



**HAL**  
open science

# De la couche sensible au système : dépôt par plasma froid et capteurs de gaz

Pascal Lauque

► **To cite this version:**

Pascal Lauque. De la couche sensible au système : dépôt par plasma froid et capteurs de gaz. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2009. tel-00428567

**HAL Id: tel-00428567**

**<https://theses.hal.science/tel-00428567>**

Submitted on 29 Oct 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme

Mémoire présenté pour l'obtention de  
**l'Habilitation à Diriger les Recherches**  
de l'Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III

par Pascal Lauque

**De la couche sensible au système :  
dépôt par plasma froid & capteurs de gaz**

soutenue le 23 septembre 2009

Rapporteurs :

M. Nicolae BARSAN, Professeur à l'Université de Tübingen, Tübingen

M. Olivier BONNAUD, Professeur à l'Université de Rennes 1, Rennes

M. Yvan SEGUI, Directeur de recherche à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineurs :

M. Khalifa AGUIR, Professeur à l'Université Paul Cézanne, Marseille

M. Philippe KNAUTH, Professeur à l'Université de Provence, Marseille

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b> .....   | <b>3</b>  |
| <b>Liste des publications, ouvrages et communications</b> .....   | <b>5</b>  |
| <b>I. Utilisation des plasmas froids au laboratoire</b> .....   | <b>11</b> |
| 1. Introduction .....   | 13        |
| 2. Décharge couronne pour le diagnostic de surfaces .....   | 16        |
| 3. Arc électrique pour le test de revêtements .....   | 21        |
| 4. Décharge à barrière diélectrique pour le traitement des gaz .....                                    | 24        |
| 5. Plasmas d'onde de surface .....  | 27        |
| 6. Polymérisation par plasma froid .....  | 29        |
| 7. Pulvérisation cathodique.....  | 35        |
| 8. Conclusion .....   | 40        |
| <i>Publications, conférences, collaborations, encadrements,</i><br><i>animations scientifiques.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Document illustratif : publication dans European Polymer Journal</i>                                 |           |
| <b>II. Développement d'un capteur sélectif</b> .....  | <b>45</b> |
| 1. Introduction .....   | 47        |
| 2. Conduction ionique .....   | 48        |
| 3. Capteur résistif utilisant un conducteur ionique.....  | 49        |
| 4. Fabrication du capteur .....   | 50        |
| 5. Caractérisation physico-chimique du CuBr .....   | 51        |
| 6. Mesures électriques en courant continu .....   | 51        |
| 7. Spectrométrie d'impédance : rôle des joints de grains et des électrodes .....                        | 53        |
| 8. Vieillessement et dégradation du CuBr.....   | 56        |
| 9. Caractérisation du capteur.....  | 58        |
| 10. Discussion sur le fonctionnement du capteur.....  | 63        |
| 11. Conclusion .....  | 67        |
| <i>Publications, conférences, collaborations, encadrements.....</i>                                     | <i>68</i> |
| <i>Document illustratif : chapitre invité dans Encyclopedia of Sensors</i>                              |           |
| <b>III. Du capteur élémentaire au système multicapteur</b> .....  | <b>71</b> |
| 1. Introduction .....   | 73        |
| 2. Matrice de capteurs .....  | 74        |
| 3. Sélection des variables .....  | 75        |
| 4. Classification par l'analyse en composante variable .....  | 76        |
| 5. Classification par réseaux de neurones artificiels .....   | 78        |
| 6. Illustration de quelques résultats .....   | 83        |

|  |           |
|--|-----------|
| 7. Électronique associée au multicapteur .....                         | 86        |
| 8. Conclusion .....  | 88        |
| <i>Publications, conférences, collaborations, encadrements</i> .....   | 90        |
| <i>Document illustratif : publication dans Sensors and Actuators B</i> |           |
| <b>V. Activités en cours, projets .....</b>                            | <b>91</b> |
| 1. Système multicapteur intégré .....                                  | 91        |
| 2. Capteurs de gaz à ondes acoustiques de surface .....                | 92        |
| 3. Équipe projet <i>RFID – Capteurs</i> .....                          | 94        |

### **Annexes**

|  |     |
|--|-----|
| 1. Curriculum Vitæ.....                                | A1  |
| 2. Résumé des activités d'enseignement.....            | A3  |
| 3. Résumé des activités de recherche .....             | A5  |
| 4. Responsabilités scientifiques et pédagogiques ..... | A12 |
| Encadrements .....                                     | A12 |
| Collaborations.....                                    | A13 |
| Contrats et conventions.....                           | A14 |
| 5. Activités de vulgarisation scientifique.....        | A15 |

## Introduction

*Mes activités de recherches sont regroupées en trois parties principales allant de la couche sensible jusqu'au système. La dernière partie traite des sujets en cours et des projets. Les activités d'enseignement et un résumé des activités de recherche sont en annexe.*

*La première partie porte sur les plasmas froids. Il s'agit d'un sujet transversal à la plupart de mes travaux de recherche. Le plasma, en tant que milieu physiquement et chimiquement très réactif, a essentiellement été utilisé pour le dépôt de couches minces, mais a aussi servi d'outil de caractérisation de surface ou encore de traitement de gaz. Dans un seul cas, le plasma a été le sujet principal de l'étude. Ce premier chapitre peut être vu comme une visite dans le monde des plasmas, visite partielle puisqu'elle regroupe seulement les plasmas de décharge électrique et leurs applications que j'ai manipulés.*

*La deuxième partie traite du développement d'un capteur de gaz à partir du dépôt de la couche sensible jusqu'au dispositif. Il s'agit d'un sujet important en durée, mais aussi parce qu'il a positionné le thème actuel de notre équipe. Il est présenté à partir des hypothèses de départ jusqu'aux caractéristiques du capteur, à travers les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. La méthodologie suivie est classique : réalisation du matériau sensible, caractérisation physico-chimique, caractérisation électrique, optimisation des conditions de dépôt, puis réalisation du dispositif, tests sous différents gaz et comparaison avec d'autres types de capteurs.*

*La troisième partie concerne les systèmes multicapteurs que l'on développe pour pallier le manque de sélectivité de la plupart des capteurs de gaz. L'étude se situe cette fois au niveau du système, constitué de plusieurs capteurs, de l'acquisition des signaux et du traitement des informations. Après avoir mis en place les procédures expérimentales concernant l'étude d'un capteur de gaz au cours de l'étude précédente, il a fallu développer la méthodologie concernant un système comportant plusieurs capteurs, ainsi que des outils d'analyse multivariable pour exploiter les mesures. L'aspect multivariable étant totalement nouveau pour notre équipe, je me suis attaché à une description simple de la procédure et des méthodes d'analyse multivariable mises en oeuvre au cours de l'encadrement d'une thèse. De plus, la dernière partie du chapitre traite également de l'électronique associée aux microcapteurs résistifs.*

*Pour terminer, mes activités dans des sujets récents sont rapidement exposées dans la quatrième partie de ce mémoire. Dans ces sujets, l'aspect « capteur de gaz » reste primordial et mes interventions se situent tant au niveau de la couche sensible à exploiter qu'au niveau du système, intégrant les circuits de conditionnement des capteurs et l'exploitation des mesures.*



## ***Liste des publications, ouvrages et communications***

### **Publications dans des revues avec comité de lecture**

1. Aguir K., Hadidou M., Lauque P., Despax B.  
Electrical and optical properties of r.f. glow discharge of amorphous  $Ga_xAs_{x-1}$  films.  
Journal of Non-Crystalline Solids vol. 113 p. 231-238, 1989
2. Margot-Chaker J., Moisan M., Chaker M., Glaude V.M.M., Lauque P., Paraszczak J., Sauvé G.  
Tube diameter and wave frequency limitation when using electromagnetic surface wave  $m=1$  (dipolar) mode to sustain a plasma column.  
Journal of Applied Physics vol. 66 (9) p. 4134-4148, 1989
3. Guillaumon J.C., Lauque P., Lebey T., Mayoux C.  
Les revêtements de protection pour les avions et les lanceurs: le cas des peintures anti-foudre.  
Nouvelle revue d'aéronautique et d'astronautique n°2 p. 83-87, 1993
4. Lauque P., Carchano H., Jacolin C.  
Polymérisation par plasma froid d'un revêtement sur la surface interne de cathéters.  
European Polymer Journal, vol. 32 (6) p. 725-733, 1996
5. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Electrical properties of thin films of the mixed ionic-electronic conductor CuBr : influence of electrode metals and gaseous ammonia.  
Journal of European Ceramic Society, vol. 19, p. 823-826, 1999
6. Seguin J.L., Bendahan M., Lauque P., Jacolin C., Pasquinelli M., Knauth P.  
Mixed ionic electronic conducting thin films of CuBr : a new component for gas sensors?  
Sensors and Actuators A, vol. 74, p. 237-241, 1999
7. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Electrical properties and sensor characteristics for  $NH_3$  gas of sputtered CuBr thin films.  
Sensors and Actuators B, vol. 59, p. 216-219, 1999
8. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Sputtered thin films of CuBr as electrochemical microsensors for  $NH_3$  gas : structure, sensitivity, selectivity and ageing effects.  
Solid State Ionics, vol. 136-137, p. 603-606, 2000
9. Schäf O., Lauque P., Seguin J.-L., Eyraud M. and Knauth P.  
Microstructure and ammonia gas sensitivity of sputtered films of the mixed ionic-electronic conductor CuBr.  
Thin Solid Films, vol. 389, p. 5-7, 2001
10. Bendahan M., Jacolin C., Lauque P., Seguin J.L., Knauth P.  
Morphology, electrical conductivity, and reactivity of mixed conductor CuBr films : development of a new ammonia gas detector.  
Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, p. 8327-8333, 2001
11. Bendahan M., Lauque P., Lambert-Mauriat C., Carchano H., Seguin J.L.  
Sputtered thin films of CuBr for ammonia microsensors : morphology, composition and ageing.  
Sensors and Actuators B, vol. 84, p. 6-11, 2002

12. Lambert-Mauriat C., Lauque P., Seguin J.L., Albinet G., Bendahan M., Debierre J.M., Knauth P.  
Solid state electrolysis in CuBr mixed ionic-electronic conductor thin films : observation and modelling of fractal growth.  
ChemPhysChem, vol. 3, n° 1, p. 107-110, 2002
13. Lauque P., Laugier J.M., Jacolin C., Bendahan M., Lemire C. and Knauth P.  
Impedance analysis of CuBr films for ammonia gas detection.  
Sensors and Actuators B, vol. 87, p. 431-436, 2002
14. Seguin J.L., Lambert-Mauriat C., Aguir K., Bendahan M., Jacolin C., Lauque P.  
Degradation during sputter deposition of solid electrolyte thin films for microsystems.  
Thin Solid Films, vol. 422, p. 87-91, 2002
15. Bendahan M., Lauque P., Seguin J.L., Aguir K., Knauth P.  
Development of an ammonia gas sensor.  
Sensors and Actuators B, vol. 95, p. 170-176, 2003
16. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Ngo K.A., Knauth P.  
Highly sensitive and selective room temperature NH<sub>3</sub> gas microsensor using an ionic conductor (CuBr) film.  
Analytica Chimica Acta, vol. 515 (2), p. 279-284, 2004
17. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Knauth P.  
Application of CuBr ion conductor thin films for ammonia detection.  
Mater. Res. Soc. Symp. vol. 835, p. 145-150, 2005
18. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Identification of toxic gases using steady-state and transient responses of a gas sensor array.  
Sensors and Materials Vol. 18, n°5, p. 251-260, 2006
19. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation.  
Sensors and Actuators B, vol. 124 p. 209-216, 2007
20. Cayzac R., Boucl'h F., Bendahan M., Lauque P., Knauth P.  
Direct preparation of crystalline CuInS<sub>2</sub> thin films by radiofrequency sputtering.  
Materials Science and Engineering B, vol. 157, issues 1-3, p 66-71, 2009

## Contributions à des ouvrages

1. Bendahan M., P. Lauque, J.L. Seguin, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, P. Knauth.  
High selectivity copper bromide microsensors for ammonia gas.  
in *"Recent Research Developments in Solid State Ionics vol. 2"*, p.317-345, Transworld Research Network, Trivandrum, India, 2004
2. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Knauth P.  
Copper and Silver Halides for Resistive Gas Sensors.  
in *"Encyclopedia of Sensors vol. 10"*, p.1-9, Edited by C. A. Grimes, E. C. Dickey, and M. V. Pishko, American Scientific Publishers, USA, 2006

## Colloques et congrès internationaux

1. Hadidou M., Lauque P., Akinnifesi J., Despax B.  
Spectres d'émission dans un plasma arsine-argon produit par décharge r.f. Synthèse et propriétés du GaAs amorphe.  
7<sup>ème</sup> Colloque International sur les Plasmas et la Pulvérisation Cathodique - Le Vide, les Couches Minces, n° 246 p. 329-331, Antibes, France, juin 1989



2. Margot-Chaker J., Moisan M., Glaude V.M.M., Sauve G., Chaker M., Lauque P., Paraszczak J.  
Tube diameter and wave frequency limitations when using the electromagnetic surface wave in the  $m = 1$  (dipolar) mode to sustained plasma column.  
IEEE International Conference on Plasma Science, Buffalo, New York, USA, May 22 - 24, 1989
3. Lauque P., Lebey T., Mayoux C., Guillaumon J.C.  
Electrical study of new coating material for the aircraft lightning protection.  
IEEE 3<sup>d</sup> International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, p. 624-626,  
Tokyo, Japan, July 1991
4. Lebey T., Mayoux C., Lauque P., Guillaumon J.C.  
Electrical properties and structural studies of paintings for the aircraft lightning protection.  
4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, p. 215-219, Sestri-  
Levante, Italy, June 22 – 25, 1992
5. Seguin J.L., Bendahan M., Lauque P., Jacolin C., Pasquinelli M., Knauth P.  
Preparation of thin films of copper(I) bromide for gas sensors.  
E-MRS Spring Meeting : Symposium on Materials Aspect in Microsystem Technologies, Stasbourg,  
France, June 16 – 19, 1998
6. Lauque P., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Structure, composition and electrical properties of thin films of the mixed ionic-electronic conductor  
CuBr.  
Electroceramics VI, Montreux, Switzerland, August 24 – 27, 1998
7. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Elaboration of mixed ionic-electronic conducting copper(I) bromide films by r.f. sputtering  
First International Conference on Inorganic Material, Versailles, France, September 16 – 19, 1998
8. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Sputtered thin films of CuBr as electrochemical microsensors for NH<sub>3</sub> gas : structure, sensisivity,  
selectivity and ageing effects.  
12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki Thessaloniki , Greece, June 6 - 12, 1999
9. Bendahan M., Seguin J.L., Jacolin C., Lemire C., Lauque P., Knauth P.  
Copper bromide thin films for gas detection.  
103rd Annual Meeting, American Ceramic Society, Indianapolis, USA, April 22 – 25, 2001
10. Knauth P., Lambert C., Debierre J.M., Bendahan M., Lauque P., Seguin J.L.  
Degradation and decomposition of CuBr thin solid films.  
E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, June 5 – 8, 2001
11. Lauque P., Jacolin C., Lemire C., Knauth P.  
Sensitive, reversible and fast ammonia gas microsensor.  
13th International Conference on Solid State Ionics, Sydney, Australia, July 8 – 13, 2001
12. Aguir K., Bendahan M., Jacolin C., Lauque P., Martin C., Seguin J.L.  
Nouveau capteur d'ammoniac sensible et sélectif à température ambiante.  
MADICA 2001, Hammamet, Tunisie, 29 - 31 octobre 2001
13. Bendahan M., Lauque P., Seguin J.-L., Jacolin C., Aguir K., Knauth P.  
Development of an ammonia gas sensor.  
EUROSENSORS XVI, Prague, Czech Republic, September 15 – 18, 2002
14. Aguir K., Bendahan M., Lambert-Mauriat C., Lauque P.  
High sensistive ozone sensors based on WO<sub>3</sub> thin films.  
EUROSENSORS XVII, Guimares, Portugal, September 21 – 24, 2003

15. Lauque P., M. Bendahan, J.L. Seguin, K. An Ngo, K. Aguir, P. Knauth.  
Highly selective room temperature NH<sub>3</sub> gas microsensor using an ionic conductor film.  
EUROSENSORS XVIII, Rome, Italy, September 13 – 15, 2004
16. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Knauth P.  
Application of CuBr ion conductor thin-films for ammonia detection.  
MRS Fall Meeting 2004 on Solid State Ionics, Boston, USA, Nov. 29 - Dec. 3, 2004
17. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Identification of toxic gases with a sensor array using temperature modulation  
IEEE Sensors 2005, Irvine, California, USA, Oct. 31 - Nov. 3, 2005
18. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Metal oxide gas sensor array for automotive pollution monitoring.  
SENSACT (Sensors & Actuators for Advanced Automotive Applications), Paris, France, Dec. 7, 2005
19. Cyzac R., Boulc'h F., Mauriat C., Bendahan M., Lauque P., Knauth P.  
Preparation and electrical characterization of CuInS<sub>2</sub> for application in solar cells.  
Journées italo-françaises de Chimie, Turin, Italy, May 22 – 24, 2006
20. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Qualitative and quantitative analysis of toxic gases using a metal oxide sensor array  
IEEE Sensors 2006, Daegu, Korea, Oct. 22 – 25, 2006

## **Manifestations nationales**

1. Hadidou M., Lauque P., Aguir K., Despax B.  
Synthèse de GaAs amorphe par décharge luminescente r.f. Étude physicochimique et propriétés électriques.  
Journées de la Matière Condensée, Société Française de Physique, Toulouse, 12-14 septembre 1988
2. Lauque P., Jacolin C.  
Traitement interne de cathéters par plasma froid.  
Congrès SFP, Marseille, 4 - 8 septembre 1995
3. Jacolin C., Lauque P., Natoli J-Y.  
Élaboration et caractérisation de couches minces de polyoxydes d'oléine par plasma froid.  
Congrès SFP, Marseille, 4 - 8 septembre 1995
4. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Elaboration par pulvérisation cathodique r.f. de films minces de CuBr: propriétés électriques et application comme capteur d'ammoniac.  
Congrès POLCAP 98: Les matériaux pour les capteurs de pollution de l'environnement, nouvelles perspectives. Onzième entretiens du centre Jacques Cartier, Grenoble, 7 - 9 décembre 1998
5. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.-L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Microcapteurs d'ammoniac à base de films minces de bromure de cuivre.  
Semaine des Micro et Nano Technologies, Paris, 16 - 19 novembre 1999
6. Lauque P.  
Les plasmas froids à pression atmosphérique, une solution pour le traitement des effluents gazeux  
ST Microelectronics - CREMSI, Fuveau (Rousset) 30 mars 2001
7. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Détection sélective de gaz par une matrice de capteurs associée à l'analyse en composantes principales.  
Congrès National de Chimiométrie 2004, Paris 30 nov. - 1<sup>er</sup> déc. 2004

8. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Détection de gaz toxiques par réseau de capteurs et analyse multivariable.  
Congrès National de Chimiométrie 2005, Lille, 30 nov. - 1<sup>er</sup> déc. 2005

9. Lauque P.  
Microcapteurs, traitement des informations  
3<sup>es</sup> Journées Scientifiques Euroméditerranéennes, Toulon, 14 novembre 2008

## **Thèse et rapports**

1. Lauque P.  
Caractérisation des propriétés physico-chimiques et optiques de films minces d'arséniure de gallium amorphe obtenus par décharge lumineuse r.f.  
Thèse de l'Université Paul Sabatier n°727, septembre 1990

2. Lauque P., Lebey T., Laporte M., Mayoux C.  
Comportement des peintures conductrices destinées au revêtement des aéronefs placés dans un champ ionisant. Corrélation avec la phase gazeuse.  
Rapport final de la convention 1991 CNES-LGET, septembre 1991

3. Aguir K., Lauque P.  
Mesures de résistivité et de rigidité diélectrique sur des résines et gels isolants.  
Rapport du contrat CARMA (Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés), 2002



## Utilisation des plasmas froids au laboratoire

### Contexte

*Au cours de mes travaux de recherche, j'ai utilisé des plasmas créés par décharge électrique pour diverses applications, telles que le dépôt de couches minces, la caractérisation de matériaux ou le traitement d'effluents gazeux. Cette première partie illustre ces utilisations et donne quelques informations sur la physique des plasmas rencontrés.*

*Cette présentation des plasmas va des décharges électriques à pression atmosphérique jusqu'aux décharges à basse pression, indépendamment de la chronologie des travaux de recherche dans lesquels ces plasmas ont été étudiés. Ce chapitre est découpé en sept paragraphes.*

1. *Une rapide présentation des plasmas*
2. **La décharge couronne** : *utilisée comme outil de dépôt de charges électriques pour l'étude d'une peinture susceptible de s'ioniser sous champ électrique fort en vue d'assurer la protection des avions contre la foudre, dans le cadre d'une convention avec le CNES (contrat postdoctoral de 1990 à 1991 au LGET)*
3. **L'arc électrique** : *pour tester des revêtements antifoudres, dans le contrat précédent*
4. **La décharge à barrière diélectrique** : *pour le traitement d'effluents gazeux produits par l'industrie de la microélectronique, dans le cadre d'une convention avec le CREMSI (Centre Régional d'Étude de Microélectronique sur le Silicium) et la société Vegatec (Rousset) (de 2005 à 2006 au L2MP).*
5. **Le plasma d'onde de surface** : *étude de la propagation d'une onde de surface à l'intérieur d'un tube, dans le cadre de la coopération franco-québécoise (1989 au laboratoire de Physique des Plasmas de l'université de Montréal).*
6. **La décharge luminescente pour la polymérisation par plasma froid** : *abordée rapidement une première fois dans le cadre d'un contrat avec la STELMI (Société de Transformation d'Élastomères à Usages Médicaux et Industriels) (1990 au LGET) ; ensuite, mise en place de ce thème au laboratoire EPCM pour, d'une part, des applications biomédicales (revêtement interne de cathéters, en collaboration avec la société pharmaceutique Zambon, de 1992 à 1995) et, d'autre part, la tentative de réalisation de batteries lithium – polymère (de 1995 à 1997).*
7. **La pulvérisation cathodique** : *utilisée une première fois dans mes travaux de thèse, pour obtenir des dépôts d'arséniure de gallium amorphe (de 1987 à 1990 au LGET), puis utilisée pour déposer des couches minces de bromure de cuivre, le but étant la réalisation de capteurs d'ammoniac dans le cadre d'un PPF de 1998 à 2001 (laboratoire EPCM, puis équipe Microcapteurs du L2MP - IM2NP), et également utilisée pour le dépôt d'un composé ternaire (collaboration avec le MADIREL – LCP).*



## 1. Introduction

Le plasma est souvent présenté comme le quatrième état de la matière. En effet, par élévation de température, la matière peut passer d'un état classique à l'autre, jusqu'à constituer un plasma. À l'état solide, les atomes et les molécules sont maintenus dans un réseau très rigide. Lorsque l'on élève suffisamment la température, les fortes liaisons entre les molécules disparaissent et ces dernières peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres : la matière est passée à l'état liquide. En poursuivant l'élévation de la température, les interactions entre les molécules deviennent suffisamment faibles pour que ces dernières se déplacent librement : c'est l'état gazeux. En portant le gaz à très haute température ( $10^4$  K ou plus), l'énergie d'agitation thermique des molécules et des atomes est telle que, lors de collisions entre eux, les électrons sont arrachés de leur atome. On obtient ainsi un milieu gazeux, appelé *plasma*<sup>1</sup>, contenant des électrons et des ions (dans l'état fondamental ou dans un état excité), éventuellement des atomes et des molécules.

Alors que le plasma constitue plus de 98 % de l'univers, il nous est peu familier sur Terre. Les éclairs et les aurores boréales sont des plasmas. Dans la vie de tous les jours et dans l'industrie, on trouve des plasmas dans les tubes fluorescents, les photocopieurs, les arcs électriques pour la soudure, les torches à plasma pour la découpe ou le revêtement de surface, les traitements de surface de polymères. L'industrie de la microélectronique utilise également les plasmas pour le dépôt et la gravure de couches minces. On voit bien que le nom *plasma* désigne un grand nombre d'objets physiques de caractéristiques très différentes. De plus, la source d'énergie qui produit l'ionisation partielle ou totale du gaz, et donc la formation et l'entretien du plasma, peut être d'origine différente, pas nécessairement thermique (par impact d'un photon UV sur une molécule, par exemple).

Le phénomène d'ionisation crée le plasma, mais le gaz ionisé est aussi le siège de recombinaisons entre électrons et ions. Ces recombinaisons peuvent donner lieu à l'émission d'un photon, ce qui explique pourquoi les plasmas sont des sources lumineuses. L'ionisation et la recombinaison conduisent ainsi à des gaz partiellement ou totalement ionisés, de températures très variables et ayant des caractéristiques très variées.

Les plasmas se distinguent selon différents critères, dont les deux suivants sont particulièrement importants.

- L'état d'ionisation

Il est donné par la densité électronique  $n_e$  ou par le degré d'ionisation  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N}$$

$N$  étant la densité des neutres. Un plasma est faiblement ionisé si  $\alpha < 10^{-4}$  et fortement ionisé dans le cas contraire.

- Les collisions entre les particules

Elles régissent les échanges d'énergie entre les espèces et sont explicitées par les sections efficaces de collision, les fréquences de collision et les libres parcours moyens des particules.

---

<sup>1</sup> C'est en étudiant l'ionisation des gaz par décharge électrique, au début du XX<sup>e</sup> siècle, que Irvin Langmuir a introduit le terme de plasma, par analogie au plasma sanguin, constitué lui aussi de différents éléments.

Les collisions peuvent être élastiques, quand les particules rebondissent l'une sur l'autre en conservant leur énergie ou inélastiques, quand au moins l'un des constituants de la collision voit son énergie interne modifiée, conduisant à des états atomiques ou ioniques excités, voire à une ionisation supplémentaire. Les collisions sont très nombreuses dans les plasmas dit *thermiques*, faibles dans les plasmas dit *froids*. Dans les décharges électriques dans les gaz, les collisions sont responsables de la création et du déplacement des particules, ainsi que du transport d'énergie (par le flux de chaleur).

Le graphe présenté à la figure 1.1 montre la répartition des principaux plasmas en fonction de leur température électronique et de leur densité électronique. Parmi ces différents plasmas, nous nous intéresserons particulièrement aux plasmas hors équilibres créés par décharge électrique dans un gaz.

