

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

**CONCEPTION D'UN CAPTEUR FLEXIBLE A BASE DE DISELENIURE DE MOLYBDENE  
BIDIMENSIONNEL POUR LA DETECTION DE L'HUMIDITE**

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

SELMA KANSAB

SEPTEMBRE 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance, et toute ma gratitude à mon directeur de recherche, monsieur Mohamed Siaj, professeur à l'Université du Québec à Montréal, pour sa patience, sa disponibilité, son aide et ses judicieux conseils.

Je désire également remercier monsieur Ricardo Izquierdo, professeur à l'école de technologie supérieure de Montréal, de m'avoir donné la possibilité d'effectuer mes recherches au sein de son laboratoire.

Je remercie Malam Mahamadou Issa, étudiant en PhD à l'Université du Québec à Montréal d'avoir participé dans la synthèse du matériau sensible, et de son aide très appréciée.

Je souhaiterai également remercier Amir khojastehnezhad, étudiant en PhD à l'Université du Québec à Montréal, de m'avoir aidé à réaliser les mesures de BET.

Je tiens également à remercier Galyna Shul, Gwenaël Chamoulaud, et Mathieu Gratuze, les nombreuses formations qu'ils m'ont données sur les différents appareils avec lesquelles j'ai travaillé.

J'aimerai également remercier Elena Rezei, Abeer Malkawi, et ma sœur Hanaa Kansab pour les nombreux échanges constructifs qu'ils m'ont accordés pendant la préparation de mon travail.

Et pour finir, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, ainsi que tous mes camarades et collègues.

## DÉDICACE

Je dédie ce travail à ma précieuse mère qui n'a jamais arrêté de vouloir me voir réussir et de croire en moi.

À ma charmante et adorée sœur Hanaa, qui m'a transmis l'amour de la chimie.

À mon bien aimé mari, et mon fils la prunelle de mes yeux, qui m'ont toujours donné l'envie de poursuivre mes butes.

À mes grands-parents, mon oncle, sa femme et leurs enfants, qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	ii
DÉDICACE .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	iv
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES .....	x
RÉSUMÉ .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	5
1.1 Utilisations et caractéristiques des différents capteurs d'humidité .....	5
1.1.1 Sensibilité .....	5
1.1.2 Sélectivité .....	7
1.1.3 Réversibilité.....	7
1.1.4 Stabilité .....	7
1.1.5 Reproductibilité.....	7
1.1.6 Linéarité.....	8
1.1.7 Limite de détection .....	8
1.1.8 Temps de réponse et temps de récupération.....	8
1.1.9 Précision, justesse, fidélité.....	8
1.2 Paramètres de mesure de l'humidité .....	9
1.3 Classification Des Différents Types De Capteurs D'humidité .....	12
1.3.1 Capteur d'humidité résistif .....	12
1.3.2 Capteur d'humidité capacitif.....	13
1.3.3 Capteurs d'humidité optiques.....	14
1.3.4 Capteur d'humidité hygrométrique .....	15
1.3.5 Capteur d'humidité gravimétrique .....	15
1.4 Choix de la couche sensible pour la conception d'un capteur d'humidité .....	19
1.5 Utilisation des matériaux bidimensionnels pour la formulation de l'encre conductrice.....	20
1.6 Choix du substrat utilisé pour les capteurs d'humidité.....	21

1.6.1	Critères de sélection d'un substrat : .....	22
1.6.1.1	Stabilité dimensionnelle : .....	22
1.6.1.2	Stabilité thermique : .....	22
1.6.1.3	Compatibilité des solvants : .....	23
1.6.1.4	Absorption d'humidité : .....	23
1.6.2	Les différents substrats utilisés pour la conception des capteurs .....	23
1.6.2.1	Le polyimide .....	23
1.6.2.2	Le papier .....	24
1.6.2.3	Le polynaphtalate d'éthylène (PEN) et polytéréphtalate d'éthylène (PET) : .....	24
1.7	Choix des électrodes utilisés pour les capteurs d'humidité .....	27
1.7.1	Les différents matériaux carbonés utilisés pour la conception d'électrodes : .....	27
1.8	Les différentes techniques d'impression utilisé pour la conception des capteurs .....	28
1.8.1	Le coulé en goutte .....	28
1.8.2	L'enduction centrifuge .....	30
1.8.3	Sérigraphie .....	31
1.8.4	Jet d'encre .....	32
CHAPITRE 2 CONCEPTION DU CAPTEUR D'HUMIDITÉ À BASE DE MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C .....		37
2.1	Synthèse de l'encre à base de MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C .....	37
2.2	Conception du capteur d'humidité à base de MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C .....	38
2.3	Caractérisation de la couche sensible à base de MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C .....	40
2.4	Procédure expérimentale et paramètre du test .....	41
2.5	Mécanisme de détection d'un gaz par un solide .....	42
2.5.1	Adsorption .....	43
2.5.2	Absorption .....	44
2.5.3	Désorption .....	44
2.6	Mécanisme de détection du capteur à base de MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C .....	44
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....		48
3.1	Caractérisations du capteur à base de MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C .....	48
3.1.1	Spectroscopie Raman .....	48
3.1.2	Analyse par diffraction à rayons X (XRD) .....	49
3.1.3	Microscopie électronique à balayage .....	49
3.1.4	Microscopie électronique à transmission .....	51
3.1.5	Mesure de porosité par la méthode BET .....	52
3.2	Résultats de détection du capteur à l'humidité .....	54
3.2.1	Linéarité du capteur .....	54
3.2.2	Limite de détection du capteur .....	56
3.2.3	Reproductibilité du capteur .....	58

3.2.4 Temps de réponse et de récupération du capteur .....	59
3.3 Résultat du capteur à l'air ouvert.....	60
CONCLUSION .....	63
RÉFÉRENCES .....	66

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Les capteurs d'humidité dans différents domaines d'applications (Limodehi, 2018). .....	6
Figure 1.2 Représentation des performances d'un capteur sur les erreurs de mesure : a) Capteur précis, à la fois juste et fidèle; b) Capteur précis, mais non juste ; c) capteur juste, mais non précis ; d) capteur non juste et non précis (Willy, 2008) .....	9
Figure 1.3 Classification des capteurs optiques d'humidité selon leur géométrie et leurs mécanismes de détection (Limodehi, 2018). .....	14
Figure 1.4 Capteur d'humidité hygrométrique : (a) Variation relative de l'intensité du photocourant transmis par rapport à la dilatation du cheveu (b) Schéma de principe du capteur (Willy, 2008). ...	16
Figure 1.5 Réponse du capteur pour deux types de cache (1) rectangulaire, (2) triangulaire (Willy, 2008). .....	16
Figure 1.6 Capteur d'humidité gravimétrique avec module Peltier (Willy, 2008). .....	17
Figure 1.7 Tension traduisant la variation de la fréquence de résonance pour différents taux d'humidité (Willy, 2008).....	18
Figure 1.8 (a) Représentation de la vitesse de charge du Quartz en fonction de l'humidité relative. (b) Variation de HR en fonction du temps pour la tension de seuil 2V (Willy, 2008). .....	19
Figure 1.9 Illustration de formation de l'effet anneau de café. ....	29
Figure 1.10 a) Schéma du procédé d'enduction centrifuge, de b) à d) évolution de la forme de la goutte déposée avec l'augmentation de la vitesse de rotation (Agostini, 2019). .....	30
Figure 1.11 Illustration de la technique de sérigraphie à plat (Heger, 2018). .....	31
Figure 1.12 Illustration de la technique de sérigraphie rotative (Heger, 2018).....	32
Figure 1.13 Illustration d'une tête d'impression CIJ (Heger, 2018).....	33
Figure 1.14 Illustration d'une tête d'impression DOD thermique (Heger, 2018).....	34
Figure 1.15 Illustration de têtes d'impression à jet d'encre impliquant l'utilisation d'électrodes piézoélectriques. a) Tête d'impression DOD en mode compression. b) Tête d'impression DOD en mode push (Heger, 2018). .....	35
Figure 2.1 Schéma de procédure de synthèse du MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C.....	38
Figure 2.2 a) Image réelle du capteur MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C. b) Illustration du procédé de fabrication du capteur MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C. ....	40
Figure 2.3 Illustration de l'installation du système de mesure et de détection de l'humidité. ....	42

Figure 2.4 Illustration des phénomènes d'adsorption, absorption, et désorption dans un capteur d'humidité. ....	43
Figure 2.5 Mécanisme de détection de l'humidité du capteur à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	46
Figure 3.1 Spectre Raman du matériau sensible à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	48
Figure 3.2 Deux spectres XRD des échantillons $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , $\text{MoSe}_2$ et $\text{Mo}_2\text{C}$ . ....	50
Figure 3.3 Image MEB du matériau sensible $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ sous différents grossissements. ....	50
Figure 3.4 Images MET du matériau sensible $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ sous différents grossissements. ....	51
Figure 3.5 Images METHR du matériau sensible $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ sous différents grossissements. ....	52
Figure 3.6 Courbe d'adsorption-désorption de l'échantillon $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	53
Figure 3.7 Courbe BJH (désorption) du volume et de la taille des pores de l'échantillon $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ...	54
Figure 3.8 Réponse du capteur à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ sous différents pourcentages d'humidité relative. ....	55
Figure 3.9 Droite de linéarité du capteur à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	56
Figure 3.10 Droite d'étalonnage du capteur à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	57
Figure 3.11 Réponse du capteur d'humidité à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ sous plusieurs cycles d'humidité relative. ....	58
Figure 3.12 Temps de réponse et temps de récupération du capteur d'humidité à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	59
Figure 3.13 Test d'humidité à l'air ouvert utilisant l'expiration et l'inhalation sur le capteur d'humidité à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . ....	61

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Les différentes propriétés des différents substrats à utiliser pour les capteurs d'humidité. .	26
Tableau 3.1 Temps de réponse et temps de récupération du capteur, enregistré pour différents niveaux d'humidité relative. ....	60
Tableau 3.2 Comparaison des résultats du capteur d'humidité à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ avec les capteurs rapportés dans des précédents travaux. ....	62

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AB	Humidité absolue
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CTE	Coefficient de dilatation thermique
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
LCR	Inductance, capacitance, et résistance
LDD	Limite de détection
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MO <sub>2</sub> C	Carbure de molybdène
MoSe <sub>2</sub>	Diséleniure de molybdène
PEN	Polynaphtalate d'éthylène
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PI	Polyimides
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
RH	Humidité relative
Rair	Résistance du capteur à l'air ouvert
Rs	Résistance du capteur sous l'effet de l'humidité
TMDs	Dichalcogénures de métaux de transition

T <sub>rec</sub>	Temps de récupération
T <sub>res</sub>	Temps de réponse
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
XRD	Diffraction a rayon X
2D	Bidimensionnelle

## RÉSUMÉ

Atteignant un certain seuil l'humidité peut être dangereuse notamment en endommageant les habitats, en moisissant et infectant la nourriture, en formant de la rouille, en oxydant les métaux et en causant des maladies telles que l'asthme, le cancer, la bronchite et les allergies. C'est pour ces raisons et bien d'autres que la gestion et le suivi de l'humidité est très important. Une des solutions la plus prisée est la conception de bons capteurs d'humidité qui fonctionnent dans de nombreux domaines d'application. Dernièrement les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) sont de plus en plus utilisés en tant que matériau de détection d'humidité, mais en raison de ses performances, le diséléniure de molybdène ( $\text{MoSe}_2$ ) est le matériau le plus étudié de la famille des TMDs. Récemment, il a été démontré que le  $\text{MoSe}_2$  a une meilleure conductivité électrique due à la nature métallique du sélénium et il a une plus grande impulsion à donner un électron et à interagir avec les ions d'hydrogène, ce qui le rend plus apte et applicable en tant que matériau sensible pour un capteur d'humidité performant (Awais *et al.*, 2020). Dans cette étude un matériau hybride à base de diséléniure de molybdène et de carbure de molybdène  $\text{Mo}_2\text{C}$  a été synthétisé par la méthode hydrothermale puis calcinée à  $780^\circ\text{C}$  (Ghaddab *et al.*, 2021). La couche sensible a été déposée par coulée à la goutte sur des électrodes en carbone sérigraphiées imprimées sur un substrat en polytéréphtalate d'éthylène (PET). La réponse du capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a été enregistrée dans la plage comprise entre 10 et 90 % RH. Le capteur d'humidité fabriqué à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  présente de nombreux avantages et caractéristiques, il est flexible, stable, robuste, fabriqué à faible coût et il fonctionne à température ambiante. La méthode de fabrication du capteur d'humidité proposée lui permet d'être intégré dans l'industrie en étant produit en masse. Sa petite dimension lui ouvrira également de nouvelles possibilités d'être associé aux appareils électroniques dans le futur.

Mots clés: Capteur d'humidité flexible, TMDs,  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , humidité relative, sensibilité, temps de réponse, temps de récupération.

## ABSTRACT

Reaching a certain level, humidity can be extremely dangerous, especially by damaging habitats, by molding and infecting food, forming rust, oxidizing metals, and causing diseases such as asthma, cancer, bronchitis, and allergies. It is for these reasons and many more that managing and monitoring humidity is very important. One of the most popular solutions to monitor the humidity is designing a humidity sensor with excellent performance and works in many applications field. Lately transition metal dichalcogenides (TMDs) are increasingly used as moisture sensing material, but due to its performance, molybdenum diselenide ( $\text{MoSe}_2$ ) is the most studied material of the family of TMDs. Recently, it has been demonstrated that  $\text{MoSe}_2$  has better electrical conductivity due to the metallic nature of selenium and it has a greater impulse to donate an electron and interact with hydrogen ions, which makes it more suitable and applicable as a sensitive material for a performant humidity sensor (Awais *et al.*, 2020). In this study, a hybrid material based on molybdenum diselenide and molybdenum carbide  $\text{Mo}_2\text{C}$  was synthesized by hydrothermal method and then calcinated at  $780^\circ\text{C}$  (Ghaddab *et al.*, 2021). The sensitive layer was deposited by drop casting onto screen-printed carbon electrodes printed on a PET substrate. The response of the  $\text{MoSe}_2$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  based sensor was recorded in the range between 10 % and 90 % RH. The humidity sensor made of  $\text{MoSe}_2$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  has many advantages and characteristics, it is flexible, stable, robust, manufactured at low cost and it operates at room temperature. The proposed manufacturing method of the humidity sensor allows it to be integrated into the industry by being mass-produced. Its small size will also open up new possibilities for it to be associated with electronic devices in the future.

Keywords: Flexible humidity sensors, TMDs,  $\text{MoSe}_2$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ , relative humidity, sensitivity, response time, recovery time.

## INTRODUCTION

L'humidité est un paramètre très important de l'environnement. Néanmoins pareillement à la température, l'humidité doit être contrôlée, afin d'être tolérée non seulement par l'être humain, mais aussi par différents systèmes. Dans l'intention de surveiller et de maîtriser l'humidité, plusieurs dispositifs ont été développés pour ce but. Parmi ces appareils, les capteurs d'humidité sont les plus utilisés pour la détection de l'humidité relative. On trouve ces capteurs d'humidité dans de vastes domaines, content les prévisions météorologiques, la santé et les soins médicaux, le contrôle des gaz inflammables, l'agriculture, la médecine, les emballages de nourriture, l'industrie pétrolière, l'industries pharmaceutique, et bien d'autres champs d'applications (Limodehi, 2018).

D'autres paramètres qui peuvent contribuer dans la création d'un bon capteur d'humidité est le choix de ses composants. Le premier composant et très important est le substrat. Dernièrement l'utilisation de substrats flexibles tels que polynaphtalate d'éthylène (PEN), le polytéraphthalate d'éthylène (PET), ou le polyimide (PI) prend énormément de place. Ces substrats flexibles remplissent plusieurs critères allant des propriétés physiques et chimiques au coût de fabrication. En effet ces substrats sont plus légers, robustes, sont enroulables et pliables, et peuvent s'adapter aux formes irrégulières. Cependant d'autres paramètres plus importants sont pris en considération pour le choix d'un substrat adapté aux capteurs d'humidité, notamment une surface lisse, une bonne stabilité dimensionnelle et thermique, être compatible à plusieurs solvants, un faible coût, et le plus important une faible absorption de l'humidité (MacDonald *et al.*, 2007). En termes de fonctionnalisation le PET reste le meilleur substrat à utiliser pour la conception d'un capteur d'humidité flexible.

Les électrodes sont aussi une partie très importante pour la fabrication de bons capteurs d'humidité. Ces électrodes doivent avoir une bonne et facile connexion aux bornes de sortie, elles doivent être chimiquement et mécaniquement stables, leur géométrie doit être adaptée à la construction du capteur, et le film de détection ne doit pas être endommagé pendant la formation de l'électrode, afin d'assurer le bon fonctionnement du capteur (Lee, 2017). Les électrodes à base

de matériau carboné font l'objet de beaucoup d'études grâce à leurs différentes caractéristiques, elles ont une stabilité chimique élevée, de larges fenêtres de potentiel, une électrochimie inerte, une chimie de surface riche, des activités électrocatalytiques pour une variété de réactions redox, une bonne conductivité électrique, elles ont la possibilité d'interagir avec différents éléments de reconnaissance, ont de très bonnes propriétés électriques mécaniques et thermiques, et sont fabriquées à faible coût (McCreery, 2008) (Huang *et al.*, 2010) (Zhang, W. *et al.*, 2016).

En dépit d'un bon choix de substrat et d'électrodes pour le bon fonctionnement du capteur, le choix majeur reste celui de la couche sensible de détection d'humidité. En effet ce sont ces couches sensibles qui interagissent avec l'humidité pour donner un signal de mesure. Grâce à leurs nombreuses caractéristiques, les matériaux bidirectionnels (2D) se distinguent parmi tant d'autres. Leur géométrie unique, leur haute conductivité, leur forte activité de surface, leur grand rapport surface / volume, leur bonne transparence optique, leur excellente flexibilité mécanique, leur bonne capacité de fonctionnalisation, et leurs nombreuses structures cristallines possibles les rendent aptes et applicables pour la fabrication de capteur d'humidité (Tyagi *et al.*, 2020). Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), qui font également partie des matériaux 2D, voient le fleurissement ses dernières années en termes d'utilisation dans les capteurs d'humidité, et ce dû à leurs nombreuses propriétés telles qu'une large surface spécifique, une facile modification de surface, une très bonne conductivité électrique, une faible consommation d'énergie, et des propriétés électriques physique, et chimiques phénoménales (Tyagi *et al.*, 2020).

Cependant, parmi les capteurs d'humidité à base de TMDs, seuls quelques-uns fonctionnent de manière irréprochable. La plupart de ces capteurs manquent de linéarité, de reproductibilité, ou bien ont une limite de détection assez grande. Mais le plus important est que ces capteurs rapportés ont un temps de réponse et de recouvrement supérieur à 30s, et fonctionne dans une plage de détection assez restreinte. Néanmoins les nombreuses caractéristiques citées plus haut des TMDs, nous ont lancé à synthétiser un matériau hybride à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , pour la conception d'un capteur d'humidité performant qui fonctionne à température ambiante, en temps réel, et à faible coût.

Nous verrons dans un premier temps, dans le premier chapitre, les différentes utilisations et caractéristiques des capteurs d'humidité. Nous discuterons également des paramètres de mesure de l'humidité, et nous présenterons les choix majoritaires des différentes parties du capteur d'humidité conçue. Nous exposerons dans le deuxième chapitre, la synthèse appliquée pour fabriquer le matériau sensible, l'architecture du capteur d'humidité, les diverses méthodes de caractérisation, les différentes technologies utilisées, ainsi que le mécanisme de détection du capteur. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus, avant de finalement rapporter dans le dernier chapitre les points les plus importants réalisés, et les perspectives à venir.



# CHAPITRE 1

## REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 1.1 Utilisations et caractéristiques des différents capteurs d'humidité

Étant donné son impact sur le fonctionnement de plusieurs systèmes, l'humidité relative est l'une des grandeurs physiques les plus évaluées (Willy, 2008). En effet la conception de dispositifs pour mesurer le taux d'humidité prend de plus en plus d'ampleur. Récemment, selon un rapport d'étude du marché des capteurs, il a été estimé que le marché mondial des capteurs d'humidité devrait atteindre 1,90 milliard de dollars en 2023. Les capteurs d'humidité développés sont sollicités par plusieurs domaines notamment l'industrie gazière où l'humidité peut causer un changement dans la composition chimique des gaz, l'agroalimentaire où l'humidité joue un rôle dans l'altération des stocks et le développement de moisissure, l'agriculture où le taux d'humidité est très important pour le développement des cultures, le médical où il est très important de mesurer le taux d'humidité de l'air expiré et la détection de fuite dans un système fluide de traitement du sang, la pharmaceutique, l'électronique, et bien d'autres systèmes (Willy, 2008). La figure 1.1 représente quelques applications importantes des capteurs d'humidité (Limodehi, 2018).

Un bon capteur d'humidité doit non seulement avoir le potentiel de détecter l'humidité dans différents environnements, mais il doit également englober plusieurs critères et caractéristiques comme la sensibilité, sélectivité, réversibilité, stabilité, reproductibilité, linéarité, limite de détection, temps de réponse, temps de récupération, précision, justesse, et fidélité.

#### 1.1.1 Sensibilité

La sensibilité d'un capteur est caractérisée par sa capacité à détecter la plus petite variation de la grandeur mesurée. La sensibilité du capteur est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{R_s - R_{air}}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$

Où S représente la sensibilité du capteur, et  $R_s$ , et  $R_{air}$  représente la résistance en ohms ( $\Omega$ ) du capteur exposé à l'humidité et à l'air sec respectivement.

