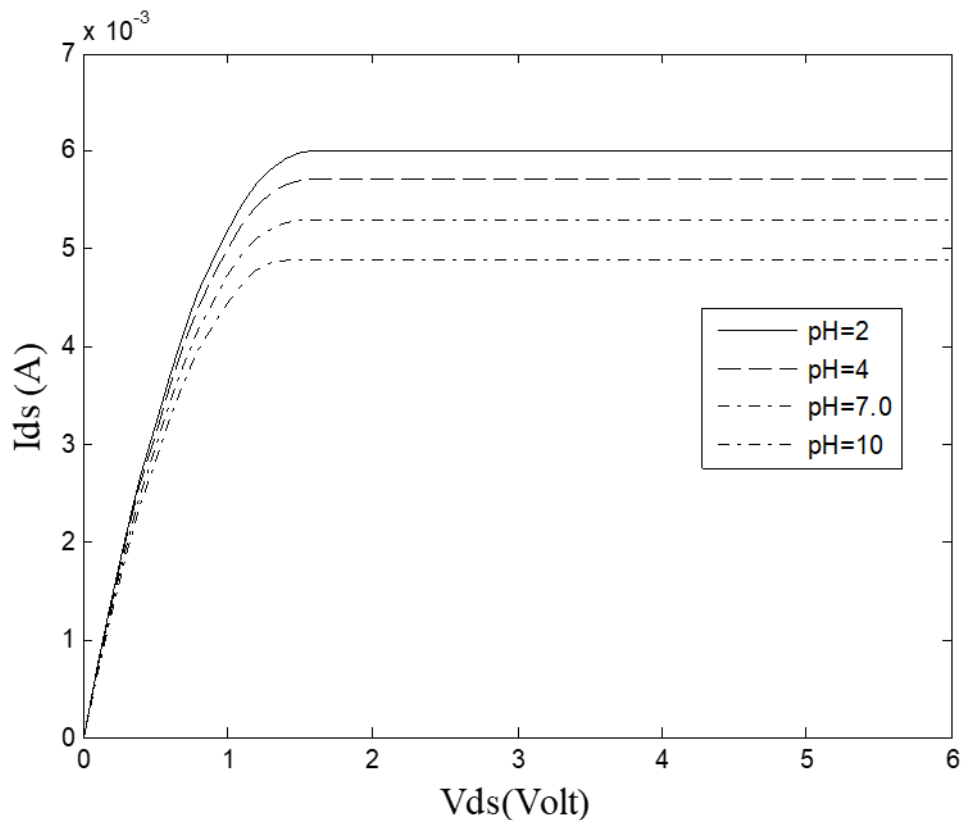


Figure III.5 La simulation de la caractéristique  $I_{DS}(V_{DS})$  avec le pH comme paramètre

Cette étude nous a permis de montrer la possibilité d'utiliser le transistor ISFET comme capteur électrochimique de pH. Etant donné que l'ISFET est simplement un transistor MOSFET privé de sa grille, nous avons utilisé les équations électriques d'un transistor MOSFET en association avec la théorie du site-binding afin de calculer la variation du courant de drain en fonction du pH d'une solution électrolytique. La simulation des différentes courbes a été réalisée avec le code Matlab.

#### III.4. Production et consommation des espèces chimiques par le phénomène de diffusion :

La Figure (III.6) montrent respectivement la variation de la concentration du glucose et du peroxyde d'hydrogène dans la couche enzymatique en fonction du temps.

Comme on peut le voir dans la figure, près de la grille sensible, la concentration en glucose diminue à mesure que le temps augmente, tandis qu'au-delà de cette zone dans le volume de

la solution la concentration reste constant. L'effet contraire est observé pour le cas du peroxyde d'hydrogène. La concentration augmente à proximité de la zone sensible, tandis qu'elle diminue plus loin dans la solution. Ces comportements sont expliqués par la présence de l'enzyme glucose oxydase qui catalyse la réaction du glucose en présence d'oxygène pour peroxyde d'hydrogène. La production locale de  $H_2O_2$  conduit à son augmentation et par conséquent on retrouve une décroissance du glucose due à sa consommation dans la couche enzymatique. La diffusion des espèces produite augmente avec le temps. On note qu'au loin de la couche enzymatique, la concentration du peroxyde d'hydrogène est très faible (voire nul). En même temps, plus le temps augmente plus le glucose est diffusé dans la couche enzymatique, de ce fait conduisant à son oxydation. Par conséquent, la concentration de glucose diminue à proximité de la zone de détection du capteur. Ceci confirme la thèse de consommation du glucose et la production de  $H_2O_2$  respectivement par la réaction enzymatique.