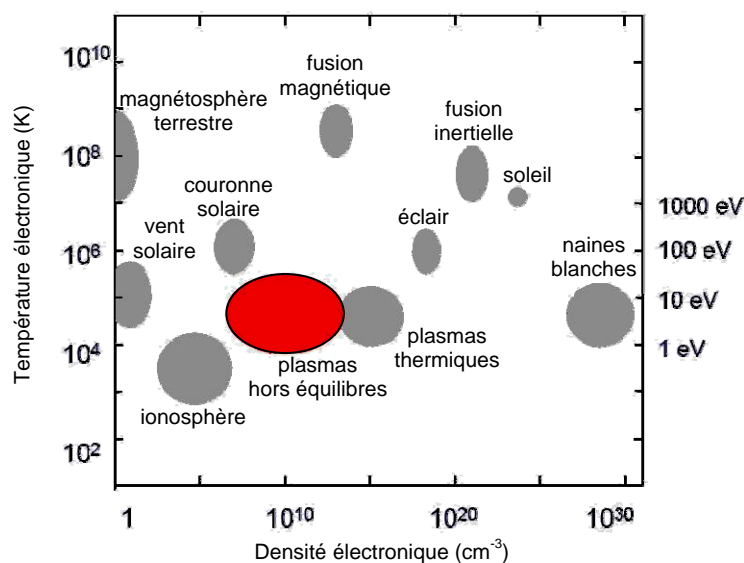


Figure 1.1. Classification des plasmas.

On distingue trois grandes catégories de plasma.

- **Les plasmas chauds**

À des températures supérieures à  $10^8$  K, le gaz est totalement ionisé et se trouve en équilibre thermodynamique. En général, il peut être considéré comme un gaz parfait. On rencontre ce type de plasma dans les étoiles ou dans les réacteurs de plasma de fusion.

- **Les plasmas thermiques**

Il s'agit de plasmas relativement denses, en équilibre thermodynamique (au moins localement), et produits par des décharges de type arcs électriques ou par des torches à couplage inductif. Le gaz est presque totalement ionisé, en équilibre thermique à des températures comprises entre 5 000 K et 50 000 K. La densité électronique est de l'ordre de  $10^{13}$  à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Les collisions entre les particules sont très nombreuses et l'ionisation est due à l'effet thermique. On rencontre ce type de plasma aux pressions voisines de la pression atmosphérique. Ces plasmas sont essentiellement utilisés dans les appareils de coupure électrique (interrupteur à plasma en électronique de puissance), dans le traitement métallurgique, le traitement thermique, la soudure ou le traitement des déchets (torche à plasma).



- **Les plasmas froids**

Ces plasmas sont hors équilibre thermodynamique, avec des électrons ayant une température de  $10^4$  à  $10^5$  K très supérieure à celle des ions et des neutres (de l'ambiante à 1 500 K). Le gaz est faiblement ionisé, avec une densité électronique comprise entre  $10^8$  et  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ . Le degré d'ionisation est compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$ . Les plasmas froids sont habituellement créés par décharge électrique dans un gaz à basse pression ou à pression atmosphérique. Dans ces décharges électriques, l'ionisation résulte des collisions directes entre les électrons accélérés dans un champ électrique et les autres particules, ions ou neutres. La distance parcourue doit donc être suffisamment importante pour que les électrons acquièrent une énergie cinétique suffisante.

En ce qui concerne les applications des plasmas froids, une des plus courantes est l'éclairage (lampes à basse consommation et tubes fluorescents) et l'affichage (écrans à plasma, enseignes lumineuses). La création de charges électrostatiques dans les imprimantes laser et les photocopieurs se fait également par décharge électrique dans l'air (décharge couronne).

Les applications industrielles sont nombreuses. On peut citer pour exemple :

- le traitement de surface pour modifier la dureté, la résistance à la corrosion, la mouillabilité, l'adhérence ou les propriétés de biocompatibilité,
- le dépôt de couches minces (pulvérisation, polymérisation) et la gravure, en particulier en optique et en microélectronique,
- la production d'ozone et la dépollution d'effluents gazeux.

La diversité des applications des plasmas froids est liée aux paramètres physiques de la décharge (pression, température, fréquence et intensité du champ électrique appliqué), à la géométrie et de la nature des électrodes entre lesquelles est appliqué le champ électrique et à la nature du gaz (inerte ou réactif) dans lequel la décharge est créée.

## 2. Décharge couronne pour le diagnostic de surfaces

Dans cette première étude, la décharge couronne est utilisée pour générer et déposer des charges électriques sur la surface d'un matériau à étudier. Ensuite, la distribution et l'écoulement de ces charges sont analysés par une sonde électrostatique pour caractériser les propriétés de surface du matériau.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat<sup>2</sup> de septembre 1990 à septembre 1991 entre le Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse (LGET) et le laboratoire Matériaux – Revêtements du Centre National d'Études Spatiales (CNES), dont les responsables respectifs étaient le professeur C. Mayoux et monsieur J. C. Guillaumon, ingénieur au CNES. Le sujet portait sur la protection de zones de communication avec le sol des avions et lanceurs (radôme, carène de dérive...) lors de l'impact de la foudre.

La voie étudiée est l'application d'un nouveau revêtement se présentant sous la forme d'une peinture isolante à l'état de repos, et conductrice lors du foudroiement. Le mécanisme supposé responsable de la conduction est l'ionisation de la peinture qui se produit soit sous l'action du champ électrique intense associé au développement du précurseur, soit lors de la propagation de la décharge en surface. Cette ionisation est assurée par la présence d'un composé de baryum. Les paramètres intervenant dans les formulations étudiées sont :

- la formulation chimique du composé (citrate ou oxalate de baryum),
- le pourcentage en composé,
- le pourcentage d'oxyde en complément (ZnO ou TiO<sub>2</sub>),
- le rapport pigment sur liant.

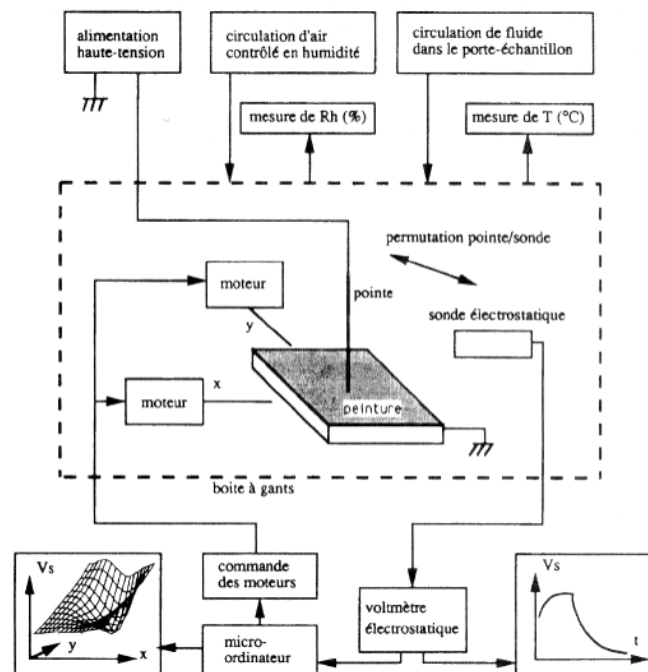


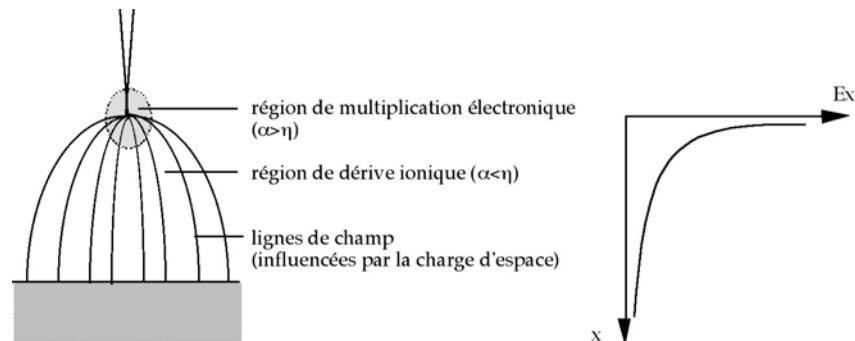
Figure 1.2. Dispositif expérimental (publication n° 3).

<sup>2</sup> Convention entre le Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse (LGET) et le Centre National d'Études Spatiales, de septembre 1990 à septembre 1991

Lauque P., Lebey T., Laporte M., Mayoux C. *Comportement des peintures conductrices destinées au revêtement des avions placés dans un champ ionisant*. Rapport final de la convention CNES-LGET, septembre 1991.

## Description de la décharge couronne

Le terme de décharge couronne désigne une décharge électrique autonome dans laquelle les phénomènes d'ionisation primaire des atomes ou des molécules du gaz ont lieu essentiellement à proximité des électrodes. Cela implique un champ électrique fortement inhomogène et suffisamment élevé près des électrodes du fait de leurs configurations géométriques (systèmes du type pointe - pointe ou pointe - plan).



Représentation schématique de la décharge couronne (la région de multiplication électronique est surdimensionnée) et du champ électrique sur l'axe de symétrie en fonction de la distance à la pointe

La décharge couronne peut être considérée comme la superposition de deux régimes de décharge: un régime diffus, correspondant à une décharge de Townsend, et un régime impulsif, correspondant à des décharges de type *streamer* ou dards.

### Le régime diffus

On distingue deux zones dans l'espace interélectrode:

- Une région de multiplication électronique avoisinant l'électrode active.

La décharge de Townsend se développe principalement dans cette région de fort champ électrique où le coefficient d'ionisation primaire  $\alpha$  est supérieur au coefficient d'attachement électronique  $\eta$ <sup>3</sup>. L'ionisation s'y produit par collisions.

- Une région de dérive ionique, où l'attachement électronique est supérieur à l'ionisation.

On peut la considérer comme une région purement ionique, car il s'y produit peu de collisions ionisantes. Bien que passive pour la production des charges, sa présence est essentielle pour l'existence de la décharge couronne. En effet, les ions de même polarité que le potentiel appliqué à la pointe y sont entraînés et, en raison de leur faible mobilité, forment rapidement une charge d'espace. Cette charge d'espace crée un champ électrique opposé à celui appliqué, limitant ainsi le courant et évitant le passage à l'arc.

La limite entre ces deux régions est fixée par la valeur du champ pour lequel on a  $\alpha = \eta$ , ce qui correspond au champ disruptif (par exemple,  $28 \text{ kV.cm}^{-1}$  pour l'air sec à 1 atm).

### Le régime impulsif

Suivant les conditions de décharge, on observe un certain nombre d'instabilités qui prennent naissance dans la zone d'ionisation. Elles se manifestent par des impulsions de courant qui se superposent au courant continu. Les principales instabilités pouvant survenir dans une décharge couronne sont décrites ci-dessous.

- Impulsions d'autostabilisation

Impulsions de fréquence de 0,1 à 1 MHz, localisées dans la région d'ionisation et sans influence notable sur la décharge. Elles ont lieu au voisinage des tensions de seuil de la décharge, dans les deux polarités.

- Impulsions de Trichel

En polarité négative uniquement, de fréquence de l'ordre de quelques MHz. Il s'agit d'interruptions de la décharge dues à des charges d'espace qui se forment à la pointe de l'électrode active. Les impulsions de Trichel sont, comme les précédentes, localisées près de la pointe et ne perturbent pas la décharge.

- Streamers ou dards

C'est le phénomène impulsif le plus important en décharge de polarité positive. Bien avant que la tension disruptive ne soit atteinte, on mesure des impulsions de fréquence l'ordre de quelques kHz et d'amplitude supérieure aux précédentes. Elles correspondent à des décharges filamenteuses qui créent des chemins ionisés dans l'espace interélectrode à partir de la pointe. On désigne ce phénomène par le nom d'effet couronne.

<sup>3</sup> Ces deux coefficients représentent respectivement le nombre de paires ion-électron et le nombre d'ions négatifs formé par un électron par unité de distance dans la direction du champ électrique.

La méthode d'analyse présentée ici consiste à mesurer le potentiel de surface après dépôt de charges électriques par décharge couronne sur la surface étudiée. L'évolution dans le temps des charges déposées est enregistrée grâce à un dispositif de déplacement automatique de l'échantillon sous une sonde électrostatique, dans un environnement contrôlé en température et en humidité (figure 1.2). Les charges électriques sont créées par décharge couronne en configuration pointe – plan : la pointe est placée à quelques centimètres au-dessus du centre de l'échantillon qui est posé sur une platine reliée à la masse. Une tension de  $-4,5$  kV est appliquée à la pointe pendant 3 minutes. Le dispositif expérimental permet de réaliser deux analyses :

- la mesure du potentiel de surface en un point de la surface de l'échantillon, pendant et après le dépôt de charges (figure 1.3),
- la cartographie du potentiel de surface de l'échantillon à un temps donné après le dépôt de charges (figure 1.4).

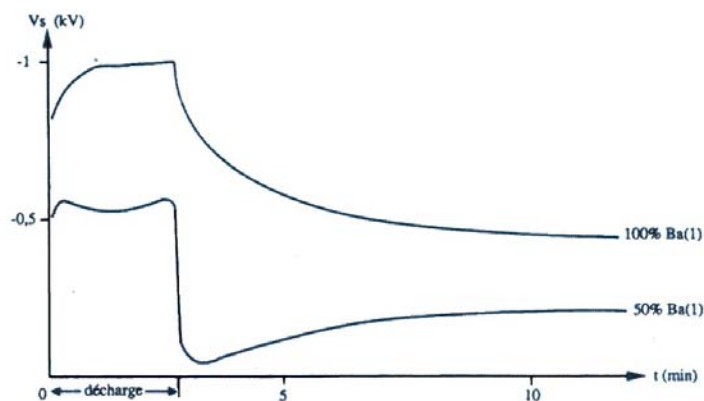


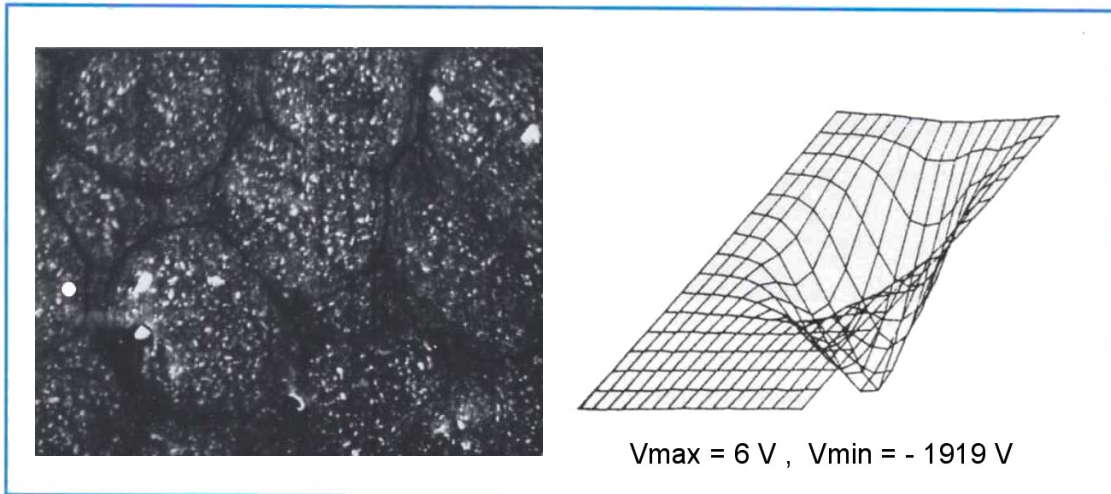
Figure 1.3. Évolution du potentiel de surface  $V_s$  pour deux valeurs du pourcentage en composé de baryum (publication n° 3).

L'exemple de la figure 1.3 correspond au comportement de deux peintures de compositions proches. L'échantillon contenant 100% de composé de baryum présente un potentiel de surface en fin de décharge et une décroissance de ce potentiel plus importante que l'échantillon contenant seulement 50% de composé de Ba. La mobilité des charges est donc plus grande sur le premier et sa formulation sera retenue au détriment du dernier.

Un résultat intéressant de ce dispositif d'analyse est la corrélation mise en évidence entre la cartographie du potentiel de surface et la morphologie des revêtements révélée par microscopie électronique à balayage. Les matériaux écouant le moins bien les charges électriques présentent une surface inhomogène avec une grande densité de joints (figure 1.4.a). À l'inverse, la présence de peu de joints, discontinus et de faibles largeurs, permet un étalement des charges pendant et après la décharge (figure 1.4.b). Dans ce dernier cas, les cartographies ne présentent pas de pic de tension localisé à l'endroit de la décharge.

citrate de baryum 1 - P/L = 1

(a)



citrate de baryum 1 - P/L = 2

(b)

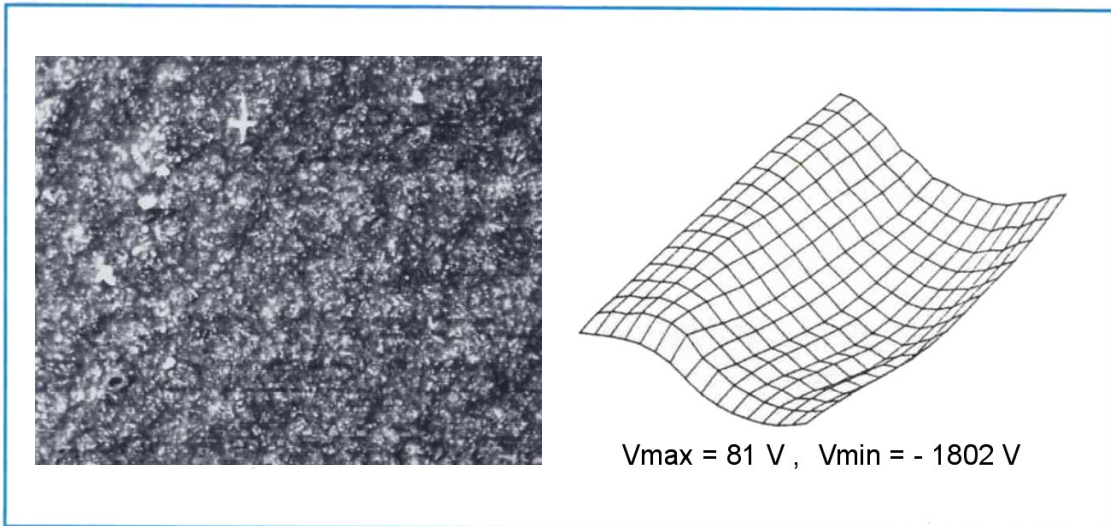
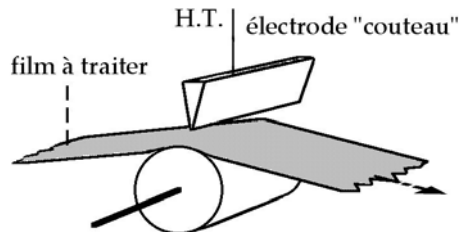


Figure 1.4. Corrélation entre la morphologie des revêtements et la répartition du potentiel de surface pour deux valeurs du rapport pigment sur liant P/L (publication n° 3).

En conclusion de cette étude préliminaire sur ces matériaux, bien que le caractère ionisable des revêtements ne soit pas démontré ici, la composition la plus favorable à un écoulement des charges électriques est un composé de baryum à 100% avec un rapport pigment sur liant P/L = 2. Cette étude montre également que la décharge couronne, en tant que source d'ions et couplée à la mesure du potentiel de surface, est un outil d'analyse des surfaces.

## Applications de la décharge couronne

Ce type de décharge à la pression atmosphérique est particulièrement bien adaptés pour le traitement de surface avec des électrodes de conception simple. Pour le traitement industriel de grandes surfaces, on utilisera un fil ou l'arête d'une lame à la place de la pointe et une plaque montée sur un chariot ou un cylindre rotatif à la place d'un simple plan, afin de traiter de grandes surfaces en continue (par exemple des grands films de polymères). Ces systèmes d'électrodes peuvent avoir plusieurs mètres de longueur.



*Exemple de dispositif industriel de traitement de surface par décharge couronne*

La haute tension appliquée à l'électrode active peut être continue (positive ou négative) ou alternative, de fréquence supérieure à celle du secteur (par exemple entre 10 et 70 kHz). Dans le cas de matériaux isolants placés dans l'espace interélectrode, la tension doit être alternative pour éviter de bloquer la décharge par accumulation de charges sur l'isolant. Suivant les équipements, la tension de travail varie de quelques kilovolts à environ 20 kV.

Les gaz utilisables pour une application visée sont nombreux. Les plus classiques sont:

- les gaz oxydants (oxygène) pour augmenter la mouillabilité des polymères,
- les gaz réducteurs (hydrogène, ammoniac) pour la décontamination de surfaces métalliques,
- les gaz fluorés pour diminuer la mouillabilité ou les courants de fuite dans les équipements électriques,
- les gaz tels que l'azote ou le monoxyde de carbone pour augmenter la dureté de surfaces métalliques.

La décharge couronne est également utilisée dans des applications autres que le traitement de surface :

- Applications électrostatiques

Le dépôt de charges électriques par décharge couronne est utilisé pour la neutralisation de charges, le dépoussiérage, le triage, le revêtement, la reproduction d'images (photocopieurs) ...

- Applications d'analyse et de diagnostic, dans lesquelles la décharge est associée à un système de mesure.

Par exemple, pour la détection et l'analyse de gaz ou de particules (ionisation par décharge couronne associée à une technique d'analyse spectroscopique, telle que la spectrométrie de masse ou d'émission optique) ou encore comme outil de diagnostic des surfaces (par mesure du potentiel de surface induit par dépôt de charges, la décharge servant de source d'ions).

### 3. Arc électrique pour le test de revêtements

Ce paragraphe est la suite du travail avec le CNES sur les revêtements devant protéger de la foudre les surfaces normalement isolantes des avions. Des essais de tenue sous des décharges électriques de l'ordre de 100 kV à pression atmosphérique en configuration pointe – plan sont réalisés sur des plaques carrées d'époxy – fibre de verre recouvertes de peinture (400 mm de côté et 1 mm d'épaisseur). Lors de ces essais, la tension appliquée et la distance interélectrode sont telles que l'on a une transition rapide de la décharge couronne à l'arc électrique. Cet arc, bien que spectaculaire, n'a bien sûr rien à voir avec l'énergie délivrée par un éclair (le générateur utilisé peut délivrer 300 kV sous 10 mA maximum). Le but est de mettre en évidence les formulations de peinture qui favorisent le contournement (décharge en surface de l'échantillon) par rapport au perçage de la plaque (claquage diélectrique de l'échantillon). Une plaque non peinte sert de référence.

Les tests montrent un contournement favorisé par la formulation de peinture retenue dans la première partie de l'étude (paragraphe précédent).

Finalement, des essais de type industriel sont réalisés au Centre d'Essais Aéronautique de Toulouse (CEAT) sur une dérive d'avion. La carène est recouverte de peinture ayant la meilleure caractéristique d'étalement des charges électriques et favorisant le contournement. L'antenne est placée dans la carène et reliée à la masse du générateur, ainsi que la partie métallique de la dérive. Une électrode plane est placée au-dessus de la carène (figure 1.5). Un dispositif d'analyse optique de la décharge est mis en place pour détecter l'ionisation éventuelle du revêtement. Il comprend un réseau de 20 fibres optiques dont les extrémités sont placées proche de la surface de la dérive, captant et guidant la lumière jusqu'à l'entrée d'un monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Les spectres ainsi obtenus renseignent sur les espèces excitées dans la décharge. Une fibre fluorescente est également placée à l'intérieur de la carène et reliée à un détecteur optoélectronique par l'intermédiaire d'une fibre transparente. Ce détecteur est destiné à révéler la présence éventuelle de décharges à l'intérieur de la carène.

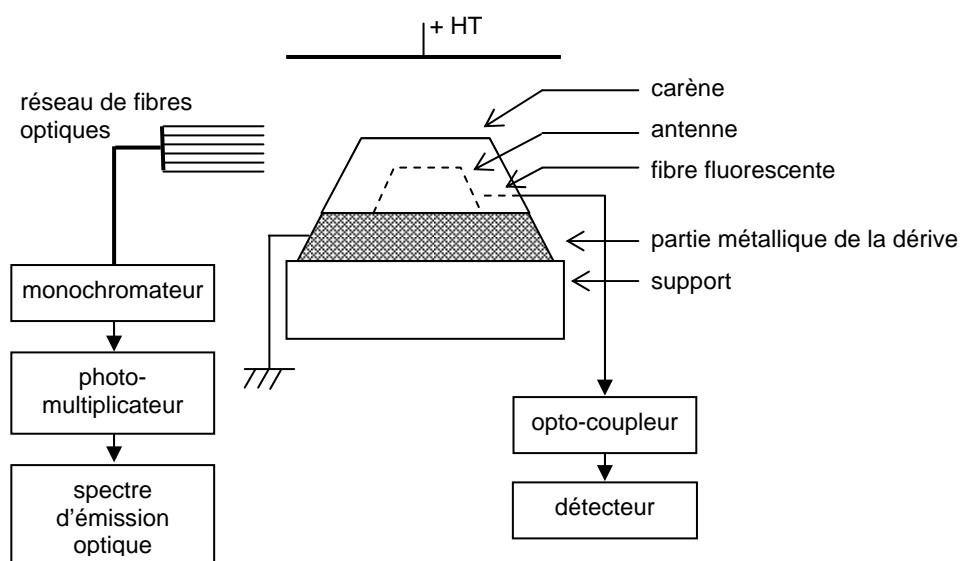
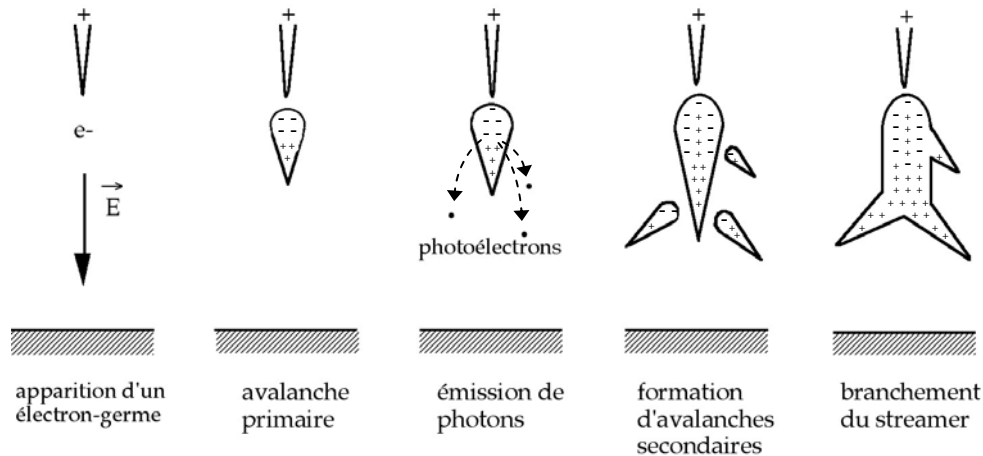


Figure 1.5. Schéma du dispositif de test de la dérive.