On estime qu'un capteur d'humidité est sensible si une petite variation de pourcentage d'humidité relative enchaîne une considérable variation du signal de sortie

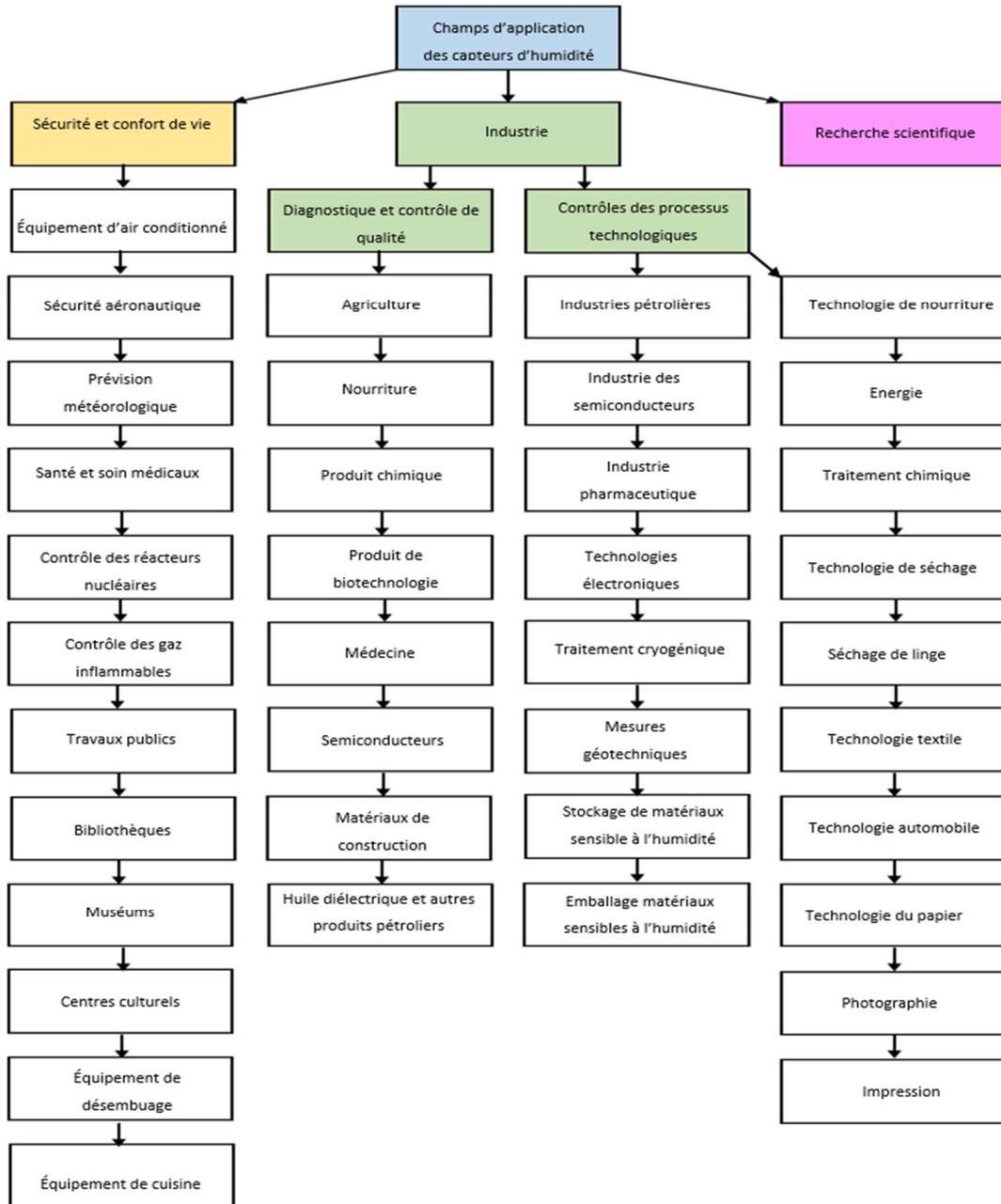


Figure 1.1 Les capteurs d'humidité dans différents domaines d'applications (Limodehi, 2018).

### 1.1.2 Sélectivité

On dit qu'un capteur est sélectif si ce dernier est capable de détecter une seule espèce en présence de plusieurs d'autres éléments, mais ce but est généralement difficile à atteindre. La sélectivité reste le facteur le plus dur à obtenir dans les capteurs, c'est pour cette raison que nous considérons qu'un capteur est sélectif s'il est capable de répondre de façon plus distincte et privilégiée à une espèce parmi d'autres et si sa sélectivité n'est pas affectée par ces derniers.

### 1.1.3 Réversibilité

Lorsqu'un capteur est mis en présence d'une espèce à mesurer, on remarque un changement dans le signal de mesure, néanmoins en diminuant le taux de cette espèce, le signal doit revenir à son état initial et le capteur est considéré comme étant réversible. Si le signal ne revient pas à son état initial alors le capteur est estimé empoisonné.

### 1.1.4 Stabilité

La stabilité est l'habileté d'un capteur à donner la même réponse avec précision pour une certaine période. Plusieurs facteurs peuvent interférer dans la stabilité d'un capteur, notamment un endommagement ou un changement dans sa surface du capteur et les variations de température. Si on remarque un changement dans le signal de mesure à court terme, on parle alors de la fidélité, mais si le changement persiste à long terme on peut constater alors qu'il s'agit de vieillissement de la couche sensible, ce qui limite son utilisation.

### 1.1.5 Reproductibilité

La reproductibilité est définie par la capacité d'un capteur à émettre, le même signal ou des réponses voisines à chaque fois dans des conditions définies et répétée plusieurs fois. La réponse du capteur doit être pareil, peu importe le nombre de mesures effectuées. Si la réponse commence à changer après un certain moment, cela voudra dire que ce dernier est endommagé.

### 1.1.6 Linéarité

On parle de linéarité si la courbe d'étalonnage est assez proche d'une ligne droite qu'on désigne souvent comme étant la meilleure droite. Cette dernière est caractérisée par un coefficient de corrélation  $R$  qui doit être égal ou proche de 1 ( $R=1$ ). L'étalonnage effectué doit pouvoir contenir les mesures les plus basses et les plus élevées. Pour pouvoir constituer une relation entre la grandeur mesurée et la grandeur physique de chaque constituant et capteur, il doit y avoir un nombre de points suffisant - de six points au minimum - pour établir une réponse continue et reproductible et donc si la sensibilité est la même sur toute la plage d'utilisation du capteur on dit que le capteur est linéaire.

### 1.1.7 Limite de détection

La limite de détection est définie comme étant la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée par le capteur et différente de la valeur initiale donnée par un blanc, avec une incertitude acceptable.

### 1.1.8 Temps de réponse et temps de récupération

Le temps de réponse est la durée que met le capteur à détecter l'échantillon mesuré. Lors de son premier contact avec l'échantillon, le système du capteur est perturbé ce qui conduit à une variation du signal et le temps de réponse correspond alors au temps de stabilisation du capteur et du système de mesures. Cette variation suit généralement une loi plus ou moins exponentielle avec le temps. C'est pour cette raison que le temps de réponse est généralement pris entre 10 et 90 % de la valeur stabilisée. Quant au temps de récupération celui-ci est caractérisé comme étant le temps mis par le capteur pour revenir à l'état initial une fois l'échantillon disparu, celui-ci est quantifié à 90 % de désorption.

### 1.1.9 Précision, justesse, fidélité

La précision est la capacité du capteur à fournir des résultats identiques à chaque fois et de donner une mesure proche de la valeur vraie. Un capteur est dit juste si les valeurs moyennes qu'il donne sont proches de la vraie valeur. La fidélité quant à elle définit la qualité d'un capteur

à délivrer une mesure répétitive sans erreurs. Si un capteur est juste et fidèle alors il est considéré comme étant précis comme le montre la figure 1.2.

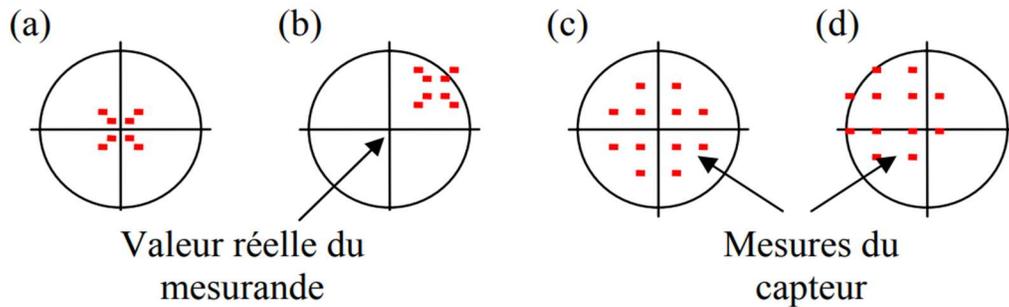


Figure 1.2 Représentation des performances d'un capteur sur les erreurs de mesure : a) Capteur précis, à la fois juste et fidèle; b) Capteur précis, mais non juste ; c) capteur juste, mais non précis ; d) capteur non juste et non précis (Willy, 2008)

## 1.2 Paramètres de mesure de l'humidité

La quantité de vapeur d'eau par unité de la masse de l'atmosphère est ce qui caractérise l'humidité. La vapeur d'eau forme une partie finie de toute la pression atmosphérique pareillement que tous les gaz dans l'atmosphère. Corrélatrice au contenu d'humidité atmosphérique, la pression partielle de vapeur d'eau donne une mesure de la quantité absolue d'humidité dans l'air. La pression de vapeur d'eau et le contenu de vapeur d'eau dans l'air deviennent constants en arrivant à l'état d'équilibre dans lequel le taux des molécules d'eau entrante du liquide est le même que le taux des sortants du liquide et tout cela arrive dès qu'un échantillon d'air est saturé de molécules d'eau à une température donnée. La pression de vapeur devient alors à ce moment-là pression de vapeur d'eau de saturation et elle augmente avec l'augmentation de la température (Kouda, 2012).

L'humidité désigne la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air. On peut trouver l'humidité sous différentes grandeurs dépendamment de la technique de mesure utilisée. Les unités de

mesure les plus utilisés sont, partie par million en poids, partie par million en volume, en point de rosée/gel (D/F PT), l'humidité absolue (AB) et l'humidité relative (RH%) (Farahani *et al.*, 2014).

À une température supérieure au zéro degré Celsius et qui dépend de la pression et de l'humidité ambiantes, la vapeur d'eau contenue dans l'air se condense sur les surfaces, par effet de saturation, en eau liquide ce qui définit le point de rosée, en outre c'est la température à laquelle l'air refroidi va être saturé en humidité, plus le point de rosée est bas, plus l'air est sec et plus le risque de gel est important. Ce qui est du point de givre, ce dernier est présent dans les températures inférieures à zéro degré Celsius ou la vapeur d'eau se transforme en glace. Étant une sous-catégorie de la pression absolue et faisant partie de ses mesures, le point rosée/gel a des paramètres qui font partie des fonctions de la pression de gaz, mais indépendantes de la température (Farahani *et al.*, 2014).

Les parties par million en volume et les parties par million en poids font également partie des mesures de l'humidité absolue. Pour exprimer une fraction massique, on désigne les parties par million en poids (Ppmw) qui sont données en multipliant les Ppmv par le poids molaire de l'eau par poids molaire de ce gaz ou de l'air. Les parties par million en volume (Ppmv) sont utilisées quant à eu pour exprimer une fraction volumique. Ces derniers sont définis comme le volume de vapeur d'eau par volume de gaz sec (Farahani *et al.*, 2014).

L'humidité relative (RH%) qui est le rapport de la quantité d'eau dans l'air sur la quantité maximale de vapeur d'eau (humidité), et l'humidité absolue (densité de vapeur) qui est définie comme le rapport de la masse de vapeur d'eau dans l'air au volume d'air, avec l'unité de grammes par mètre cube ou de grains par pied cube (1 grain = 1/7000 livre) et exprimé comme suit (Farahani *et al.*, 2014) :

$$AB = \frac{m_w}{v} \quad (1)$$

Où AB est l'humidité absolue en g/m<sup>3</sup> ou en grains/Pi<sup>3</sup>, m<sub>w</sub> est la masse de vapeur d'eau en gramme ou en grain et v est le volume d'air en m<sup>3</sup> ou Pi<sup>3</sup>.

Quant à l'humidité relative de l'air, celle-ci correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air et la pression de vapeur saturante (niveau d'humidité maximal, ou tension de vapeur) à la même température. L'humidité relative est une grandeur dépendante de la température plus la température est élevée, plus il peut y avoir de vapeur d'eau dans l'air et c'est pour cette raison qu'elle est notée comme une mesure relative et est exprimée en pourcentage par l'expression suivante (Farahani *et al.*, 2014) :

$$RH\% = \frac{P_V}{P_S} \times 100 \quad (2)$$

Où  $P_V$  et  $P_S$  sont données en bar ou en KPa et sont la pression partielle réelle de la teneur en humidité dans l'air et la pression saturée de l'air humide à la même température, respectivement.

Définie comme étant une fonction de la température l'humidité de saturation peut fournir la quantité maximale de teneur en humidité (masse) dans une unité de volume de gaz à une température donnée.

Cette humidité de saturation ou ce niveau d'humidité maximal est défini comme étant le rapport de la masse de vapeur d'eau à saturation sur le volume d'air et est exprimé comme suit (Farahani *et al.*, 2014) :

$$SH = \frac{m_{ws}}{v} \quad (3)$$

Où SH est l'humidité de saturation donnée en  $g/m^3$ ,  $m_{ws}$  est la masse de vapeur d'eau à saturation en gramme et  $v$  est le volume d'air en  $m^3$ .

En se basant sur l'équation précédente, l'humidité relative peut être également donnée d'une autre manière en calculant le rapport de l'humidité absolue à l'humidité de saturation en pourcentage comme suit (Farahani *et al.*, 2014) :

$$RH\% = \frac{AB}{SH} \times 100 \quad (4)$$

### 1.3 Classification Des Différents Types De Capteurs D'humidité

Afin de protéger et surveiller les différents facteurs qui peuvent causer des changements dans l'environnement, des appareils de surveillance sont très importants. Effectivement les capteurs ont attiré l'intention dans la surveillance et dans plusieurs domaines. Néanmoins chaque capteur a une méthode de fonctionnement et plusieurs types de capteurs existent dont les suivants:

- ❖ Capteur d'humidité résistif
- ❖ Capteur d'humidité capacitif
- ❖ Capteurs d'humidité optiques
- ❖ Capteur d'humidité hygrométrique
- ❖ Capteur d'humidité gravimétrique

#### 1.3.1 Capteur d'humidité résistif

Les capteurs d'humidité résistifs mesurent la variation de la résistance qui change en fonction du pourcentage d'humidité relative qui lui est appliquée. En convertissant la grandeur physique à mesurer en une grandeur électrique, les capteurs d'humidité résistifs traitent ces informations de telle façon à ce que les signaux électriques puissent être facilement transmis et traités en aval. La conception des capteurs d'humidité résistifs est le plus souvent basée sur des substrats en verre ou en céramique, sur lesquels sont imprimés en couche mince ou épaisse, des électrodes en métal précieux et noble (Farahani *et al.*, 2014). La fabrication de la plupart de ces capteurs d'humidité résistifs est établie sur des électrodes interdigitées, ou l'on vient déposer la couche sensible de manière que celle-ci touche les électrodes E1 et E2 des électrodes interdigitées (Farahani *et al.*, 2014). Ces électrodes sont souvent associées à des films sensibles en céramique dopée, ou à des polymères conducteurs électrolytiques tels que des sels et des acides. Ces couches sensibles sont souvent associées aux capteurs par différentes méthodes d'impression telles que la sérigraphie ou l'impression à jet d'encre, ou bien dans certain cas elles peuvent être revêtue par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un revêtement par centrifugation, un revêtement par immersion, par un dépôt physique en phase vapeur sous vide (PVD), l'évaporation thermique et la pulvérisation à froid (Farahani *et al.*, 2014).

Il a été rarement vu que d'autres méthodes à part celle mentionnée qui sont utilisées pour la conception de capteur d'humidité résistif. En effet, ces méthodes sont très fonctionnelles, mais en ce qui concerne le coût de fabrication des capteurs d'humidité résistifs reste élevés, notamment pour les techniques de dépôt que pour les électrodes associées. Dans ce travail, une nouvelle approche a été réalisée. Le capteur a été conçu avec des électrodes à base de carbone, un substrat flexible, et un dépôt en coulée de goutte. Cette méthode a pour principaux avantages sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût.

### 1.3.2 Capteur d'humidité capacitif

Les capteurs capacitifs sont des capteurs qui mesurent une variation de la capacitance qui est associée à une variation de la constante diélectrique. L'assemblage des capteurs capacitifs est basé sur des électrodes composées généralement de couche mince d'oxyde de polymère ou de métal tel que le platine, l'argent ou en or interdigité, imprimée sur un substrat qui est fait généralement de verre, de silicium ou en céramique (Kouda, 2012).

Pour un capteur d'humidité capacitif, le taux de l'humidité relative est proportionnel au changement par accroissement de la constante diélectrique. La plupart du temps un changement de 1% RH équivaut à un changement en capacité du volume (bulk) de 0.2 à 0.5 pF, alors que pour une température ambiante et 50 % RH on a une capacité du volume entre 100 et 500 pF (Kouda, 2012).

Les capteurs d'humidité capacitifs ont la capacité à fonctionner à des températures ambiantes et élevées jusqu'à 200 °C et sont entièrement récupérables de la condensation. Pour un pourcentage de 63 % RH ces capteurs ont un temps de réponse enregistré entre 30 et 60 s (Kouda, 2012). Les capteurs d'humidité capacitifs sont largement applicables dans les domaines commerciaux, industriels et de la télémétrie météorologique.

### 1.3.3 Capteurs d'humidité optiques

Le principe de fonctionnement des capteurs optiques est basé sur la conversion du signal des ondes lumineuses et de longueurs d'onde voisines (ultraviolet et infrarouge) en un signal électrique. Il est également capable de mesurer les changements d'un ou plusieurs faisceaux lumineux. L'industrie des capteurs optiques a généré plusieurs approches et techniques de détection et de mesure, notamment pour la détection de l'humidité ou l'interaction du matériau sensible avec l'humidité, débouche à une modification des paramètres optiques, comptent, l'indice de réfraction, la réflectance, la photoluminescence et le décalage en longueur d'onde (Limodehi, 2018). Les capteurs d'humidité optique ont la possibilité d'être classés selon leur géométrie et leur méthode de détection (Limodehi, 2018). Les différents capteurs d'humidité optique sont cités dans la figure 1.3.

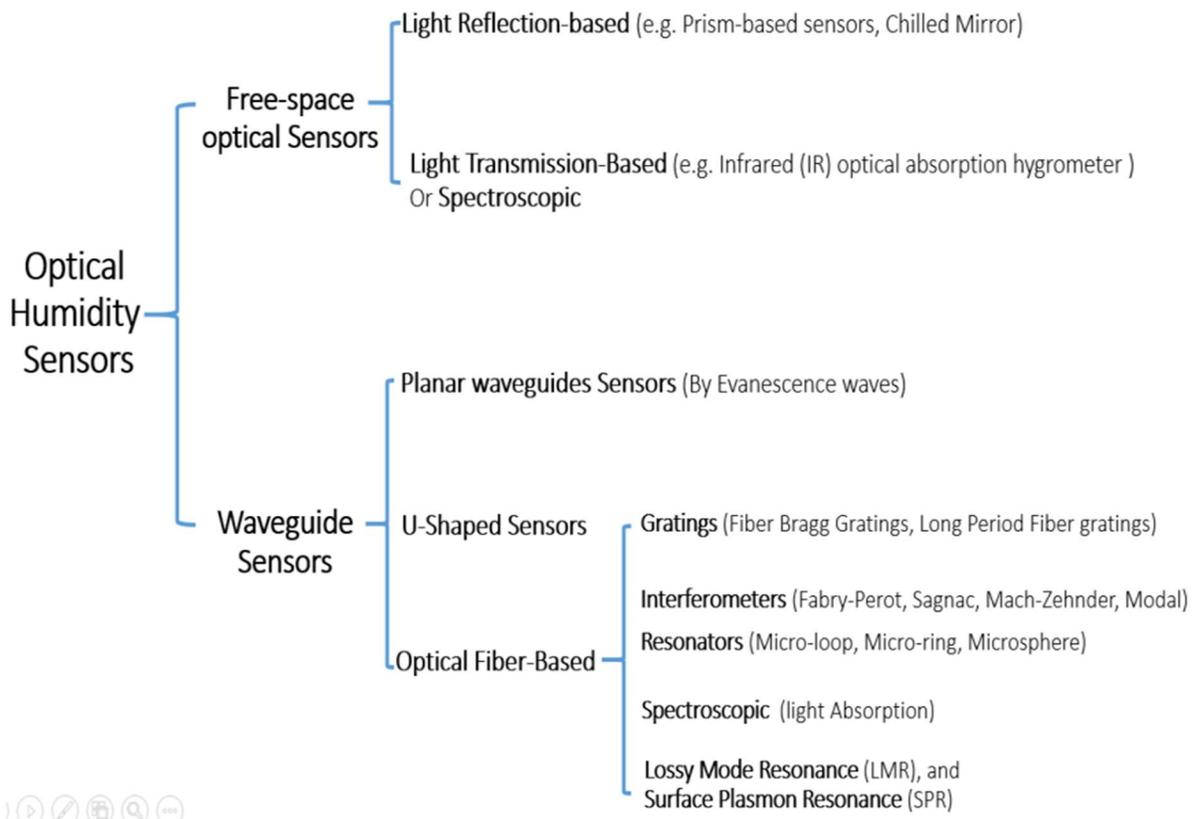


Figure 1.3 Classification des capteurs optiques d'humidité selon leur géométrie et leurs mécanismes de détection (Limodehi, 2018).

#### 1.3.4 Capteur d'humidité hygrométrique

Les capteurs d'humidité hygrométrique sont parmi les premiers à être élaboré et utilisé pour mesurer l'humidité présente dans l'air. Lors de leur première apparition, ces appareils d'écoulés le plus souvent de la contraction ou de l'extension de substances exposées à divers degrés d'humidité. Ces appareils utilisés généralement comme matériaux de détection le catgut, les cheveux humains, les cordes tordues ou encore les lattes de bois (Willy, 2008).

Comme on peut le voir sur la figure 1.4, le type de capteur affiché utilise un cheveu humain comme matériau de détection, de 25 cm de longueur et qui donne une variation de 1.5 mm entre 1 et 100 % RH (Willy, 2008). Pour cet exemple la transduction est basée sur l'intensité lumineuse générée par le mouvement du cheveu. Si le cheveu est exposé à l'absorption ou à la désorption, ce dernier se dilate ou se contracte en déplaçant le cache est en influant la quantité de lumière transmise par le dispositif tel qu'on peut voir dans la figure 1.4 (Willy, 2008). On peut remarquer sur la figure 1.4.a, que la courbe n'est pas linéaire malgré que le système soit bien ajusté et lorsque la variation relative de photocourant par rapport à la dilation du cheveu entre 0 et 100% RH varie entre 0 à 100 (Willy, 2008). Et donc la relation entre le mouvement du cheveu et le taux d'humidité n'est pas linéaire. Cette linéarité peut être améliorée en modifiant la forme et la taille du cache. De cette manière lorsque l'on utilise une fenêtre triangulaire, le signal de sortie est plus linéaire comme le montre la figure 1.5 (Willy, 2008).