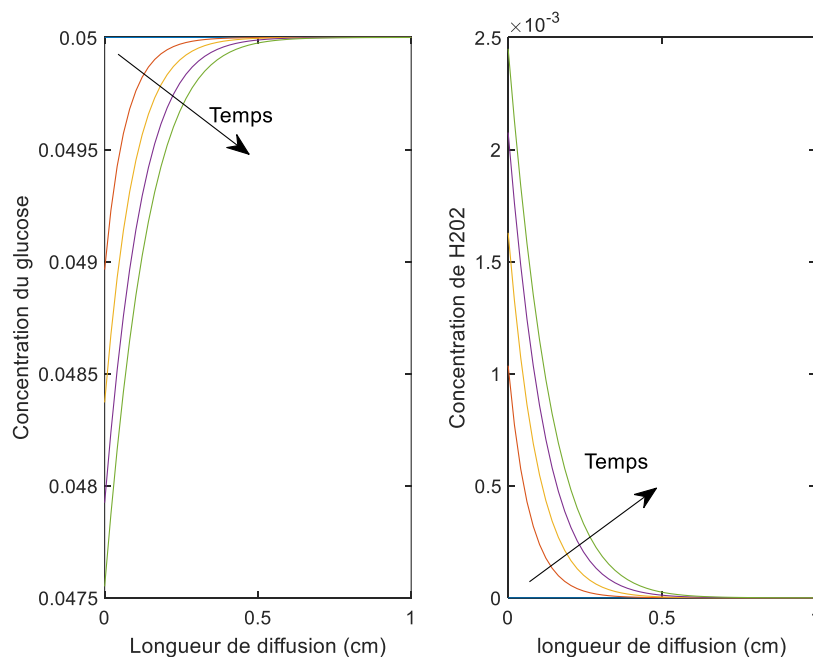


Figure III.6 la variation de la concentration du glucose et du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps

### III.5. Réaction électrochimique et détection de pH :

La détection du pH par le pH-ISFET est réalisée lorsque des ions  $H_3O^+$  sont produits. La réaction du glucose à l'aide de l'enzyme glucose-oxydase spécifique génère des molécules de  $H_2O_2$ . Par la suite les molécules de  $H_2O_2$  sont transformées à proximité de l'électrode en ions  $H_3O^+$  diffusant loin de la couche enzymatique.

Les variations locales de pH sont enregistrées par le pH-ISFET et entraînent un changement de potentiel comme on peut le voir dans Figure (III.7).

La réponse du capteur liée aux variations de potentiel, passe de 0 V à 158 mV correspondant respectivement à pH=7 et pH=4. Cela démontre que l'impulsion localisée des variations de pH peuvent être efficacement obtenues près de la valeur intégrée microélectrode et détectée au niveau de la surface adjacente sensible au pH après oxydation du glucose par l'enzyme glucose oxydase.