## Transition de la décharge couronne à l'arc électrique

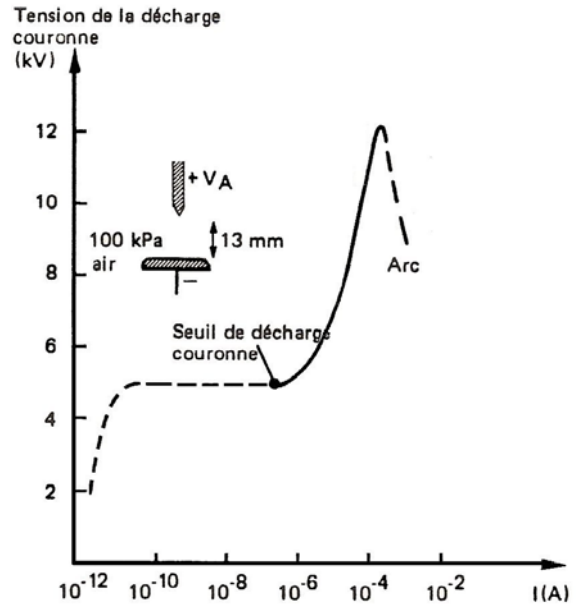
Dans le régime impulsionnel de la décharge couronne, la formation de streamers est un phénomène très important qui ne conduit habituellement pas à l'arc électrique car l'impédance des chemins ionisés créés dans l'espace interélectrode à partir de la pointe reste suffisamment élevée. Ce n'est plus le cas dans des conditions extrêmes telles qu'une tension très élevée ou/et un espace interélectrode réduit. La figure ci-dessous montre la formation d'un streamer. On imagine bien que si le streamer développé atteint l'électrode inférieure, alors un canal conducteur reliera les deux électrodes et conduira à l'arc.



Formation d'un streamer dans un système pointe – plan<sup>4</sup>

La figure ci-contre montre la caractéristique de la tension en fonction du courant d'une décharge entre une pointe et un plan. La première partie de la courbe correspond à la décharge de Townsend. Le courant croît exponentiellement en fonction de la tension appliquée jusqu'à un palier, vers 5 kV, qui correspond au régime autoentretenu (claquage de Townsend). À partir d'un certain courant, les streamers apparaissent, ce qui correspond au seuil de la décharge couronne. Au-delà d'environ 12 kV, les streamers réalisent la jonction entre les deux électrodes et l'on observe le régime d'arc, caractérisé par une pente négative (en pointillé). L'élévation de la température provoque la vaporisation des électrodes : la tension chute et le courant devient très important, limité par le générateur

Caractéristique électrique d'un système pointe – plan à la pression atmosphérique<sup>5</sup>



<sup>4</sup> D'après R. Fournié, *Les Isolants en Electrotechnique*. Collection de la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France, Ed. Eyrolles (1986).

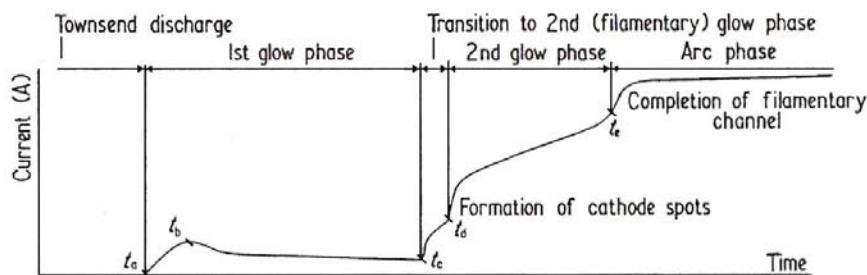
<sup>5</sup> D'après E. Marode, P. Segur, *Les Plasmas dans l'Industrie*. (G. Laroche) Collection Electra DOPEE 85 (1991).



Lors de ces essais, une ionisation plus ou moins importante est observée en surface de la carène lorsque la tension appliquée atteint 80 kV. Un claquage survient entre l'électrode reliée au générateur et la partie métallique de la dérive reliée à la masse lorsque l'on continue à augmenter la tension. Aucune dégradation de la peinture n'est observée. L'analyse par spectrométrie d'émission optique ne met pas en évidence la présence des constituants de la peinture, notamment du baryum. Les raies obtenues sur ces spectres correspondent à l'ionisation de l'azote moléculaire. Une deuxième carène recouverte d'une peinture réputée non efficace contre la foudre est mise à la place de la précédente. À des tensions du même ordre de grandeur qu'au test précédent, la carène est systématiquement percée. Ces tests montrent que le revêtement choisi favorise le contournement par rapport au perçage.

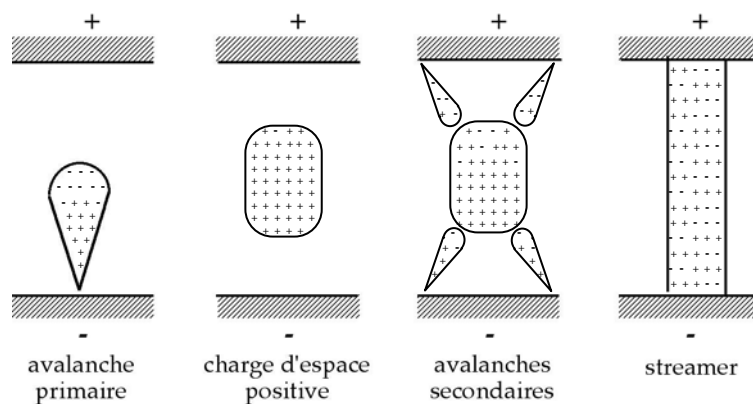
### Instabilité de la décharge en champ uniforme

Lorsque l'on modifie la configuration géométrique des électrodes pour passer d'un système pointe - plan à un système plan-plan, toujours à pression atmosphérique, la décharge obtenue ne présente pas la même apparence que la décharge couronne: on observe dans la zone interélectrode des canaux lumineux se présentant comme des filaments. La principale difficulté est l'instabilité de la décharge en champ uniforme, entraînant rapidement un arc. Une étude<sup>6</sup> des différentes étapes conduisant de la décharge de Townsend à l'arc montre, après la décharge de Townsend, une première décharge lumineuse suivie d'une deuxième phase lumineuse avec des filaments et enfin le régime d'arc (figure ci-dessous). Le temps de passage à l'arc dépend du gaz, de la pression et de la surtension appliquée.



Transition d'une décharge Townsend au régime d'arc

La figure suivante représente le développement des filaments ou streamers sous champ uniforme. Le mécanisme est un peu différent de la décharge couronne. Tout d'abord, une avalanche primaire se crée. Les ions positifs, de mobilité beaucoup plus faible que les électrons, forment une charge d'espace positive. Lorsqu'elle atteint une valeur critique, des avalanches secondaires sont initiées par les photoélectrons. Par jonction des avalanches primaires et secondaires, il se forme deux streamers qui se propagent l'un vers l'anode et l'autre vers la cathode. Un canal conducteur se forme alors entre les électrodes et conduit à l'arc, si le générateur est assez puissant.



Formation d'un streamer sous champ uniforme

<sup>6</sup> Kekez M.M., Barrault M.R., Craggs J.D., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 3 (1970) 1886-1895.

#### 4. Décharge à barrière diélectrique pour le traitement des gaz

L'utilisation d'un autre type de plasma froid à pression atmosphérique a été abordée dans une étude de faisabilité portant sur la dépollution d'effluents gazeux. Il s'agissait d'une convention passée avec le Centre Régional d'Étude de Microélectronique sur le Silicium (CREMSI), la société Vegatec (Rousset) et l'équipe *Microcapteurs* du L2MP (responsable : professeur K. Aguir).

L'objectif était d'évaluer la possibilité de traiter par plasma froid les effluents gazeux produits par l'industrie de la microélectronique. Cela nécessite la mise en oeuvre d'un réacteur permettant de générer un volume de plasma important à pression atmosphérique. La décharge couronne ne convient pas à cause de la zone active très petite, même en utilisant un système avec plusieurs pointes. Pour augmenter le volume du plasma, on est tenté d'utiliser des électrodes coplanaires, mais la décharge devient alors instable et l'on observe un arc électrique entre les électrodes (voir page précédente).

À la pression atmosphérique, un autre type de décharge est utilisé pour éviter le passage du streamer à l'arc électrique. Il s'agit de la décharge à barrière diélectrique (DBD). Cette décharge est créée par un système de deux électrodes parallèles ou concentriques entre lesquelles est disposée une plaque isolante, habituellement en céramique. Ce diélectrique permet d'éviter les transitions à l'arc électrique en limitant la densité de courant provenant des électrodes (voir p. 26). Les décharges produites sont non thermiques. La propriété principale de la décharge à barrière diélectrique est qu'elle permet d'obtenir à basse température une chimie de haute température, et cela à pression atmosphérique.

Dans le domaine de la dépollution d'effluent gazeux, les décharges à barrière diélectrique devraient permettre une destruction efficace de composés organiques volatils (COV) avec un rendement énergétique meilleur que par oxydation thermique. Une amélioration du traitement catalytique des pots d'échappement est également possible par oxydation du NO en NO<sub>2</sub> dans une décharge à barrière diélectrique.

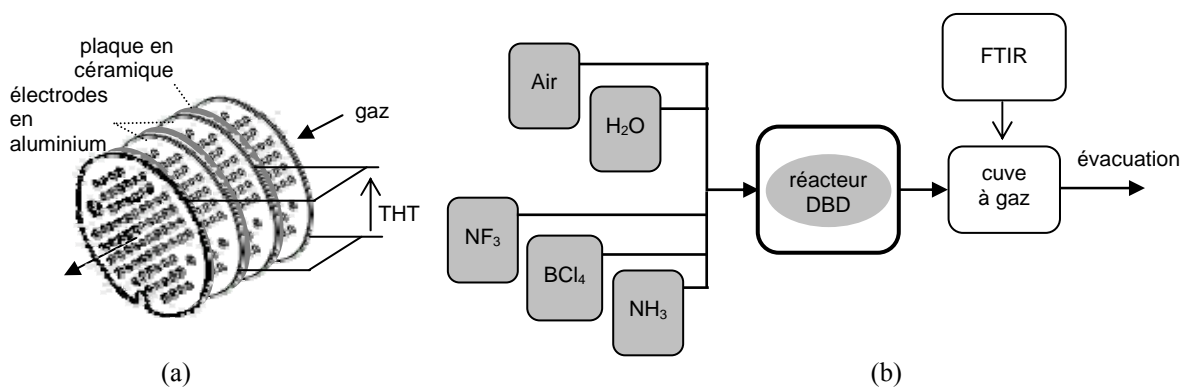


Figure 1.6. (a) Disposition des électrodes et du diélectrique dans le réacteur, (b) Schéma du dispositif expérimental de traitement de gaz par DBD.

Le dispositif expérimental à tester (figure 1.6) est constitué d'un ensemble de disques en aluminium percés de trous au centre de pointes, par lesquels passe le gaz. La haute tension alternative (de l'ordre de 10 kV et de 20 à 40 kHz) est appliquée entre chaque disque consécutif. Le diélectrique est un disque d'alumine intercalé entre chacun des disques en aluminium. Il est percé de trous (diamètre : 1mm) avec le même motif que le disque placé face plane dans l'intervalle. Le gaz à traiter est introduit dans le réacteur en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. L'efficacité du traitement est évaluée en analysant par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) le gaz en sortie du réacteur de traitement.

L'étude préalable porte sur les possibilités de dissociation de la molécule à traiter, en présence d'oxygène ou d'humidité. À titre d'exemple, un des gaz à traiter dans ce projet était le trifluorure d'azote (NF<sub>3</sub>). Le tableau ci-dessous regroupe les réactions chimiques attendues. L'énergie fournie au plasma doit permettre la conversion du NF<sub>3</sub> en N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, qui sont également des molécules polluantes mais avec un *potentiel de réchauffement global* beaucoup plus faible que celui du NF<sub>3</sub><sup>7</sup>.

|                                |     |                                     |      |
|--------------------------------|-----|-------------------------------------|------|
| $O + NF_2 \rightarrow NF + OF$ | (1) | $H_2O \rightarrow O, H, OH$         | (7)  |
| $O + NF \rightarrow NO + F$    | (2) | $OH + NF_2 \rightarrow NO + F + HF$ | (8)  |
| $O + OF \rightarrow O_2 + F$   | (3) | $OH + NF \rightarrow NO + HF$       | (9)  |
| $NO + O \rightarrow NO_2$      | (4) | $H + F \rightarrow HF$              | (10) |
| $NO + N \rightarrow N_2O$      | (5) |                                     |      |
| $N_2 + O \rightarrow N_2O$     | (6) |                                     |      |

Tableau 1.1. Réactions de NF<sub>3</sub> en présence d'oxygène ou d'humidité dans une DBD.

Ces réactions nécessitent la présence d'O<sub>2</sub> dans le gaz injecté afin de fournir l'oxygène atomique. Les réactions finales (4), (5) et (6) n'impliquent pas directement le NF<sub>3</sub>, mais nécessite une dissociation préalable du NF<sub>3</sub> par les réactions (1) et (2). De plus, en présence d'humidité, une seconde cinétique chimique est possible, par le biais des réactions (7) à (10). On voit apparaître un sous-produit stable, HF, qui peut être éliminé par un épurateur à eau.

Deux paramètres important sont également à prendre en considération lors de la conception du réacteur. Le premier est la densité d'énergie  $E$  (en Joule par litre) fournie au réacteur par litre d'effluent gazeux passant dans celui-ci :

$$E = \frac{P}{d}$$

où  $P$  est la puissance électrique et  $d$  est le débit du gaz, en litre par seconde.

Le deuxième rend compte de l'efficacité du traitement. Il s'agit du  $DRE$  (Destruction and Removal Efficiency) qui est le pourcentage de réduction de la concentration d'une espèce  $A$ .

$$DRE = \frac{[A]_{init} - [A]_{final}}{[A]_{init}} \times 100$$

<sup>7</sup> Potentiel de Réchauffement Global (P.R.G.) ou Global Warming Potential (G.W.P.). Par exemple, le PRG du N<sub>2</sub>O est de 310 alors que celui du NF<sub>3</sub> est de 11 700.

où  $[A]_{init}$  et  $[A]_{final}$  sont respectivement les concentrations de l'espèce A avant et après traitement.

L'efficacité du traitement est mise en évidence par spectrométrie FTIR par comparaison des spectres avant et après allumage de la décharge. L'énergie fournie au plasma est évaluée par mesure du courant et de la tension du générateur par un oscilloscope.

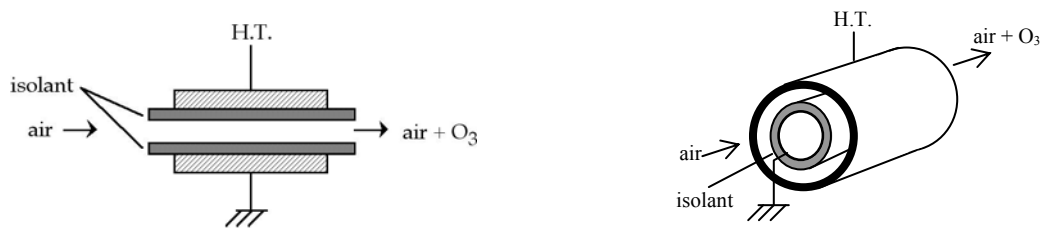
L'étude montre une absence d'efficacité du traitement : les spectres du gaz à traiter dilué dans l'air avec ou sans la DBB sont identiques. En effet, la conception du réacteur pose plusieurs problèmes :

- L'isolation électrique est insuffisante et ne permet pas de monter en puissance.
- Le concept du réacteur était de forcer le passage du gaz à travers la décharge produite autour des points de crevage des électrodes. Cependant la décharge filamentaire ne peut apparaître simultanément que sur l'une des quatre pointes créées à chaque point de crevage. Ainsi, le flux gazeux traversant un point de crevage n'est pas encerclé par les décharges filamenteuses.
- De plus, le diamètre mesuré d'une décharge filamentaire (environ 200  $\mu\text{m}$ ) est dix fois inférieur à la diagonale du trou (2 mm). Le passage du gaz dans les décharges filamenteuses n'est donc pas assuré.

Il a été suggéré de valider le traitement des gaz utilisés dans l'industrie de la microélectronique par un réacteur de conception simple (structure coplanaire), dans un premier temps. La recherche de configurations d'électrodes permettant de meilleurs *DRE* et bilan énergétique intervenant dans un deuxième temps.

### Généralités sur la décharge à barrière diélectrique (DBD)

Des dispositifs industriels utilisent la décharge sous champ uniforme pour la production d'ozone à partir d'air ou d'oxygène. Il s'agit des ozoneurs, qui comporte un diélectrique sur l'une ou les deux électrodes (figure 5). Une tension alternative est alors utilisée. L'espace interélectrode est au maximum de 3 mm. On observe entre les électrodes un grand nombre de microdécharges qui se superposent au régime diffus.



Deux types d'ozoneurs : à électrodes coplanaires (à gauche), à électrodes cylindriques coaxiales (à droite)

Lorsqu'une tension alternative d'amplitude suffisante est appliquée aux électrodes, il se crée entre elles des streamers dont la densité dépend de l'état de surface des matériaux en regard. Chaque streamer est un canal conducteur qui charge localement le (ou les) diélectrique(s). Le champ électrique dans le diélectrique s'oppose au champ appliqué, et le champ résultant au voisinage du diélectrique décroît jusqu'à l'extinction du streamer. À l'alternance suivante, la polarité des électrodes est inversée. Le champ dans le diélectrique s'ajoute au champ entre les électrodes et la décharge redémarre. On peut discerner trois étapes dans la formation d'un filament ou streamer:

- la formation de la décharge, c'est-à-dire le claquage (de l'ordre de quelques nanosecondes),
- l'impulsion de courant ou transport de charges entre les électrodes (de 1 à 100 ns),
- simultanément, l'excitation des atomes et molécules et l'initiation de réactions cinétiques (de quelques nanosecondes à une seconde).

Les filaments ou microdécharges ont un diamètre de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  et leur temps de vie est au maximum de l'ordre de 100 ns. Ces grandeurs dépendent de la pression et de la nature du gaz. Le courant circule uniquement dans ces filaments. Le rendement énergétique de ces décharges est élevé, et peut atteindre les 90%.

## 5. Plasmas d'onde de surface

En fin de thèse, dans le cadre de la coopération franco-qubécoise, j'ai passé trois mois au laboratoire de Physique des Plasmas de l'université de Montréal, sous la direction du professeur M. Moisan. L'équipe travaille sur les plasmas d'onde de surface.

Le travail que j'ai effectué a porté sur la caractérisation de la transition du mode uniforme ( $m = 0$ ) au mode dipolaire ( $m = 1$ ) de propagation de l'onde de surface par mesure du champ électrique radial. En effet, la quasi-totalité des études sur les plasmas d'onde de surface concerne le mode symétrique azimutal ( $m = 0$ ). Cette étude a été faite en fonction de la fréquence, du diamètre du tube (le réacteur) et de la nature du gaz. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 1.5.

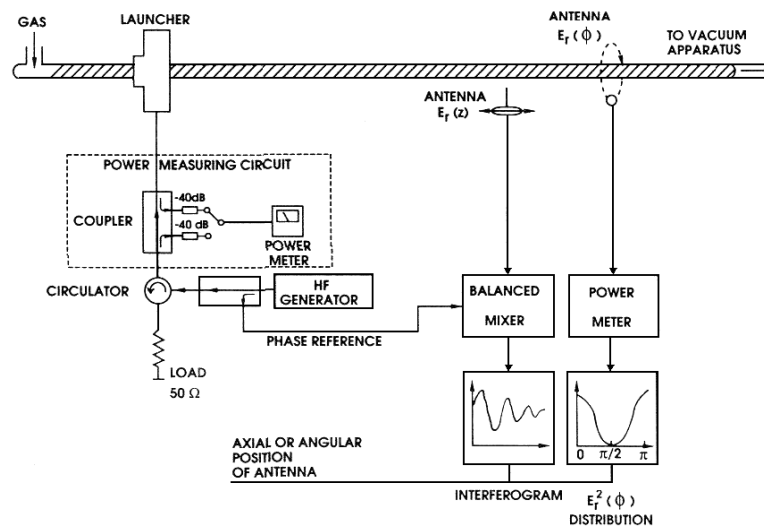


Figure 1.7. Dispositif expérimental (publication n°2).

La figure 1.8.a montre la mesure de la composante  $E_r^2(\phi)$  du champ électrique pour les modes  $m = 0$  et  $m = 1$  avec des colonnes de plasma faites dans des conditions identiques. Les modes sont sélectionnés par le couplage de l'excitateur. Il a été mis en évidence que la fréquence de coupure entre les deux modes dépendait uniquement du diamètre du réacteur.

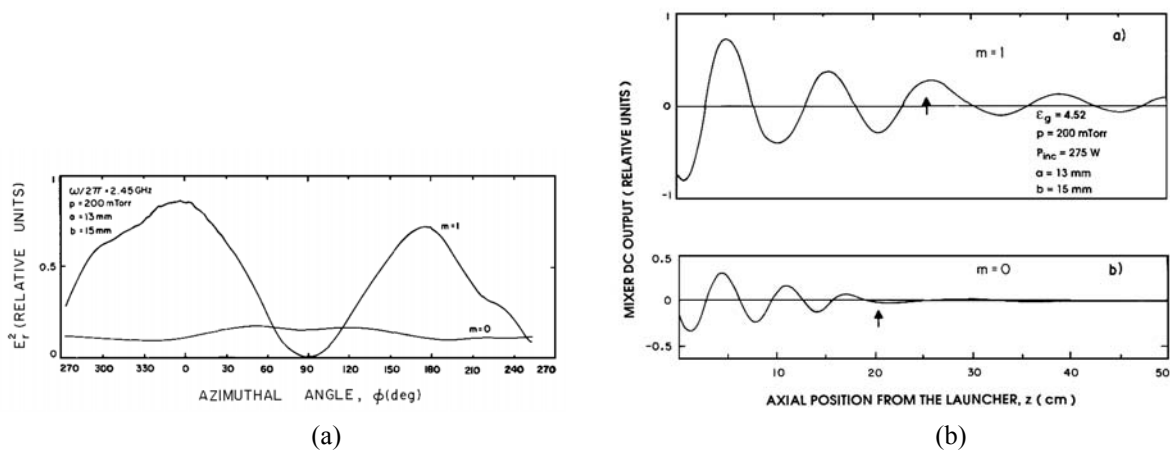
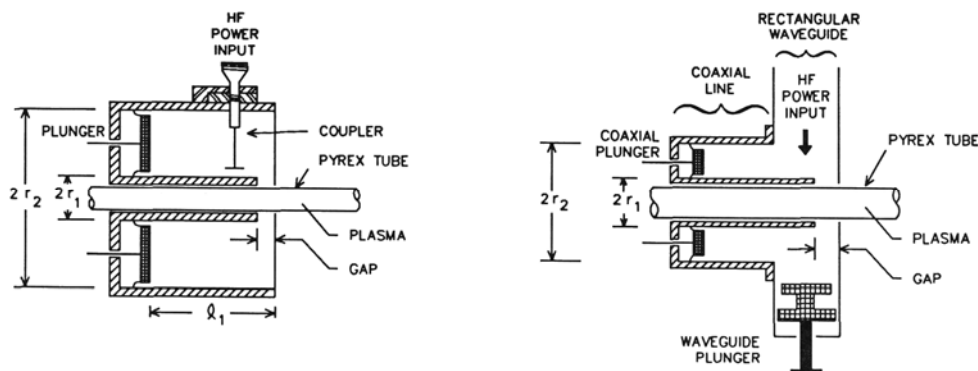


Figure 1.8. (a) Distribution azimutale de la composante radiale du champ électrique, pour une colonne de plasma d'onde de surface excitée selon deux modes (b) Interférogramme de phase typique de l'onde de surface le long de la colonne de plasma. Les flèches indiquent la position de la fin de la colonne (publication n°2).

La dispersion et l'atténuation de l'onde de surface dans les deux modes de propagation sont étudiées par des mesures d'interférométrie sur le champ électrique longitudinal. La figure 1.8.b montre un exemple d'interférogrammes obtenus dans chacun des modes. Le mode  $m = 1$  apparaît moins dispersif que le mode  $m = 0$  et, d'autre part, le mode  $m = 1$  a un coefficient d'atténuation plus faible.

### Généralités sur les plasmas d'onde de surface

Une onde de surface peut se propager le long d'une colonne de plasma si la densité électronique  $n_e$  est supérieure à un certain seuil défini par la densité de coupure  $n_c$ . Si, sur ce mode propre, on injecte une énergie électromagnétique suffisante à un gaz, il y a à la fois ionisation et propagation de l'onde de surface. En effet, tant que l'énergie cédée par l'onde au milieu pour assurer la création et le maintien du plasma génère une densité électronique  $n_e > n_c$ , il y a propagation de l'onde de surface. Dès que  $n_e < n_c$ , l'onde est réfléchi et cède de l'énergie jusqu'à assurer à nouveau  $n_e > n_c$  et la propagation se poursuit. Le phénomène s'arrête lorsque l'énergie transportée par l'onde n'est plus suffisante pour assurer  $n_e > n_c$ .



*Schémas de deux modèles d'excitateurs d'onde de surface : avec antenne (à gauche), avec guide d'onde (à droite) (publication n°2)*

L'énergie est injectée par un excitateur qui réalise un couplage supérieur à 90%, dans une gamme de fréquences allant du kHz au GHz selon le modèle (figure ci-dessus). Le réacteur est un tube en verre dans lequel le plasma est créé de part et d'autre de l'excitateur et se propage vers les extrémités. Le champ électromagnétique de l'onde a trois composantes électriques  $E_r$ ,  $E_\phi$  et  $E_z$ . Seules les composantes électriques jouent un rôle vis-à-vis de la décharge. À l'extérieur  $E_r$  est la composante prépondérante, alors que dans le plasma  $E_z$  est prépondérante.