#### 1.3.5 Capteur d'humidité gravimétrique

Les capteurs d'humidité gravimétrique contiennent des transducteurs gravimétriques revêtus d'une couche active chimiquement qui est responsable de la détection. Le principe de fonctionnement de ses capteurs repose sur la conversion de la masse adsorbée reliée à l'humidité en un signal électrique. Les capteurs d'humidité gravimétriques les plus courants sont les microbalances à quartz. Le principe de fonctionnement de ses capteurs consiste à envoyer un signal électrique afin de stimuler le quartz et mesurer sa variation de fréquence de résonance (Willy, 2008). La résolution de ces microbalances atteint les quelques nanogrammes par  $\text{cm}^2$  de surface

exposée. Ces appareils peuvent être joints à des matériaux hydrophiles afin de générer une meilleure sensibilité (Willy, 2008).

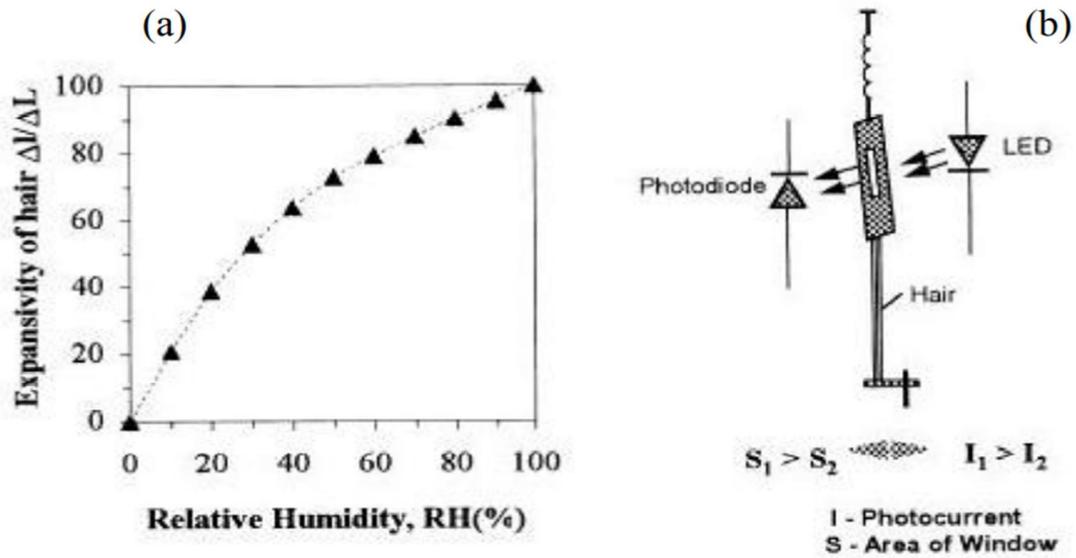


Figure 1.4 Capteur d'humidité hygrométrique : (a) Variation relative de l'intensité du photocourant transmis par rapport à la dilatation du cheveu (b) Schéma de principe du capteur (Willy, 2008).

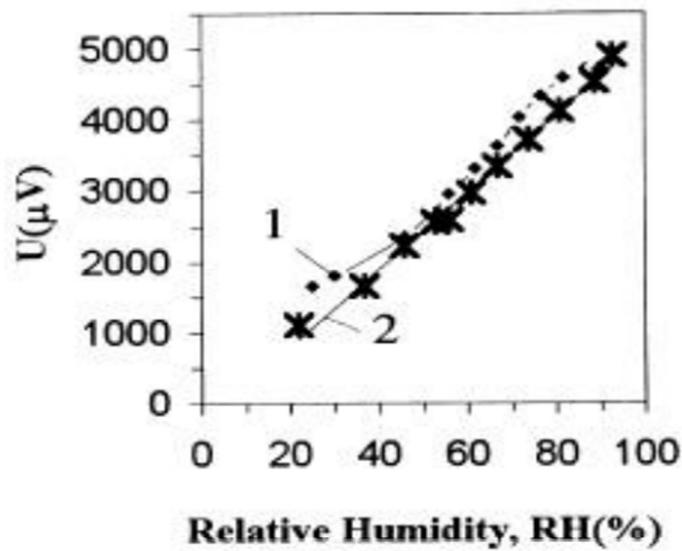


Figure 1.5 Réponse du capteur pour deux types de cache (1) rectangulaire, (2) triangulaire (Willy, 2008).

Sur les figures 1.6 et 1.7, on peut voir un capteur d'humidité gravimétrique conçu à partir d'une microbalance à quartz (Willy, 2008). Cet appareil est basé sur l'effet Peltier et non pas sur un matériau sensible. Et donc une cellule à refroidissement sous l'effet Peltier est liée au quartz pour diminuer sa température, et atteindre le point de rosée. L'effet Peltier est un phénomène qui est basé sur le transfert de chaleur en présence d'un courant électrique qui traverse entre deux conducteurs de natures différentes. On remarque une significative variation de masse du quartz généré par la condensation.

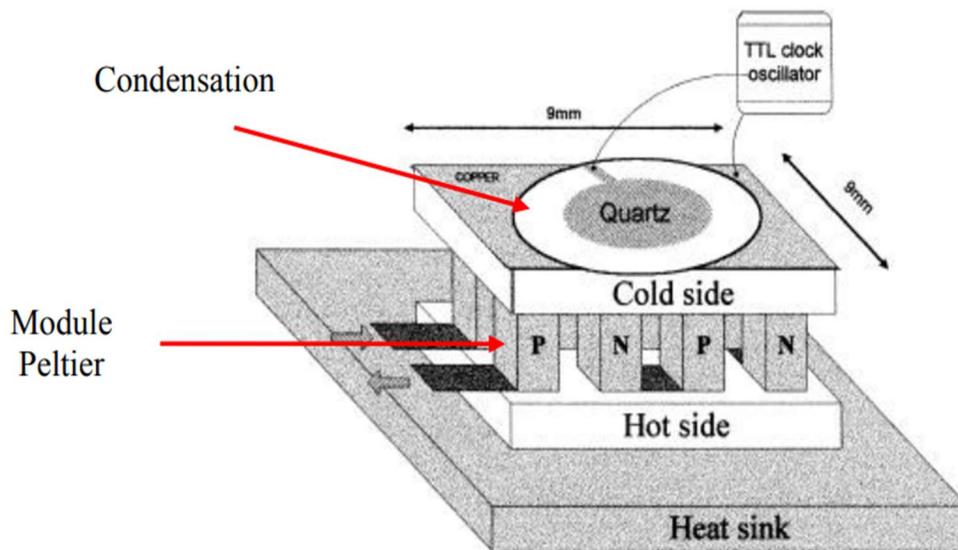


Figure 1.6 Capteur d'humidité gravimétrique avec module Peltier (Willy, 2008).

À partir de la figure 1.7, et par étalonnage, le taux d'humidité est précisé par le délai entre la détection de variation de fréquence de résonance de la microbalance et l'activation du module Peltier (Willy, 2008).

Le délai entre le moment où la tension de sortie atteint la valeur -2 V, et le moment d'activation du module Peltier, est considéré comme un délai total  $t_t$  et l'instant où la condensation est effective (Willy, 2008). Selon l'équation :

$$t_t = t_d + t_c \quad (1)$$

Avec  $t_d$  le temps mis pour atteindre le point de rosée et  $t_c$  temps de charge de la balance au-delà du point de rosée.

Et de là, on peut déterminer la vitesse de condensation, ainsi que la vitesse de vaporisation (Willy, 2008).

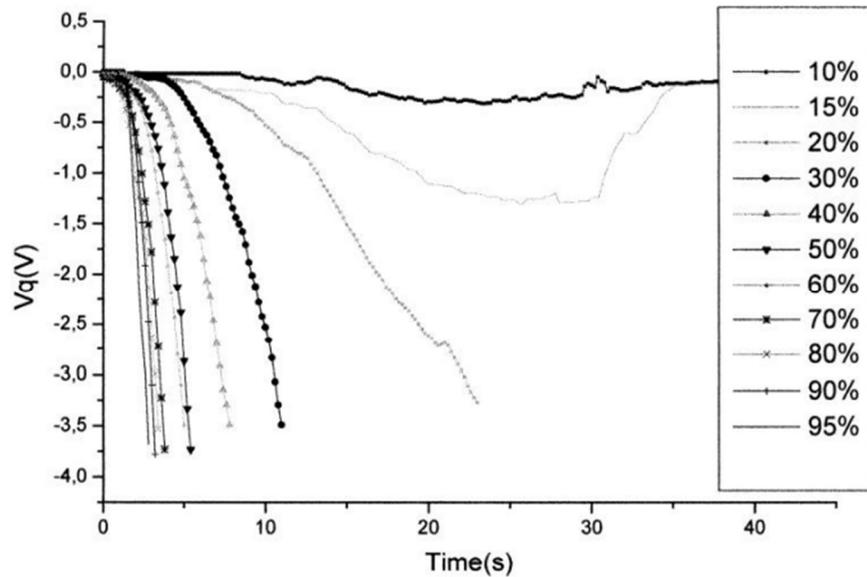


Figure 1.7 Tension traduisant la variation de la fréquence de résonance pour différents taux d'humidité (Willy, 2008).

On peut également tracer la pente des courbes à  $VQ = -2V$  pour chaque niveau d'humidité relative selon la figure 1.7, et avoir une représentation linéaire correspondant à la vitesse de charge de la balance  $VQ$  ( $\text{Hz}\cdot\text{s}^{-1}$ ) selon la figure 1.8, et l'équation suivante (Willy, 2008) :

$$VQ = \frac{f_{seuil}}{t_c} = k \cdot \Delta RH \quad (2)$$

Où  $f_{seuil}$  est la fréquence de vibration au seuil  $-2V$  en hertz (Hz), et  $k$  est la pente de la droite.

Étant donné que  $VQ$  est proportionnelle à la vitesse de condensation, on peut alors définir  $t_d$  expérimentalement et vérifier le modèle de calcul de la variation du taux d'humidité relative, déclenché par l'activation du module Peltier comme montré dans la figure 1.8.b (Willy, 2008).

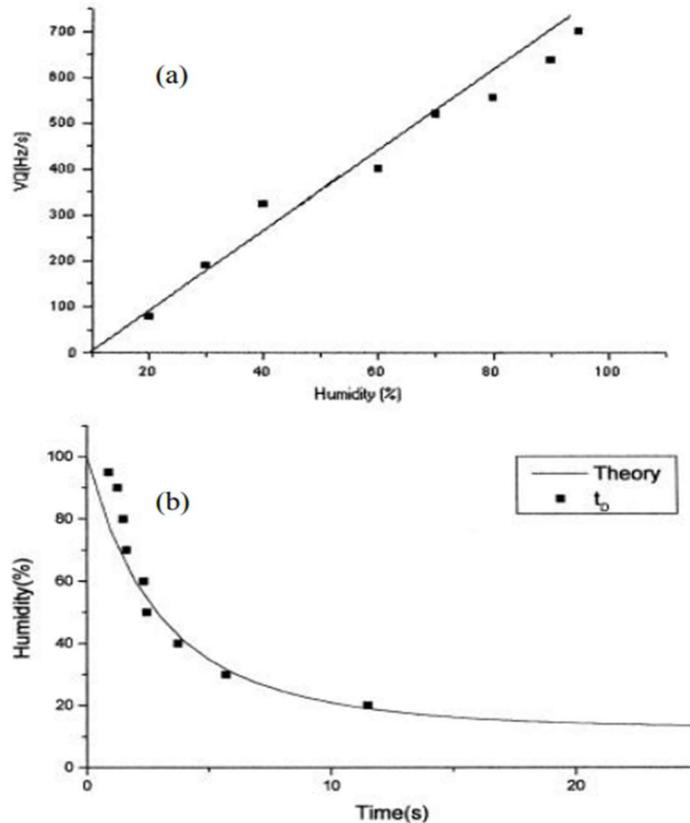


Figure 1.8 (a) Représentation de la vélocité de charge du Quartz en fonction de l'humidité relative. (b) Variation de HR en fonction du temps pour la tension de seuil 2V (Willy, 2008).

#### 1.4 Choix de la couche sensible pour la conception d'un capteur d'humidité

Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche dans plusieurs travaux menés jusqu'à présent. Le choix de la couche sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte ; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité.

Pour cela plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible est très important afin d'assurer une meilleure détection des molécules d'eau.

### 1.5 Utilisation des matériaux bidimensionnels pour la formulation de l'encre conductrice

Depuis plusieurs années, les matériaux bidimensionnels (2D) sont de plus en plus utilisés pour la préparation de film de détection appliqué pour la conception de dispositifs électroniques à petite taille (Awais *et al.*, 2020). Les matériaux 2D ont des caractéristiques bien uniques qui leur permettent d'être utilisés pour l'élaboration des capteurs, parmi ces caractéristiques on compte une (Tyagi *et al.*, 2020):

- Géométrie unique
- Haute conductivité
- Forte activité de surface
- Grand rapport surface / volume
- Bonne transparence optique
- Excellente flexibilité mécanique
- Bonne capacité de fonctionnalisation
- De nombreuses structures cristallines possibles

Parmi plusieurs matériaux 2D, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), expose une grande variété de propriétés phénoménales, leur permettent d'être largement utilisés dans les technologies des semiconducteurs (Krbal *et al.*, 2018). Effectivement les TMDs ont une large surface spécifique, une facile modification de surface, une très bonne conductivité électrique, une faible consommation d'énergie, et des propriétés électriques, physiques, et chimiques phénoménales (Tyagi *et al.*, 2020). Faisant partie de la famille des TMDs, le diséléniure de molybdène ( $\text{MoSe}_2$ ), est placé au premier plan pour être utilisé en tant que matériau de détection pour les capteurs d'humidité (Awais *et al.*, 2020). Comme les autres TMDs, le  $\text{MoSe}_2$ , a une structure en forme de couches avec de fortes liaisons covalentes intercalées. Grâce aux faibles

forces d'attraction de Van der Waals, chaque couche mince de métal de transition est prise en sandwich entre deux couches de chalcogène (Jeevanandham *et al.*, 2021). Le MoSe<sub>2</sub> présente une activité électrocatalytique, et une conductivité électrique plus élevée comparée aux autres membres de sa famille, due aux bords insaturés et électrocatalytiquement actifs, et à la nature métallique du sélénium (Jeevanandham *et al.*, 2021). Le développement de matériaux hybride à base de MoSe<sub>2</sub>, est une bonne initiative pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs d'humidité.

### 1.6 Choix du substrat utilisé pour les capteurs d'humidité

Dernièrement, les recherches sur le développement et la mise en œuvre de composants électroniques sur des substrats souples et flexibles se sont largement multipliées. En effet, comme pour notre travail, plusieurs chercheurs utilisent ces substrats pour le développement de capteurs de gaz. Pour qu'un substrat soit considéré comme approprié, il doit remplir plusieurs critères, allant des propriétés physiques et chimiques au coût de fabrication. Les substrats cités dans ce travail sont à base de plastique. Ces derniers doivent offrir des avantages substantiels comme le fait d'être plus fins, plus légers, robustes, et pouvant être enroulable et pliable dans une certaine mesure sans se détériorer, ainsi que s'adapter aux formes irrégulières, en termes de capacité à développer des capteurs plus performants. Cependant, pour remplacer le verre, un substrat en plastique doit être en mesure d'offrir en partie toutes les propriétés de ce dernier, c'est-à-dire la stabilité dimensionnelle, la stabilité thermique, la barrière, résistance aux solvants et faibles coefficients de dilatation thermique (CTE) associés à une surface lisse ainsi qu'une couche conductrice qui peut être nécessaire (MacDonald *et al.*, 2007). Dans le contexte de l'électronique flexible, la sélection d'un substrat dicte le plus souvent la température maximale de fabrication, ainsi que la flexibilité, l'extensibilité et la tension. Le lissage de la surface est également important, car l'épaisseur irrégulière de la feuille augmente le risque d'erreurs d'impression. Ces substrats flexibles sont de plus en plus réputés dans l'industrie de l'électronique imprimée, telle que le jet d'encre, le jet aérosol, la sérigraphie ou la gravure en termes de technologie pour la fabrication de capteurs sur substrat flexible. Les substrats couramment

utilisés sont principalement le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphtalate (PEN) et le polyimide (PI) (Dankoco, 2017).

La fabrication de capteurs sur PET, PEN ou PI peut permettre de réduire les coûts de production grâce à l'utilisation de substrats de grande surface et à faible coût (Briand, Oprea, *et al.*, 2011) (Briand, Molina-Lopez, *et al.*, 2011). Dans ce qui vient, nous citerons les différents critères de sélection d'un substrat, ainsi que quelques caractéristiques de ces derniers.

#### 1.6.1 Critères de sélection d'un substrat :

Pour qu'un substrat soit admissible pour la conception de capteurs, celui-ci doit avoir de nombreux critères qui sont nécessaires pour le fonctionnement du capteur. Parmi ces caractéristiques on compte :

##### 1.6.1.1 Stabilité dimensionnelle :

Le support doit avoir une forme bien définie tout au long de sa durée de vie. On s'attend à ce que le substrat soit plié, roulé, secoué et/ou étiré sans se détériorer (MacDonald *et al.*, 2007). Si un substrat se cassait, rétrécissait ou se déformait pendant le fonctionnement, les performances du circuit seraient affectées, entraînant une défaillance du dispositif (Heger, 2018).

##### 1.6.1.2 Stabilité thermique :

Pendant la fabrication et le fonctionnement d'un substrat, ce dernier est exposé à différentes contraintes thermiques. Cela peut avoir des effets néfastes sur une variété de substrats, qui peuvent se déformer, rétrécir ou fondre. Une mesure couramment utilisée pour évaluer la gravité de cet effet est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) d'un matériau, qui est particulièrement importante pour les substrats polymères (Khan *et al.*, 2015) (Kinkeldei *et al.*, 2012). À cette température, un changement dans la structure du matériau se produit, ce qui lui fait perdre de nombreuses propriétés mécaniques souhaitées, le transformant d'une structure de verre en une structure plus douce et beaucoup plus malléable (Heger, 2018).

### 1.6.1.3 Compatibilité des solvants :

Afin de contrôler l'imprimabilité des encres, divers solvants sont utilisés. Il est important que ces solvants ne soient pas absorbés par le substrat d'une manière qui affecte les performances du matériel. Cela peut être particulièrement important dans le cas des capteurs imprimés (Khan *et al.*, 2015). D'autres solvants peuvent également être utilisés dans le cadre du prétraitement du substrat (Søndergaard *et al.*, 2013) pour améliorer l'adhérence de l'encre, ou peuvent être utilisés pour lisser la surface d'impression. Les substrats peuvent également être nettoyés avant l'impression. Une attention particulière doit être accordée lors de la sélection d'une méthode de nettoyage pour des substrats particuliers, afin d'éviter un impact négatif sur le matériau (Heger, 2018).

### 1.6.1.4 Absorption d'humidité :

L'humidité peut également affecter les substrats et provoquer une irrégularité dans leur processus de travail. Au cours de la fabrication, il est possible qu'une feuille soit exposée à différentes conditions de température et d'humidité, qui à son tour modifie la teneur en eau du matériau. Si cette expansion est importante, elle peut endommager le capteur.

## 1.6.2 Les différents substrats utilisés pour la conception des capteurs

L'utilisation des polymères pour développer des capteurs chimiques de gaz est très importante (Hairault *et al.*, 2004). Leur bonne stabilité est un atout, leur porosité éventuelle, leur viscosité, leur température de transition vitreuse sont autant de paramètres influant sur la détection de l'humidité.

**1.6.2.1 Le polyimide** Le polyimide (PI) est un polymère coloré (souvent ambré) qui comporte des groupes imide dans sa chaîne principale. Le polyimide est surtout connu pour sa thermostabilité. Son principal avantage par rapport au PET et au PEN est sa température de transition vitreuse accrue de 270 °C, de plus, le PI a un coefficient de dilatation

thermique de 8-20 ppm/°C, ce qui est inférieur au PET ou au PEN, bien que le PI ait également tendance à être moins stable dimensionnellement que le PET et le PEN.

#### 1.6.2.2 Le papier

Le papier est un autre substrat qui a été considéré pour une variété de facteurs. Dans sa forme la plus simple, il est fabriqué à partir d'une suspension de fibres de cellulose, qui est déshydratée, pressée et chauffée. En termes de coût, le prix du papier est estimé à  $\approx 0,1$  €/dm<sup>2</sup>, tandis que celui du PET est de  $\approx 2$  €/dm<sup>2</sup> et celui du PI est de  $\approx 30$  €/dm<sup>2</sup>. De plus, le papier a une longue histoire dans l'impression, où il a été utilisé comme substrat pendant des centaines d'années, avec une variété de méthodes d'impression. Cependant, le papier présente plusieurs inconvénients majeurs. Il a tendance à être beaucoup plus rugueux que les substrats polymères et sa surface poreuse absorbe facilement les matériaux et agit également comme une très mauvaise barrière mécanique et chimique. Parce qu'il a une teneur en eau importante, le papier n'est pas non plus adapté à une utilisation autour ou au-dessus de 100 °C. À ces températures, l'eau à l'intérieur du matériau commence à s'évaporer, ce qui peut entraîner des changements de dimensions et rendre le matériau plus cassant.

#### 1.6.2.3 Le polynaphtalate d'éthylène (PEN) et polytéraphthalate d'éthylène (PET) :

Les polymères peuvent être classés en films semi-cristallin tel que le PET stabilisé à la chaleur (HS PET) et le PEN stabilisé à la chaleur (HS PEN), et en film amorphe et thermoplastique. Les polymères avec des températures de transition vitreuse  $T_g$  supérieures à 140 °C qui sont semi-cristallins ont généralement tendance à avoir des points de fusion trop élevés pour permettre aux polymères d'être traités à l'état fondu sans dégradation significative - le PEN est le matériau le plus performant disponible sous forme de film semi-cristallin orienté biaxialement. C'est un polyester saturé comparable au PET, mais plus résistant en température. On peut trouver le PEN sous forme de film stabilisé thermiquement, il est semi-cristallin, soit clair comme le cristal, soit légèrement opaque et incolore. Comparés à leurs équivalents PET, ils commencent à se rétrécir d'une manière significative à 190 °C au lieu de 130 °C et sont homologués pour une utilisation électrique à long terme à 155 °C au lieu de 105 à 130 °C. Si leur résistance à la traction est similaire,

le module des films de PEN est plus élevé, d'environ 25 % à température ambiante, mais nettement supérieur dans la zone 100 à 150 °C. Le PEN partage de nombreuses propriétés du PET, mais a une Tg de 120 °C, qui est causée par la substitution du cycle phényle dans la structure du PET par un double cycle naphthalène dans la structure du PEN. En dessous de leur Tg, le PET et le PEN ont un coefficient de dilatation thermique CTE de 18-25 ppm/°C et 20-25 ppm/°C respectivement. Le PET et le PEN, en raison du fait qu'ils sont semi-cristallins et orientés biaxialement, ont un ensemble de propriétés différent des polymères amorphes, Ils ont une résistance mécanique élevée et une bonne résistance à une variété de solvants. Ils ont également une faible absorption d'eau et une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une bonne stabilité thermique dans leur plage de température utile. Le tableau 1.1 résume les plus importantes propriétés de chaque substrat cité.