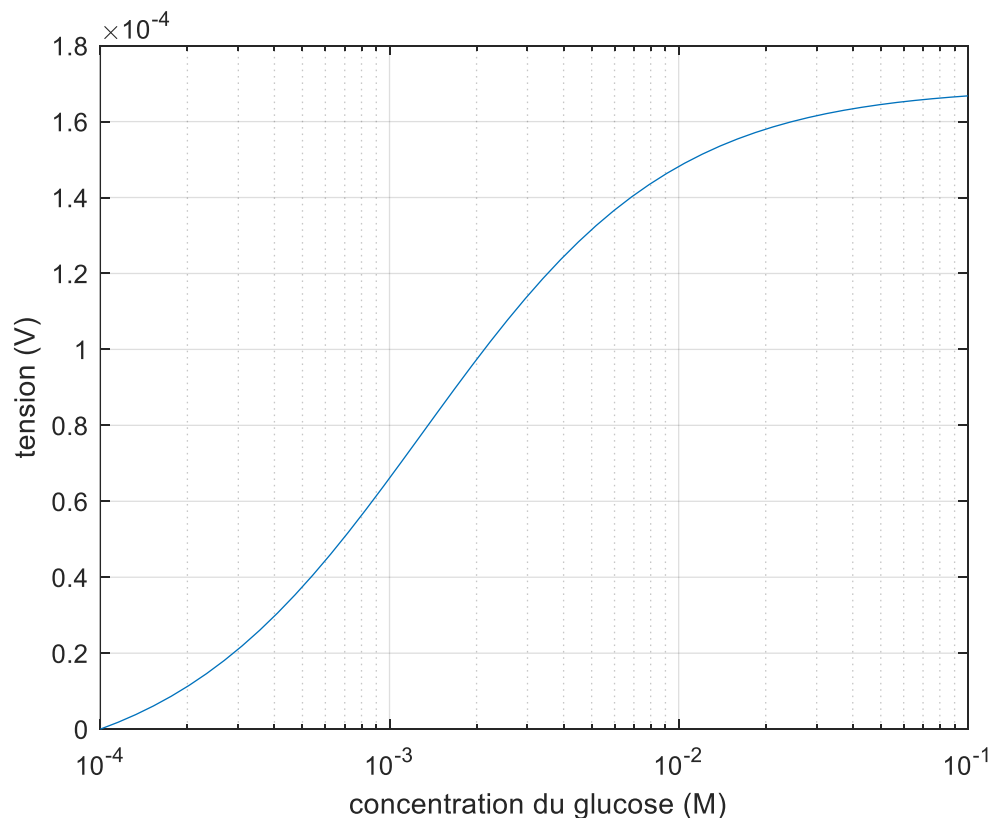


Figure III.7 la variation de tension (V) en fonction de concentration du glucose (M)

## **CONCLUSION GENERALE :**

Dans ce mémoire, nous avons étudié un modèle utilisant l'ISFET comme capteur pour le dosage de glucose. Les principaux paramètres influents le fonctionnement du capteur ont été étudiés. L'objectif principal de cette fin d'études était de réaliser un modèle de l'ISFET qui tient compte de tous les paramètres physico-chimiques influents à savoir la réaction enzymatique, la diffusion. En conclusion on relève l'intérêt grandissant des scientifiques et des chercheurs pour les transistors ISFET. On peut citer leur utilisation comme : CHEMFET, ENFET, BioFET: Structure de l'ADN.....

- La recherche mondiale n'est qu'au début puisque ce transistor n'a été découvert que vers les années 80.
- La modélisation constitue un outil puissant pour la simulation des composants électroniques appliqués dans le domaine biomédical en comparaison avec les modèles physiques et mathématiques très élaborés. Il est convivial et demande moins de ressources informatiques.
- Un développement du sujet entamé par notre binôme constitue un thème de recherche très intéressant pour les promotions futures.

## **Bibliographies :**

- [1] B. Rivière, Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse étude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, Université Saint-Etienne 2004. [29] H. Baha, Conception d'un capteur de gaze intelligent, Université de Batna Faculté des sciences de l'ingénieur, Département d'électronique, Mémoire de Magister, 2007.
- [2] F. Parret, Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un micro capteur a oxyde métallique nanoparticulaire, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse, 2006. [
- [3] H. Chalabi, Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré, Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne, 2007.
- [4] L. Berry, J. brunet, Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO<sub>2</sub> ensors, Sensors and Actuators, 2007. [
- [5] F. Menil, Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques, Chemistry, 2001, 899-905.
- [6] Cours thème I, Acquisition d'une grandeur physique.
- [7] POHANKA, Miroslav et SKLÁDAL, Petr. Electrochemical biosensors--principles and applications. Journal of Applied Biomedicine (De Gruyter Open), 2008, vol. 6, no 2. [
- [8] MONTROSE, Armelle. Développement d'un immunocapteur impédimétrique pour la détection et la quantification d'une sous-population cellulaire : application au diagnostic précoce des infections. 2013. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [9] CLARK JR, Leland C. et LYONS, Champ. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. Annals of the New York Academy of sciences, 1962, vol. 102, no 1, p. 29-45.
- [10] GUIRARDEL, Matthieu. Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or. 2003. These de doctorate. University Paul Sabatier Toulouse III.
- [11] YONG, Julien. Contribution à l'étude d'un capteur de force piézoélectrique résonant à forte raideur pour interfaces haptiques aéronautiques. 2013. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [12] Farré, M., Martinez, E. and Barcelo, D., *techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement*. Techniques de l'ingénieur, Paris, FRANCE : 2008.
- [13] HAFID, Imen. Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales. 2009. Thèse de doctorat. Lyon, INSA. [
- [14] GUILBAULT, G. G. et MASCINI, M. Optical biosensors in clinical and biochemical analyses. Giornale italiano di chimica clinica, 1992, vol. 17, no 6, p. 415-426. [