Les différents modes de propagation de l'onde de surface dans un milieu diélectrique cylindrique sont définis par la valeur de l'entier  $m$  intervenant dans le facteur de l'amplitude du champ électrique  $\exp(jm\phi)$ , où  $\phi$  est l'angle azimutal, en coordonnées cylindriques.

## 6. Polymérisation par plasma froid

Lors de mon arrivée en septembre 1991 en tant que maître de conférences au Laboratoire Électronique et Physicochimie des Couches Minces (EA 885) dirigé par le professeur H. Carchano, les sujets de recherche portaient sur le dépôt par pulvérisation cathodique de couches minces de composés ternaires d'arséniure de gallium pour des applications en électronique et sur la caractérisation de leurs propriétés physicochimiques et électroniques. Suite à la politique de contractualisation des laboratoires de recherche engagée par la DRED durant l'année 1991, il nous a été recommandé d'étendre notre activité aux dépôts par décharge lumineuse, cette technique étant proche de la pulvérisation cathodique et particulièrement adaptée à la polymérisation de films minces (voir p. 31). Dans un premier temps, j'ai fait une étude bibliographique pour évaluer les secteurs d'application dans lesquels la polymérisation par décharge lumineuse apportait une solution intéressante. Deux domaines ont émergé de cette étude : les biomatériaux et les accumulateurs électriques à électrolyte polymère.

### 6.1. Film mince biocompatible

La première recherche mise en place dans ce nouvel axe était une collaboration avec le CRIIT de Génie Biologique et Médical de la région PACA et la société pharmaceutique Zambon. Ce dernier nous a fait part de problèmes liés à la dégradation de la surface des cathéters et de son intérêt pour un traitement de passivation de la surface interne des cathéters. La démarche adoptée a été de réaliser un dépôt de polymère directement à l'intérieur du cathéter<sup>8</sup>.

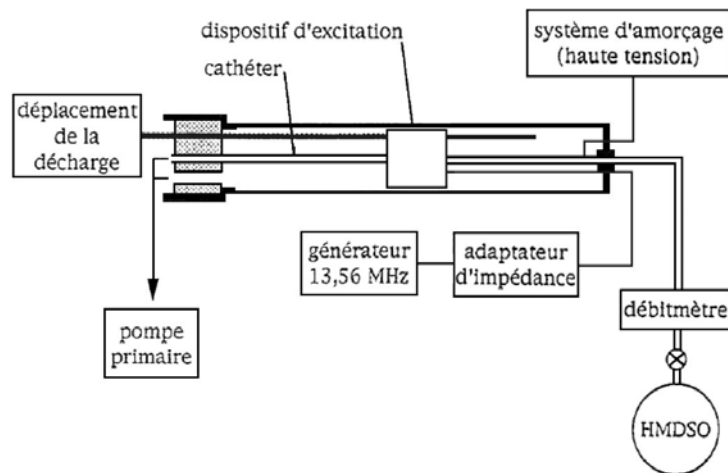


Figure 1.9. Dispositif expérimental (publication n° 4).

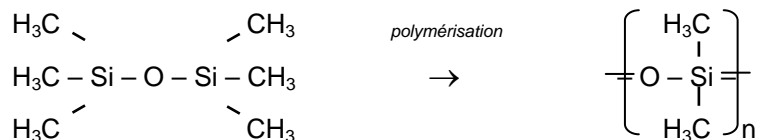
Pour cela, le plasma doit être généré dans le cathéter. La spécificité de ce sujet tient donc en partie aux caractéristiques du réacteur (diamètre des cathéters à traiter de 0,5 à 1 mm). Le réacteur de dépôt, représenté sur la figure 1.9, est constitué par le cathéter lui-même dans lequel la décharge électrique radiofréquence est générée sur une longueur de 1 cm environ. Le traitement sur la totalité de la longueur du cathéter se fait par déplacement des électrodes ou

<sup>8</sup> Publication dans *European Polymer Journal* jointe en fin de chapitre.



du cathéter. À cause du faible volume du réacteur, la probabilité d'avoir suffisamment d'électrons libres pour démarrer la décharge (les *électrons-germes*) est faible et il est nécessaire d'ajouter un dispositif d'amorçage constitué par une source THT.

Le monomère choisi est l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO), de formule :



Par polymérisation, on obtient des revêtements résistants aux produits corrosifs, hydrophobes et biocompatibles grâce à la chaîne polysiloxane. Elle forme un squelette extrêmement flexible avec une énergie de liaison Si-O relativement élevée et les méthyles pendants orientés vers l'extérieur donnent un caractère hydrophobe au matériau. La polymérisation se fait facilement par décharge lumineuse et est souvent utilisée pour obtenir des films hydrophobes ou diélectriques.

L'analyse de l'émission optique du plasma montre la présence de radicaux CH et d'hydrogène (H et H<sub>2</sub>) dans la décharge. Les dépôts sont étudiés par microscopie électronique et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en fonction de la pression du monomère. Pour les pressions peu élevées, autour de 1,3 Pa, les spectres FTIR des films de poly(HMDSO) révèlent une structure plus réticulée ou ramifiée, avec des chaînes linéaires plus longues qu'aux pressions de l'ordre de 13 Pa. Ce dispositif original de polymérisation par plasma présente des vitesses de dépôt remarquablement importantes (jusqu'à 60 nm s<sup>-1</sup>). Les dépôts aux pressions les plus faibles ont une surface lisse, identique à celle du substrat, et une bonne adhérence.

Pour terminer, la photographie de la figure 1.10 montre le plasma entre les électrodes annulaires.

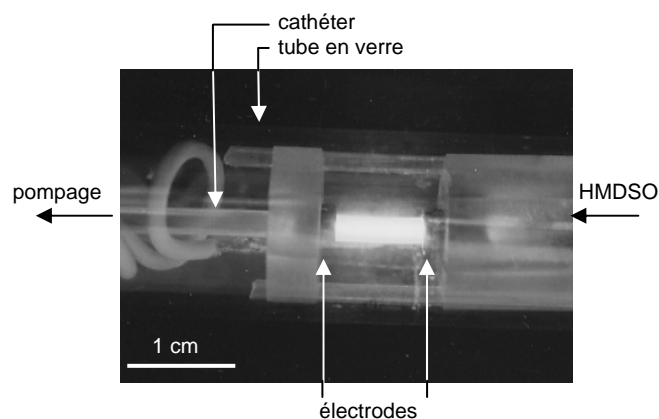
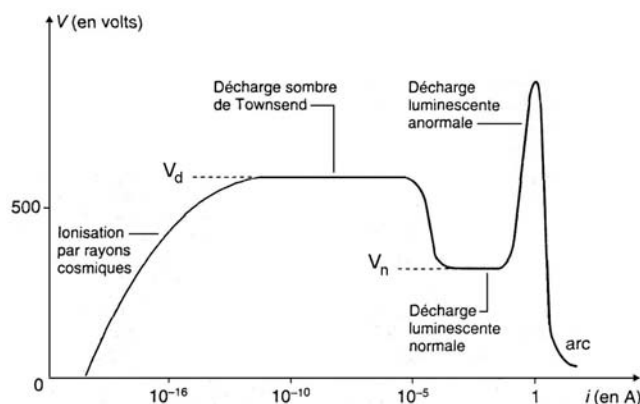


Figure 1.10. Photographie du système d'excitation (la zone claire entre les deux électrodes correspond au plasma).

## Généralités sur la décharge lumineuse

Le plasma froid est un milieu très réactif grâce à la présence de radicaux libres et d'espèces ionisées. Il permet la polymérisation d'un grand nombre de monomères dans une décharge lumineuse générée sous pression réduite.



Caractéristique tension - courant et régimes de décharge

Les différents états d'une décharge à basse pression sont décrits par la classique caractéristique courant – tension de la figure ci-dessus. Les différents régimes de décharge, lorsque l'on augmente l'énergie fournie au gaz, sont précisés. La décharge lumineuse correspond à une phase dans laquelle le gaz devient lumineux et le potentiel décroît. Le palier correspond à la décharge lumineuse dite *normale*, dans laquelle le potentiel et la densité de courant restent constants tant que la décharge ne couvre pas toute la surface de la cathode. Lorsque la décharge couvre la totalité de la surface de la cathode, une augmentation de  $V$  entraîne l'augmentation de  $I$  (décharge lumineuse anormale). Dans cette figure,  $V_d$  est le potentiel disruptif ou potentiel de claquage, donné en fonction du produit pression - distance ( $p.d$ ) par la loi de Paschen<sup>9</sup>, et  $V_n$  est le potentiel cathodique normal, légèrement inférieur au minimum de Paschen (de l'ordre de  $0,7.V_m$ ). Si le courant est augmenté, le bombardement devient suffisamment important pour élever la température de la cathode jusqu'à sa vaporisation. La tension  $V$  chute et le courant  $I$  devient très important : on passe au régime d'arc.

Les décharges lumineuses sont habituellement créées sous vide primaire par un générateur radiofréquence (du kHz au GHz). Pour les fréquences élevées, les électrons oscillent entre les électrodes et acquièrent suffisamment d'énergie pour entretenir la décharge par collision. Les électrons secondaires (les électrons issus du bombardement de la cathode) ne jouent alors aucun rôle, contrairement aux décharges lumineuses en continu. Selon la fréquence utilisée, l'excitation peut se faire par deux électrodes coplanaires (couplage capacitif) placées dans ou à l'extérieur du réacteur, par une self entourant un réacteur tubulaire (couplage inductif), par antenne ou cavité (plasma micro-onde).

Le plasma est généré dans le réacteur contenant le monomère qui peut être liquide ou gazeux sous les conditions normales. On peut également générer un plasma dans un mélange monomère - argon, introduire un gaz non polymérisable pour obtenir des groupes fonctionnels (groupes hydroxyles, carbonyles ou amines avec, par exemple, un plasma contenant  $H_2O$ ,  $CO$  ou  $N_2$  respectivement). Cette technique permet également de déposer des couches à partir de mélanges gazeux qu'il serait impossible de polymériser par les procédés chimiques conventionnels.

<sup>9</sup> Pour une certaine valeur optimale du produit  $p.d$ , le potentiel disruptif passe par un minimum  $V_m$  (minimum de Paschen), dépendant du gaz et du matériau de la cathode. On peut expliquer qualitativement ce minimum en disant qu'aux faibles valeurs de  $p.d$  il n'y a pas assez de molécules pour que l'ionisation soit importante et qu'aux fortes valeurs de  $p.d$ , le trop grand nombre de molécules empêche les électrons d'atteindre des énergies suffisantes pour ioniser.

## 6.2. Polymère électrolyte

Lors du démarrage de ce sujet, une voie qui se développait depuis une dizaine d'années était l'utilisation d'un électrolyte polymère pour le stockage de l'énergie, afin de réaliser des batteries sous forme de couches minces, plus légères et moins coûteuses que les accumulateurs traditionnels. L'électrolyte était habituellement obtenu par dissolution d'un polymère (polyoxyde d'éthylène ou polyoxyde de propylène, dans les premiers travaux) et d'un sel de lithium dans un solvant organique, puis séché sous forme de film. Notre but était d'obtenir des couches minces d'électrolyte par polymérisation de l'oxyde de propylène dans une décharge lumineuse et l'incorporation d'un sel de lithium (LiI ou LiClO<sub>4</sub>) pendant ou après la formation du polymère.

L'utilisation de la polymérisation par plasma permet de déposer un polymère sans impureté ou trace de solvant risquant de diminuer la conduction ionique. L'incorporation du sel peut se faire pendant la phase de dépôt du polymère, par évaporation thermique du sel, soit pendant la polymérisation, dans la décharge lumineuse, soit en alternant de courtes phases de polymérisation, puis d'évaporation thermique du sel, décharge éteinte.

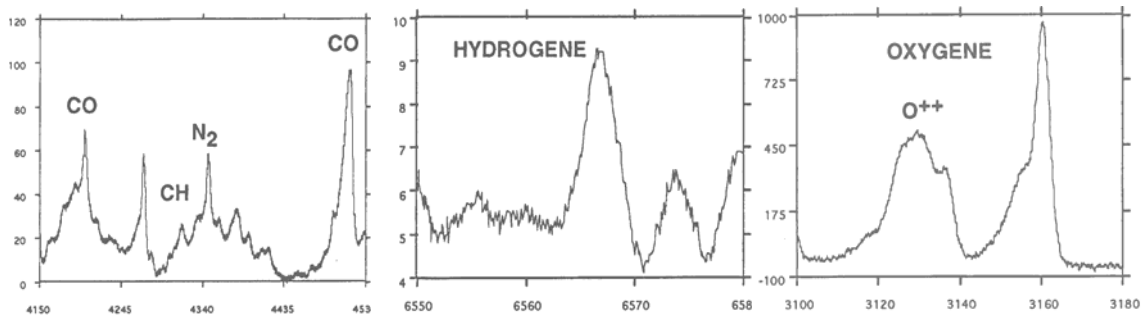
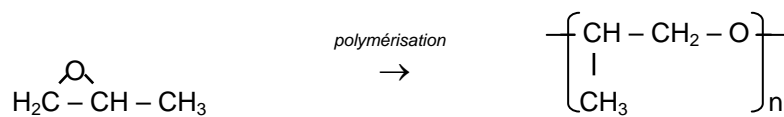


Figure 1.11. Spectres d'émission optique du plasma de PPO.

La première phase a consisté à déterminer les paramètres de dépôt du polypropylène oxyde (PPO) à partir de l'oxyde de propylène :



La spectroscopie d'émission optique renseigne sur les espèces créées dans la décharge (figure 1.11). Leur concentration dépend de la pression et de la puissance fournie à la décharge et se trouve corrélée à la composition du polymère. La vitesse de dépôt est également liée à ces paramètres.

Les couches déposées sont analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (figure 1.12). La quantité des liaisons C-O et C=O est inversement proportionnelle à la quantité des liaisons C-H, ce qui traduit une différence dans la structure du polymère, les chaînes les plus longues ayant la plus grande quantité de liaisons C-O.

Cette étude a montré, en accord avec la bibliographie, la difficulté de polymériser par plasma un monomère contenant un cycle éther. Néanmoins les films déposés aux puissances et pressions les plus basses des gammes étudiées ont bien la structure du PPO.

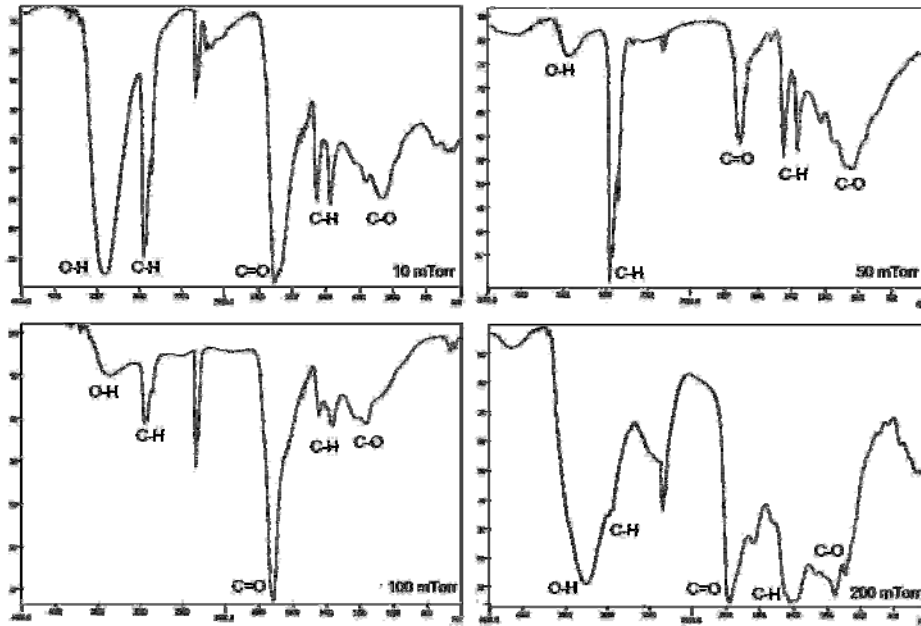


Figure 1.12. Spectres de transmission infrarouge des polymères déposés sous quatre pressions différentes du monomère ( $P = 10 \text{ W}$ ).

La deuxième phase a été l'introduction du sel par évaporation thermique pendant la polymérisation ou en alternant évaporation et polymérisation (figure 1.13). La polymérisation est contrôlée par la pression partielle du monomère dans le réacteur et l'énergie de la décharge lumineuse (tension  $v_{rf}$ ). La quantité d'ions  $\text{Li}^+$  dans le dépôt est contrôlée par la tension de chauffage  $V_{EVAP}$  et dépend également de la pression de travail. Malgré les différentes méthodes testées et les résultats de l'analyse spectroscopique infrarouge des échantillons montrant la présence des ions  $\text{ClO}_4^-$ , la conductivité est trop faible pour mettre en évidence une conduction ionique. D'autre part, il est très difficile de contrôler la quantité de lithium introduite dans le polymère, et de la mesurer par les techniques d'analyse classiques. Les conductivités obtenues restent proches de celle du polymère pur. Dans le cas des essais d'incorporation du sel par évaporation thermique pendant la polymérisation, une dissociation du sel peut conduire à un *verrouillage* de l'anion et du cation sur la chaîne du polymère. D'autre part, un film trop dense et trop réticulé, conséquence de la polymérisation par plasma, peut limiter l'incorporation du sel lors des essais par trempage de la couche dans une solution contenant le sel. La deuxième étape de ce programme de recherche n'a pas abouti aux résultats escomptés. Malgré les nombreux essais menés, nous avons décidé d'arrêter ce sujet en septembre 1997.

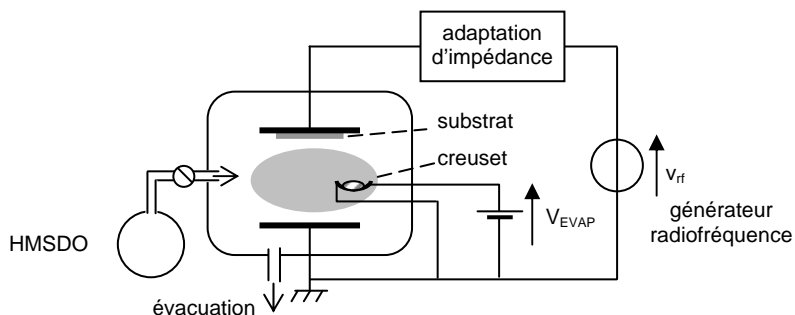


Figure 1.13. Dispositif de polymérisation par plasma combiné avec l'évaporation thermique.

## Généralités sur la polymérisation par plasma

Lorsque la décharge est créée, la phase gazeuse est un mélange complexe constitué par le monomère introduit dans le réacteur, des espèces ionisées et des espèces excitées du monomère, des fragments du monomère et des produits de réaction qui ne participent pas à la polymérisation. La figure ci-dessous illustre les différentes interactions que l'on peut avoir entre les molécules du monomère  $M$ , les produits de polymérisation et le substrat.

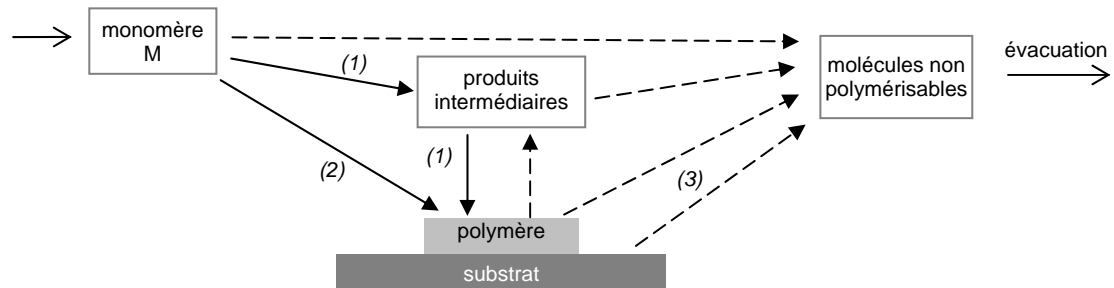


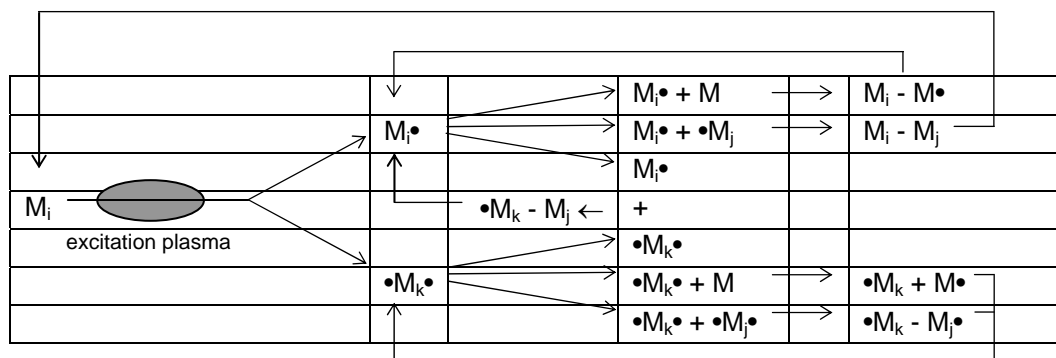
Illustration des différentes interactions dans le plasma :

(1) polymérisation par plasma, (2) condensation du monomère (polymérisation induite par le plasma), (3) ablation

En ce qui concerne la polymérisation, deux mécanismes sont proposés dans la littérature. Sans entrer dans le détail de ces théories, il s'agit du mécanisme d'amorçage en chaîne de Bell<sup>10</sup> et de la croissance pas à pas, appelé *Rapid Step Growth Polymerization*, de Yasuda<sup>11</sup>.

Dans la première théorie, les ions et les radicaux formés par collisions électroniques amorcent la polymérisation. Par collision, ces espèces de première génération forment des espèces de deuxième génération. Le processus se poursuit ensuite en phase gazeuse ou sur les surfaces à proximité du plasma, en fonction de l'adsorption du monomère ou des radicaux.

Dans la deuxième théorie, les mécanismes de polymérisation à partir d'un monomère  $M_i$  font intervenir un ou deux sites réactifs. Les espèces croissent par recombinaison des sites actifs ou par addition du monomère, le produit subissant des cycles successifs d'activation ou de désactivation. La figure ci-dessous regroupe ces cycles. L'espèce activée, pouvant participer à une réaction chimique par liaison covalente, est notée  $M^\bullet$  et celle ayant deux liaisons activées est représentée par  $\bullet M^\bullet$ . Les espèces  $M_j$  et  $M_k$  sont des molécules de tailles différentes formées à partir du monomère initial  $M_i$ .



« Rapid Step Growth Polymerization » de Yasuda

<sup>10</sup> Hollahan J.R. et Bell A.T., *Techniques and applications of plasma chemistry*, Wiley Interscience Publications, New-York (1974)

<sup>11</sup> Yasuda H., *Plasma polymerization*, Academic Press Inc., London (1985)

## 7. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt largement employée, plus répandue que la polymérisation par décharge lumineuse, car elle permet de déposer quasiment n'importe quel matériau (voir p. 37). J'ai utilisé cette technique de dépôt une première fois au cours de mes travaux de doctorat portant sur la réalisation et la caractérisation de films d'arséniure de gallium amorphe. Dans ce travail, il s'agissait de pulvérisation réactive : la cible était en gallium et un gaz, l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), était introduit dans la décharge pour fournir l'arsenic. La stœchiométrie du film était obtenue en ajustant la pression partielle d'arsine et la puissance électrique fournie à la décharge. Ce même procédé est utilisé pour réaliser la couche d'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) des capteurs de gaz développés actuellement dans notre équipe : on utilise une cible en tungstène et une pression partielle de dioxygène est introduite dans la décharge. Je présenterai ici seulement deux aspects particuliers relatifs à la pulvérisation cathodique : la pulvérisation d'un matériau présentant des propriétés de conduction ionique et la pulvérisation d'un composé ternaire à partir d'une cible constituée par le même matériau.

### 7.1. Pulvérisation cathodique d'un conducteur ionique

La couche sensible des capteurs d'ammoniac (présentés dans la partie suivante de ce mémoire) a été obtenue dans un premier temps par pulvérisation cathodique d'une cible de bromure de cuivre ( $\text{CuBr}$ ). Le bromure de cuivre est un conducteur mixte, c'est-à-dire présentant une conduction à la fois électronique, par trous d'électron, et ionique, par lacunes d'ion cuivre. La pulvérisation cathodique nous a permis de déposer des couches minces de ce matériau sur différents types de substrat (verre, époxy, kapton ou silicium oxydé) comportant des électrodes de cuivre interdigitées.

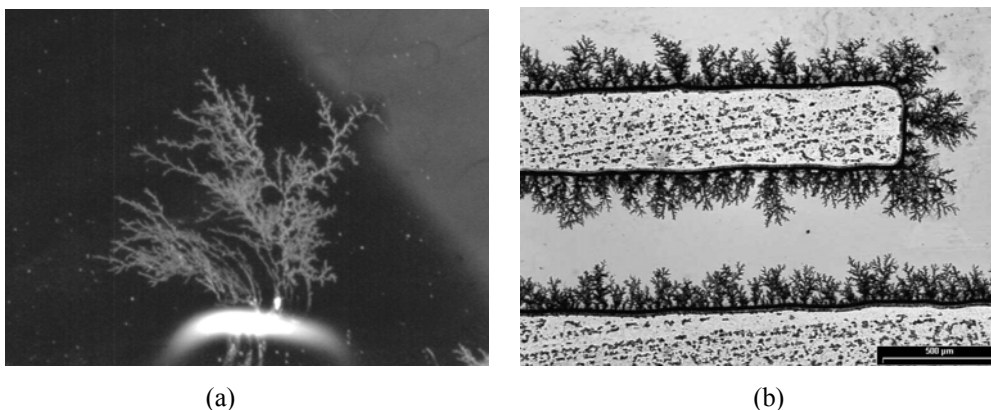


Figure 1.14. Microphotographie optique de structures arborescentes formées pendant le dépôt de  $\text{CuBr}$  :  
(a) au niveau de la fixation métallique du substrat (l'arborescence mesure environ 8 mm de hauteur),  
(b) avec des électrodes de cuivre interdigitées (publication n° 14).

Nos travaux ont mis en évidence des phénomènes de décomposition et d'électromigration conduisant à la formation de dendrites de cuivre pendant le dépôt, sous certaines conditions expérimentales (figure 1.14). Des phénomènes de cette nature sont habituellement observés et étudiés en milieu liquide.