## Propriétés

Substrat	Température de transition vitreuse (°C)	Température de rétrécissement (°C)	Coefficient de dilatation thermique (ppm/°C)	Absorption d'humidité (%)	Prix (€ / dm <sup>2</sup> )	Résistance aux solvants	Stabilité dimensionnelle	Rugosité de surface	Transmission optique visible
<b>PET</b>	78	130	18-25	0,6	2	Bonne	Bonne	Faible	Transparent
<b>PEN</b>	120	190	20-25	0,4	36	Bonne	Bonne	Faible	Transparent
<b>PI</b>	270	360	8-20	2	30	Bonne	Moyenne	Bonne	Semi-transparent
<b>Papier</b>	(-)	80-100	(-)	(-)	0,1	Faible	Moyenne	Bonne	Non transparent

Tableau 1.1 Les différentes propriétés des différents substrats à utiliser pour les capteurs d'humidité.

## 1.7 Choix des électrodes utilisés pour les capteurs d'humidité

La corrélation entre la structure du capteur et l'électrode est très importante. L'impact de l'électrode utilisée par les capteurs d'humidité est énorme sur le fonctionnement de ces derniers. Ces électrodes doivent être en contact avec les substrats, leurs propriétés électriques doivent être facilement mesurées et doivent avoir des caractéristiques telles qu'une bonne et facile connexion aux bornes de sortie, elles doivent être chimiquement et mécaniquement stable, leur géométrie doit être adaptée à la construction du capteur, et le film de détection ne doit pas être endommagé pendant la formation de l'électrode, toutes ces conditions sont requises pour assurer le fonctionnement des capteurs (Lee, 2017).

Le choix du matériau utilisé pour la conception des électrodes est un critère très important pour le fonctionnement du capteur d'humidité. Les matériaux carbonés ont été largement étudiés en raison de leur diversité et de leurs propriétés favorables. Les électrodes à base de matériaux carbonés présentent des caractéristiques favorables telles qu'une stabilité chimique élevée, de larges fenêtres de potentiel, une électrochimie inerte, une chimie de surface riche, des activités électrocatalytiques pour une variété de réactions redox, une bonne conductivité électrique. Ces électrodes ont également la possibilité d'interagir avec différents éléments de reconnaissance, ont de très bonnes propriétés électriques mécaniques et thermiques, et sont fabriquées à faible coût (McCreery, 2008) (Huang *et al.*, 2010) (Zhang, W. *et al.*, 2016). Par conséquent, de nombreux matériaux carbonés ont été conçus et largement étudiés pour une variété d'applications y compris pour la fabrication d'électrodes pour les capteurs d'humidité.

### 1.7.1 Les différents matériaux carbonés utilisés pour la conception d'électrodes :

Le carbone existe sous forme de différents allotropes tels que le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le diamant, ainsi que le carbone fullerène. Chacun de ces derniers peut exister dans une variété de matériaux ayant des propriétés électrochimiques différentes et représentent des perspectives et des possibilités futures très variées notamment pour le développement d'électrodes. Néanmoins les nanotubes de carbone restent les plus utilisés pour le développement des électrodes et ça grâce leur stabilité thermique, leur flexibilité,

leur réactivité et leur conductivité et rapport d'aspect élevé. Le carbone nanotube est généralement conçu par deux méthodes, la première consiste en un dépôt chimique en phase vapeur sur des particules métalliques, tel que le fer ou le nickel, la deuxième est une méthode de décharge à l'arc, utilisée également pour des fullerènes tels que le C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> (McCreery, 2008). Bien que ces matériaux carbonés utilisés en électrochimie partagent certaines des propriétés électroniques des métaux, leurs structures et leur chimie diffèrent considérablement de toutes les électrodes métalliques (McCreery, 2008).

## 1.8 Les différentes techniques d'impression utilisées pour la conception des capteurs

Utilisée dans plusieurs domaines, l'impression reste l'un des processus le plus convoité pour la fabrication de nombreux produits. Il existe plusieurs techniques d'impression, qui ont participé à l'aboutissement de maintes technologies. Néanmoins chacune de ces techniques d'impressions comporte des avantages et des compromis tel que la résolution, l'évolutivité, le débit, la fiabilité, et le coût (Heger, 2018).

Il existe deux sortes de techniques d'impression, la première est une technique qui basée sur le contact, et où l'encre est pressée sur les substrats grâce à une surface préstructurée. Pour ce qui est de la deuxième méthode celle-ci est sans contact et l'encre peut être imprimée sur les substrats de façon directe sans une surface intermédiaire (Heger, 2018). Malgré la diversité des méthodes d'impression utilisées pour l'électronique imprimée, les techniques tel que le drop casting, le spin coating, la sérigraphie, et le jet d'encre ont été promues à plus de succès (Heger, 2018).

### 1.8.1 Le coulé en goutte

Le drop casting ou le coulé en goutte est un processus très simple et rapide. Cette méthode est largement utilisée pour la conception de capteur gaz, pour les analyses électrocatalytiques et la détection électrochimique. Ce procédé consiste à mélanger le matériau sensible dans un solvant qui lui est approprié - (le matériau ne doit pas changer de forme) - ça peut être par bain à ultrasons, ultrasonication ou autre, puis le couler par la suite en laissant tomber la goutte sur le substrat ou électrodes ciblées, ensuite le laisser sécher ce qui donnera suite à une évaporation du solvant et

l'obtention de la couche sensible. Le coulé en goutte reste la technique la plus facile pour effectuer un dépôt et ce peu importe la taille des particules (Agostini, 2019).

Malgré la facilité de cette technique, celle-ci présente plusieurs inconvénients. Il est généralement difficile d'obtenir un revêtement et une épaisseur uniforme bien maîtrisé. Autre chose est qu'il peut souvent y avoir la possibilité de fissures après l'évaporation du solvant, mais il est possible d'éviter cela en prenant bien soin de disperser correctement l'échantillon dans la solution et en ne laissant pas tomber l'échantillon en goutte sur un substrat chaud.

Un autre inconvénient qui surgit souvent est la formation de l'effet anneau de café illustré sur la figure 1.9. L'influence de ce dernier peut modifier la répartition des nanoparticules projetées en goutte sur le substrat ou les électrodes cibles. Plusieurs stratégies peuvent être utilisées pour améliorer cet effet, y compris l'utilisation de l'effet Marangoni, des particules anisotropes ou des tensioactifs (Archana *et al.*, 2020). Ces techniques peuvent aider à obtenir une distribution uniforme des nanoparticules coulées en goutte à travers la zone des électrodes (Archana *et al.*, 2020). Néanmoins si la précision n'est pas très élevée, cette méthode peut être appliquée très facilement.

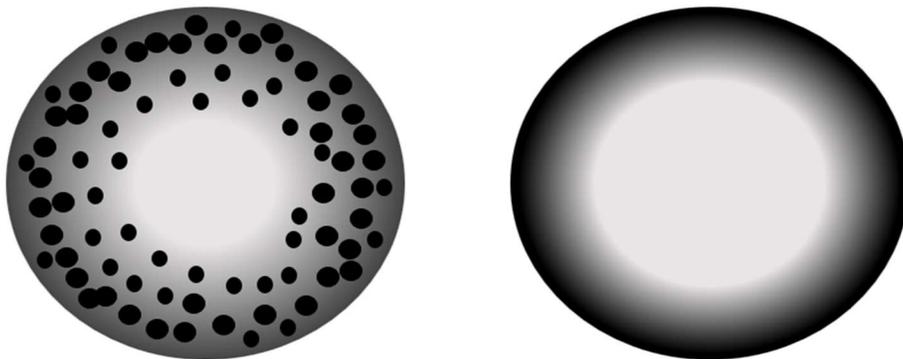


Figure 1.9 Illustration de formation de l'effet anneau de café.

### 1.8.2 L'enduction centrifuge

L'enduction centrifuge, aussi nommé le spin coating est une technique très utilisée pour la fabrication des capteurs. Étant plus une technique de déposition de matériaux qu'une technique d'impression, celle-ci reste tout de même très convoité pour l'obtention d'une couche mince et uniforme de matériau sensible. En effet cette technique permet de déposer une couche mince sur différents substrats tel que le verre, le PET, le PEN, ou encore du quartz, ou du silicium. Pour cela il suffit de déposer une solution contenant le matériau sensible sur le substrat désigné, qui est placé sur la surface du plateau tournant et maintenu par du vide et qui tourne à vitesse élevée afin d'étaler le matériau déposé tel que représenté sur la figure 1.10 (Agostini, 2019).

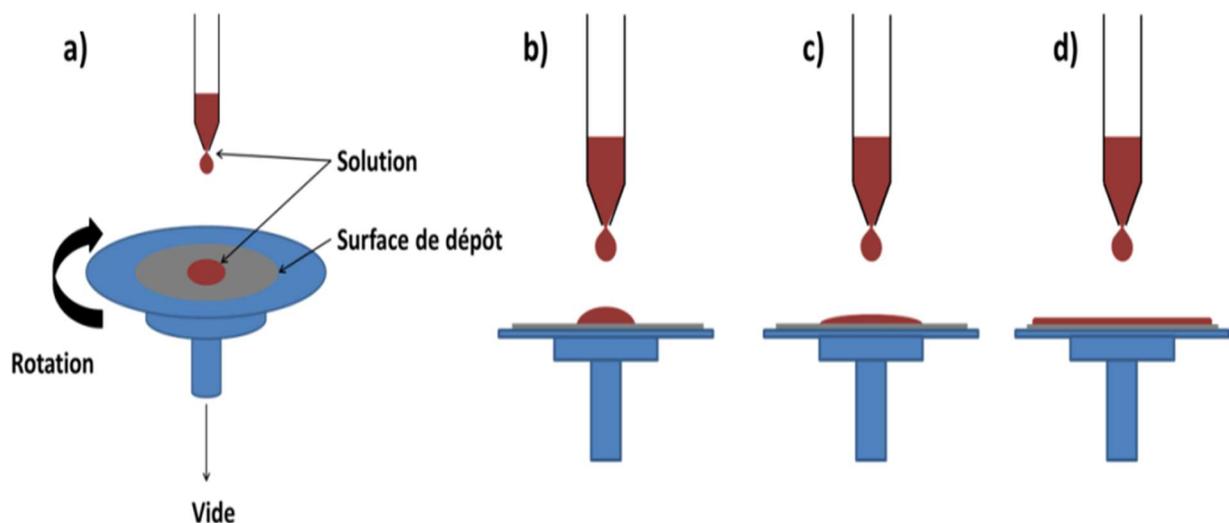


Figure 1.10 a) Schéma du procédé d'enduction centrifuge, de b) à d) évolution de la forme de la goutte déposée avec l'augmentation de la vitesse de rotation (Agostini, 2019).

Afin d'obtenir une couche à une épaisseur désirée plusieurs facteurs entrent en jeu. L'augmentation de la vitesse angulaire, l'accélération et le temps de l'opération peuvent effectivement contribuer dans l'obtention de couche plus mince (Agostini, 2019). Pareillement les paramètres liés au matériau sensible tel que la volatilité des solvants, la quantité de solution

déposée, la masse molaire, la viscosité et la concentration des espèces dans le solvant, sont également des points à prendre en compte lors du dépôt pour assurer la formation d'une couche mince.

### 1.8.3 Sérigraphie

Étant une technique d'impression sans contact, la sérigraphie utilise un maillage pour transférer l'encre sur le substrat. Il existe différents matériaux pour constituer un maillage notamment l'acier inoxydable, le polyester et le nylon. Afin d'augmenter la résolution et la qualité d'impression, la taille et la résistance du maillage peuvent être maîtrisées (Heger, 2018). La sérigraphie implique un mécanisme où on effectue un forçage de l'encre à travers le maillage pour transférer le motif à imprimer sur un substrat, sauf dans les zones rendues imperméables à l'encre par un pochoir de blocage.

Il existe deux façons de procéder par sérigraphie. La première est la sérigraphie à plat, ici l'encre est séparée du substrat par un écran comme on peut le voir sur la figure 1.11. À l'aide d'une lame ou une raclette on étale l'encre sur l'écran tout en forçant sur le maillage pour faire pénétrer l'encre, et à amener l'encre à mouiller le substrat et pour finir on retire l'écran (Heger, 2018).

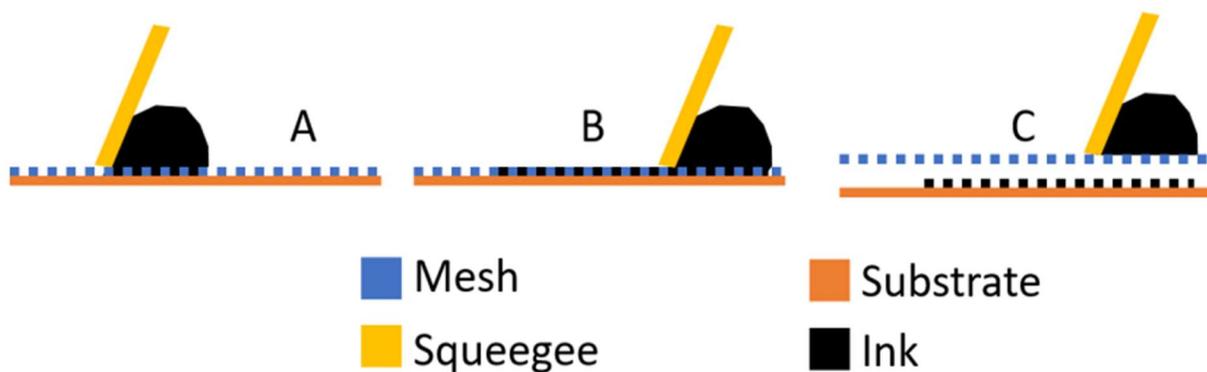


Figure 1.11 Illustration de la technique de sérigraphie à plat (Heger, 2018).

La sérigraphie rotative, utilise le même principe que la sérigraphie à plat, mais celle-ci nécessite un écran cylindrique. Comme indiqué sur la figure 1.12, l'encre et la raclette sont mis à l'intérieur

du cylindre. Cette méthode est basée sur la rotation de l'écran qui est responsable du déplacement du substrat lors de l'impression. Cette technique permet des itérations et une impression continue sans l'obligance de retirer le substrat (Heger, 2018). Néanmoins la sérigraphie rotative présente des désavantages. Il est nécessaire d'employer des encres très visqueuses afin d'éviter que les encres passent à travers le maillage plutôt qu'à en sortir. Aussi le nettoyage des écrans reste difficile pour cette méthode et sa configuration est plus coûteuse par rapport à la sérigraphie à plat (Heger, 2018).

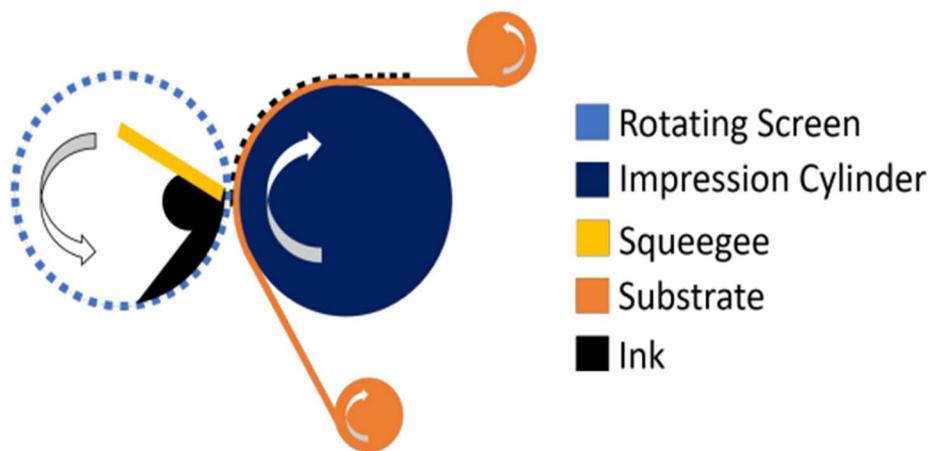


Figure 1.12 Illustration de la technique de sérigraphie rotative (Heger, 2018).

#### 1.8.4 Jet d'encre

Étant une technique d'impression sans contact, l'impression à jet d'encre consiste en une tête d'impression contenant de l'encre qui est excitée et brisée pour créer un flux de gouttelettes. Cette technique est très facile en s'assurant de bien maîtriser le débit de flux, on peut imprimer n'importe quel motif seulement avec la tête d'impression, ce qui réduit les coûts de production contrairement à la sérigraphie où l'on doit changer le maillage à chaque motif d'impression. L'impression à jet d'encre est également une technique respectueuse à l'environnement, l'encre

n'est distribuée qu'en cas de besoin, et donc elle génère moins de déchets de matériau (Heger, 2018).

Il y a deux méthodes d'impression à jet d'encre, la première est l'impression à jet d'encre continu (CIJ). De son nom, la CIJ engendre des gouttelettes qui se chargent en continu et qui sont ensuite exposées à un champ électrique qui assure que la goutte tombe sur le substrat. Le champ électrique est calibré par un signal représentatif de l'image à imprimer. Néanmoins à la fin de l'impression ou sous un arrêt d'impression la trajectoire de la gouttelette d'encre est changée, et elle déverse dans le réservoir grâce au champ électrique modifié, et l'encre est alors recirculée (Heger, 2018). La technique l'impression à jet d'encre continu est illustrée sur la figure 1.13.

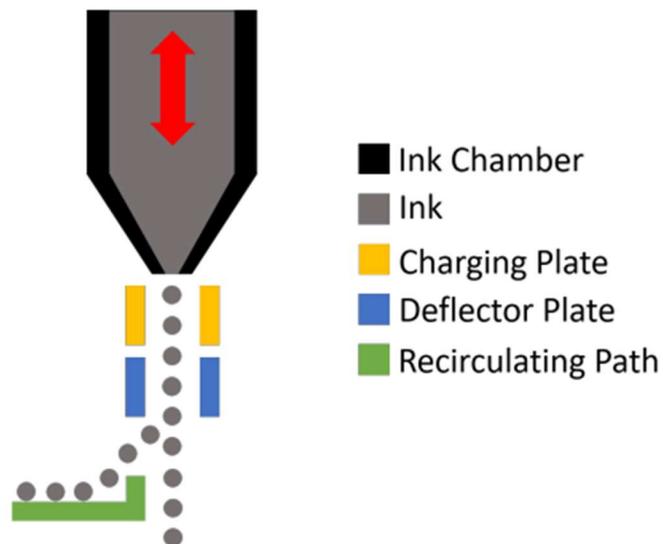


Figure 1.13 Illustration d'une tête d'impression CIJ (Heger, 2018).

La deuxième méthode est l'impression de goutte à la demande (DOD). La DOD fonctionne en générant des gouttelettes uniquement lorsque cela est nécessaire, ce qui ne nécessite pas une étape de charge et donc le champ électrique ne contrôle que la trajectoire de la gouttelette. Il existe différentes têtes d'impression DOD qui génèrent les gouttelettes. Les plus utilisées sont les têtes d'impression à jet d'encre thermique. Celle-ci utilise une résistance pour chauffer l'encre et

l'amener à sa température de nucléation de bulle à l'aide d'un courant qui traverse la résistance. Ainsi l'encre sort de la buse grâce à la pression qu'exerce la bulle à l'intérieur de la chambre à encre. L'onde générée lors de l'effondrement à assez d'impulsion pour détacher la goutte d'encre et la faire tomber sur le substrat (Heger, 2018). La tête d'impression DOD thermique est illustrée sur la figure 1.14.

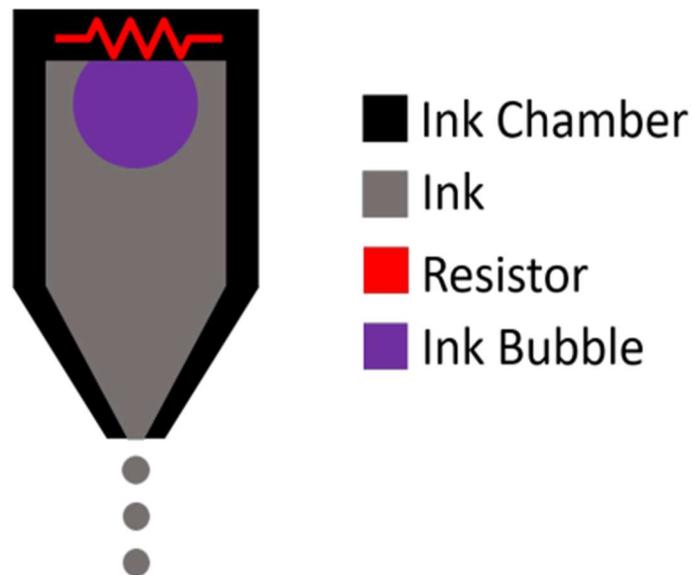


Figure 1.14 Illustration d'une tête d'impression DOD thermique (Heger, 2018).

Pour les matériaux qui nécessitent une température d'impression modéré il existe des procédés alternatifs. La première alternative est la tête d'impression en mode compression avec deux électrodes piézoélectriques de chaque côté de la chambre d'encre. Ces électrodes sont responsables de réduire le volume de la chambre d'encre grâce à un mouvement due à une tension qui leur est appliquée. Ainsi la gouttelette est formée au niveau de la buse à l'aide des ondes de compression générées par le mouvement des électrodes (Heger, 2018). L'impression en mode compression est illustrée sur la figure 1.14.a.

La deuxième alternative est la tête d'impression en mode push, qui utilise un mécanisme similaire au mode de compression, mais celui-ci a une seule électrode placée en haut de la chambre d'encre tel qu'illustrée sur la Figure 1.14.b (Heger, 2018).