- [15] K. Zeghdar. Simulation des caractéristiques courant tension d'une diode Schottky en phosphore d'indium InP. Biskra : thèse magister université de Biskra, 2014.
- [16] Abderrahmane, CHEREIT. Etude des propriétés des transistors q effet de champ effet GaAs. Oum elbouaghi : faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie université Larbi benm'hidi, 11 juillet 2010
- [17] K. Zeghdar. Simulation des caractéristiques courant tension d'une diode Schottky en phosphore d'indium InP. Biskra : thèse magister université de Biskra, 2014.
- [18] Huff, Howard R. Into the Nano Era Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS. Berlin : springer édition, 2009.
- [19] TALMAT Rachida, « Etude des phénomènes de transport de porteurs et du bruit Basse fréquence », thèse de Doctorat, électronique microélectronique et Nanoélectronique, université de Caen/Basse-Normandie, 2006.
- [20-21] BONNAUD Olivier, « Composants à semi-conducteurs », s.1. : Edition ellipses, De la physique du solide aux transistors.
- [22-23] R. Kalfat, M. Ben. Ali, R. Mlika, F. F. Romdhane, N. J. Renault, Polysiloxane–gel matrices for ion sensitive membrane, International Journal of Inorganic Materials, Vol. 2, 2000, pp. 225–231.
- [24] P. Estrela, et al, Field effect detection of biomolecular interactions, Electrochemical Acta 50, pp, 4995–5000, 2005.
- [25] B. Kaghouché, Etude par TCAD-SILVACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteur ISFET : Paramètres technologiques et électriques, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Mai 2010.
- [26] J. C. O. Pereira, A. G. Avila, J. C. Briceño, Lipid Vesicle Detection using ISFET devices. Briceño., 2013, (69), p89-95.
- [27] Y. C. Syu, W. E. Hsu and C. T. Lin, field-effect transistor biosensing: Devices and clinical applications, ECS. J. Soli. Stat. Sci. Technol., 20187(7), p Q3196.
- [28] C. Toumazou, T.S. L. K. Thay, P. Georgiou, A new era of semiconductor genetics using ion-sensitive field-effect transistors: the gene-sensitive integrated cell, Math. Physi. Engin. Sci., 2014, 372(2012), p 20130112.
- [29] R. Taiuk, K. Sungho, K. Kihyun, L. Unsang, B. Eunhye, L. Hojoon, K. B. Chang, M. Meyyappan, Silicon nanowire ion sensitive field effect transistor with integrated Ag/AgCl electrode: pH sensing and noise characteristics, The Royal Society of Chemistry, Analyst, 2011, 136, 5012–5016.
- [30] Sorensen S. P. L, "Enzyme studies II: measurement and significance of hydrogen ion concentration in enzyme processes", Biochemische Zeitschrift 21 (1909), 131-304.

[31] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, N.F. de Rooij “Comparison of the hysteresis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pH-sensing insulators”, *Sensors & Actuators B* 17, 1994, Pages 157–160.

[32-33] Chahra BOUKAOUS « Etude des potentialités des films de SiN<sub>x</sub> pour le développement de capteurs de type ISFET ».

[34] L. BOUSSE «Operation of chemically sensitive field effect sensor as a function of the insulator electrolyte interface” 1983.

[35] Chahra BOUKAOUS « Etude des potentialités des films de SiN<sub>x</sub> pour le développement de capteurs de type ISFET ».

[36] Potentiel Hydrogène, Wikipédia, l’encyclopédie libre.

[37-38] Chahra BOUKAOUS « Etude des potentialités des films de SiN<sub>x</sub> pour le développement de capteurs de type ISFET ».

[39-40] 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.

[41] I. Humenyuk, Développement des micro capteurs chimiques CHEMFETS pour l’analyse de l’eau, Thèse de Doctorat, l’Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Année 2005.