Les structures arborescentes que nous avons observées se produisent lorsqu'un point ou une partie de la surface du substrat, une électrode par exemple, est relié à la masse. Cette connexion se fait par les fixations métalliques qui permettent de maintenir le substrat en face de la cible (figure 1.15). Dans la configuration de notre réacteur, la tension d'autopolarisation de la cible est négative et le potentiel plasma est positif (voir p. 39). En effet, quand un objet électriquement isolant est placé dans le plasma, une gaine se forme autour de cet objet et son potentiel de surface, le potentiel flottant  $V_f$ , prend une valeur positive (potentiel mesuré dans nos conditions de dépôt  $V_f \approx 35 \text{ V}$ )<sup>12</sup>. La surface de la couche de CuBr déposée sur le substrat est donc également soumise au potentiel flottant. Une cellule électrochimique est alors involontairement formée par les parties du substrat à la masse, qui forment la cathode, et le plasma qui constitue l'anode. Le dépôt de CuBr se trouvant entre les deux est soumis à une différence de potentiel qui conduit à l'électrolyse du matériau pendant la pulvérisation.

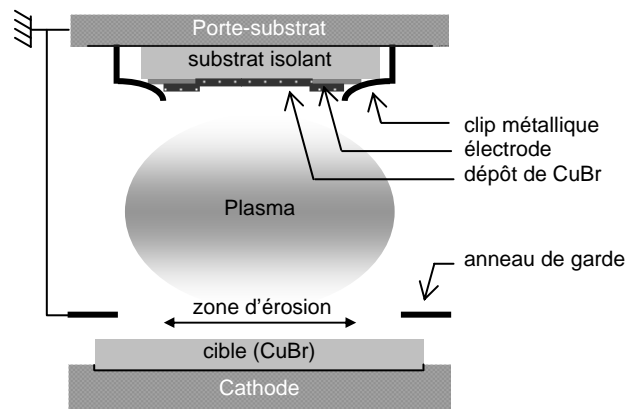


Figure 1.15. Représentation schématique du réacteur (publication n° 14).

Cette décomposition a été étudiée expérimentalement dans des cellules (+)Au/CuBr/Cu(-) à l'air libre. Avec une différence de potentiel de seulement 10 V, des structures arborescentes résultant de l'électrolyse du CuBr sont observables au niveau de la cathode. De plus, les différents régimes de croissance de ces structures arborescentes ont été simulés numériquement en collaboration avec l'équipe *Modélisation* du laboratoire. Il s'agit là d'une étude originale car il existe peu de travaux relatifs aux phénomènes d'électrolyse dans des couches minces solides.



Figure 1.16. Cible de CuBr après une heure de pulvérisation magnétron (diamètre de la cible : 40 mm ; pression Ar : 3 Pa ; tension d'autopolarisation : - 600 V) (publication n° 14).

<sup>12</sup> Placé au contact du plasma, un substrat isolant va être heurté par les électrons et les ions avec une densité de courant plus importante pour les premiers. La surface isolante va donc se charger négativement par rapport au potentiel plasma. Cependant, cette charge va repousser les électrons et attirer les ions positifs. Il se crée donc un équilibre dont le résultat est le potentiel flottant  $V_f$ , toujours inférieur au potentiel plasma.

Un phénomène similaire est également observé au niveau de la cible lors de pulvérisation cathodique avec un magnétron (figure 1.16). Dans ce cas, il se forme une importante charge d'espace négative en surface à cause du grand nombre d'électrons créés et piégés à proximité de la cible. Il en résulte une différence de potentiel entre la zone centrale exposée au plasma, qui se charge négativement, et la périphérie protégée par l'anneau de garde relié à la masse. Cette différence de potentiel peut entraîner une décomposition de la surface de la cible lorsque la puissance fournie à la décharge est suffisante.

### Généralités sur la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt largement utilisée dans l'industrie. Le principe est basé sur l'éjection des atomes d'une cible constituée par le matériau que l'on veut déposer. Pour cela, la surface de la cible est bombardée par des ions argon accélérés par un champ électrique appliqué entre la cible et une électrode en regard, sur laquelle est fixé le substrat. La source d'ions argon est une décharge lumineuse créée sous basse pression par le champ électrique (figures ci-dessous). Une décharge continue permet de déposer un matériau conducteur lorsque la cible est portée au potentiel négatif, qui permet d'attirer les ions  $\text{Ar}^+$  à sa surface (figure a). Ce même dispositif permet la gravure d'une couche, en plaçant cette fois le film à graver à la place de la cible.

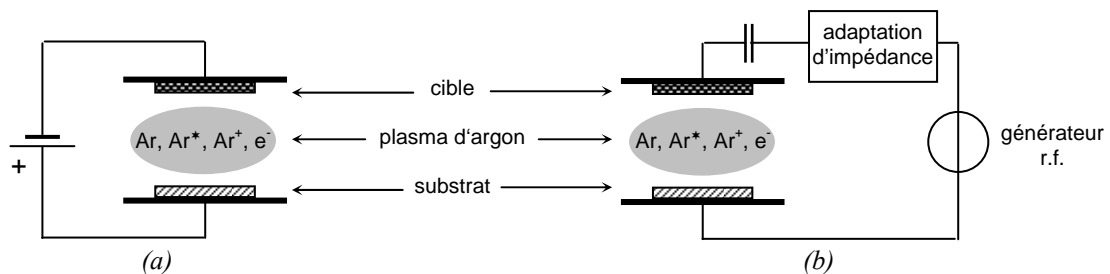


Figure a : décharge continue (cible conductrice)

Figure b : décharge radiofréquence

La pulvérisation d'un matériau diélectrique avec une source de tension continue entraîne l'accumulation d'ions  $\text{Ar}^+$  en surface de la cible, jusqu'à l'extinction de la décharge. Il est donc nécessaire d'appliquer une tension variable pour entretenir la décharge lumineuse d'argon. De plus, la tension appliquée à la cible doit avoir une valeur moyenne négative, de manière à assurer le bombardement de sa surface par les ions  $\text{Ar}^+$ . La tension variable est habituellement fournie par un générateur radiofréquence (13,56 MHz sous quelques kilovolts) et la composante continue provient d'un phénomène d'autopolarisation créé par le couplage capacitif entre le générateur et l'électrode portant la cible (figure b).

Différents paramètres jouent sur la structure et la stœchiométrie du dépôt, en particulier la puissance fournie à la décharge, dont va dépendre l'énergie des particules arrivant sur le substrat, et la pression, dont va dépendre la thermalisation des particules dans leur trajet de la cible au substrat. Un avantage important de cette technique est que les couches obtenues peuvent avoir la même composition que la cible.

On parle de pulvérisation simple lorsque le plasma est créé par un gaz chimiquement neutre, l'argon. Le dépôt résulte exclusivement de la pulvérisation de la cible. Dans le cas de la pulvérisation réactive, un gaz réactif est introduit dans la décharge d'argon et le dépôt obtenu résulte de la pulvérisation de la cible par les ions argon et de la dissociation des molécules du gaz introduit ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  par exemple).

La pulvérisation cathodique magnétron permet d'augmenter la densité d'ions  $\text{Ar}^+$  au voisinage de la cible. Pour cela, on dispose des aimants sous la cible. La combinaison du champ magnétique créé par les aimants et du champ électrique appliqué entre les deux électrodes confine les électrons dans des trajectoires hélicoïdales à proximité de la cible. Il en résulte une zone d'ionisation plus importante et donc une efficacité de pulvérisation accrue. La décharge peut également être entretenue à des pressions plus faibles.



## 7.2. Pulvérisation cathodique d'un composé ternaire

La conduction ionique dans les couches de  $\text{CuInS}_2$  est étudiée au Laboratoire Chimie Provence (directeur : P. Knauth) par l'équipe *Électrochimie des Matériaux* (responsable : T. Djenizian). Ce matériau est un candidat intéressant pour la réalisation de photopiles et il existe un certain nombre de publications sur le dépôt de couches de  $\text{CuInS}_2$  par différentes techniques, y compris la pulvérisation cathodique. Cependant, une exposition du matériau après dépôt à des vapeurs sulfureuses ou à  $\text{H}_2\text{S}$  est toujours nécessaire.

Nous avons tenté de déposer ce matériau en une seule étape, par pulvérisation cathodique d'une cible de  $\text{CuInS}_2$ . De façon générale, cette technique permet un contrôle optimal des caractéristiques des couches minces déposées, et cela, pour un grand nombre de matériaux. Cependant, il existe peu d'exemples de matériaux ternaires directement pulvérisés.

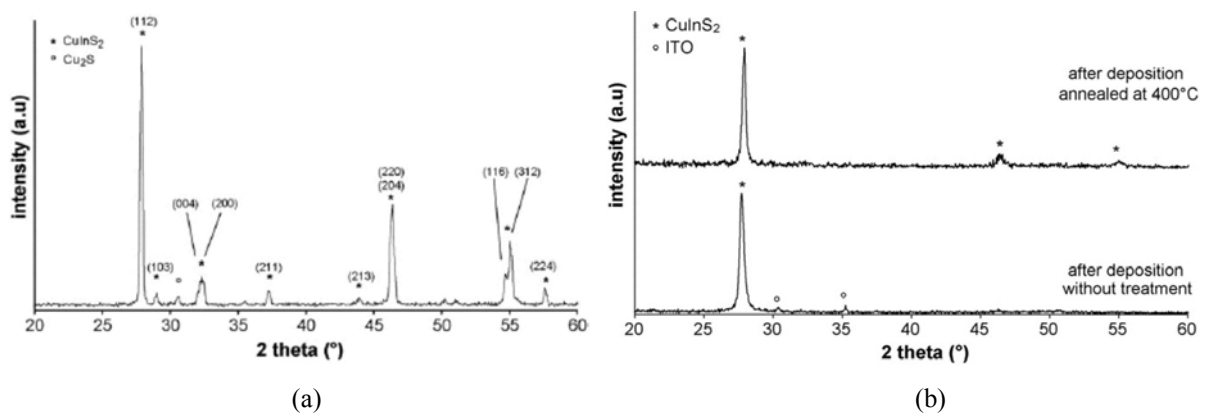


Figure 1.17. Spectres de diffraction X de la cible (a) et d'un échantillon obtenu par pulvérisation (b) (publication n° 20).

Notre étude montre l'importance de la composition et de la structure de la cible pour obtenir directement des couches minces de  $\text{CuInS}_2$ . Partant d'un mélange stœchiométrique de poudres de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{In}_2\text{S}_3$ , un recuit de cette poudre est nécessaire pour obtenir une phase chalcopyrite de  $\text{CuInS}_2$  quasiment pure (figure 1.17.a). Cette poudre est ensuite pressée à froid pour constituer la cible. L'étude des paramètres de dépôt (puissance, pression et temps de dépôt) permet un contrôle de la morphologie et de l'épaisseur du film.

Dans les conditions optimales de dépôt, les couches ont la composition et la structure recherchées. La figure 1.17.b montre le spectre de diffraction d'un échantillon après dépôt. Le pic de diffraction à  $27,8^\circ$  correspond à l'orientation préférentielle (112) de la phase chalcopyrite du  $\text{CuInS}_2$ . La pulvérisation cathodique simple, sans gaz réactif, permet donc le dépôt d'un composé ternaire sans chauffage du substrat pendant le dépôt et sans recuit, ni traitement chimique après dépôt.

### Mécanisme d'autopolarisation de la cible

Le paramètre qui pilote la pulvérisation cathodique radiofréquence est la tension d'autopolarisation de l'électrode excitée, couplée capacitivement au générateur, l'autre électrode étant reliée à la masse du générateur. C'est cette tension d'autopolarisation, négative, qui permet la pulvérisation de la cible placée sur l'électrode excitée.

Quand la décharge est initiée, la capacité de couplage se charge rapidement par le courant électronique provenant du bombardement électronique pendant l'alternance positive et le potentiel de la cible diminue rapidement. Pour l'alternance suivante, la cible est à un potentiel négatif et c'est le courant résultant du bombardement de la cible par les ions positifs qui tend à décharger la capacité de couplage. La mobilité des ions étant plus faible que celle des électrons, le potentiel de l'électrode tend plus lentement vers zéro pendant l'alternance négative. La valeur moyenne du potentiel de l'électrode excitée tend donc vers une valeur limite  $V_{DC}$  appelée *tension d'autopolarisation*. Comme les courants électroniques et ioniques recueillis sur la cible sont proportionnels aux aires des électrodes à la masse et excitée respectivement, le signe et la valeur de  $V_{DC}$  va dépendre de la géométrie du réacteur. Dans les configurations habituelles, l'aire effective à la masse comprend l'électrode et les parois latérales du réacteur. La tension résultante  $V_{DC}$  est alors négative pour assurer un courant moyen nul en régime permanent. La cible est donc placée sur l'électrode excitée, pour être bombardée par les ions  $Ar^+$ . Les graphes de la figure ci-dessous ont été obtenus par simulation du circuit électrique équivalent simplifié de la décharge. Ils résument la génération de la tension d'autopolarisation  $V_{DC}$ .

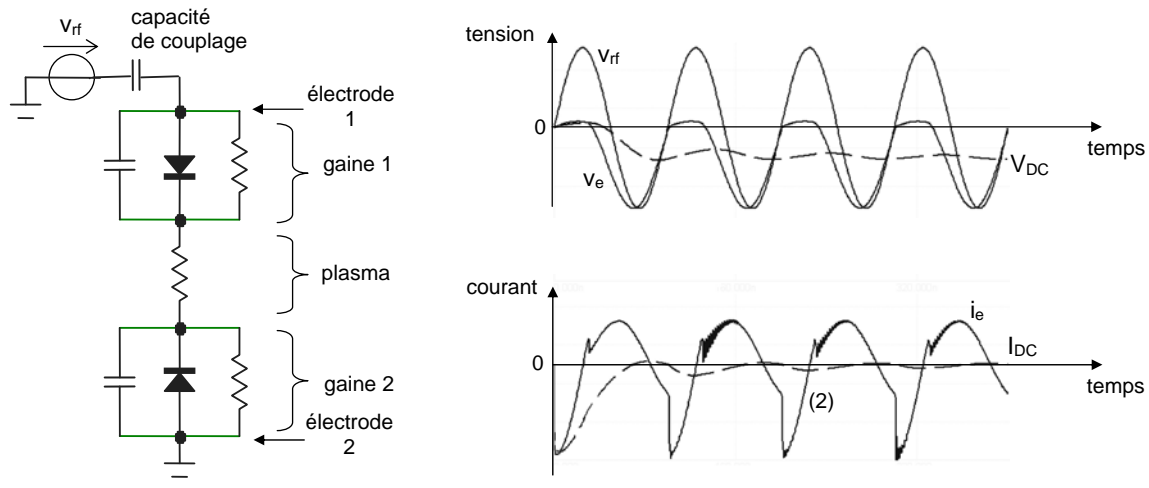


Illustration des tensions et du courant dans un réacteur couplé capacitivement au générateur :

$v_{rf}$  : tension radiofréquence délivrée par le générateur

$v_e$  : tension résultante sur l'électrode 1

$V_{DC}$  : valeur moyenne de la tension  $v_e$  (tension d'autopolarisation)

$i_e$  : courant traversant l'électrode 1 avec la contribution du courant ionique et du courant électronique

$I_{DC}$  : valeur moyenne du courant  $i_e$ , nulle en régime permanent

Remarque : le schéma électrique équivalent des gaines correspond à une impédance en parallèle avec une diode. Cette dernière traduit l'effet de redressement entre le plasma et une surface polarisée dû à la différence de mobilité entre les ions et les électrons.

## 8. Conclusion

Ce rapide tour d'horizon des décharges électriques dans les gaz montre la diversité de cet objet physique que l'on appelle plasma. L'aspect visuel de ces plasmas est souvent magique pour celui qui les voit pour la première fois. Des effets mécaniques macroscopiques générés par certaines décharges peuvent également être surprenants.

C'est pour cela que, en marge de mon activité expérimentale autour des plasmas, j'ai réalisé des dispositifs expérimentaux permettant de générer ces décharges de façon simple et peu coûteuse, et de les présenter hors du laboratoire sous la forme d'animations ou de conférences devant des classes d'élèves ou à l'occasion de manifestations scientifiques tous publics. Cette activité de vulgarisation scientifique se situe évidemment dans le cadre des actions visant à motiver les jeunes pour les carrières scientifiques, en particulier en physique, mais également les moins jeunes, pour (re)donner le goût de l'expérimentation et de la réflexion.

La gamme des plasmas de décharge électrique dans des gaz que l'on peut produire avec des dispositifs très simples, réalisés avec du matériel de fonds de tiroir, est large. Ces manipulations de coin de table permettent de mettre en évidence, de façon plus ou moins spectaculaire, l'effet thermique de l'arc électrique, le caractère luminescent des plasmas et son application à l'éclairage, des effets mécaniques qui illustrent la propulsion ionique des sondes spatiales ou qui peuvent être exploités pour la reproduction sonore. L'aspect magique des plasmas a bien sûr été récupéré par des charlatans pour vendre des appareils pseudomédicaux<sup>13</sup>, des diagnostics énergétiques et dévoiler votre aura psychique<sup>14</sup> ou encore pour révéler des forces physiques jusqu'alors inconnues<sup>15</sup>. Les phénomènes physiques intervenant dans ces décharges sont suffisamment passionnants sans qu'on ait besoin d'invoquer des croyances au paranormal. Parler de la physique permet d'éveiller une certaine vigilance, sans doute utile pour tout le monde !

---

<sup>13</sup> Les appareils pour électrothérapie et traitements par d'arsonvalisation (décharge luminescente)

<sup>14</sup> L'effet Kirlian (décharge couronne et décharge à barrière diélectrique)

<sup>15</sup> Les *lifters* : propulsion antigravitationnelle et effet Biefeld-Brown (vent électrique produit par la décharge couronne)

## ***Publications***

21. Aguir K., Hadidou M., Lauque P., Despax B.  
Electrical and optical properties of r.f. glow discharge of amorphous  $Ga_xAs_{x-1}$  films.  
Journal of Non-Crystalline Solids vol. 113 p. 231-238, 1989
2. Margot-Chaker J., Moisan M., Chaker M., Glaude V.M.M., Lauque P., Paraszczak J., Sauvé G.  
Tube diameter and wave frequency limitation when using electromagnetic surface wave  $m=1$  (dipolar) mode to sustain a plasma column.  
Journal of Applied Physics vol. 66 (9) p. 4134-4148, 1989
3. Guillaumon J.C., Lauque P., Lebey T., Mayoux C.  
Les revêtements de protection pour les aéronefs et les lanceurs: le cas des peintures anti-foudre.  
Nouvelle revue d'aéronautique et d'astronautique n°2 p. 83-87, 1993
4. Lauque P., Carchano H., Jacolin C.  
Polymérisation par plasma froid d'un revêtement sur la surface interne de cathéters.  
European Polymer Journal, vol. 32 (6) p. 725-733, 1996
12. Lambert-Mauriat C., Lauque P., Seguin J.L., Albinet G., Bendahan M., Debierre J.M., Knauth P.  
Solid state electrolysis in CuBr mixed ionic-electronic conductor thin films : observation and modelling of fractal growth.  
ChemPhysChem, vol. 3, n° 1, p. 107-110, 2002
14. Seguin J.L., Lambert-Mauriat C., Aguir K., Bendahan M., Jacolin C., Lauque P.  
Degradation during sputter deposition of solid electrolyte thin films for microsystems.  
Thin Solid Films, vol. 422, p. 87-91, 2002
- 20 Cayzac R., Boucl'h F., Bendahan M., Lauque P., Knauth P.  
Direct preparation of crystalline  $CuInS_2$  thin films by radiofrequency sputtering.  
Materials Science and Engineering B, vol. 157, issues 1-3, p 66-71, 2009

## ***Conférences internationales***

1. Hadidou M., Lauque P., Akinnifesi J., Despax B.  
Spectres d'émission dans un plasma arsine-argon produit par décharge rf. Synthèse et propriétés du GaAs amorphe.  
7ème Coll. Int. sur les Plasmas et la Pulvérisation Cathodique - Le Vide, les Couches Minces, n° 246 p. 329-331, Antibes, France, juin 1989
2. Margot-Chaker J., Moisan M., Glaude V.M.M., Sauvé G., Chaker M., Lauque P., Paraszczak J.  
Tube diameter and wave frequency limitations when using the electromagnetic surface wave in the  $m = 1$  (dipolar) mode to sustained plasma column.  
IEEE International Conference on Plasma Science, Buffalo, New York, USA, May 22 - 24, 1989
3. Lauque P., Lebey T., Mayoux C., Guillaumon J.C.  
Electrical study of new coating material for the aircraft lightning protection.  
IEEE 3<sup>d</sup> International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, p. 624-626, Tokyo, Japan, July 1991
4. Lebey T., Mayoux C., Lauque P., Guillaumon J.C.  
Electrical properties and structural studies of paintings for the aircraft lightning protection.  
4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, p. 215-219, Sestri-Levante, Italy, June 22 – 25, 1992
5. Seguin J.L., Bendahan M., Lauque P., Jacolin C., Pasquinelli M., Knauth P.  
Preparation of thin films of copper(I) bromide for gas sensors.

E-MRS Spring Meeting : Symposium on Materials Aspect in Microsystem Technologies, Stasbourg, France, June 16 – 19, 1998

10. Knauth P., Lambert C., Debierre J.M., Bendahan M., Lauque P., Seguin J.L.  
Degradation and decomposition of CuBr thin solid films.  
E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, June 5-8 2001

19. Cyzac R., Boulc'h F., Mauriat C., Bendahan M., Lauque P., Knauth P.  
Preparation and electrical characterization of CuInS<sub>2</sub> for application in solar cells.  
Journées italo-françaises de Chimie, Turin, Italy, May 22-24 2006

### ***Conférences nationales***

1. Hadidou M., Lauque P., Aguir K., Despax B.  
Synthèse de GaAs amorphe par décharge lumineuse rf. Étude physicochimique et propriétés électriques.  
Journées de la Matière Condensée, Société Française de Physique, Toulouse, 12-14 septembre 1988

2. Lauque P., Jacolin C.  
Traitement interne de cathéters par plasma froid.  
Congrès SFP, Marseille, 4-8 septembre 1995

3. Jacolin C., Lauque P., Natoli J-Y.  
Élaboration et caractérisation de couches minces de polyoxydes d'oléine par plasma froid.  
Congrès SFP, Marseille, 4-8 septembre 1995

4. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Elaboration par pulvérisation cathodique r.f de films minces de sulfure de cadmium: propriétés électriques et application comme capteur d'ammoniac.  
Congrès POLCAP 98: Les matériaux pour les capteurs de pollution de l'environnement, nouvelles perspectives. Onzième entretiens du centre Jacques Cartier, Grenoble, 7-9 décembre 1998

6. Lauque P.  
Les plasmas froids à pression atmosphérique, une solution pour le traitement des effluents gazeux  
ST Microelectronics - CREMSI, Fuveau (Rousset) 30 mars 2001

### ***Contrats et conventions***

STELMI (La Courneuve)  
CNES (Toulouse)  
Société VEGATEC (Rousset)

### ***Collaborations***

Laboratoire de Physique (Université de Montréal), M. Moisan  
Société ZAMBON (Sophia-Antipolis)  
Laboratoire PIIM, J. Pourcin  
Laboratoire EDIFIS, P. Knauth  
Laboratoire LPDSO, M. Pasquinelli  
Laboratoire MATOP, J. M. Debierre  
Laboratoire MADIREL - LCP, P. Knauth et F. Boulc'h

## ***Encadrements***

encadrement à

DEA Sciences des Matériaux (Aix-Marseille 3) 50 %  
Étude de faisabilité de modification des propriétés de surface par décharge r.f. pour améliorer la compatibilité biologique: application au traitement interne de cathéters.  
Thierry Gandelheid, mars - juin 1993

DEA Génie Électrique (Aix-Marseille 3) 50 %  
Étude et réalisation de films polymère électrolyte par polymérisation plasma.  
Ould Moctar Cheikh, mars - juin 1997

DUT de Mesures Physiques (IUT Aix-Marseille 3)  
Élaboration et caractérisation de couches minces de polymères pour réaliser des électrolytes solides.  
Stéphanie Basset, avril - juin 1995

DUT de Mesures Physiques (IUT Aix-Marseille 3)  
Élaboration et caractérisation de couches minces de polyoxides d'oléines par plasma froid.  
Thierry Frebault, avril - juin 1996

Maîtrise de Physique (Aix-Marseille 3)  
Étude et réalisation d'un polymère électrolyte par décharge lumineuse pour des dispositifs intégrés de stockage d'énergie.  
Gregory Bizarri et Nicolas Lahondes, février - mars 1997

## ***Animation scientifique, vulgarisation***

« Le plasma, qu'est-ce que c'est ? »

La physique des décharges électriques dans les gaz illustrée par des expérimentations : présentation scientifique tout public sous forme d'une animation interactive ou d'un exposé.