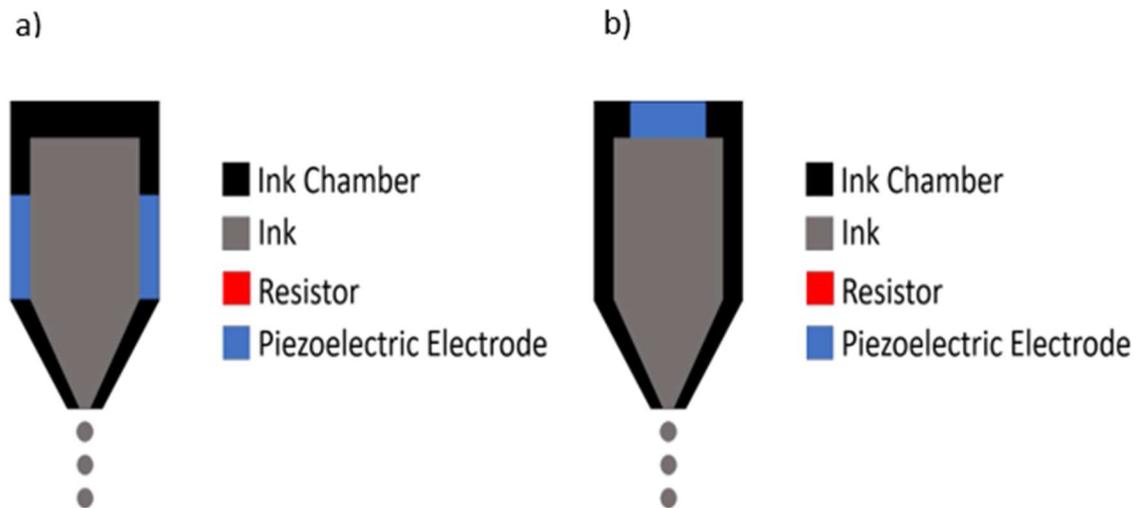


Figure 1.15 Illustration de têtes d'impression à jet d'encre impliquant l'utilisation d'électrodes piézoélectriques. a) Tête d'impression DOD en mode compression. b) Tête d'impression DOD en mode push (Heger, 2018).



## CHAPITRE 2

### CONCEPTION DU CAPTEUR D'HUMIDITÉ À BASE DE MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C

#### 2.1 Synthèse de l'encre à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C

La formulation de l'encre est la partie la plus importante, en effet l'encre est l'élément clé pour le bon fonctionnement d'un capteur d'humidité. Pour formuler le matériau sensible du diséléniure de molybdène (MoSe<sub>2</sub>) a été utilisé. Pour synthétiser le MoSe<sub>2</sub>, nous avons eu besoin de 1,32 g de molybdate de sodium dihydraté, de 1,24 g de poudre de sélénium métallique et de 0,2 g de borohydrure de sodium qui ont été dissous dans 80 ml d'eau déminéralisée à température ambiante puis mélangé par agitateur magnétique jusqu'à ce que le mélange soit bien homogène. Ensuite on a ajouté à ce mélange 0,4 g de carbone d'actif et mélangé à nouveau à l'agitateur magnétique. Le mélange formé a été déposé ensuite dans un bain à ultrasons, ou il a été agité pendant une durée de 1 heure pour s'assurer que le charbon actif était complètement dispersé dans la solution et avoir un mélange homogène. Après cela, le mélange a été transféré dans l'autoclave en acier inoxydable doublé de téflon d'une capacité de 120 ml, scellé et placé dans un four à 200 °C pendant 12 heures. Le système a ensuite été refroidi à température ambiante (Ghaddab *et al.*, 2021). Le produit final était un précipité noir composé du MoSe<sub>2</sub> synthétisé et de Mo<sub>2</sub>C qui est apparu après l'ajout du carbone au mélange comme il a été confirmé par les analyses par diffraction à rayons X (XRD). Le matériau hybride a été recueilli par centrifugation à 4000 tr/min pendant 15 minutes, lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et de l'éthanol, puis séché à 60°C sous vide pour une durée de 20 heures. Par la suite le précipité a été exposé à un procédé de dépôt chimique en phase vapeur ou il a été placé sur une nacelle dans le four à tube de quartz horizontal central qui a été chauffé à 780°C avec un mélange d'Ar (50 centimètres cube standard par minute (sccm)) et H<sub>2</sub>(20 sccm). Après la réaction, le four a été refroidi à température ambiante sous Ar (50 sccm) et H<sub>2</sub>(20 sccm) pour avoir le produit final (Ghaddab *et al.*, 2021). La procédure de synthèse est illustrée sur la figure 2.1.

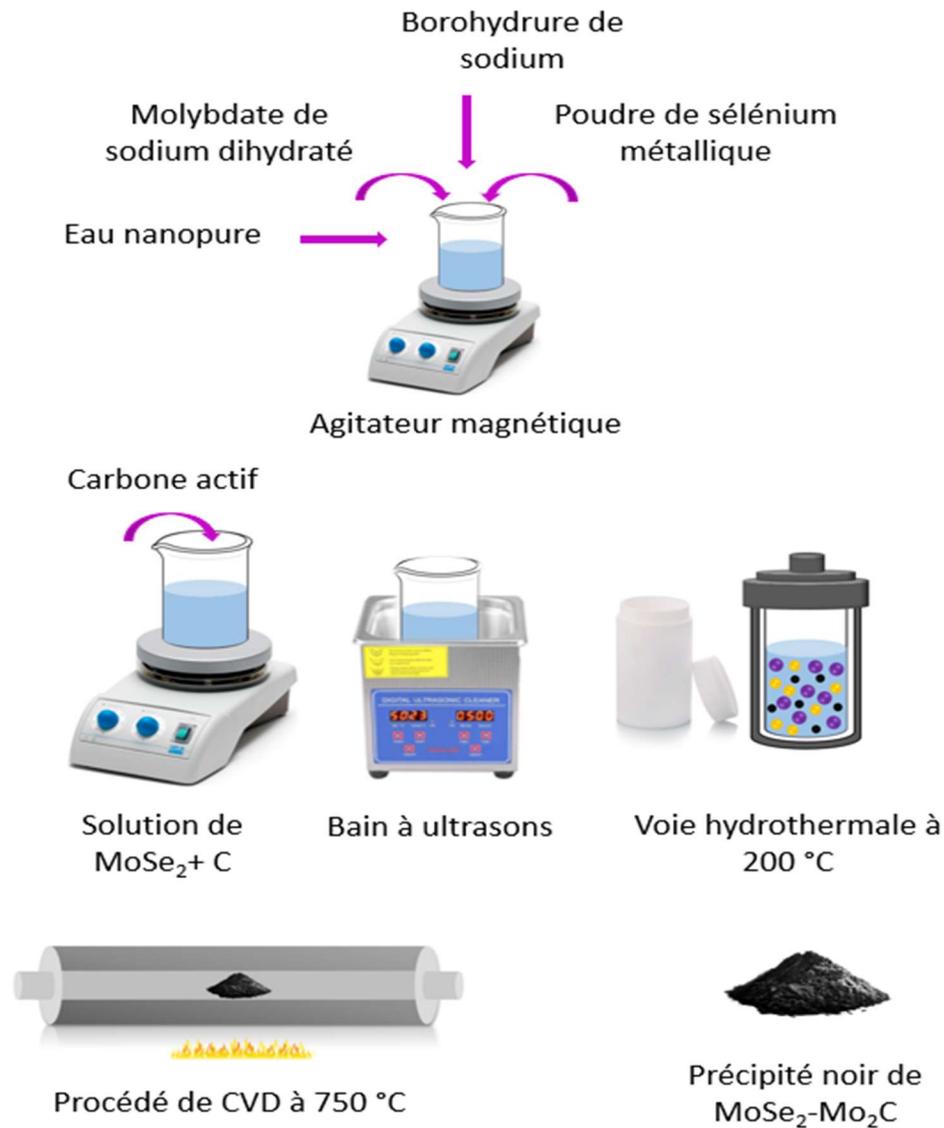


Figure 2.1 Schéma de procédure de synthèse du  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$

## 2.2 Conception du capteur d'humidité à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$

Pour la réalisation du capteur on a tout d'abord commencé par fabriquer l'encre désigné pour la couche de détection. Pour cela, 16 mg de la poudre de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a été dissous dans 1 ml de solution prélevé d'un mélange composée de 4 ml d'eau nanopure et 1 ml d'éthanol. Ensuite on y ajoute 80  $\mu\text{L}$  de Nafion. Le mélange a ensuite été agité pendant 1h à l'aide d'un agitateur

magnétique, puis pendant 30min dans un bain à ultrason. Pour la conception du capteur, on a procédé par un dépôt de coulé en goutte. L'encre  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a été déposée sur des électrodes de carbone sérigraphiées sur un substrat en PET souple avec des dimensions de 25 mm de longueur, 8 mm de largeur, 1 mm d'espacement entre les barres de carbone et une épaisseur de  $5\ \mu\text{m}$  comme montré sur une image réelle du capteur sur la figure 2.2.a. Finalement le capteur a été séché à  $60^\circ\text{C}$  pendant 16h. Le schéma de conception du capteur est illustré sur la figure 2.2.b.

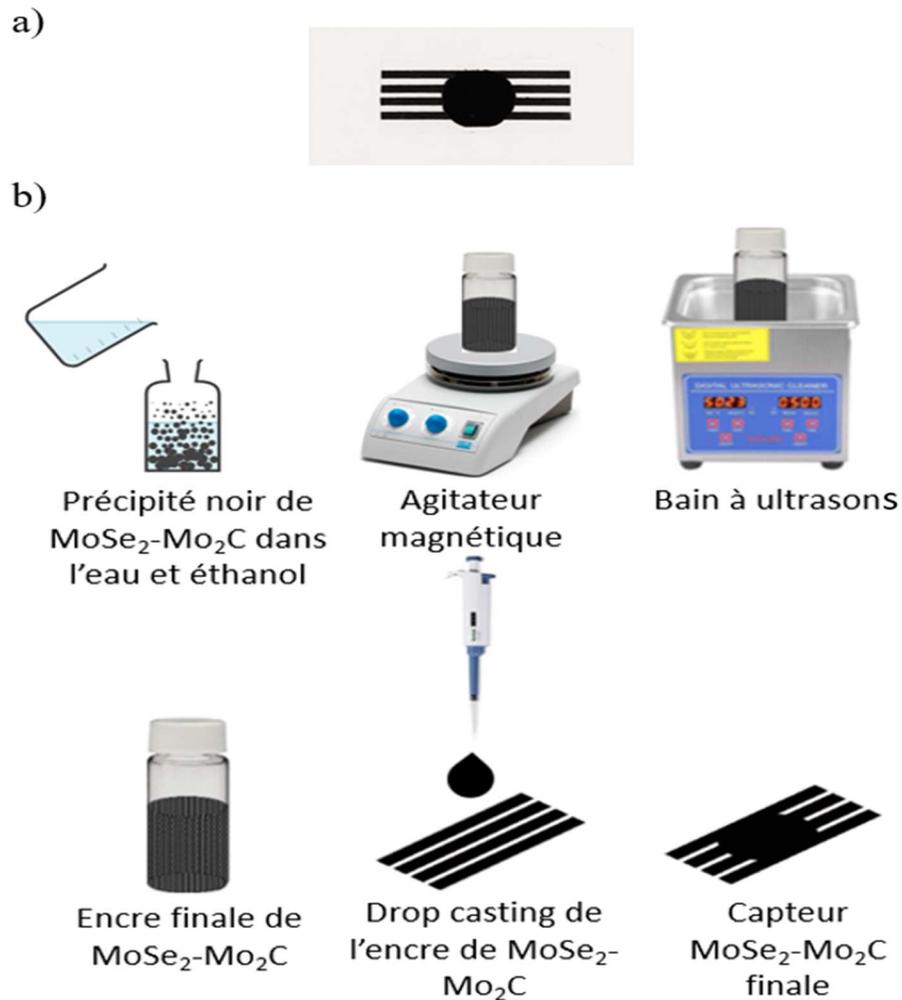


Figure 2.2 a) Image réelle du capteur  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ . b) Illustration du procédé de fabrication du capteur  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ .

### 2.3 Caractérisation de la couche sensible à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$

Pour la caractérisation de la couche sensible plusieurs méthodes ont été utilisées. La spectroscopie Raman a été utilisée pour l'observation et la caractérisation de la composition moléculaire du matériau. Les spectres Raman des films ont été enregistrés avec un appareil Renishaw dans un microscope Via Confocal Raman avec un laser à 532 nm. Pour plus de renseignement et pour la déterminer l'arrangement atomique du matériau sensible, la diffraction des rayons X (XRD) a été

réalisée à l'aide d'un diffractomètre (Bruker D8 Advance) à température ambiante. La morphologie de surface de la couche active a été déterminée par un microscope électronique à balayage (MEB) et enregistré sur un appareil JEOL (JSM7600F) avec une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 5 mm en mode d'imagerie électronique secondaire. Pour des images encore plus détaillées et en haute résolution de la morphologie de surface, une microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée sur un JOEL (JEM-2100F). Pour déterminer les propriétés physiques tel que la surface spécifique la distribution volumique et la taille des pores, une analyse de surface Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été réalisée sur un instrument d'analyse BET, TMAXCN (TMAX-BSD-PM2).

#### 2.4 Procédure expérimentale et paramètre du test

Pour tester les capacités de détection du capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , on a utilisé un système Nextron à microsonde. Pour commencer on a enfermé le capteur dans la chambre de test qui pouvait contenir un maximum de trois capteurs à la fois. La chambre de test été reliée à plusieurs appareils. Le premier été un système de contrôle d'humidité, celui-ci contenait un régulateur de débit massique (MFC), par lequel l'air sec est dirigé dans un barboteur responsable d'envoyer l'air humide à travers un tuyau de sortie à la chambre de test. Le deuxième appareil relié à la chambre était un régulateur de température très précis qui maintenait la température à 25 °C pendant tout le processus. Quant à la résistance celle-ci été mesurée par un compteur LCR-mètre portable GW-INSTEK 916. Les deux instruments ont été connectés à un ordinateur via un câble (USB) pour l'enregistrement automatique des données. L'acquisition des données a été réalisé sur un ordinateur par le logiciel spécifique désigné au compteur LCR-mètre portable et le système NEXTRON. Le diagramme schématique complet utilisé pour l'installation du système et tester le capteur d'humidité fabriqué est illustré sur la figure 2.3.

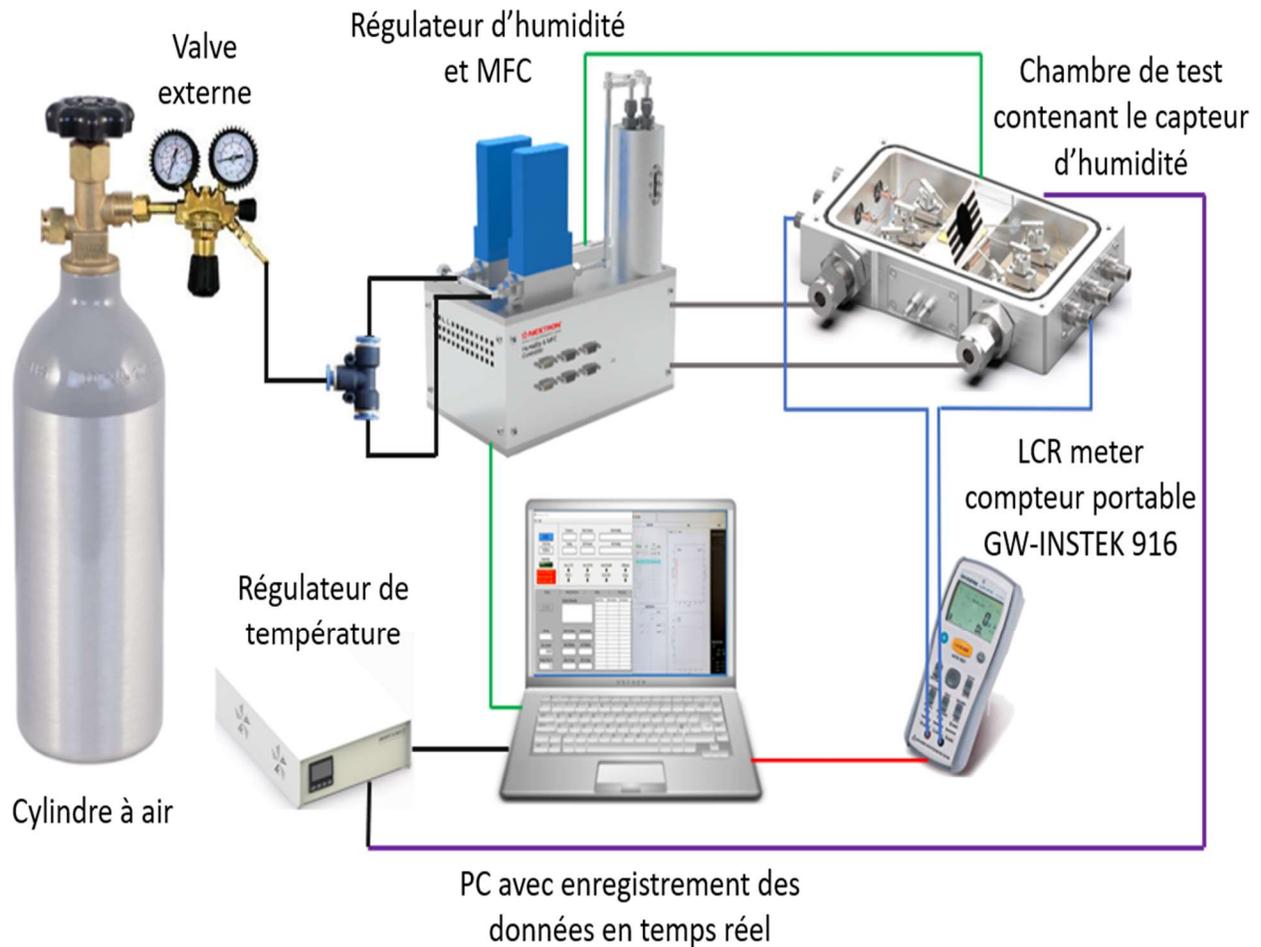


Figure 2.3 Illustration de l'installation du système de mesure et de détection de l'humidité.

## 2.5 Mécanisme de détection d'un gaz par un solide

Lors de la détection de l'humidité, le capteur d'humidité passe par plusieurs étapes. Ces étapes ou plutôt phénomènes caractérisent la capacité du capteur à interagir avec l'humidité, à l'intégrer à son système, et à essayer de s'en détacher, et revenir à son état initial. Ces étapes sont plus précisément appelées adsorption, absorption et désorption telles qu'illustrées sur la figure 2.4.

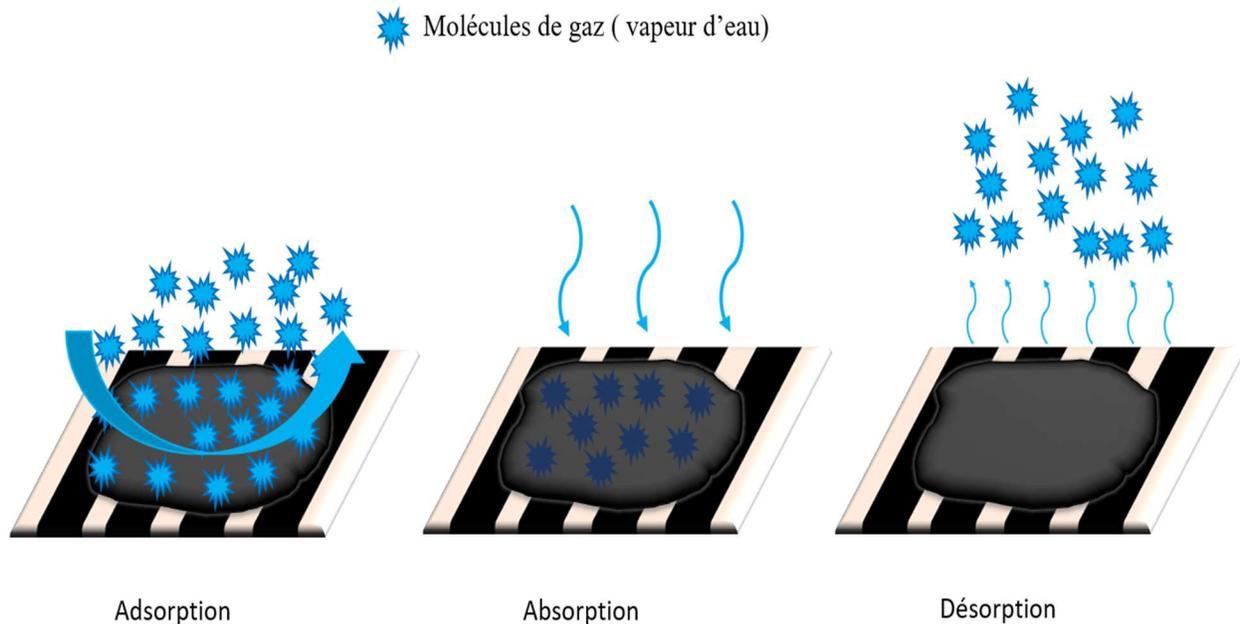


Figure 2.4 Illustration des phénomènes d'adsorption, absorption, et désorption dans un capteur d'humidité.

### 2.5.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène caractérisé par la fixation de molécules de gaz tel que la vapeur d'eau, et autrement dit l'humidité sur les surfaces solides des adsorbants (Artioli, 2008). L'adsorption peut se présenter à la suite de forces physiques ou de liaisons chimiques. Ce processus, est généralement réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals, ce qui déclenche un phénomène inverse appelé désorption, et donc l'adsorption fait l'objet non seulement d'une soustraction de substances, mais aussi d'un rejet. On peut décrire ce phénomène comme étant à l'équilibre à l'aide de certaines équations qui quantifient la quantité de substance fixée sur la surface par rapport à la concentration dans le fluide. On appelle ces équations, des équations isothermes, dont les plus vues sont celles de Langmuir et de Freundlich. Les paramètres de ces équations isothermes sont liés à la température, qui est l'un des paramètres qui influent le plus sur l'adsorption. Ayant un grand rôle en écologie, l'adsorption est responsable des différents échanges entre la géosphère et l'hydrosphère et l'atmosphère.

L'adsorption peut également engendrer des processus importants tels que l'échange ionique et les processus enzymatiques. Elle est également chargée du transport des substances dans les écosystèmes (Artioli, 2008).