- Rencontres Chercheurs – Professeurs du secondaire, IM2NP équipe *Microcapteurs*, chaque année depuis 2001.  
Cette opération, sous la tutelle du Rectorat d'Aix-Marseille, est destinée à valoriser les enseignements d'EEA et les métiers de la recherche auprès des enseignants du secondaire.  
<http://www.im2np.fr/news/rencontres-rectorat/index.html>
- Souk des Sciences, place de la Rotonde à Aix en Provence, 2003  
Animation et discussions avec les visiteurs.
- Journée de la Physique, théâtre Toursky, Marseille, 2006  
Animation et discussions avec le public, après la représentation de la pièce « Les Physiciens » de F. Dürrenmatt.
- Science en Fête, bibliothèque municipale de Saint Montan, Ardèche, 2006  
Animation tous publics, exposé illustré par des expériences suivi d'un débat.
- Fête de la Science, département GEII de Salon de Provence (IUT de Marseille), 2007 et 2008  
Exposé illustré par des expériences auprès de classes de collège et de lycée.
- Lycée professionnel Jean Moulin, Port de Bouc, 10 novembre 2008  
Exposés devant des classes de 1<sup>ère</sup> et Terminale Bac Pro électronique.
- Fête de la Science, organisée par la MJC de Venelles, Venelles, 29 novembre 2008  
Conférence : *Le plasma dans tous ses états*.
- Maison des Sciences de l'université de Provence, Espace Sciences de la matière  
Conférence devant des lycéens, 16 avril 2009, amphithéâtre Tian Calvet, site de Saint Jérôme.  
<http://maisondessciences.univ-provence.fr/document.php?pagendx=8645&project=escup>



## II

### Développement d'un capteur sélectif

#### Contexte

*Grâce à notre savoir-faire dans le domaine des dépôts en couche mince de tous types de matériaux et nos compétences dans les mesures électriques, nous avons démarré un nouveau sujet portant sur l'étude de films minces de conducteur ionique solide pour la détection de gaz. Cette recherche s'est effectuée en collaboration avec deux autres laboratoires : le laboratoire EDIFIS, avec le professeur P. Knauth, et laboratoire LPDSO, avec le professeur M. Pasquinelli). Le sujet a démarré en 1997 et a conduit, après une phase d'étude de faisabilité, à un PPF pour la période 1998-2001. Il a donc débuté au laboratoire EPCM (1997-2000), puis il s'est poursuivi au laboratoire L2MP sur la période 2000 - 2002.*

*On s'est intéressé à la détection de l'ammoniac dans un environnement gazeux à l'aide d'un capteur résistif utilisant comme élément sensible un halogénure de cuivre, le bromure de cuivre I. En ce qui concerne l'ammoniac, principal gaz de cette étude, son utilisation est importante dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique, notamment pour la fabrication d'engrais. Il est également utilisé comme gaz réfrigérant. Il s'agit d'un gaz toxique, dont la valeur limite d'exposition à court terme (VLE) est de 25 ppm et la valeur limite moyenne d'exposition (VME) est de 50 ppm. Différents types de capteurs ont été développés pour sa détection, principalement des cellules ampérométriques utilisant un électrolyte liquide, mais ces capteurs ont une durée de vie limitée et nécessitent des calibrages fréquents. Comme l'ammoniac est un gaz réducteur, il peut également être détecté par les capteurs résistifs à base d'oxyde métallique. Bien que peu coûteux et d'utilisation simple, ces derniers sont peu sélectifs. C'est sur ce dernier point, la sélectivité, que notre travail est focalisé, sans oublier cependant les autres caractéristiques essentielles, à savoir la sensibilité, la stabilité et la reproductibilité.*

*À partir d'une hypothèse sur le principe de détection, à savoir une interaction spécifique entre l'environnement gazeux et le matériau se traduisant par un changement de résistivité, nous avons réalisé un capteur sélectif. Deux aspects sont à souligner dans ce sujet :*

- *une recherche menée de l'hypothèse de départ jusqu'au dispositif final,*
- *un travail au cours duquel nous avons développé les techniques expérimentales de caractérisation des capteurs chimiques de gaz (mesures de résistivité sous atmosphère contrôlée et spectrométrie d'impédance sous gaz).*

*Enfin, il s'agit du premier sujet grâce auquel s'est mis en place la thématique « capteurs » de l'équipe, lorsque nous avons intégré le L2MP.*





## 1. Introduction

Ce travail de recherche concerne les capteurs de gaz résistifs, c'est-à-dire des composants ou dispositifs électriques dont le signal électrique de sortie varie en fonction de l'environnement gazeux auquel ils sont exposés. Ces capteurs sont généralement des composants de petite taille, robustes et d'utilisation simple. D'autre part, ils sont de conception relativement simple et peu coûteux. La grande majorité de cette famille de capteurs est constituée par les capteurs à base d'oxyde métallique, principalement l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ).

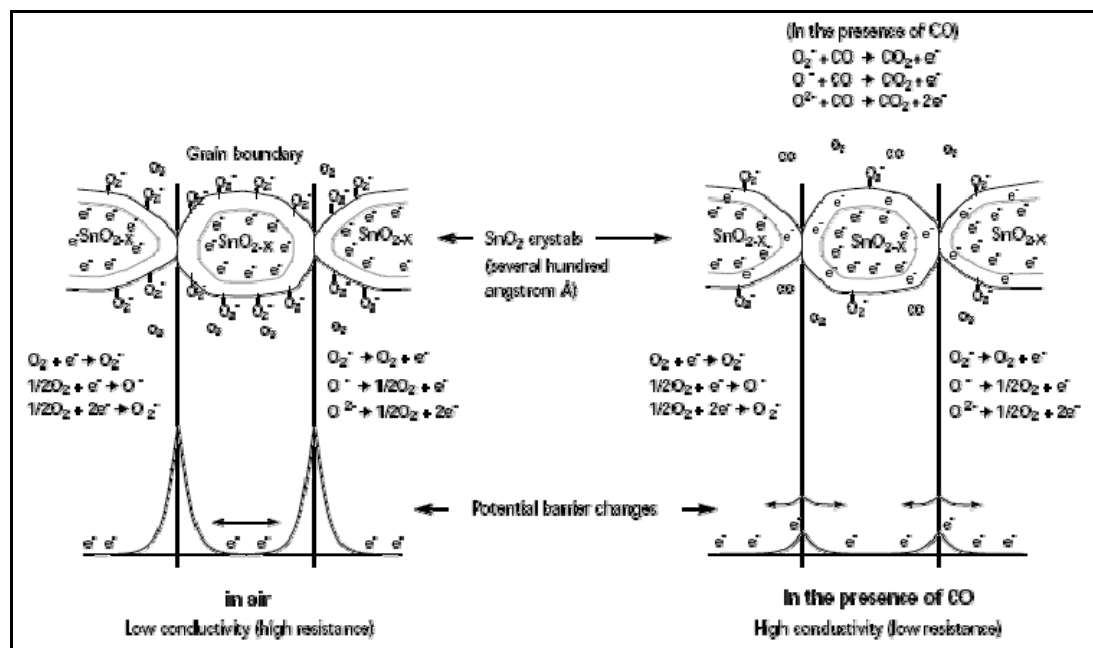


Figure 2.1. Principe de fonctionnement des capteurs à oxyde métallique (document FIS Inc.).

Le principe de détection de ce type de capteur est présenté figure 2.1. Dans l'air, les atomes d'oxygène adsorbés à la surface de l'oxyde créent une zone déplétée en électrons. Dans le cas d'un oxyde semiconducteur de type n, comme  $\text{SnO}_2$ , la résistance du capteur augmentera sous air. En présence d'un gaz réducteur, par exemple CO, la réaction d'oxydoréduction entre ce dernier et l'oxygène adsorbé libère un ou plusieurs électrons dans le matériau. La résistance du capteur se trouve donc plus faible que sous air.

Le principal défaut des capteurs à base d'oxyde métallique est leur manque de sélectivité puisque, dans le cas d'un capteur avec une couche sensible de  $\text{SnO}_2$ , tous les gaz réducteurs provoquent une diminution de sa résistance électrique, et tous les gaz oxydants une augmentation. Ce problème apparaît bien à la figure 2.2 car elle montre qu'il peut y avoir indétermination sur la nature et sur la concentration du gaz analysé. L'analyse de la composition d'un mélange gazeux est également impossible. De plus, un inconvénient de ce type de capteur est la nécessité de chauffer l'oxyde métallique à une température d'environ  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pour concilier un équilibre d'adsorption et de désorption suffisamment rapide et une sensibilité correcte.

L'approche suivie dans cette étude se base sur un principe totalement différent, faisant intervenir une interaction entre un gaz et un matériau conducteur plus spécifique que celle qui est basée sur une réaction oxydoréduction. À température ambiante, une telle interaction existe entre les ions de cuivre et l'ammoniac en solution aqueuse. Notre hypothèse de départ

est que ce type d'interaction, à savoir la formation d'un complexe de type  $[(\text{NH}_3)_x\text{Cu}]^+$ , est possible entre une phase gazeuse contenant des molécules d'ammoniac et la surface d'un conducteur ionique solide comportant des ions  $\text{Cu}^+$  mobiles. La formation de ce complexe en surface du conducteur ionique est susceptible de modifier sa conductivité électrique, et cela d'autant plus qu'il se présente sous forme d'une couche mince avec une aire spécifique la plus élevée possible.

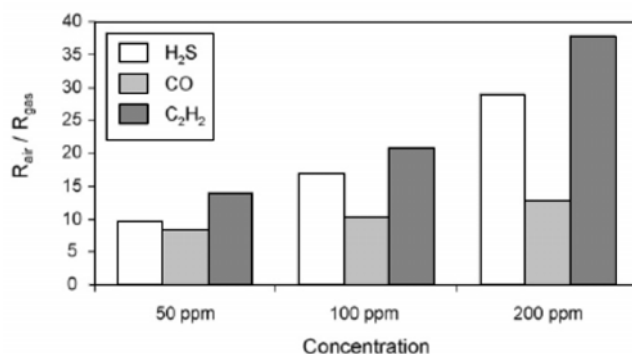


Figure 2.2. Résistance normalisée du capteur TGS 825 mesurée sous trois gaz réducteurs (publication n° 19).

## 2. Conduction ionique

La conduction ionique nécessite la présence dans le matériau de charges mobiles (les ions) et de sites disponibles qui peuvent exister en raison d'impuretés provenant du procédé de fabrication ou d'une contamination par absorption, par exemple. Ces ions sont susceptibles de se déplacer par sauts dans des sites énergétiques créés par les défauts de structure, ou lacunes, lorsque le matériau est soumis à un champ électrique (figure 2.3.a).

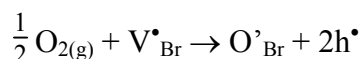
De façon générale, la conductivité  $\sigma$  d'un solide non métallique est la somme de deux contributions, l'une électronique ( $\sigma_e$ ), l'autre ionique ( $\sigma_i$ ) :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i = n_e \cdot \mu_e \cdot q + \sum_i n_i \cdot \mu_i \cdot z_i q$$

Dans cette relation,  $n_e$ ,  $\mu_e$  et  $q$  représentent respectivement le nombre de porteurs de charges électroniques (électrons ou trous), leur mobilité et leur charge. De même,  $n_i$ ,  $\mu_i$  et  $z_i q$  représentent le nombre de porteurs de charges ioniques, leur mobilité et leur charge,  $i$  correspondant au nombre d'espèces ioniques diffusantes. Les conducteurs ioniques sont des matériaux qui présentent une conductivité électrique assurée uniquement par le mouvement d'ions par opposition aux conducteurs électroniques où les porteurs de charges sont exclusivement les électrons. La taille des ions, comparée à celle des électrons, explique principalement que les mobilités ioniques soient très inférieures aux mobilités électroniques (de plusieurs ordres de grandeur). D'autre part, la conduction ionique est, par le déplacement des ions, un transport de matière, contrairement à la conduction électronique.

Le conducteur ionique que nous utilisons pour la détection de gaz est le bromure de cuivre I (CuBr). Il s'agit d'un conducteur mixte, c'est-à-dire un matériau dans lequel la conduction électrique est électronique et ionique. À température ambiante, le CuBr présente un désordre de Frenkel cationique, et une conductivité ionique par lacunes d'ions  $\text{Cu}^+$ . Le matériau présente également une conduction électronique de type p attribuée à une sous-stoechiométrie

en cuivre ( $\text{Cu}_{(x-1)}\text{Br}$ ) ou à la présence d'impuretés dopantes, comme l'oxygène, selon la réaction suivante :



avec la notation de Kröger et Vink, dans laquelle  $\text{V}_{\text{Br}}^{\bullet}$  désigne une lacune de brome ionisée, donc portant une charge électrique positive notée  $\bullet$  et  $\text{O}_{\text{Br}}'$  désigne un atome d'oxygène sur un site de brome, donc portant une charge négative notée  $'$ .

### 3. Capteur résistif utilisant un conducteur ionique

Le principe de ce type de capteur découle des travaux de J. Maier sur la théorie de la couche de charges d'espace dans les conducteurs ioniques<sup>16,17</sup>. Il est l'analogue du capteur résistif à base d'oxyde métallique, qui fait intervenir une modification du nombre de porteurs électroniques dans le matériau par l'intermédiaire d'une réaction oxydoréduction entre la molécule gazeuse adsorbée et la couche sensible. Dans le cas du capteur résistif à base de conducteur ionique, la formation d'un complexe entre la molécule gazeuse et un ion du réseau va modifier la conduction électrique par l'augmentation du nombre de lacunes ionisées contribuant à la conduction ionique. Une illustration est donnée à la figure 2.3.

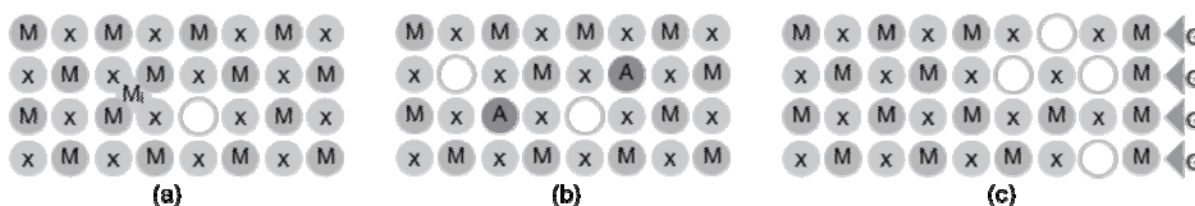


Figure 2.3. Représentation schématique d'un halogénure, avec  $M = \text{Ag}^+$  ou  $\text{Cu}^+$  et  $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ .  
Dans notre cas,  $M = \text{Cu}^+$  et  $X = \text{Br}^-$  (ouvrage n° 2).

- (a) Cristal avec un défaut de type Frenkel cationique: un ion métallique  $M_i$  est en position interstitielle et son site initial se trouve libre (création d'une lacune).  
 (b) Cristal dopé avec deux cations  $A^{2+}$  sur des sites normalement occupés par  $M$ : création de deux lacunes dans le réseau.  
 (c) Gaz ionophile  $G$  adsorbé à la surface du matériau: les ions mobiles  $M$  proches de la surface se déplacent pour former un complexe avec les molécules gazeuses  $G$ , ce qui augmente le nombre de lacunes.

Dans notre étude, la sélectivité résulte de l'interaction entre les ions  $\text{Cu}^+$  du  $\text{CuBr}$  et les molécules d'ammoniac. En effet, sachant que les ions cuivre forment des complexes stables avec certaines molécules (ammoniac, acétylène, nitrates....) en solution aqueuse, on peut penser qu'il existe une interaction similaire entre une phase gazeuse contenant l'une de ces molécules et les ions  $\text{Cu}^+$  mobiles d'un conducteur ionique solide. La formation d'une couche interfaciale enrichie en ions  $\text{Cu}^+$ , dans laquelle ces ions sont complexés par les molécules du gaz, entraîne une augmentation du nombre de lacunes de  $\text{Cu}$  proches de la surface. Dans l'halogénure de cuivre ( $\text{CuBr}$ ), ces lacunes sont à l'origine du mécanisme de conduction ionique. On peut donc s'attendre à des modifications significatives de la conductivité électrique en présence d'ammoniac.

<sup>16</sup> J. Mayer, *Prog. Solid State Chem.* 23, 171 (1995).

<sup>17</sup> J. Mayer et al., *Solid State Ionics* 40/41, 463 (1990).

Le fonctionnement de notre capteur repose donc sur les deux points suivants:

- i. la formation d'un complexe de type  $[(\text{NH}_3)_x\text{Cu}]^+$  en surface du film de CuBr en contact avec un environnement gazeux contenant des molécules d'ammoniac,
- ii. la création d'une charge d'espace résultant de la formation du complexe précédent et entraînant une modification de la conductivité du conducteur ionique.

À la suite de nos travaux, ce principe de détection a été appliqué à des capteurs à base de CuCl ou CuBr pour la détection du monoxyde de carbone dans un environnement d'hydrogène (la détection de CO, gaz réducteur, dans un environnement gazeux réducteur est impossible à réaliser avec un capteur à base d'oxyde métallique)<sup>18</sup>.

#### 4. Fabrication du capteur

Le capteur est une cellule résistive constituée de deux électrodes métalliques interdigitées en cuivre obtenues par photogravure sur un substrat isolant. Les premières structures ont été réalisées sur circuit imprimé commercial. Les suivantes, de plus petites dimensions, ont été faites par pulvérisation cathodique de cuivre (environ 500 nm d'épaisseur) sur un substrat en verre ou en silicium oxydé. La gravure de la couche de cuivre par lithographie permet d'obtenir des distances interélectrodes de l'ordre du dixième de millimètre. La résistance du capteur est ainsi plus faible. La figure 2.4 montre un exemple de structure utilisée. Des capteurs ont également été réalisés sur film mince de Kapton.

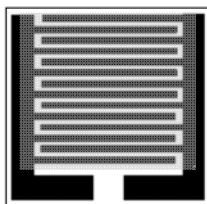


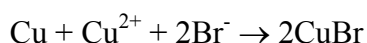
Figure 2.4. Structure d'un capteur (8 mm x 8 mm, distance interélectrode : 0,25 mm).

- **Pulvérisation cathodique**

Les électrodes interdigitées sont réalisées par photolithographie avant le dépôt de CuBr. La couche sensible est ensuite déposée par pulvérisation cathodique r.f. d'une cible fabriquée par compression de CuBr en poudre. Le dépôt couvre l'espace interélectrode et les électrodes.

- **Réaction chimique**

Une méthode originale a ensuite été mise au point. La préparation des électrodes est la même, mais le procédé lithographique est arrêté avant l'attaque du cuivre entre les électrodes, ces dernières restant protégées par la couche de résine. Le substrat est ensuite plongé dans une solution aqueuse de  $\text{CuBr}_2$ . On obtient ainsi l'oxydation du cuivre non protégé en présence d'ions brome, et sa transformation en CuBr selon la réaction suivante :



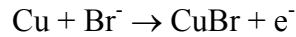
Le capteur est ensuite rincé et la résine retirée. On obtient une couche de CuBr de quelques micromètres d'épaisseur. Ce procédé, extrêmement simple et peu coûteux, conduit à une

---

<sup>18</sup> P. K. Dutta et al. *Carbon monoxide sensor and method of use*, U. S. Patent n° 6 985 082 (2006).

meilleure stabilité et une meilleure reproductibilité de la réponse des capteurs, les autres performances étant similaires.

Une variante électrochimique de ce procédé a également été testée. Elle consiste à utiliser le cuivre non masqué par la résine comme anode dans une solution de KBr. Un courant de 1 mA est appliqué et le potentiel de l'anode est contrôlé pour ne pas atteindre la valeur du potentiel de décomposition du CuBr. Après environ 40 min à température ambiante, la couche de Cu non protégée est complètement transformée en CuBr selon la réaction :



La réaction est plus lente que la précédente et la transformation du cuivre ne se fait pas de façon homogène, ce qui conduit à une inhomogénéité de la densité de courant sur la surface du capteur et à un mauvais contrôle de la formation de la couche de CuBr.

## 5. Caractérisation physico-chimique du CuBr

Les analyses XDR montrent que les films sont polycristallins, avec la structure  $\gamma$ -CuBr. Les couches obtenues par pulvérisation cathodique sont plus denses, avec des grains d'environ 0,2  $\mu\text{m}$  et une rugosité moyenne de 10 nm, que celles qui sont obtenues par voie chimique. Ces dernières sont constituées de cristaux de taille moyenne de 1 à 2  $\mu\text{m}$  et ont une grande porosité (fig. 2.5 b).

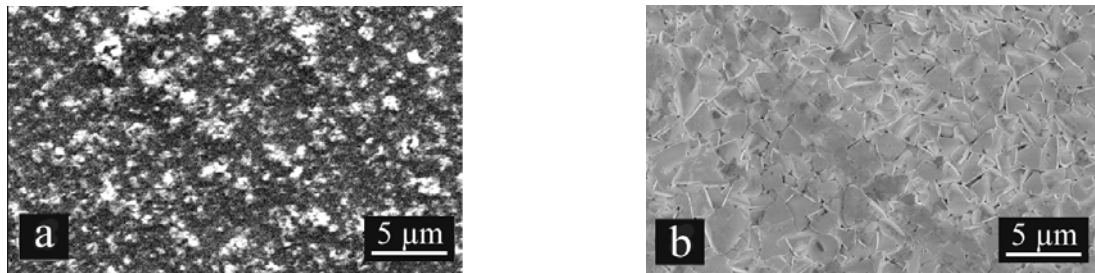


Figure 2.5. Images MEB de couches de CuBr réalisées par :  
(a) pulvérisation cathodique sur époxy, (b) réaction chimique sur verre (publication n° 15).

Bien que la structure des couches soit très différente dans les deux procédés de fabrication, tous les capteurs présentent des caractéristiques identiques. Cet aspect sera analysé au cours de la discussion sur le fonctionnement du capteur (cf. § 10).

## 6. Mesures électriques en courant continu

Dans un premier temps, des mesures classiques sous tension continue ont été effectuées. Les caractéristiques I(V) des capteurs montrent un comportement ohmique. La conductivité électrique déduite de ces mesures est de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm. Une étude typique de conducteur ionique a été réalisée sur une cellule (-)Cu/CuBr/Au(+), polarisée en courant continu. La courbe obtenue est présentée à la figure 2.6. Elle fait apparaître deux points importants.

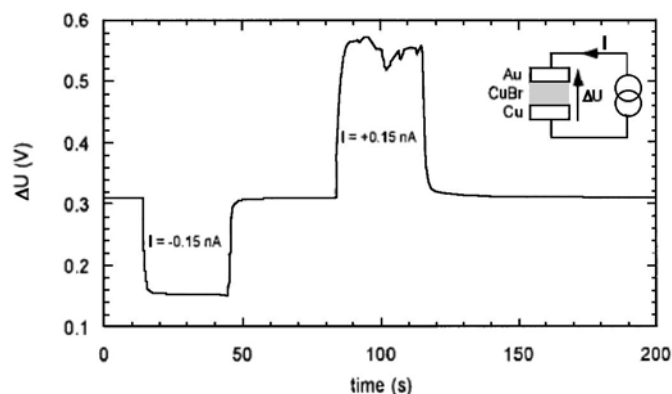


Figure 2.6. Polarisation d'une cellule Cu/CuBr/Au avec un courant continu  $I = \pm 0.15 \text{ nA}$  (publication n° 10).

Premièrement, une tension de circuit ouvert  $\Delta U_0$  est mesurée en l'absence de courant, d'environ 0,3 V. Ce potentiel résulte du système en équilibre constitué par les deux électrodes (-)Cu et (+)Au. La relation de Nertz permet de déterminer l'activité du cuivre  $a_{Cu}$  dans l'électrode d'or :

$$\Delta U_0 = - \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln a_{Cu}$$

dans laquelle  $z$  est le nombre de charge, ici  $z = 1$ . On détermine sans surprise une valeur très faible, de l'ordre de  $10^{-5}$ , qui correspond à une très faible solubilité du cuivre dans l'or.

Deuxièmement, un comportement asymétrique est observé en fonction du signe de la polarisation. Lorsque le courant  $I$  est positif, l'électrode Au ne peut pas fournir d'ion  $\text{Cu}^+$  (polarisation bloquante) et la conductivité n'est assurée que par les porteurs électroniques. La résistance de la cellule conduit à  $\Delta U - \Delta U_0 \approx 0,25 \text{ V}$ . Avec un courant négatif, cette tension est plus faible car la conductivité est assurée par les ions  $\text{Cu}^+$  et les trous d'électron. La résistance de la cellule est donc plus faible et l'on mesure  $\Delta U_0 - \Delta U \approx 0,15 \text{ V}$ . D'autre part, la tension obtenue dans le cas d'un courant  $I$  positif ( $\Delta U \approx 0,55 \text{ V}$ ) est proche de la tension de décomposition du CuBr, environ 0,7 V. Un début d'électrolyse du film peut se produire, ce qui expliquerait les instabilités de la tension que l'on observe. Le phénomène d'électrolyse du capteur sera présenté au paragraphe 8.

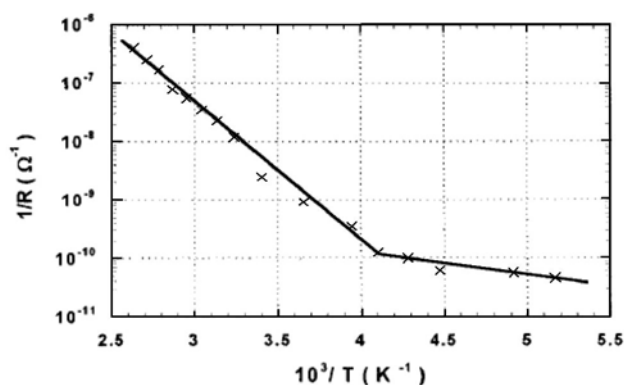


Figure 2.7. Conductance du CuBr en fonction de la température (publication n° 10).

Nous avons également déterminé la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  du CuBr en utilisant la loi classique qui décrit un mode de conduction par sauts activés thermiquement selon la relation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

dans laquelle  $\sigma$  est la conductivité du matériau. La figure 2.7 montre la conductance d'un capteur en fonction de la température. De 260 K à 350 K, l'énergie d'activation est d'environ 0,5 eV. Cette valeur est en accord avec la littérature et correspond à l'énergie de migration des lacunes de cuivre. En dessous de 250 K, on mesure  $E_a \approx 0,10$  eV. L'activation thermique est insuffisante pour la diffusion ionique et la conduction est assurée seulement par les trous d'électron.

### 7. Spectrométrie d'impédance : rôle des joints de grains et des électrodes

Les mesures en continue sont peu adaptées aux électrolytes dans lesquels le courant n'est pas forcément constant dans le temps. En effet, si les ions mobiles arrivant à une électrode réagissent avec elle (électrode non polarisable), on se trouve dans la même situation qu'un transfert de charges électroniques et le courant sera constant dans le temps. Par contre, si les ions ne réagissent pas, ou partiellement, avec l'électrode (électrode polarisable ou bloquante), une accumulation de charges apparaîtra au voisinage de l'électrode et le courant de la cellule diminuera. Également aux électrodes, des réactions électrochimiques irréversibles peuvent se superposer à ce phénomène capacitif. Pour étudier correctement nos capteurs et avoir une idée plus précise du comportement des électrodes (polarisables ou non polarisables), il convient de travailler en courant alternatif.

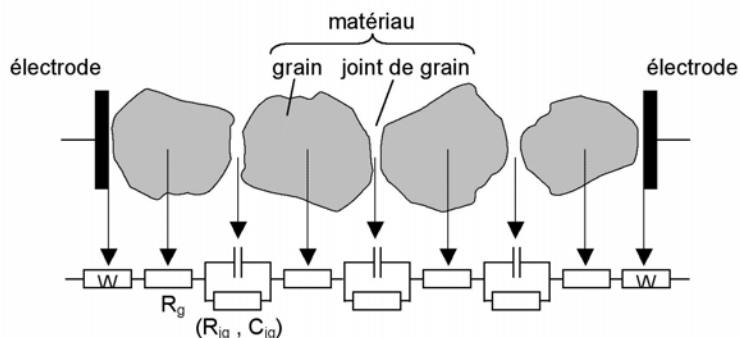


Figure 2.8. Représentation schématique du capteur et contribution électrique des différentes parties, avec  $W$  : impédance de Warburg (diffusion ionique aux électrodes) ;  $R_g$  : résistance des grains ;  $(R_{jg}, C_{jg})$  : résistance et capacité aux joints de grain.

D'autre part, la couche de CuBr est constituée de grains. Il y a donc des interfaces intergranulaires (joints de grain) qui peuvent jouer un rôle important dans la réaction du capteur à l'environnement gazeux. Le capteur peut ainsi être représenté par une juxtaposition de grains entre deux électrodes métalliques. Le déplacement des charges électriques dans les grains est considéré purement résistif et à la fois résistif et capacitif aux joints de grain. Le comportement électrique des interfaces électrolyte - électrode est considéré purement résistif si les électrodes sont non polarisables ou capacitif si elles sont parfaitement bloquantes. En pratique, la zone d'accumulation des ions, au départ à proximité des électrodes, s'étend dans



le matériau en fonction de la durée de polarisation, c'est-à-dire en fonction de la période du signal de mesure. Ce phénomène se traduit par une diminution de la conductivité, puisqu'il y a moins d'ions disponibles, que l'on représente électriquement par l'impédance de Warburg<sup>19</sup>. Ces considérations conduisent à modéliser les différents éléments du capteur par le circuit électrique de la figure 2.8.

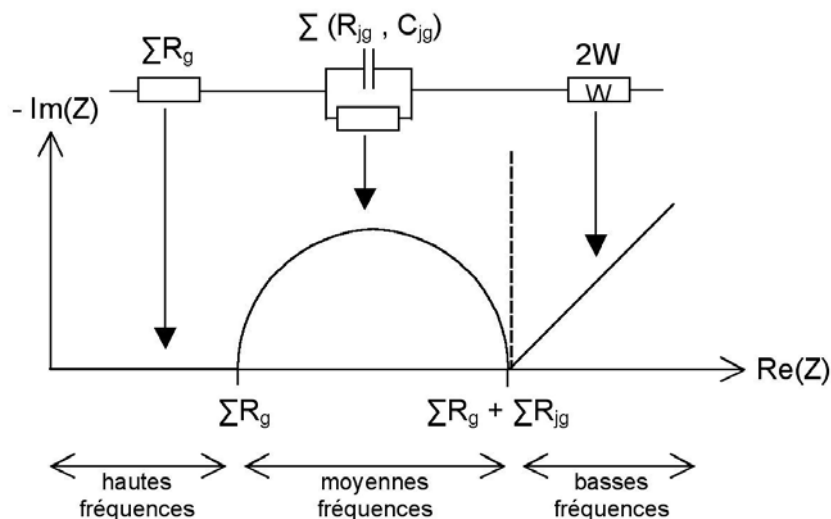


Figure 2.9. Spectre d'impédance du circuit de la figure 2.8 (la demi-droite en pointillée illustre le cas où les électrodes sont polarisables : l'impédance de Warburg est remplacée par une capacité).

La spectrométrie d'impédance consiste à mesurer l'impédance  $Z(\omega) = Re(Z) - j Im(Z)$  d'une cellule à laquelle on applique une tension sinusoïdale dont on fait varier la fréquence sur une large gamme. Cette technique a été développée et largement employée pour l'étude des électrolytes liquides avant d'être appliquée aux solides, en particulier aux matériaux obtenus par frittage. Les mesures des parties réelles et imaginaires de  $Z(\omega)$  sont portées sur le diagramme de Nyquist (fig. 2.9). Les différentes gammes de fréquence font habituellement apparaître :

- le transport dans les grains, purement résistifs, se manifeste principalement aux hautes fréquences,
- la conduction aux joints de grain, avec une constante de temps  $R_{jg}C_{jg}$ , apparaît généralement aux fréquences moyennes,
- les phénomènes de diffusion aux électrodes, plus lents que les précédents, se manifestent en basse fréquence (impédance de Warburg).

Un exemple de spectres d'impédance relevés sur un échantillon de CuBr obtenu par pulvérisation cathodique, avant et après une exposition à une pression partielle d'ammoniac de  $10^4$  Pa, est donné à la figure 2.10. Cet important changement de conductivité peut être interprété par la formation d'une zone de charges d'espace près de la surface, comme le suggère notre hypothèse de départ. Contrairement au spectre théorique (fig. 2.9), les contributions des grains et des joints de grain ne sont pas distinctes. Les demi-cercles sont le résultat de la capacité du système de mesure (câble et impédance d'entrée de l'analyseur) en

<sup>19</sup> E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* 67, 493 (1899).

parallèle sur la résistance du capteur<sup>20</sup>. Ils sont légèrement écrasés, ce qui montre une faible contribution, modélisable par un autre circuit RC, que l'on peut attribuer aux joints de grain.

Après exposition à l'ammoniac, le mécanisme de conduction aux électrodes est modifié: le courant est fortement limité par la présence de molécules de NH<sub>3</sub> chimisorbées.

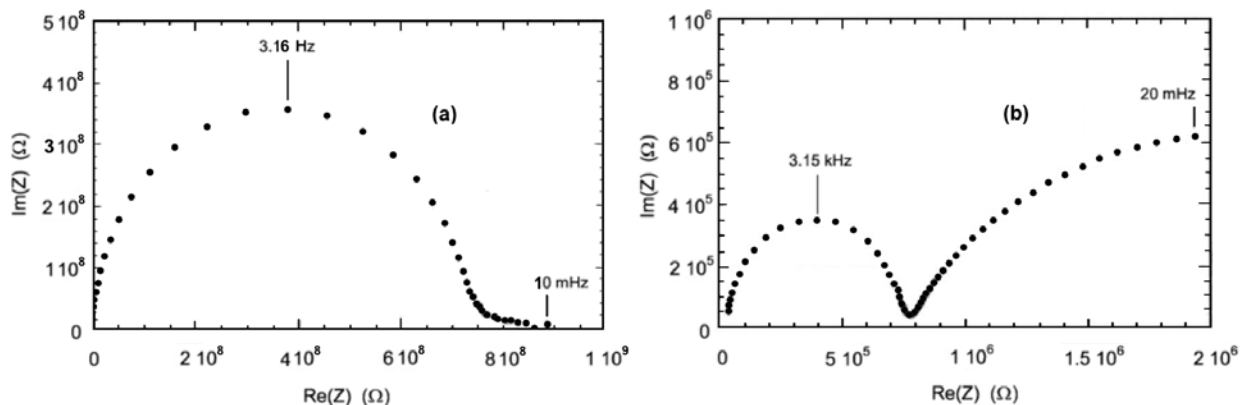


Figure 2.10. Spectres d'impédance : (a) après dépôt, (b) après une forte exposition à NH<sub>3</sub> (ouvrage n° 1).

La spectrométrie d'impédance met en évidence un comportement très différent entre les capteurs préparés par pulvérisation cathodique et ceux qui sont obtenus par voie chimique (fig. 2.11). Dans ces derniers, il n'y a pas de phénomènes de diffusion aux électrodes (électrodes non polarisables). Le contact entre la couche de CuBr et les électrodes de Cu est beaucoup plus intime dans les capteurs faits par voie chimique puisqu'il s'agit de la corrosion de la même couche de cuivre qui constitue les électrodes, alors que, dans le cas de couches pulvérisées, le CuBr est rapporté sur un substrat comportant des électrodes déjà gravées, avec le risque qu'elles soient légèrement oxydées. Les capteurs réalisés par voie chimique peuvent donc être polarisés en continu sans qu'apparaisse une accumulation de charges à l'interface électrode - CuBr.

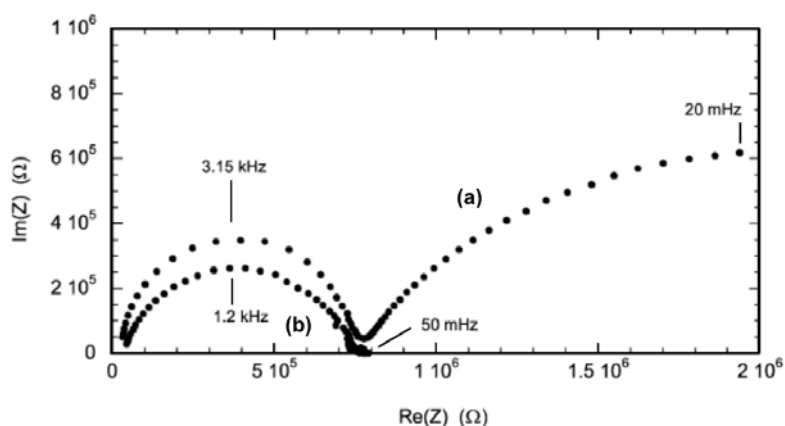


Figure 2.11. Spectres d'impédance de films de CuBr exposés à l'ammoniac, réalisés par : (a) pulvérisation cathodique, (b) réaction chimique (publication n° 15).

<sup>20</sup> La valeur de cette capacité est facilement déduite du point correspondant au sommet du demi-cercle, pour lequel on a  $RC\omega = 1$ ,  $R$  étant donné par l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses. Sur les deux spectres, on trouve  $C \approx 70 \text{ pF}$ , ce qui est en accord avec notre dispositif de mesure.

## 8. Vieillessement et dégradation du CuBr

Le vieillissement des capteurs a été étudié pendant plusieurs mois. Avec des électrodes de cuivre, on observe une augmentation de la résistance de la couche en fonction du temps, avec une évolution plus rapide les premiers jours (fig. 2.12). Sur cette première période, la variation de la résistance correspond bien à une dépendance en  $\sqrt{t}$  pouvant correspondre à un phénomène de diffusion. La courbe complète peut être modélisée par la seconde loi de Fick appliquée aux couches minces, qui donne la concentration  $c$  à la distance  $x$  :

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{p} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{-I^n}{2n+1} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 p^2 t}{4l^2}\right] \cos\left[\frac{(2n+1)px}{2l}\right]$$

où  $c_0$  et  $c_1$  sont les concentrations initiales dans et à l'extérieur du film respectivement,  $l$  est la demi-épaisseur et  $n$  est un paramètre numérique positif. Cette modélisation (fig. 2.12) donne la valeur du coefficient de diffusion  $D \approx 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>21</sup>.

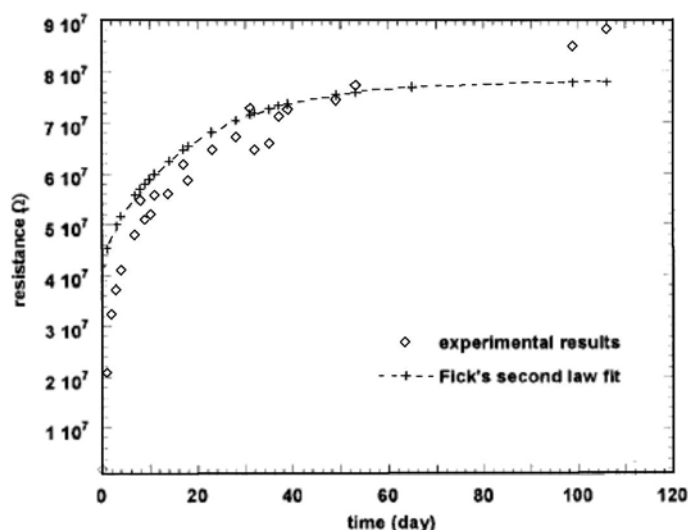
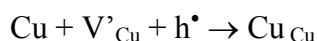


Figure 2.12. Évolution de la résistance d'un capteur en fonction du nombre de jours (publication n° 11).

Par contre, la résistance des couches déposées sur des électrodes d'or reste constante sur la même période. Ces expériences suggèrent que l'évolution de la résistance des capteurs est due à la diffusion du cuivre des électrodes dans le film sous stoechiométrique  $\text{Cu}_{1-x}\text{Br}$ .

Ce phénomène est à mettre en relation avec la nature des porteurs de charge dans CuBr (cf. § 2) et s'explique par la diffusion du cuivre des électrodes dans les couches de CuBr sous stoechiométrique en cuivre. Il en résulte la recombinaison des porteurs électriques (lacunes de cuivre et trous) avec les atomes de Cu ionisés, et donc une diminution de la conductivité. Afin de limiter les phénomènes de vieillissement, il est donc préférable de déposer un matériau de composition stoechiométrique. La diffusion de Cu diminue le nombre de lacunes de cuivre, ainsi que le nombre de trous d'électron selon la réaction suivante, écrite avec la notation de Kröger et Vink :



<sup>21</sup> Dans la littérature, on trouve le coefficient de diffusion chimique de CuI dopé au Cd. L'extrapolation à la température ambiante donne le même ordre de grandeur ( $D \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) que notre calcul.

Il en résulte donc une augmentation de la résistance électrique.

La dégradation du CuBr a déjà été évoquée au chapitre précédent, avec la formation d'arborescences de cuivre dans le matériau. On a montré que cette dégradation était liée à un phénomène d'électrolyse du film pendant le dépôt. Lors d'une polarisation excessive du capteur, cette décomposition peut également se produire. Elle conduit alors à des structures similaires à celles qui peuvent être créées pendant la pulvérisation cathodique.

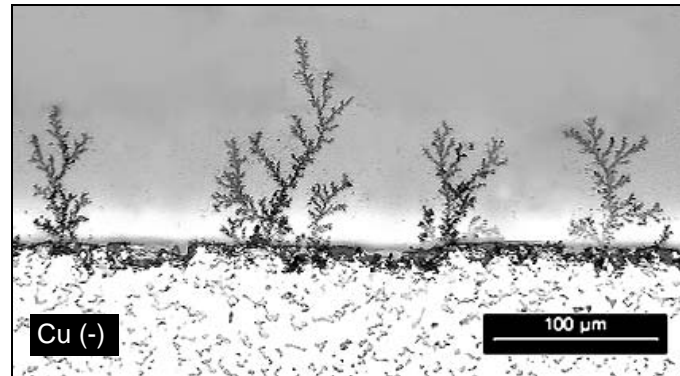


Figure 2.13. Phénomène d'électrolyse dans une cellule (-)Cu/CuBr/Au(+). L'électrode Au n'est pas visible sur la photographie (distance interélectrode : 5 mm ; tension appliquée : 100 V pendant 3 h) (publication n° 12).

Pour être sûr que les arborescences provenaient de l'électrolyse du CuBr et non pas de l'électromigration du cuivre d'une électrode à l'autre, nous avons utilisé des cellules (-)Cu/CuBr/Au(+) polarisées de 1 V jusqu'à 100 V. Des dendrites apparaissent à partir d'environ 10 V pour une distance interélectrode de 5 mm. La photographie de la figure 2.13 montre les structures typiques que l'on peut observer. L'électrode positive (Au) étant bloquante, le cuivre des dendrites qui se forment à l'électrode négative ne peut provenir que des ions  $\text{Cu}^+$  issus de l'électrolyse du CuBr et réduit à cette électrode.

Un modèle numérique de croissance a été utilisé par l'équipe *Modélisation* du laboratoire pour simuler la diffusion des ions  $\text{Cu}^+$  avec des paramètres proches des conditions expérimentales. Les résultats de ce travail confirment qualitativement le mécanisme d'électrolyse de la couche mince de CuBr. Le calcul de la dimension fractale des dendrites obtenues numériquement est quasiment identique à celui des dendrites expérimentales (1,60 et 1,63 respectivement) et très proche de la dimension fractale des structures prévues par le modèle DLA (1,65 à 1,70)<sup>22</sup>.

Hormis l'aspect fondamental de cette étude, il apparaît clairement que la tension aux bornes d'un capteur à base de CuBr devra être en dessous du seuil d'électrolyse du matériau. La tension de décomposition thermodynamique du CuBr étant de l'ordre de 0,7 V, on veillera à ce que la tension appliquée aux capteurs reste inférieure à 0,1 V.

<sup>22</sup> Le mécanisme de formation de structures très ramifiées est resté inexpliqué jusqu'à l'introduction du modèle d'aggrégation par diffusion limitée (DLA), par T.A. Witten et L.M. Sanders dans *Phys. Rev. B*, 27, 5686 (1983).

## 9. Caractérisation du capteur

Nous nous sommes aperçus que les capteurs étaient beaucoup plus sensibles après une forte exposition à l'ammoniac. De plus, la reproductibilité des réponses était améliorée. Ce traitement préliminaire consiste à exposer les capteurs à une pression partielle de  $\text{NH}_3$  de  $10^4$  Pa pendant 3 heures. La résistance de la couche de CuBr se trouve considérablement diminuée, et cela, de façon irréversible. Ce changement est montré par la spectrométrie d'impédance à la figure 2.10 : la résistance du capteur diminue d'un facteur  $10^3$  après le traitement. L'effet de ce conditionnement sur la morphologie de la couche sensible et sur la conduction électrique du capteur sera discuté en détail au prochain paragraphe.

### • Sensibilité

L'influence de l'épaisseur de la couche de CuBr sur la sensibilité a été étudiée dans un premier temps. Des capteurs avec des couches allant de  $0,1 \mu\text{m}$  à  $7 \mu\text{m}$  d'épaisseur ont été réalisés par réaction chimique à partir de couches de cuivre de différentes épaisseurs. La sensibilité des capteurs ayant les couches les plus minces est plus grande, mais ces capteurs ont une résistance très élevée, de l'ordre de  $100 \text{ M}\Omega$  après traitement, et se dégradent rapidement. Ainsi, les capteurs réellement utilisables doivent avoir une couche d'épaisseur supérieure ou égale à  $1 \mu\text{m}$ , et ils ne présentent pas de caractéristiques très différentes en fonction de leur épaisseur.

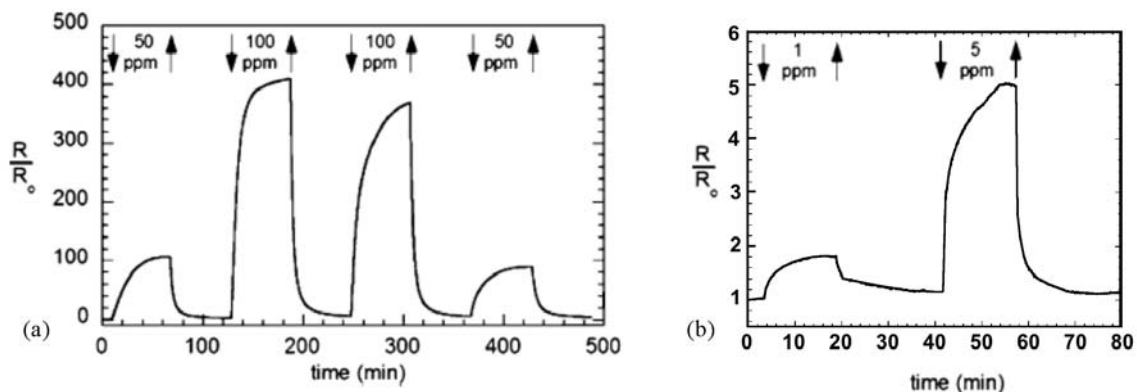


Figure 2.14. Exemples de réponses d'un capteur à différentes concentrations d'ammoniac (a : publication n° 16, b : publication n° 15).

La figure 2.14 présente quelques réponses typiques sous différentes concentrations d'ammoniac ( $R_0$  est la valeur de la résistance du capteur sous air synthétique). Le capteur fonctionne à température ambiante, ce qui entraîne des temps d'équilibre d'adsorption et de désorption plus longs que ceux qui peuvent être obtenus avec des capteurs travaillant à haute température. D'autre part, le mécanisme supposé implique la conduction ionique, et donc une conductivité beaucoup plus faible que celle d'un conducteur électronique.

La gamme de détection s'étend de moins de 1 ppm à  $10^3$  ppm et la sensibilité est très élevée. Par comparaison, le capteur à base d'oxyde métallique TGS 826 (Figaro), dédié à la détection de l'ammoniac, donne une réponse normalisée beaucoup plus faible, entre 4 et 10 sous 100 ppm (fig. 2.16). De même, les valeurs relevées dans la bibliographie pour d'autres types de capteur d'ammoniac sont reportées sur le graphe de sensibilité de la figure 2.15. Sur cette

figure, la sensibilité des deux capteurs à base de CuBr est différente car le capteur (1) a été fabriqué par réaction chimique et le capteur (2), par réaction électrochimique. Il en résulte une porosité différente des couches sensibles.

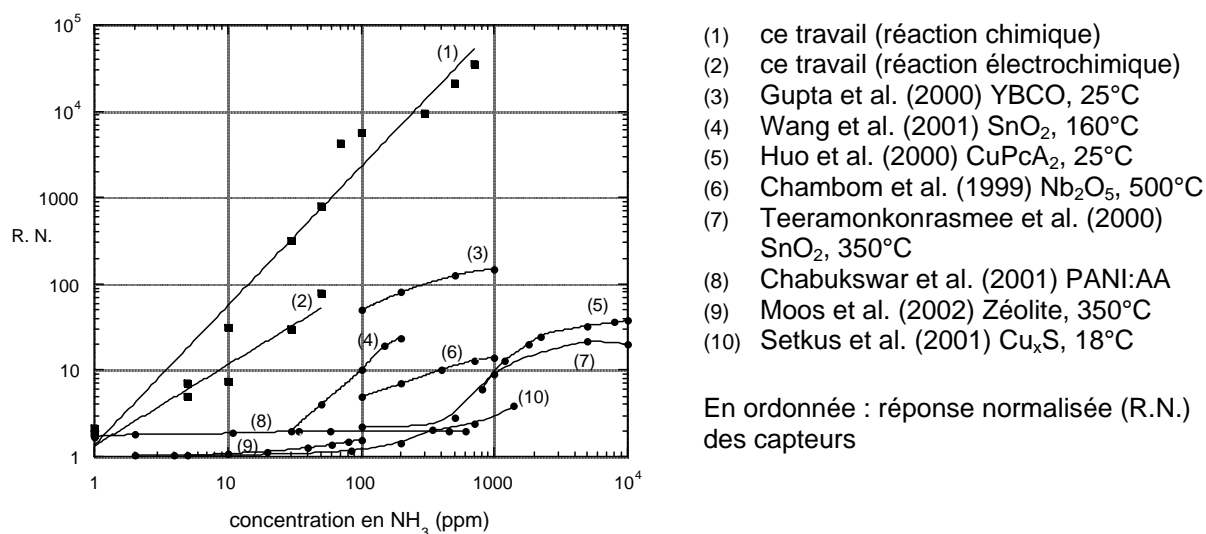


Figure 2.15. Courbes de sensibilité de différents capteurs de NH<sub>3</sub> (publication n° 15).

### • Stabilité, reproductibilité

Une caractéristique importante des capteurs est la reproductibilité des réponses. Elle est habituellement présentée au cours d'une seule expérimentation, comme à la figure 2.14. Le capteur est soumis à des créneaux ou des échelons de concentration de gaz croissants, puis décroissants. Par contre, le comportement du capteur à différentes expositions sur une longue période est moins étudié. C'est pourtant lui qui peut poser le plus de problème. Une information incorrecte peut résulter d'une amplitude de la réponse différente pour des concentrations identiques ou également d'une ligne de base différente d'un test à l'autre. La reproductibilité concerne également la comparaison des réponses de plusieurs capteurs, normalement identiques, travaillant dans les mêmes conditions. La figure 2.16 fait apparaître les différences d'amplitude de réponse pour plusieurs capteurs testés plusieurs fois.

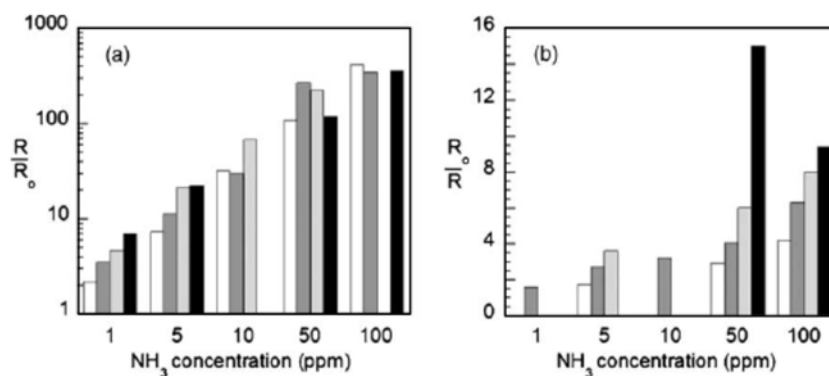


Figure 2.16. Comparaison de la reproductibilité entre : (a) des capteurs CuBr et (b) deux capteurs TGS 826 (publication n° 16).

Ces mesures doivent être relativisées en tenant compte de l'erreur expérimentale sur la concentration en gaz, du faible nombre de capteurs testés et, également, du passé du capteur (éventuelle pollution de la couche sensible). D'autre part, l'utilisation des valeurs de résistance normalisée sur les graphes masque la dérive de la ligne de base, puisqu'elle est prise comme référence à chaque test. La figure 2.17 donne la réponse brute d'un capteur à 45 jours d'intervalle. Elle prouve qu'en maîtrisant bien les conditions de fabrication des capteurs, on peut obtenir une très bonne reproductibilité.

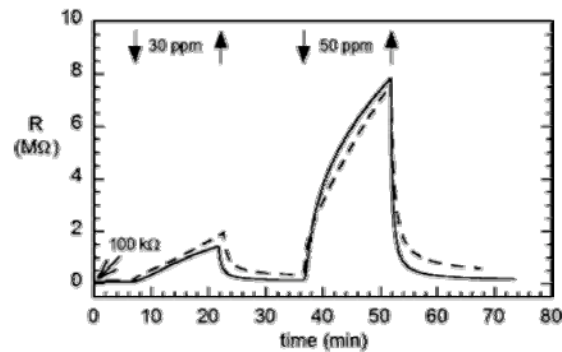


Figure 2.17. Réponse d'un capteur à deux concentrations de  $\text{NH}_3$  (trait plein) et même réponse 45 jours plus tard (trait en pointillé) (publication n° 16).

### • Sélectivité

Point de départ de ce travail, la réponse du capteur à différents gaz a été particulièrement étudiée. L'influence des vapeurs organiques, éthanol et acétone, ainsi que d'une faible concentration en vapeur d'eau est présentée à la figure 2.18. L'amplitude des signaux est faible, comparée à celle mesurée en présence de  $\text{NH}_3$ . L'ammoniac a une grande affinité pour la vapeur d'eau, d'où un mauvais fonctionnement du capteur lorsque le taux d'humidité relative dépasse 80 %. Pour des taux d'humidité inférieurs, la vapeur d'eau n'est pas un interférent important.