### 2.5.2 Absorption

Différent de l'adsorption, le phénomène de l'absorption endosse un rôle dans l'absorption des molécules de gaz, de vapeur d'eau, ou de liquide par le volume, et donc c'est un phénomène de masse endothermique, et non pas par la surface comme il est le cas dans l'adsorption qui est un phénomène de surface exothermique. De ce fait l'absorption est désignée par un processus d'incorporation totale de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, dans tout son volume. Pouvant être un phénomène chimique ou physique, l'absorption des molécules, atomes et ions de la substance absorbée entrent dans la phase brute du matériau dans lequel elle est absorbée. Ce qui veut dire qu'une substance absorbe une autre l'enveloppe et transforme son énergie.

### 2.5.3 Désorption

Étant un phénomène inverse à l'adsorption, le phénomène de désorption brise les liaisons ioniques et moléculaires liées au substrat, ou bien la surface absorbante, en les détachant les uns des autres, incitant ainsi les ions ou les molécules à s'échapper dans l'environnement. Le processus de désorption se déclenche généralement quand une molécule a assez d'énergie pour franchir la barrière d'activation de l'énergie de liaison qui la maintient à la surface. Comme il a été déjà mentionné, le phénomène d'adsorption est réversible et inverse à la désorption, dans certains cas les molécules peuvent se détacher de la surface plus que d'autres (Emir, 2015).

## 2.6 Mécanisme de détection du capteur à base de $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$

Étant un capteur résistif, le capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , réagit à la présence de l'humidité, en augmentant sa résistance. Cette humidité est absorbée par la couche sensible du capteur induisant un changement dans la constante diélectrique de cette dernière. Cette variation de la

constante diélectrique génère un changement dans la résistance qui est directement mesurable (Awais *et al.*, 2020).

Comme on a pu le prouver dans les résultats cités plus bas, le film de détection de notre capteur est un film très poreux, cette porosité est un atout majeur dans la détection de l'humidité. Effectivement, la distribution de la taille des pores et la présence de porosité inter-granulaire ou intra-granulaire, sont des éléments primordiaux et déterminants pour les capteurs d'humidité. Il a été prouvé que les matériaux poreux ont une tendance plus élevée à réagir à l'humidité par rapport aux matériaux qui ne le sont pas. Grâce à ces pores, la pénétration de l'humidité dans la couche sensible est plus facile (Farahani *et al.*, 2014). Un autre atout qui augmente la sensibilité du capteur est la rugosité de surface de la couche active, qui donne suite à l'augmentation des liaisons moléculaire (Awais *et al.*, 2020).

Étant de nature semi-conducteur, l'énergie de Fermi de la couche sensible se déplace vers la bande de conduction. Cela génère une conductivité électrique plus importante de la couche sensible due à la croissance du nombre d'électrons libres (Awais *et al.*, 2020).

Le mécanisme de détection de l'humidité du capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , est fondé sur le processus de transfert de charge entre les molécules d'eau, et le matériau actif (Ghaddab *et al.*, 2021). Le  $\text{MoSe}_2$ , présente une affinité électronique de 4,42 eV et une fonction de travail ( $\phi$ ) de 5,20 eV, ce qui rend l'extraction d'électrons beaucoup plus facile pour le  $\text{MoSe}_2$  que pour les autres membres de la famille des TMDs. Cela le rend plus apte à interagir avec les molécules d'hydrogène et à donner un électron. Considérant la nature métallique du sélénium, le  $\text{MoSe}_2$  à une conductivité électrique plus élevée de  $10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ . À 100% d'interaction d'hydrogène formé sur les trous et les bords du matériau actif, le  $\text{MoSe}_2$  est catalytiquement actif pour l'adsorption d'hydrogène. Une énergie de liaison entre l'hydrogène et le  $\text{MoSe}_2$  a été calculée. Il a été constaté que l'énergie de liaison entre le Mo – H été de  $-32,3 \text{ meV/f.u}$ , et de  $-13,1 \text{ meV/f.u}$  entre le Se-H. on peut remarquer que le  $\text{MoSe}_2$  a une très faible énergie de liaison aux bords. Cette faible énergie de liaison rend l'absorption des ions hydrogène plus facile. Grâce à la diminution des

niveaux d'humidité, cette même faible énergie de liaison donnera suite à une réaction inverse plus facile (Awais *et al.*, 2020).

Un autre facteur majeur qui améliore la réponse de détection du capteur est la présence du  $\text{Mo}_2\text{C}$  qui augmente les sites actifs à la surface du matériau en augmentant le rapport surface/volume. Cela favorise l'adsorption de molécules de gaz à la surface du matériau, facilitant ainsi le processus de transfert de charge. Également, en procurant plus de canaux de transfert d'électrons, l'hétérojonction formée sur la couche active du  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , donne la possibilité de transférer plus d'électrons entre le  $\text{MoSe}_2$  et le  $\text{Mo}_2\text{C}$ , améliorant ainsi la réponse du capteur d'humidité (Ghaddab *et al.*, 2021). Le mécanisme de détection de l'humidité du capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , est illustré sur la figure 2.5.

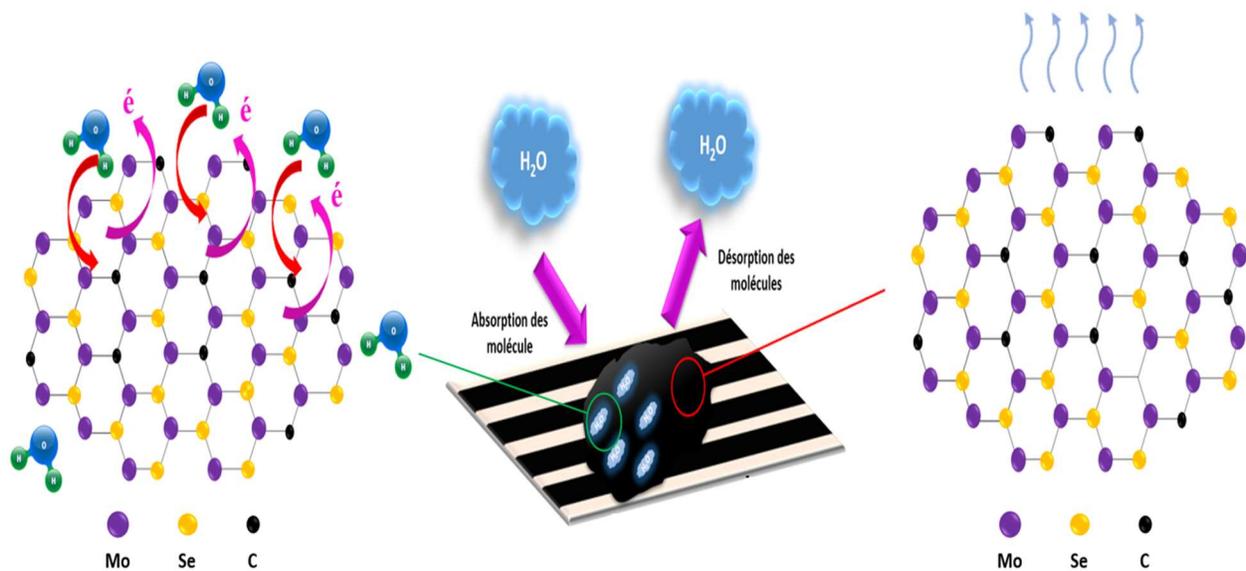


Figure 2.5 Mécanisme de détection de l'humidité du capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ .



## CHAPITRE 3

### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 Caractérisations du capteur à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C

##### 3.1.1 Spectroscopie Raman

Pour l'observation et la caractérisation de la composition moléculaire du matériau sensible, la spectroscopie Raman a été utilisée. Comme on peut le voir sur la figure 3.1, le spectre montre deux pics à 238 et 283 cm<sup>-1</sup>, qui sont indexés aux modes A<sub>1g</sub> hors plan et E<sub>2g</sub><sup>1</sup> dans le plan de 2H-MoSe<sub>2</sub>, respectivement. On a également noté l'apparition de trois autres pics à 660, 812, et 987 cm<sup>-1</sup>, appartenant au Mo<sub>2</sub>C. Ces informations attestent et confirment la formation du Mo<sub>2</sub>C sur le MoSe<sub>2</sub> (Ghaddab *et al.*, 2021).

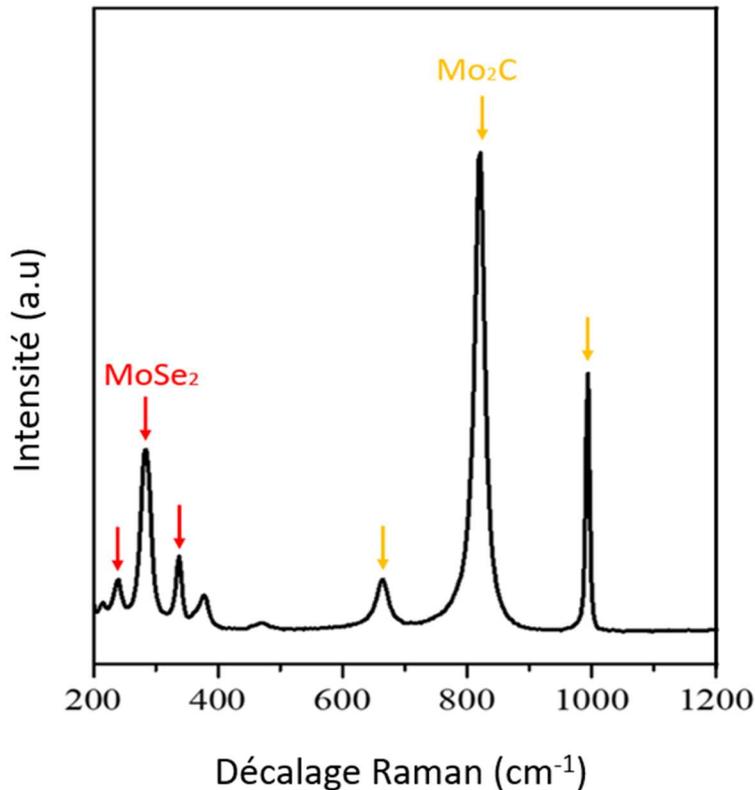


Figure 3.1 Spectre Raman du matériau sensible à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C.

### 3.1.2 Analyse par diffraction à rayons X (XRD)

Pour déterminer les structures cristallographiques, et la nature des éléments du matériau sensible, la diffraction à rayons X (XRD) a été réalisée. Comme illustré sur la figure 3.2, les pics de diffraction ont été enregistrés dans la gamme de  $2\theta^\circ$  de  $10-80^\circ$ , ce qui confirme la nature cristalline des matériaux observés. Le premier spectre correspond au  $\text{Mo}_2\text{C}$ , celui-ci a révélé les pics indexés avec un résultat standard (JCPDS –893014), de (100), (002), (102), (110), (103), (200), (112) en plan de réseau, et un pic à (101) en orientation préférentielle (Hussain *et al.*, 2021).

Quant au second spectre il appartient au  $\text{MoSe}_2$ , ce spectre contient les pics (002), (100), (103) et (110) indexés du (JCPDS 29-0914). Le format de ces pics qui sont assez asymétriques et larges, révèle une caractérisation typique aux nanofeuilles 2D, ces résultats concordent avec les résultats du MEB sur lesquels on peut voir que la structure du  $\text{MoSe}_2$  est en forme de rose avec des flocons en couches (Tran *et al.*, 2017).

Le dernier spectre montre les résultats d'une structure mixte de  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Sur ce spectre on peut retrouver tous les pics caractéristiques au  $\text{MoSe}_2$  et au  $\text{Mo}_2\text{C}$ , ceci indique que la synthèse du composé à base des deux matériaux est bien réussie, et que le matériau hybride  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a bien été formé.

### 3.1.3 Microscopie électronique à balayage

La morphologie de surface du matériau sensible a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Comme on peut le voir sur la figure 3.3, la morphologie du matériau hybride se présente sous l'aspect d'une rose consistant en un grand nombre de pétales avec une structure poreuse et ouverte qui serait capable de fournir une grande surface et un grand nombre de sites actifs (Tran *et al.*, 2017).

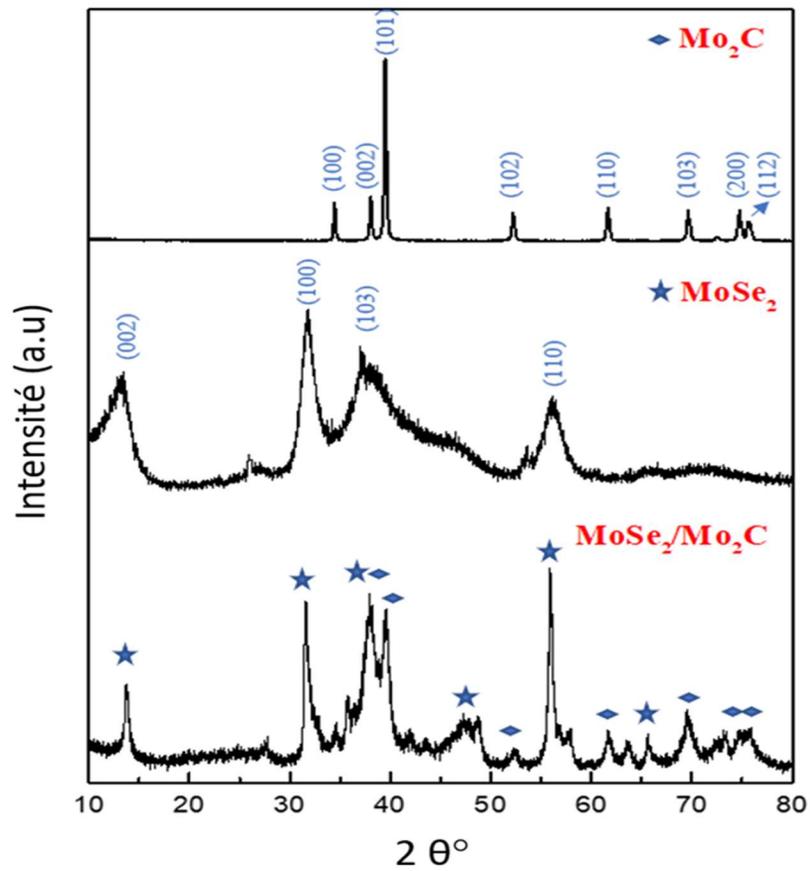


Figure 3.2 Deux spectres XRD des échantillons MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C, MoSe<sub>2</sub> et Mo<sub>2</sub>C.

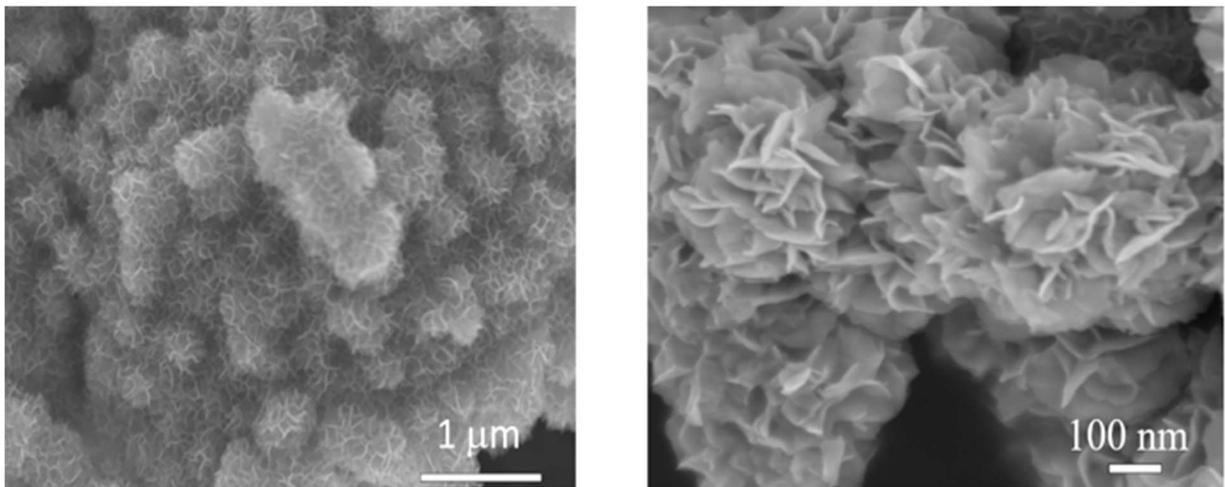


Figure 3.3 Image MEB du matériau sensible MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C sous différents grossissements.

### 3.1.4 Microscopie électronique à transmission

La morphologie de surface du matériau hybride a été également caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET). Sur les deux images du MET de la figure 3.4, on peut confirmer la formation de la structure en forme de rose du matériau formé.

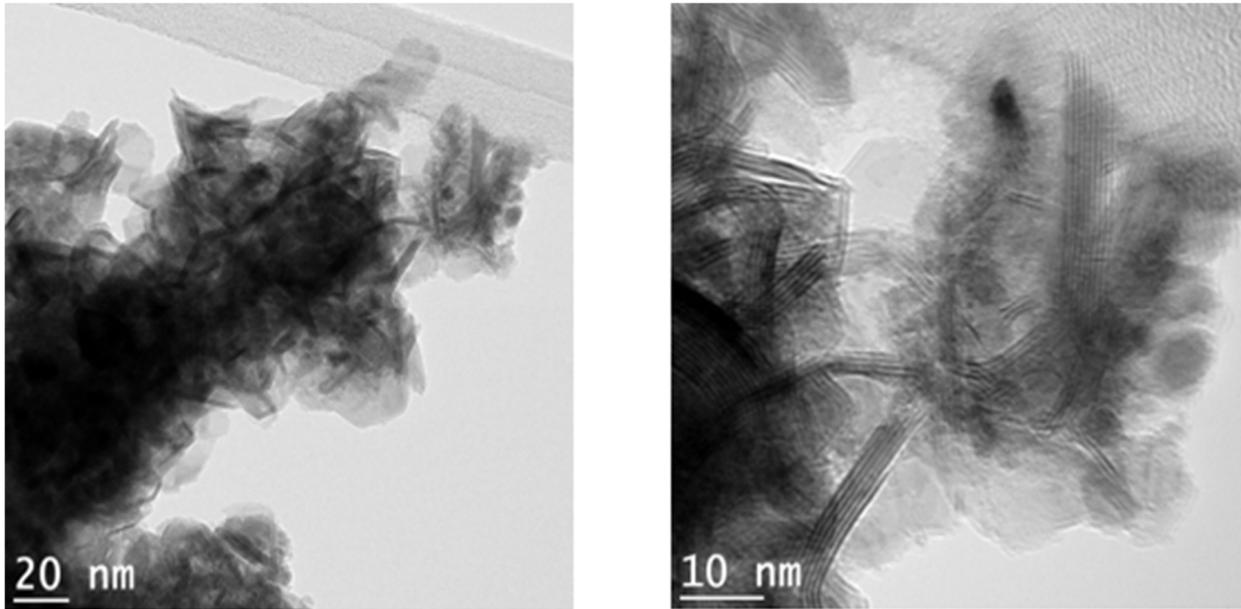


Figure 3.4 Images MET du matériau sensible MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C sous différents grossissements.

Quant aux images de microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) montrée sur la figure 3.5, elles annoncent à l'échelle nanométrique, une hétérojonction dans le MoSe<sub>2</sub> carbonisé, confirmant ainsi la présence du MoSe<sub>2</sub> et le Mo<sub>2</sub>C en même temps. Sur la figure 3.5.b, on a des espacements de bandes de 0,67 nm et 0,27 nm correspond au plan (001) et (100) du MoSe<sub>2</sub> hexagonal. Tandis que sur la figure 3.5.c, on a des espacements interplanaires apparents de 0,23 nm qui correspondent au plan (101) de Mo<sub>2</sub>C. L'hétérojonction du MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C formé à l'échelle nanométrique, peut être un atout majeur pour bonifier le transfert de charge d'interface, ce qui augmente les performances du capteur d'humidité (Ghaddab *et al.*, 2021).

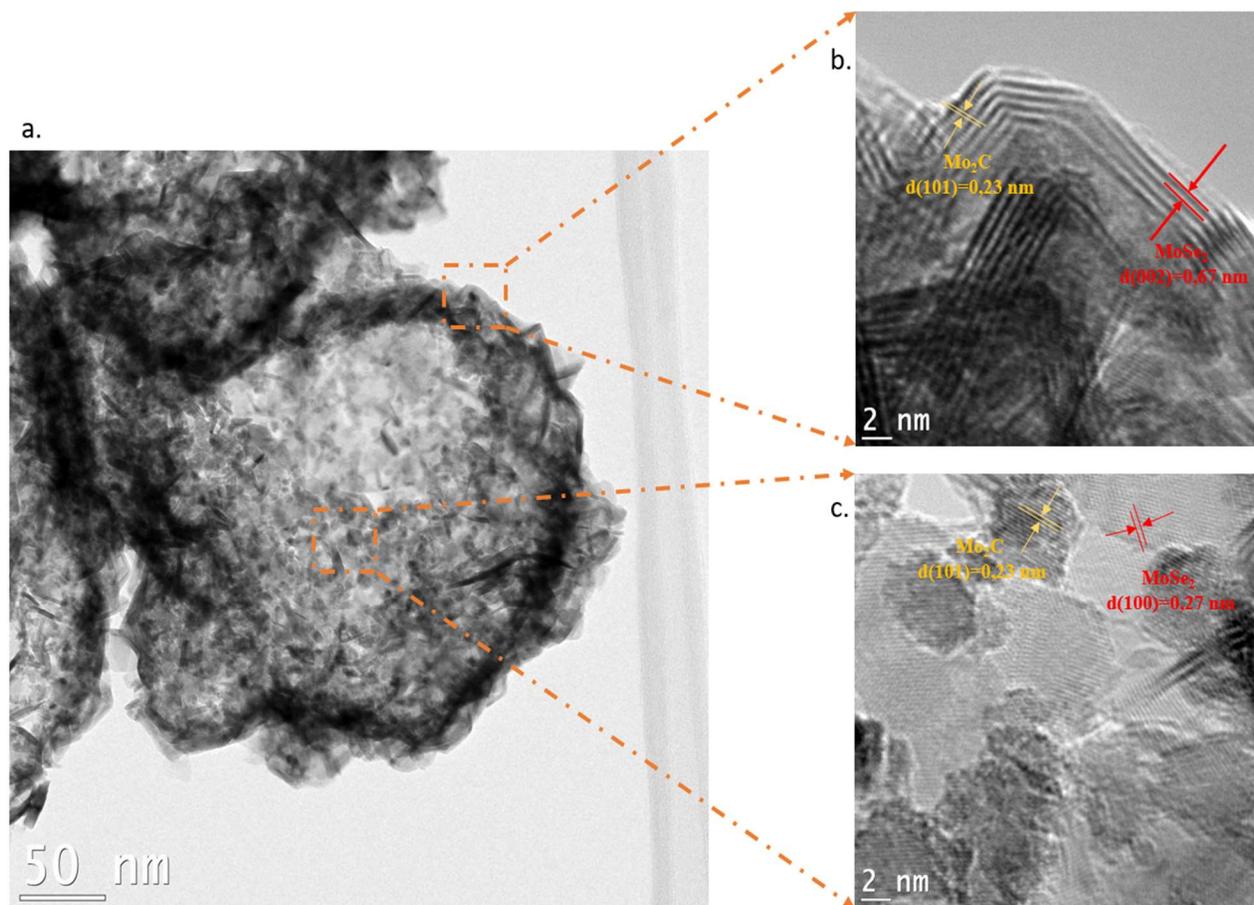


Figure 3.5 Images METHR du matériau sensible MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C sous différents grossissements.

### 3.1.5 Mesure de porosité par la méthode BET

Pour déduire les propriétés physiques telles que la surface spécifique, la distribution volumique et la taille des pores, une analyse de surface Brunauer-Emmett-Teller (BET) du matériau hybride MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C a été effectuée dans un environnement d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub>. La surface spécifique BET était de 82 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'échantillon à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C. L'isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon est illustré sur la figure 3.6.

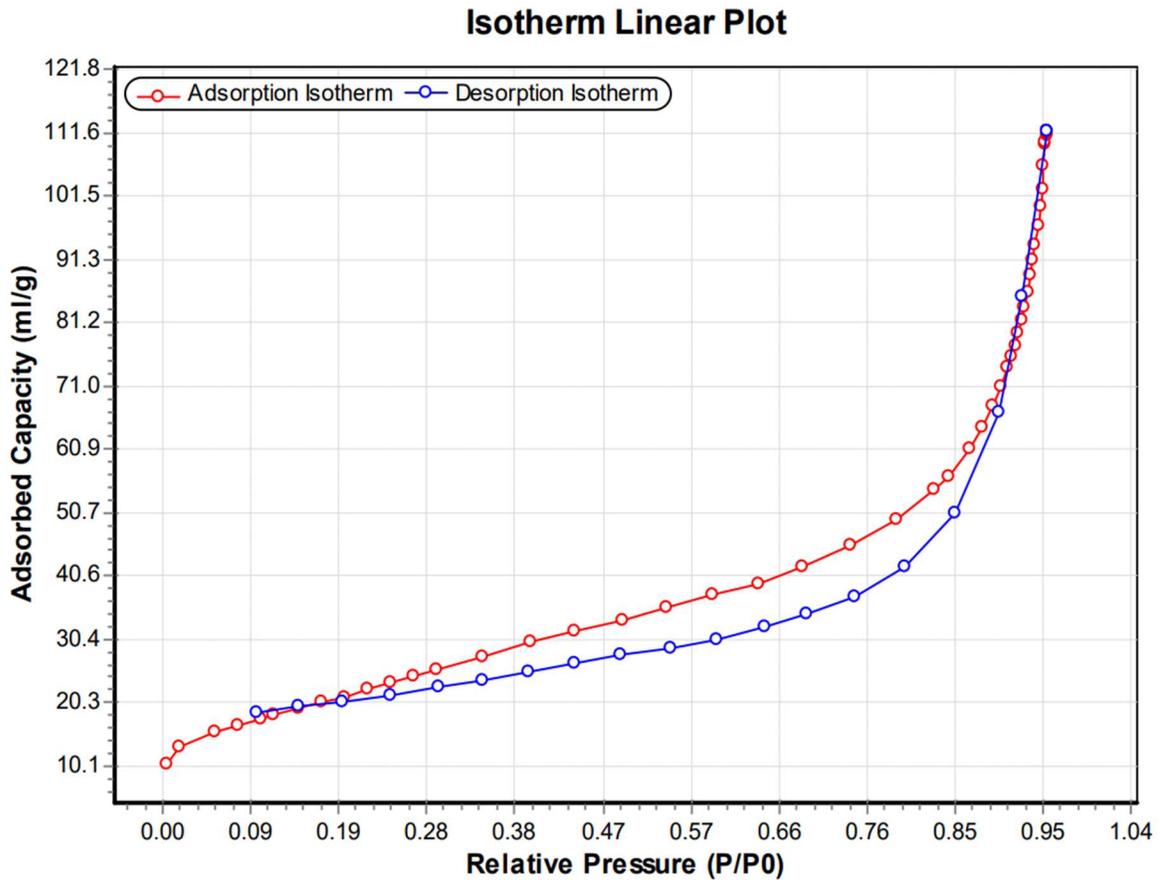


Figure 3.6 Courbe d'adsorption-désorption de l'échantillon MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C.

De plus, le matériau hybride à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C se trouve être très poreux. La méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a révélé que la taille moyenne des pores de l'échantillon, et le volume des pores sont de 11 nm, et 0.168 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement, comme illustré sur la figure 3.7. La surface élevée et la taille variable des pores sont bénéfiques pour la réponse du capteur. Effectivement l'humidité adhère plus au film poreux, améliorant ainsi les capacités de détection du capteur.

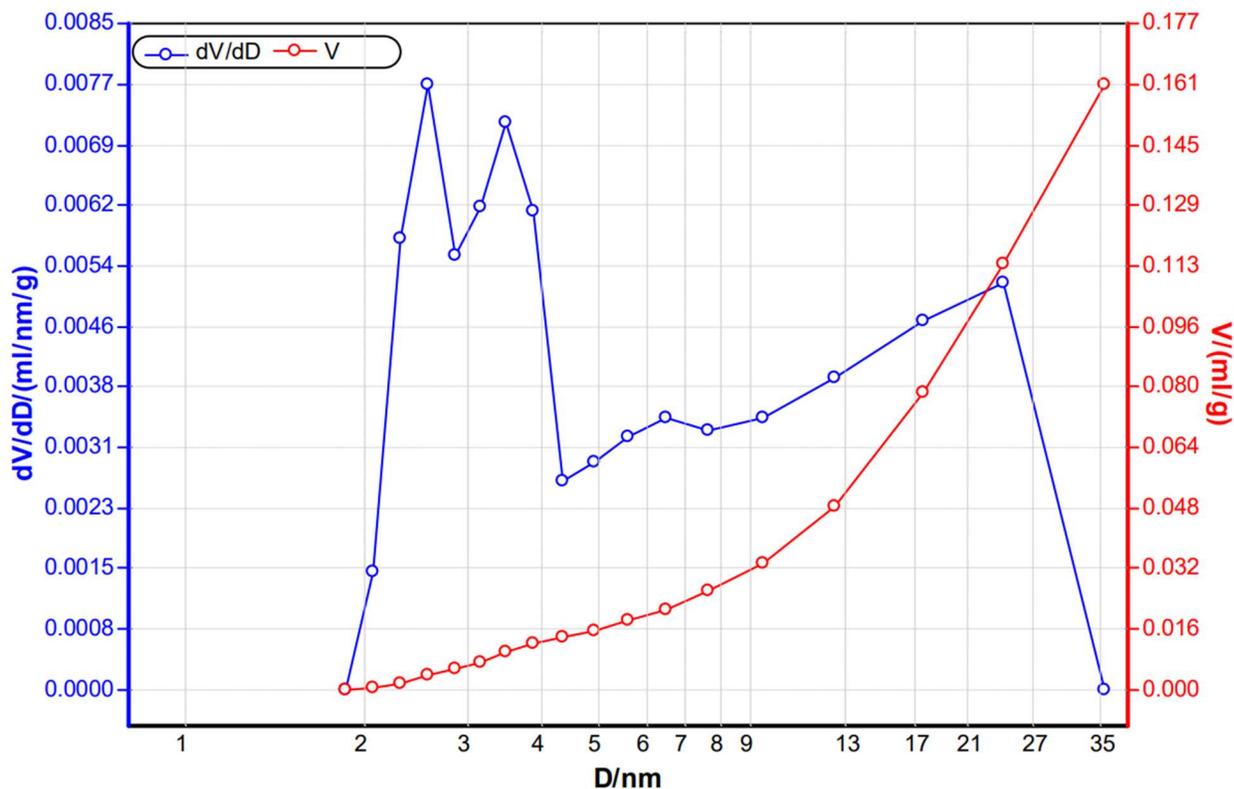


Figure 3.7 Courbe BJH (désorption) du volume et de la taille des pores de l'échantillon MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C.

### 3.2 Résultats de détection du capteur à l'humidité

Pour évaluer les capacités de détection du capteur, la réponse du capteur ( $R_s/R_{air}$ ) a été enregistrée en mesurant la résistance électrique en fonction du temps, sous différents pourcentages d'humidité relative.

- Où  $R_s$  est la résistance du capteur en présence de l'humidité.
- Et  $R_{air}$  est la résistance du capteur en présence de l'air.

#### 3.2.1 Linéarité du capteur

Pour évaluer la linéarité du capteur, la réponse du capteur ( $R_s/R_{air}$ ) a été enregistrée dans la plage de détection de 20 % RH à 90 % RH. On peut voir sur la figure 3.8 que dès qu'on augmente le taux

d'humidité, on remarque une augmentation dans la résistance du capteur. On peut également observer que la résistance du capteur  $R_{air}$  apparaît toujours au même endroit avec les mêmes valeurs de base, et ce même après plusieurs cycles d'incorporation d'humidité révèlent ainsi que le capteur a une réponse relativement stable.

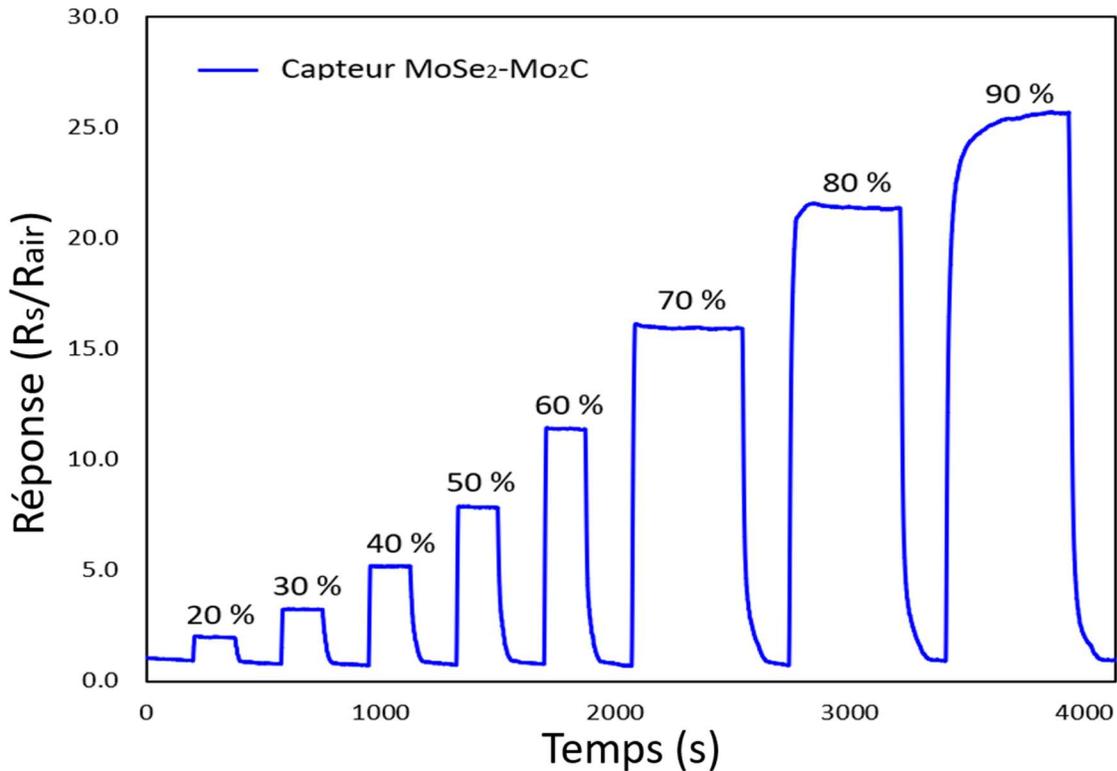


Figure 3.8 Réponse du capteur à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C sous différents pourcentages d'humidité relative.

En outre, on peut voir sur la figure 3.9, que la courbe d'étalonnage est assez proche de la ligne droite, avec un coefficient de corrélation  $R=0.9631$ , qui est assez proche de 1. On peut en déduire que le capteur à base MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C a un comportement linéaire sous différents pourcentages d'humidité relative.

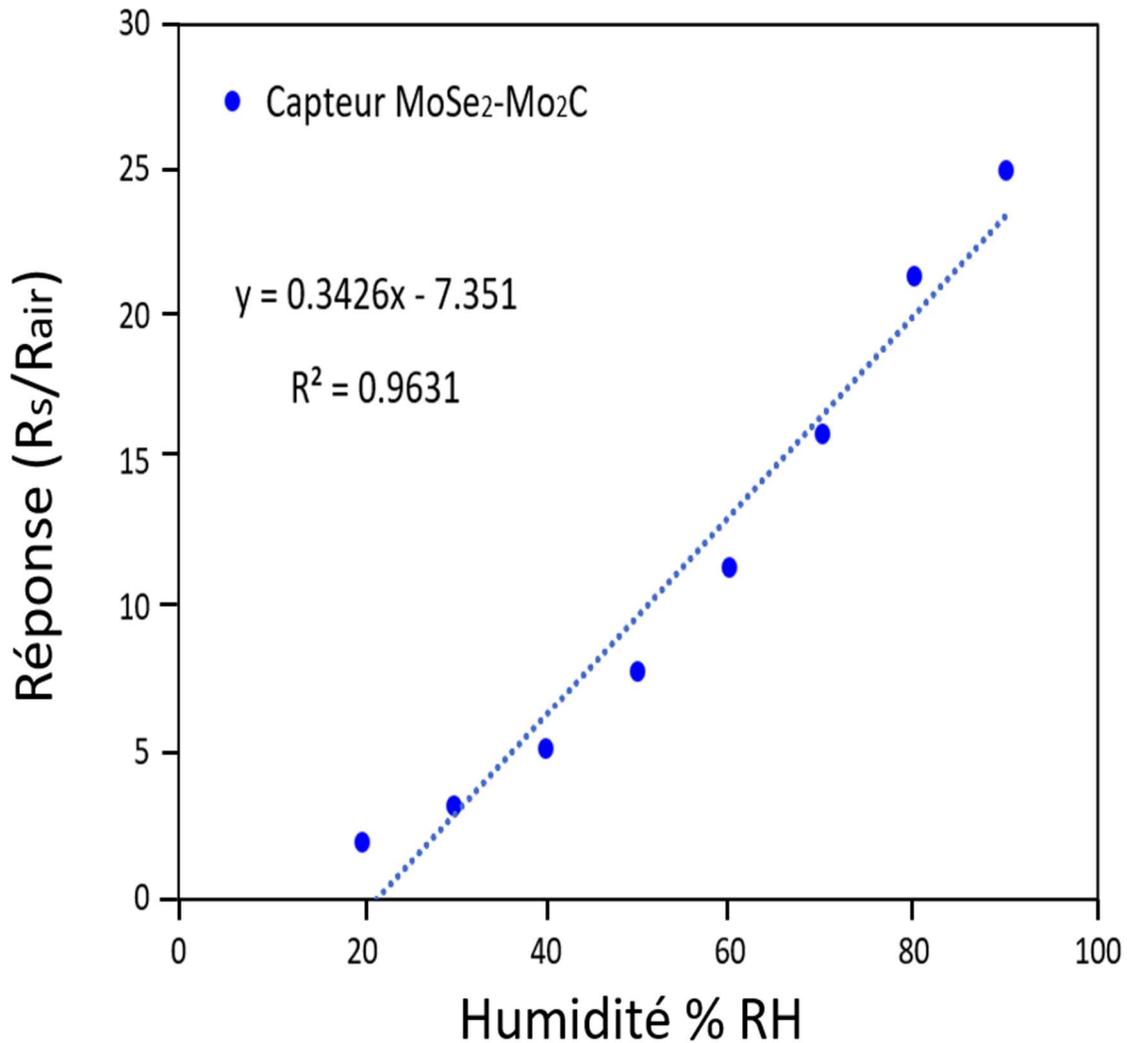


Figure 3.9 Droite de linéarité du capteur à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C.

### 3.2.2 Limite de détection du capteur

La limite de détection (LDD) est définie comme étant la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée par le capteur, et différente de la valeur initiale donnée par un blanc, avec une incertitude acceptable.

Pour déterminer la valeur de la limite de détection, on utilise le plus souvent la droite d'étalonnage donné par l'équation suivante :

$$y = ax + b \quad (1)$$

En conséquence on peut soustraire la valeur de LDD, à partir de l'équation suivante :

$$LDD = \frac{3 \times S_b}{b} \quad (2)$$

Où  $S_b$  est l'écart-type de la réponse et  $b$  est la pente de la droite d'étalonnage.

La limite de détection est calculée selon les données de la figure 3.10. La limite de détection de notre capteur est de 15 % RH, ce qui est très appréciable pour les capteurs d'humidité.

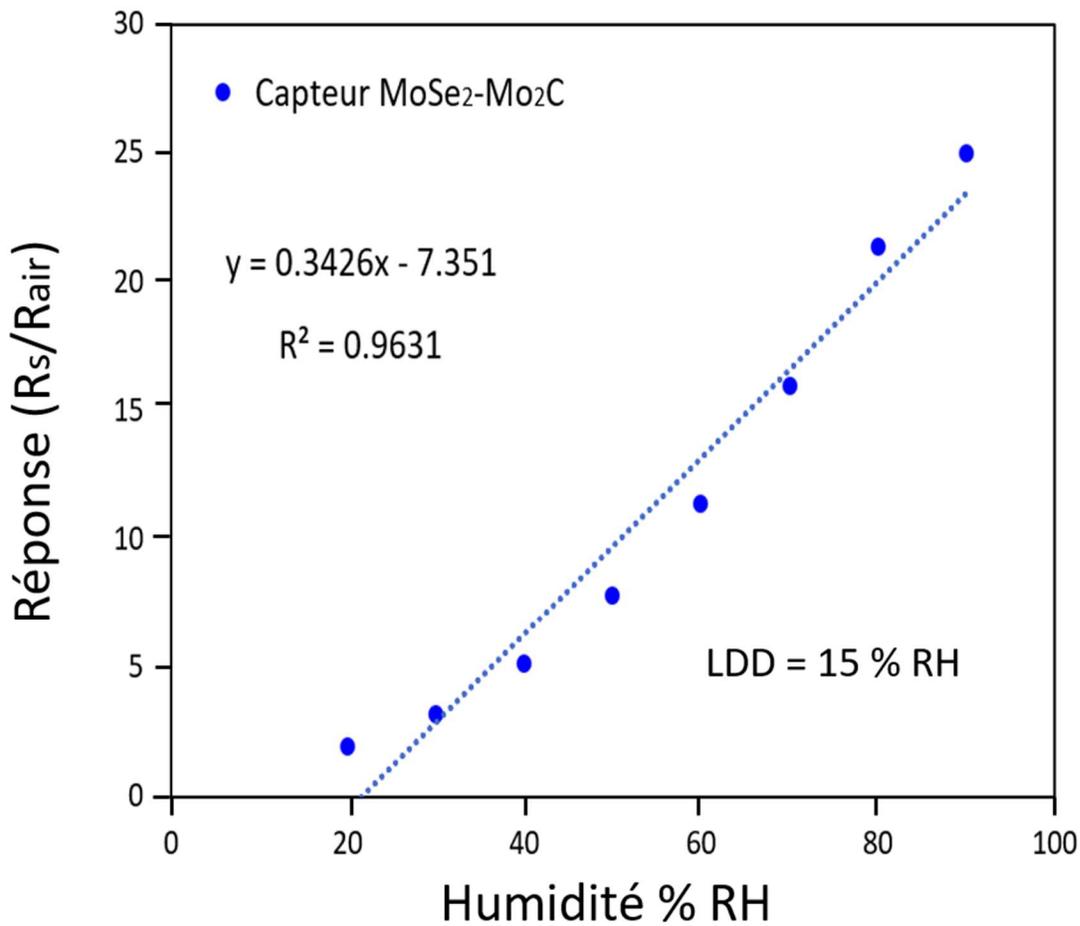


Figure 3.10 Droite d'étalonnage du capteur à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C.

### 3.2.3 Reproductibilité du capteur

La reproductibilité du capteur est illustrée sur la figure 3.11. Pour voir si le capteur d'humidité à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  est reproductible, il a été testé sous plusieurs cycles d'humidité relative de 90 % RH. On a pu remarquer que notre capteur été capable de donner le même signal et des réponses voisines à chaque fois. La réponse du capteur a été pareil, peu importe le nombre de mesures effectuées. Ce qui nous a amenés à en conclure que notre capteur d'humidité à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  est bien reproductible.

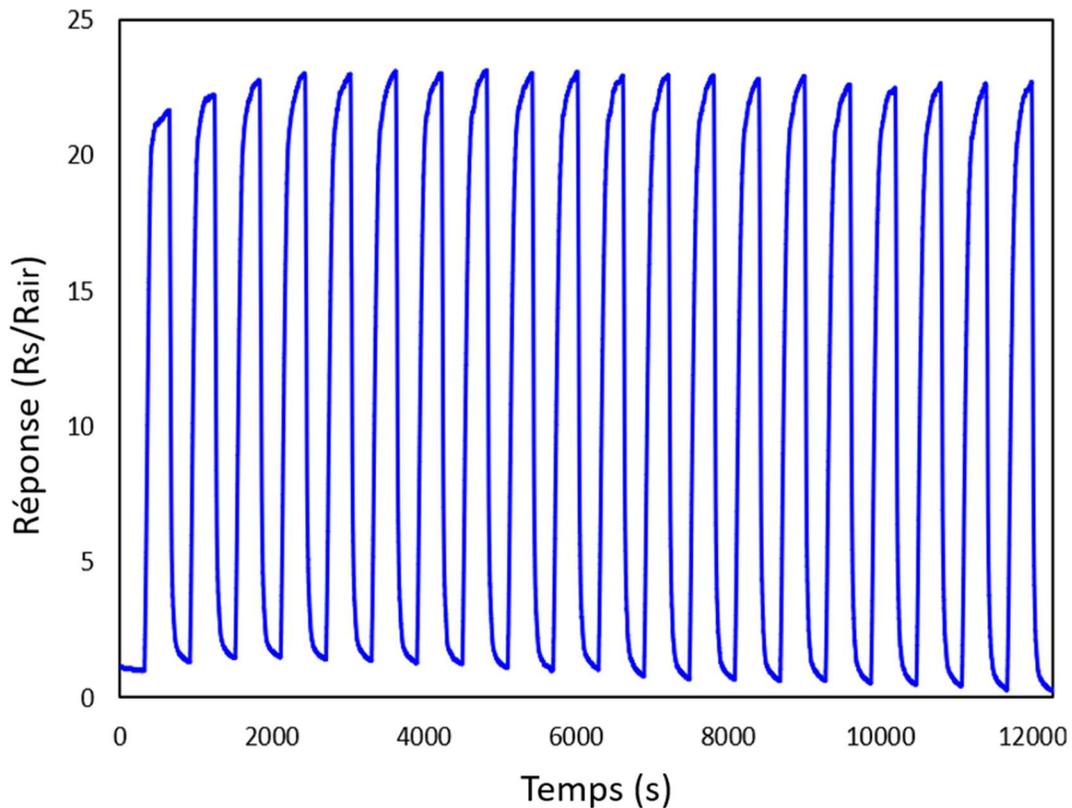


Figure 3.11 Réponse du capteur d'humidité à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  sous plusieurs cycles d'humidité relative.

### 3.2.4 Temps de réponse et de récupération du capteur

Le temps de réponse ainsi que le temps de récupération du capteur ont tous les deux été enregistrés pendant l'humidification et la déshumidification du capteur tel qu'illustré sur la figure 3.12. Les réponses obtenues représentent la sensibilité du capteur sous une soudaine variation des niveaux d'humidité dans la chambre de test.

Le temps de réponse et le temps de récupération du capteur ont été enregistrés pour chaque niveau d'humidité relative dans la plage de détection de 20 à 90 % RH avec un pas de 10 % RH. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 3.1. Le capteur a donné un temps de réponse et un temps de récupération de  $T_{rsp} = 5s$ ,  $T_{rec} = 18s$ , respectivement.

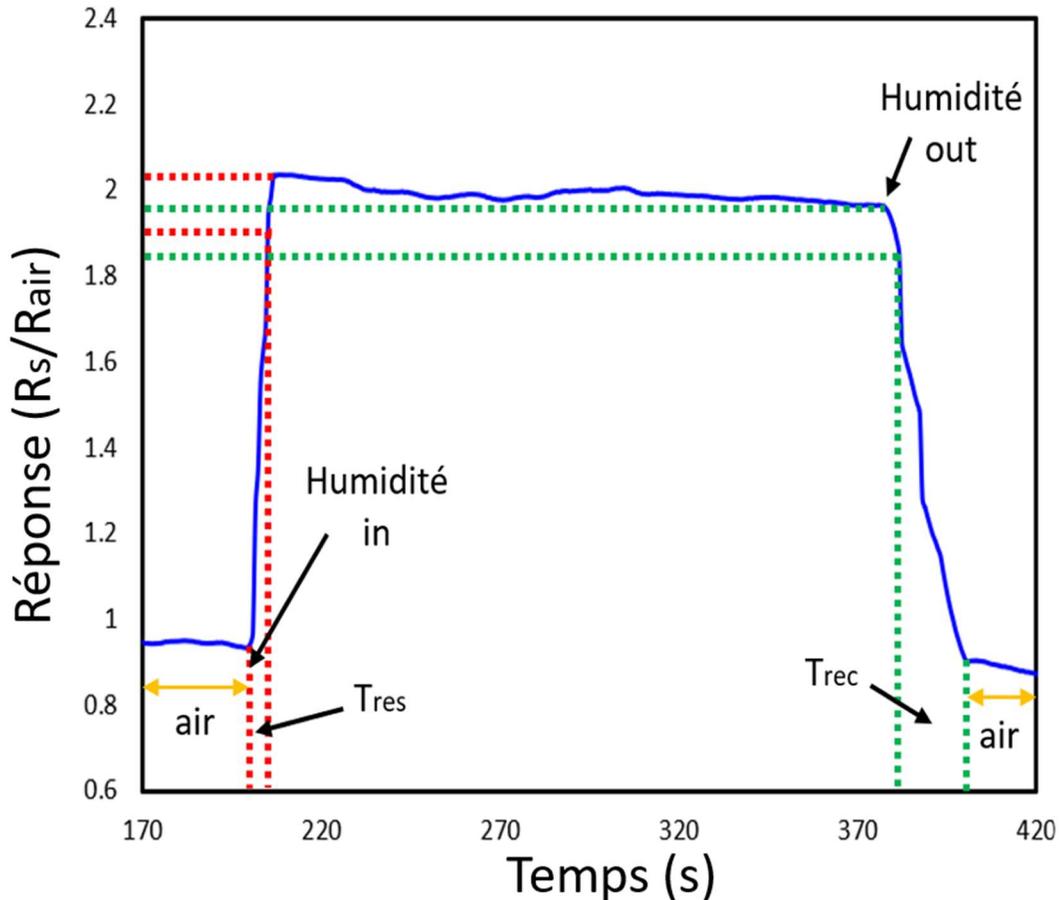


Figure 3.12 Temps de réponse et temps de récupération du capteur d'humidité à base de  $MoSe_2-Mo_2C$ .

Pourcentage d'humidité relative introduit dans la chambre de test	Réponse ( $R_s/R_{air}$ )	Temps de réponse (seconde)	Temps de récupération (seconde)
20 % RH	01.97	5	18
30 % RH	03.20	6	36
40 % RH	05.20	6	50
50 % RH	07.87	6	50
60 % RH	11.39	9	55
70 % RH	15.96	12	75
80 % RH	21.36	20	82
90 % RH	25.00	35	86

Tableau 3.1 Temps de réponse et temps de récupération du capteur, enregistré pour différents niveaux d'humidité relative.

### 3.3 Résultat du capteur à l'air ouvert

Pour voir les capacités de détection du capteur dans l'environnement ouvert, on a procédé à des tests d'expiration et d'inhalation à l'air ouvert pareilles au test d'humidification et de déshumidification, respectivement comme indiqué sur la figure 3.13. Les variations de la résistance du capteur ont été mesurées pour étudier l'application du capteur en temps réel pour la détection dans l'environnement normal.

La réponse du capteur a enregistré un changement dans la résistance passant de 4.95 à 35.56 KOhm pour le procédé d'expiration, avec un temps de réponse de 1s. En outre le procédé d'inhalation a enregistré un passage de résistance de 35.56 à 5.12 KOhm, avec un temps de récupération de 2s.

Les résultats de détection du capteur d'humidité à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$ , sont plus performants et meilleurs à l'air ouvert, comparé aux résultats obtenus dans la chambre de test. Ce qui rend

notre capteur d'humidité à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C applicable en temps réel, à l'air ouvert, et à température ambiante.

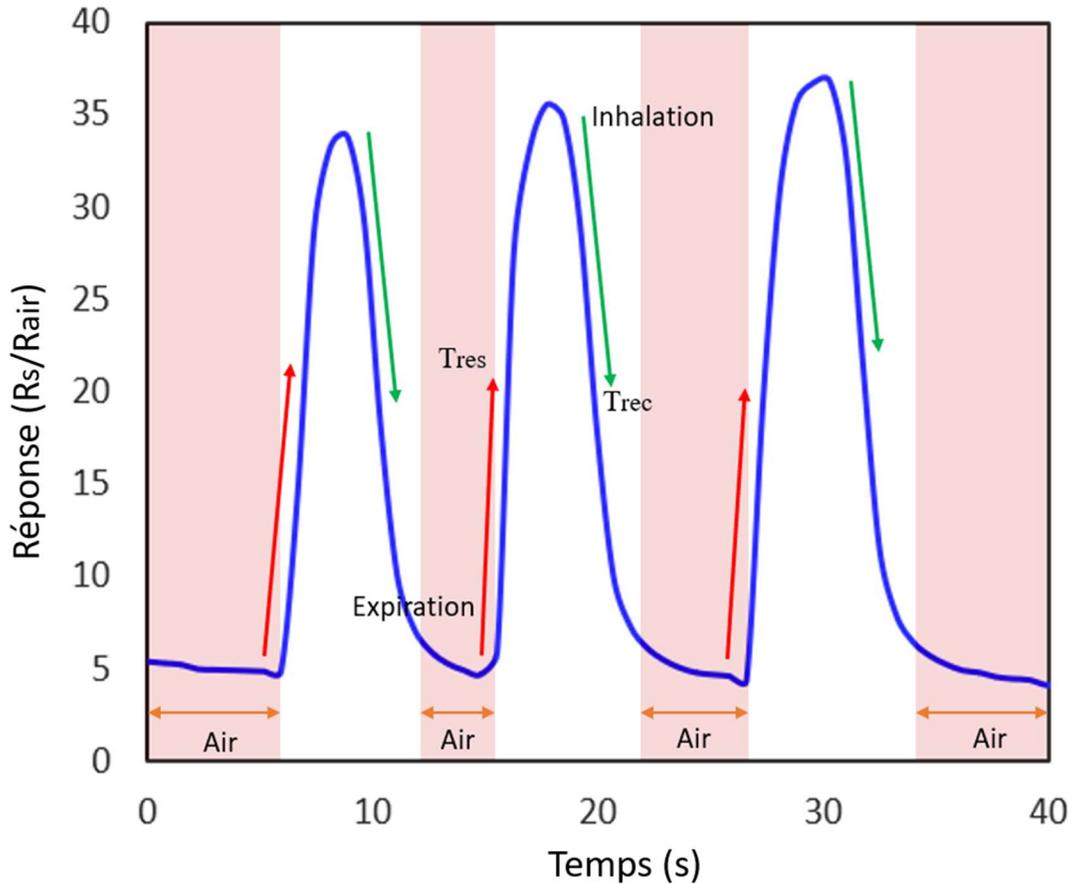


Figure 3.13 Test d'humidité à l'air ouvert utilisant l'expiration et l'inhalation sur le capteur d'humidité à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C.

Afin de comparer les résultats du capteur d'humidité à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C avec les capteurs rapportés dans des précédents travaux, le tableau 3.2 a été établie. Comme on peut le voir chaque capteur présente des caractéristiques différentes. Le capteur à base de nano-fleur de MoSe<sub>2</sub> et le capteur à base de VS<sub>2</sub> représentent une large plage de détection d'humidité en comparaison avec les deux autres capteurs à base de MoS<sub>2</sub> et de WS<sub>2</sub>, malgré cela les capteurs proposé ont un temps de réponse ainsi qu'un temps de récupération qui sont très grands en comparaison avec le

capteur à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C réalisé, une caractéristique très demandée et très appréciée pour les capteurs d'humidité.

Matériau sensible	Plage de détection (% RH)	Temps de réponse (s)	Temps de récupération (s)	Type de capteur	Processus de fabrication	Référence
Nano-fleur de MoSe <sub>2</sub>	0-97	53	13	Résistif	Croissance hydrothermale	(Shelke et Late, 2019)
VS <sub>2</sub>	0-100	30-40	12-50	Résistif	Emboutissage	(Feng <i>et al.</i> , 2012)
MoS <sub>2</sub>	0-60	9	17	Résistif	Coulé en goutte	(Zhang, S.-L. <i>et al.</i> , 2014)
WS <sub>2</sub>	40-80	13	17	Résistif	Évaporation thermique	(Jha et Guha, 2016)
MoSe <sub>2</sub> -Mo <sub>2</sub> C	20-90	1	2	Résistif	Coulé en goutte	Ce travail

Tableau 3.2 Comparaison des résultats du capteur d'humidité à base de MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C avec les capteurs rapportés dans des précédents travaux.

## CONCLUSION

Les capteurs d'humidité sont portés à être indispensables dans plusieurs sphères de la société. La gestion de l'humidité est même primordiale dans certains procédés, englobant le diagnostic et le contrôle de qualité, le contrôle des processus technologique, les recherches scientifiques, et même la sécurité et le confort de vie (Limodehi, 2018). On peut trouver sur le marché différents capteurs d'humidité, néanmoins c'est compliqué de trouver un capteur d'humidité qui englobe les caractéristiques les plus importantes pour un bon fonctionnement. Dans ce travail on a pu concevoir un excellent capteur d'humidité à base des matériaux 2D appartenant à la famille des TMDs. La synthèse du matériau hybride  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a été réalisée par voie hydrothermale suivi par une calcination à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  via un procédé de CVD. La caractérisation du matériau a confirmé la formation d'une hétérojonction du  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  formée à l'échelle nanométrique, qui est un atout majeur pour faciliter le transfert de charge d'interface, ce qui augmente les performances du capteur d'humidité.

Le capteur d'humidité à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a été réalisé via un procédé de coulée de goutte (*drop casting*) très facile. Nous pensons que la méthode de fabrication du capteur d'humidité proposée permettra de l'intégrer dans l'industrie en étant produit en masse. Les propriétés de détection de l'humidité du capteur, ont été examinés pour la première fois où il a montré un temps de réponse de 5 s et un temps de récupération de 18 s dans la plage de détection de 20 % RH à 90 % RH. Par ailleurs le capteur a enregistré une limite de détection de 15 % RH, et a montré une excellente linéarité et de remarquables propriétés de stabilité et de reproductibilité dans un test de plusieurs cycles. En parallèle sous des tests d'expiration et d'inhalation à l'air ouvert, le capteur à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  a montré d'incroyables résultats avec un temps de réponse de 1s et un temps de récupération de 2s, ce qui confirme que le capteur est apte à être utilisé en temps réel et à température ambiante. Ces résultats nous ont amenés à vouloir tester notre capteur sous un autre système de mesure en utilisant une chambre de test plus grande et un humidificateur à air froid pour introduire l'humidité dans cette dernière, dans un futur proche. En effet on est arrivé à comprendre que le temps que met le système d'injection d'humidité à introduire l'humidité dans la chambre, augmente le temps de réponse et de récupération du

capteur expliquant ainsi le fait d'avoir eu de meilleurs résultats sous un simple teste d'expiration et d'inhalation. Par ailleurs d'autres tests incluant d'essayer seulement le  $\text{MoSe}_2$  comme matériau actif pour effectuer des comparaisons avec le matériau hybride  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  reste à l'affût. On prévoit dans un second temps de tester la sélectivité du capteur d'humidité qui n'a pas été considéré dans ce travail. Néanmoins le capteur d'humidité à base de  $\text{MoSe}_2\text{-Mo}_2\text{C}$  fabriqué, montre un grand potentiel pour l'application dans la détection d'humidité, il présente de nombreux avantages et caractéristiques, il est flexible, stable, robuste, fabriqué à faible coût et fonctionne à température ambiante. Sa petite dimension lui ouvrira également de nouvelles possibilités d'être associé aux appareils électroniques dans le futur.



## RÉFÉRENCES

- Agostini, P. (2019). *Dépôt contrôlé de nanoparticules magnétiques par électrospray et nanodispersing Matériaux*. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse]. <https://hal.science/tel-01921208v1/document>
- Archana, K. S. K., Zhang, Y., Li, D. et Compton, R. G. (2020). A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochemistry Communications*, 121. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. Dans S. E. Jørgensen et B. D. Fath (dir.), *Encyclopedia of Ecology* (p. 60-65). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>.
- Awais, M., Khan, M. U., Hassan, A., Bae, J. et Chattha, T. E. (2020, Mar 26). Printable Highly Stable and Superfast Humidity Sensor Based on Two Dimensional Molybdenum Diselenide. *Sci Rep*, 10(1), 5509. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62397-x>
- Briand, D., Molina-Lopez, F., Quintero, A. V., Ataman, C., Courbat, J. et de Rooij, N. F. (2011). Why Going Towards Plastic and Flexible Sensors? *Procedia Engineering*, 25, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.004>
- Briand, D., Oprea, A., Courbat, J. et Bârsan, N. (2011). Making environmental sensors on plastic foil. *Materials Today*, 14(9), 416-423. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(11\)70186-9](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(11)70186-9)
- Dankoco, M. D. T., G.Y. BENEVENT. E. BENDAHAN. M. (2017). Temperature Sensor realized by inkjet printing process on flexible substrate. *Materials Science and Engineering: B*, 205, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.11.003>.
- Emir, B. (2015). *Simulation COMSOL Multi physiques d'un Capteur de Gaz SAW* Université frères Mentouri Constantine]. <https://bu.umc.edu.dz/theses/electronique/BOU6713.pdf>
- Farahani, H., Wagiran, R. et Hamidon, M. N. (2014, Apr 30). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors (Basel)*, 14(5), 7881-7939. <https://doi.org/10.3390/s140507881>
- Feng, J., Peng, L., Wu, C., Sun, X., Hu, S., Lin, C., Dai, J., Yang, J. et Xie, Y. (2012). Giant Moisture Responsiveness of VS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets for Novel Touchless Positioning Interface. *Advanced Materials*, 24(15), 1969-1974. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201104681>
- Ghaddab, B., Tran, X. T., Izquierdo, R. et Sijaj, M. (2021). *Flexible gas sensor based on MoSe<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C heterostructure for hydrogen sulfide detection at room temperature*. 2021 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS). <https://doi.org/10.1109/fleps51544.2021.9469766>
- Hairault, L., Pasquinet, É. et Lebre, B. (2004). Capteurs chimiques de gaz. <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2004-274-avril-Hairault-p.16.pdf>
- Heger, W. (2018). *Fabrication and Testing of Flexible Hybrid Printed Electronics* McGill University]. Montreal. <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/1j92g9602>
- Huang, J., Liu, Y. et You, T. (2010). Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review. *Analytical Methods*, 2(3). <https://doi.org/10.1039/b9ay00312f>
- Hussain, S., Vikraman, D., Hussain, M., Kim, H.-S. et Jung, J. (2021). Highly Active Mo<sub>2</sub>C@WS<sub>2</sub> Hybrid Electrode for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *Catalysts*, 11(9), 1060. <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/9/1060>
- Jeevanandham, G., VEDIAPPAN, K., Allothman, Z. A., Altalhi, T. et Sundramoorthy, A. K. (2021, 2021/06/24). Fabrication of 2D-MoSe<sub>2</sub> incorporated NiO Nanorods modified electrode for

- selective detection of glucose in serum samples. *Scientific Reports*, 11(1), 13266. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92620-2>
- Jha, R. K. et Guha, P. K. (2016, 2016/10/24). Liquid exfoliated pristine WS<sub>2</sub> nanosheets for ultrasensitive and highly stable chemiresistive humidity sensors. *Nanotechnology*, 27(47), 475503. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/47/475503>
- Khan, S., Lorenzelli, L. et Dahiya, R. S. (2015). Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal*, 15(6), 3164-3185. <https://doi.org/10.1109/jsen.2014.2375203>
- Kinkeldei, T., Zysset, C., Münzenrieder, N. et Tröster, G. (2012). 6.2.4 Influence of Flexible Substrate Materials on the Performance of Polymer Composite Gas Sensors. Proceedings IMCS 2012. <https://doi.org/10.5162/imcs2012/6.2.4>
- Kouda, S. (2012). *Conception D'un Capteur D'Humidité Intelligent* UNIVERSITE DE BATNA ]. <http://eprints.univ-batna2.dz/1088/1/inj%20KOUDA%20SOUHIL.pdf>
- Krbal, M., Prikryl, J. a., Zazpe, R., Dvorak, F., Bures, F. et Macak, J. a. (2018). 2D MoSe<sub>2</sub> Structures Prepared by Atomic Layer Deposition. *Physica Status Solidi. Rapid Research Letters*, 12(5). <https://doi.org/10.1002/pssr.201800023>
- Lee, S. P. (2017, Mar 25). Electrodes for Semiconductor Gas Sensors. *Sensors (Basel)*, 17(4). <https://doi.org/10.3390/s17040683>
- Limodehi, H. E. (2018). *Capteurs à fibre optique pour les applications environnementales* Université du Québec]. <https://espace.inrs.ca/id/eprint/8022/1/Esmaeelzadeh%20Limodehi%2C%20Hamid.pdf>
- MacDonald, W. A., Looney, M. K., MacKerron, D., Eveson, R., Adam, R., Hashimoto, K. et Rakos, K. (2007). Latest advances in substrates for flexible electronics. *Journal of the Society for Information Display*, 15(12). <https://doi.org/10.1889/1.2825093>
- McCreery, R. (2008, Jul). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews*, 108(7), 2646-2687. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>
- Shelke, N. T. et Late, D. J. (2019, 2019/08/15/). Hydrothermal growth of MoSe<sub>2</sub> nanoflowers for photo- and humidity sensor applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 295, 160-168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.05.045>
- Søndergaard, R. R., Hösel, M. et Krebs, F. C. (2013). Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(1), 16-34. <https://doi.org/10.1002/polb.23192>
- Tran, X. T., Poorahong, S. et Siaj, M. (2017). One-pot hydrothermal synthesis and selective etching method of a porous MoSe<sub>2</sub> sand rose-like structure for electrocatalytic hydrogen evolution reaction [10.1039/C7RA10001A]. *RSC Advances*, 7(82), 52345-52351. <https://doi.org/10.1039/C7RA10001A>
- Tyagi, D., Wang, H., Huang, W., Hu, L., Tang, Y., Guo, Z., Ouyang, Z. et Zhang, H. (2020, Feb 14). Recent advances in two-dimensional-material-based sensing technology toward health and environmental monitoring applications. *Nanoscale*, 12(6), 3535-3559. <https://doi.org/10.1039/c9nr10178k>
- Willy, L. (2008). <Manuscrit\_Ludurczak\_2244.pdf> Université Sciences et Technologies - Bordeaux I]. [https://theses.hal.science/tel-00399559/file/Manuscrit\\_Ludurczak\\_2244.pdf](https://theses.hal.science/tel-00399559/file/Manuscrit_Ludurczak_2244.pdf)
- Zhang, S.-L., Jung, H., Huh, J.-S., Yu, J.-B. et Yang, W.-C. (2014, //). Efficient Exfoliation of MoS<sub>2</sub> with Volatile Solvents and Their Application for Humidity Sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(11), 8518-8522. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9984>
- Zhang, W., Zhu, S., Luque, R., Han, S., Hu, L. et Xu, G. (2016). Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications [10.1039/C5CS00297D]. *Chemical Society reviews*, 45(3), 715-752. <https://doi.org/10.1039/C5CS00297D>