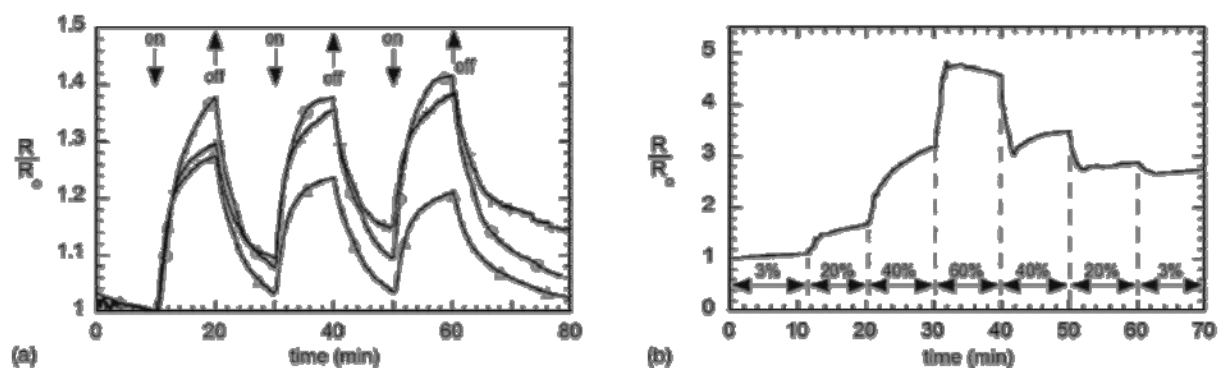


Figure 2.18. (a) Réponse d'un capteur à trois expositions successives de différentes vapeurs : 10% d'éthanol (cercles) ; 10% d'acétone (triangles) ; 21% d'humidité relative (croix).  
(b) Réponse d'un capteur à différentes valeurs d'humidité relative (publication n° 16).

Le capteur n'est pas sensible à  $\text{O}_2$ , à  $\text{CO}_2$  et à  $\text{NO}_2$ . L'étude en présence de l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) et de l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) est intéressante car ces gaz interagissent avec les ions  $\text{Cu}^+$  en phase liquide. Cependant, l'acétylène ne donne pas de signal significatif. En effet, la réaction qui conduit à la formation de  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  nécessite une solution alcaline pour créer les ions  $\text{C}_2^{2-}$  par

dissociation des protons. Ce mécanisme est impossible à l'interface gaz – solide de notre système. En solution aqueuse, H<sub>2</sub>S réagit également avec les ions Cu<sup>+</sup> pour former un sulfite de cuivre très stable. L'adsorption de H<sub>2</sub>S conduit en effet à une réponse, et ce gaz peut être considéré comme un interférent. Cependant, la réponse est relativement faible et le capteur n'est pas pollué par l'exposition à ce gaz pour les concentrations étudiées (jusqu'à 200 ppm).

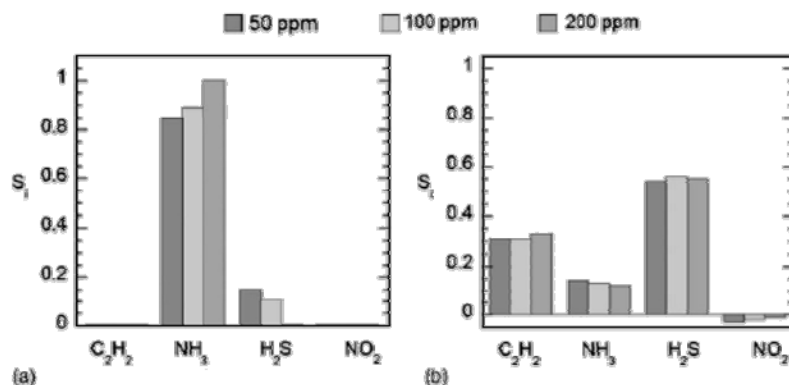


Figure 2.19. Spécificité moyenne : (a) capteur CuBr et (b) capteur SnO<sub>2</sub> (TGS 826) sous trois concentrations différentes (publication n° 16).

Ces résultats sont présentés sous forme de graphique sur la figure 2.19.a, pour trois concentrations. Le paramètre reporté en ordonnée représente la *spécificité* de détection, c'est-à-dire la sélectivité du capteur pour un gaz donné *i* par rapport à un groupe *j* de gaz testés. Ce paramètre est calculé avec l'équation (1) :

$$S_i = \frac{\frac{R_i - I}{R_o}}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{R_j}{R_o} - I \right)} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{\frac{R_o - I}{R_i}}{\sum_{j=1}^n \left( \frac{R_o}{R_j} - I \right)} \quad (2)$$

dans laquelle  $S_i$  est la spécificité du capteur pour le gaz  $i$ ,  $R_i$  est la valeur finale de la résistance du capteur exposé au gaz  $i$ ,  $R_o$  la résistance du gaz sous air et les résistances  $R_j$  sont les résistances mesurées pour chaque gaz testé.

Les mêmes mesures ont été effectuées avec un capteur commercial (TGS 826, Figaro). Il s'agit d'un capteur de type Taguchi utilisant une couche de SnO<sub>2</sub>. La résistivité de cet oxyde métallique, de type n, diminue en présence de gaz réducteur. Nous avons donc utilisé la relation (2) pour comparer la spécificité de ce capteur à celle du capteur à base de CuBr. Le graphique b de la figure 2.19 montre la mauvaise sélectivité de ce capteur, bien qu'il soit vendu pour la détection de l'ammoniac. Le NO<sub>2</sub> est un gaz oxydant et, de ce fait, provoque l'augmentation de la résistivité du SnO<sub>2</sub>. Bien que, seul, il soit bien identifié parmi les trois autres gaz, la réponse de ce capteur à un mélange de NO<sub>2</sub> et d'un des autres gaz ne sera pas pertinente.

Pour terminer, nous nous sommes intéressés à la détection de l'ammoniac dans un mélange de gaz. Le terme de sélectivité trouve tout son sens lorsqu'il s'agit de détecter un gaz parmi d'autres, et non pas de comparer les réponses d'un capteur soumis successivement à différents gaz, comme on le fait habituellement. La figure 2.20.a montre la réponse d'un capteur exposé à l'air, puis à un mélange air/CO, puis à un mélange air/CO/NO<sub>2</sub> et enfin à un mélange air/CO/NO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>. La détection de l'ammoniac se fait sans ambiguïté. On constate que le



capteur est légèrement sensible au monoxyde de carbone, ce qui était prévisible avec la formation de  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Br}$ . Le cas du mélange  $\text{CO}/\text{NO}_2$  est complexe car on est en présence de gaz réducteur et oxydant et, selon la température, de nombreuses réactions peuvent se produire entre eux et au contact de la couche adsorbée pendant le prétraitement. La réponse du capteur semble indiquer que l'action des deux gaz se compense. Lorsqu'un capteur est exposé à un mélange  $\text{CO}/\text{NH}_3$  (fig. 2.20.b), l'amplitude de sa réponse correspond bien à la présence de l'ammoniac.

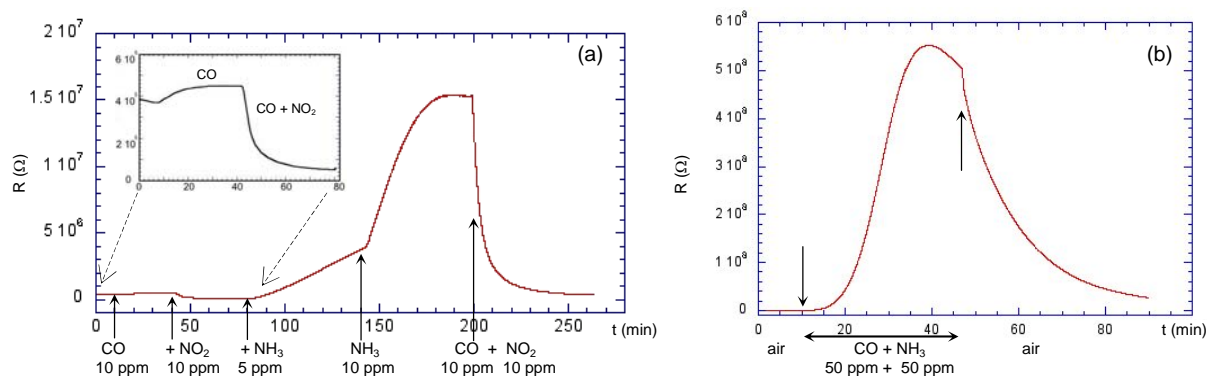


Figure 2.20. Réponse d'un capteur  $\text{CuBr}$  exposé à un mélange : (a) air/ $\text{CO}/\text{NO}_2/\text{NH}_3$ , (b) air/ $\text{CO}/\text{NH}_3$ .

Enfin, des essais sont faits en milieu totalement réducteur. À la place de l'air, le capteur est exposé à un mélange de 1 000 ppm de méthane dans de l'azote. Ensuite, on ajoute une concentration de 100 ppm de  $\text{NH}_3$ . La figure 2.21 regroupe ces quelques mesures avec celles d'un capteur testé sous air, déjà reportées sur la figure 2.15. La dispersion que l'on observe est liée aux sensibilités différentes des capteurs<sup>23</sup>, mais aussi à l'imprécision sur la concentration en  $\text{NH}_3$ . Malgré cela, les réponses sont similaires, quel que soit le gaz de dilution de l'ammoniac.

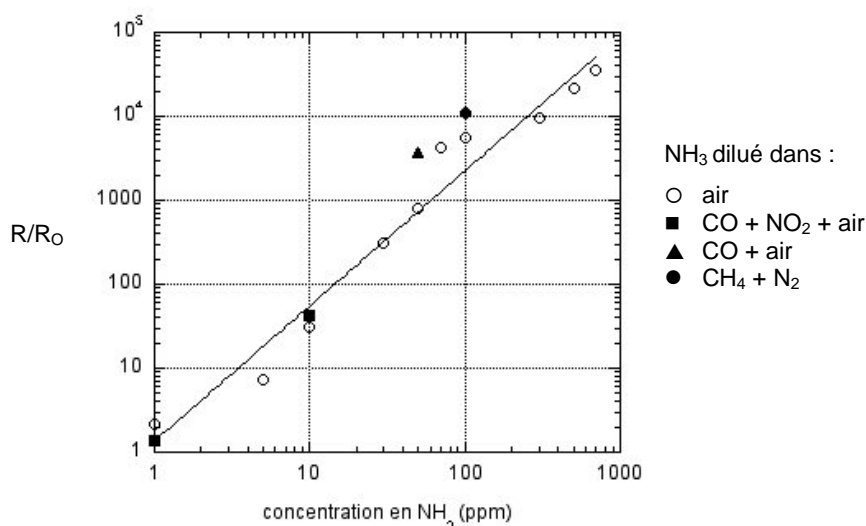


Figure 2.21. Sensibilité à l'ammoniac des capteurs  $\text{CuBr}$  dans différents mélanges gazeux.

<sup>23</sup> Les capteurs étudiés dans cette partie ont été réalisés avec un circuit imprimé gravé mécaniquement pour faire les électrodes interdigitées (distance interélectrode : 0,25 mm). Une couche de cuivre est ensuite déposée par évaporation thermique sur toute la surface, puis transformée en  $\text{CuBr}$  dans une solution aqueuse de  $\text{CuBr}_2$ . Les mesures ont été faites plus de deux ans après la fabrication des capteurs.

## 10. Discussion sur le fonctionnement du capteur

Bien que les caractéristiques du capteur que nous avons développé soit satisfaisantes et que le but recherché, c'est-à-dire la sélectivité, soit atteint, il y a différents points dans le fonctionnement des capteurs qui sont surprenants et qui méritent qu'on les examine de plus près. Le premier point est l'absence de différences notables entre les réponses des capteurs quel que soit leur mode de fabrication, alors que la surface des couches de CuBr présente des structures différentes (fig. 2.5). Le deuxième point concerne la sensibilité, qui semble inhabituelle. En effet, d'après la figure 2.15, la résistance des capteurs en fonction de la concentration en gaz varie selon une loi en puissance de 1,6 (capteur 1) et de 0,9 (capteur 2). Une puissance supérieure à 1 traduit une sensibilité d'autant plus grande que la concentration en gaz est importante. À notre connaissance, il n'existe aucun capteur ayant une telle sensibilité.

- **Traitement préliminaire des capteurs**

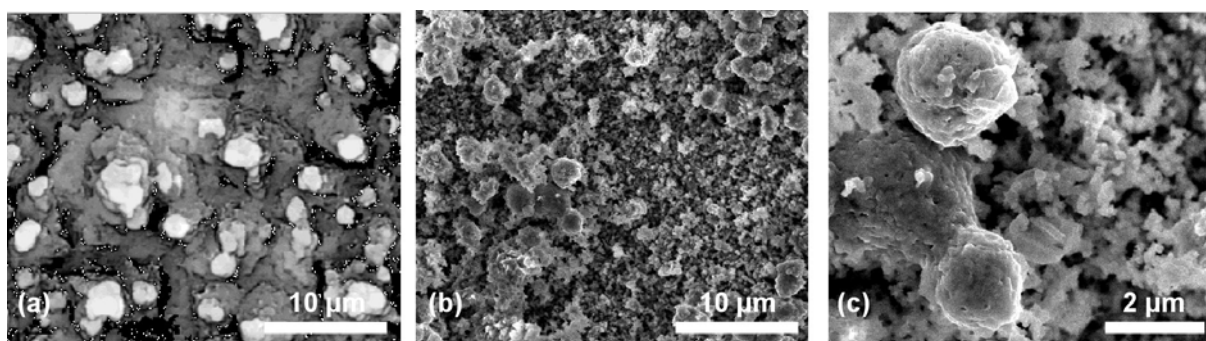


Figure 2.22. Microphotographies de la surface des capteurs après le traitement préliminaire : (a) CuBr déposé par pulvérisation cathodique, (b) et (c) CuBr formé par réaction chimique. Le MEB utilisé pour l'image (a) est différent de celui utilisé pour les deux autres images.

Les microphotographies de la figure 2.22 montrent que la surface des couches de CuBr est quasiment identique après le traitement préliminaire, quel que soit le procédé de fabrication. Il y a une grande modification de la morphologie des surfaces sous l'effet de l'exposition à l'ammoniac et, également, à la vapeur d'eau de l'atmosphère. La présence de liaisons N-H et O-H est confirmée par les analyses FTIR après le traitement préliminaire (figure 2.23).

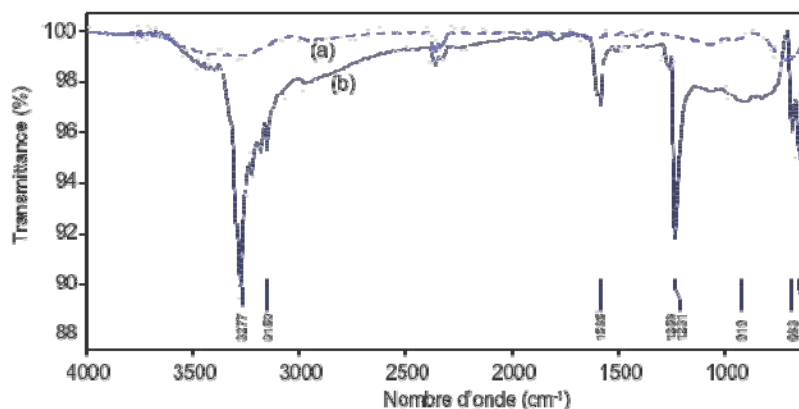


Figure 2.23. Spectres infrarouges du CuBr sur pastille de KBr : (a) avant traitement, (b) après traitement.

Les spectres de diffraction X ne font pas apparaître de modifications de structure du CuBr. Le prétraitement semble bien correspondre à la chimisorption de molécules d'ammoniac. Cette observation qualitative est corrélée à des mesures manométriques et microcalorimétriques réalisées pour étudier le système CuBr-NH<sub>3</sub><sup>24</sup>. Elles montrent la formation de CuBr·NH<sub>3</sub> à une pression partielle d'environ 15 kPa. Ensuite, à cause de la grande affinité de l'ammoniac pour l'humidité, des molécules de H<sub>2</sub>O se trouvent adsorbées sur cette monocouche. Cette *reconstruction* de la surface n'est pas surprenante. En effet, lorsque l'adsorbant et l'adsorbat ont fortement tendance à donner un composé tridimensionnel et que les atomes présentent une certaine mobilité, ce qui est le cas du CuBr, les atomes de la surface peuvent être déplacés perpendiculairement à celle-ci et la structure initiale de la surface de l'adsorbant se trouve modifiée.

- **Loi de sensibilité**

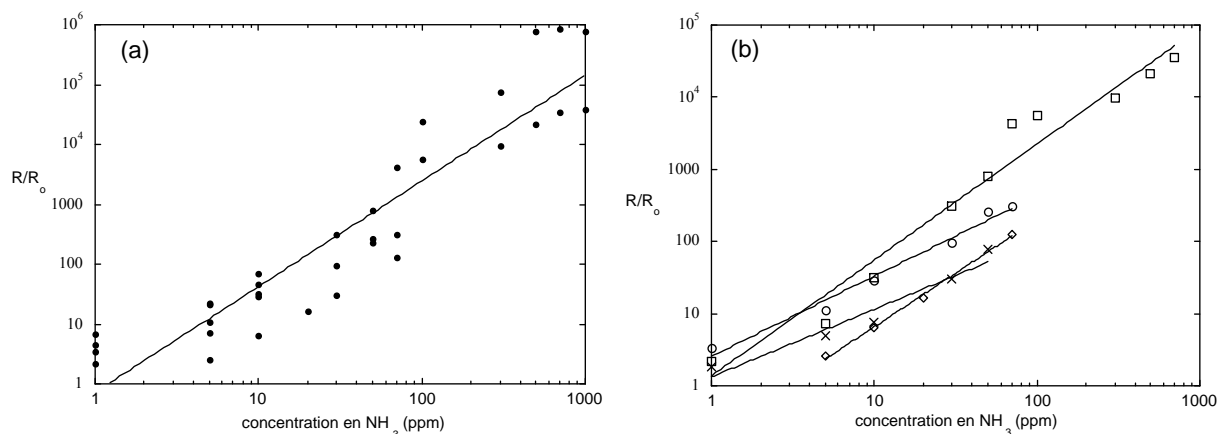


Figure 2.24. Sensibilité des capteurs CuBr.

La figure 2.24 regroupe différentes mesures de la réponse des capteurs. Les points de mesure du graphe a sont relativement dispersés car on a gardé des mesures pour lesquelles le palier de la courbe de réponse n'était pas complètement atteint. D'autre part, tous les capteurs n'ont pas la même sensibilité. On observe une saturation à partir d'une concentration d'environ 800 ppm. Sur le graphe b, on présente la sensibilité de quatre capteurs pour lesquels la réponse a bien atteint le palier. Les droites mettent en évidence une relation linéaire entre les logarithmes de la réponse des capteurs et de la concentration en gaz : dans tous les cas, la sensibilité des capteurs obéit à une loi en puissance.

<sup>24</sup> T. Poyet et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 802 (2002).

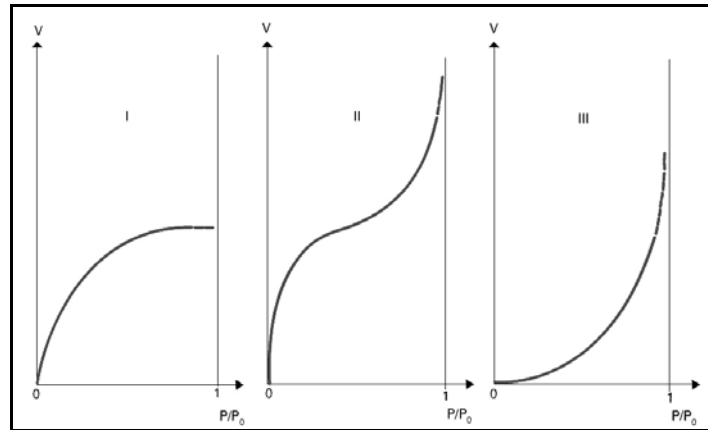


Figure 2.25. Trois types d'isothermes d'adsorption.

$V$  : volume de gaz adsorbé,  $P$  : pression d'équilibre d'adsorption et  $P_0$  : pression saturante.

La réponse électrique dépend du nombre de molécules adsorbées à l'équilibre. Cette quantité est habituellement caractérisée par l'isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont mesurées expérimentalement et sont classées en cinq types dont les trois principaux sont représentés à la figure 2.25. Les isothermes de type I correspondent à l'adsorption d'une monocouche sur des sites équivalents (modèle de Langmuir). Les isothermes du type II sont, de loin, les plus fréquentes (modèle de BET). Elles correspondent à la formation d'une monocouche, suivie de multicouches.

Les isothermes du type III sont assez rares (vapeur d'eau ou ammoniac sur graphite par exemple). Elles traduisent la présence de sites de différentes énergies d'adsorption ou de fortes attractions entre les molécules adsorbées. Ce type d'interaction entre les molécules de gaz et l'adsorbant peut être décrit par l'isotherme de Freundlich :

$$\Theta = C_1 \cdot P^n$$

où  $\Theta$  est la fraction de sites occupés à la pression  $P$ ,  $C_1$  et  $n$  sont des constantes.

Si l'on suppose que la variation de résistance est directement liée à la fraction de sites occupés, on peut écrire :

$$\Theta = \frac{\Delta R}{\Delta R_0} = \frac{R - R_0}{R_\infty - R_0}$$

avec  $R$ , la résistance mesurée à la concentration  $c$ ,

$R_0$ , la résistance mesurée sous gaz,

$R_\infty$ , la résistance atteinte lorsque tous les sites sont occupés.

Les paramètres de l'isotherme de Freundlich calculés à partir des mesures du graphe de la figure 2.24.b sont peu dispersés :

$$1,1 \leq n \leq 1,8 \text{ et } 10,6 \leq C_1 \cdot \Delta R_\infty \leq 13$$

en prenant pour  $R_\infty$ , la valeur maximale de la résistance, atteinte pour 800 ppm.

On peut donc penser que l'adsorption des molécules de  $\text{NH}_3$  sur le CuBr est similaire à celle sur le graphite. Les valeurs mesurées confirment bien la loi suivie pour ce type d'isotherme.

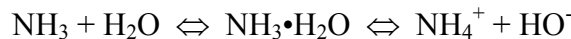
- **Hypothèse sur le mode de conduction**

La conduction des capteurs est difficilement explicable uniquement à partir de la charge d'espace créée par adsorption de l'ammoniac à cause des deux observations suivantes :

- La diminution de la résistance des capteurs après le traitement préliminaire est trop importante pour être uniquement expliquée par la création de la charge d'espace par chimisorption du  $\text{NH}_3$  (fig. 2.10). D'autre part, cette diminution est quasiment inexistante si les capteurs ne sont pas exposés à l'air ambiant après le traitement. Les molécules d'eau jouent donc un rôle dans la modification de la conduction après l'exposition préliminaire à l'ammoniac.
- Lors de la détection de l'ammoniac, l'augmentation de la résistance des capteurs est difficilement explicable par un simple effet de charges dû au moment dipolaire des molécules de  $\text{NH}_3$  adsorbées. À mesure que les molécules sont adsorbées, elles sont réparties sur des couches de plus en plus éloignées de la surface : l'effet devrait donc s'atténuer alors que l'on observe l'inverse.

Ces observations posent la question de la région dans laquelle s'effectue la conduction électrique : dans la couche de  $\text{CuBr}$ , selon notre hypothèse de départ, ou bien dans la couche adsorbée ? Sans aller plus en avant, le deuxième cas est envisagé dans ce dernier paragraphe. Parmi différentes possibilités de transport faisant intervenir les molécules adsorbées, on peut envisager le mécanisme suivant :

- Pendant le traitement préliminaire, on a une chimisorption de molécules de  $\text{NH}_3$  sur les sites acides du  $\text{CuBr}$ . Par la suite, l'exposition à l'air provoque l'adsorption de molécules d'eau, l'eau pouvant céder des protons à l'ammoniac :



En effet, les spectres FTIR montrent la présence de pics attribuables à l'ion ammonium (fig. 2.26). Alors que les ions ammonium sont fortement liés à leurs sites d'adsorption, les ions  $\text{HO}^-$  sont libres de diffuser dans la couche d'adsorbat sous l'action d'un champ électrique. Cette couche est relativement stable dans le temps.

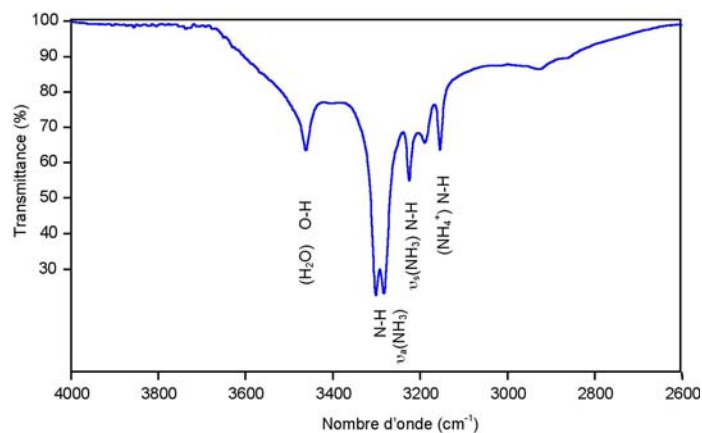


Figure 2.26. Spectre infrarouge du  $\text{CuBr}$  déposé sur verre, après exposition à l'ammoniac et à l'air.

- Lorsque le capteur est soumis à un environnement contenant de l'ammoniac en faible concentration, les molécules adsorbées bloquent la diffusion des ions  $\text{HO}^-$  :

par physisorption :  $\text{NH}_3 + \text{HOX} \Leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{HOX}$

par chimisorption :  $\text{NH}_3 + \text{HOX} \Leftrightarrow \text{NH}_4\text{OX}$

où HOX représente les hydroxydes en surface. Il en résulte une augmentation de la résistance du capteur. Il peut y avoir compétition entre l'ammoniac et l'eau, qui possèdent des propriétés similaires, lorsque la concentration en eau est élevée. Cela peut expliquer la réponse instable des capteurs exposés à un taux d'humidité égal ou supérieur à 80%.

Ce mécanisme illustre une des possibilités faisant directement intervenir une espèce ionique présente dans la couche adsorbée. De façon similaire, Sahm et al. expliquent la conduction en surface de polyacrylique acide par la diffusion des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la couche adsorbée après une exposition à l'ammoniac sous air humide <sup>25</sup>.

## 11. Conclusion

L'objectif de ce travail était l'exploitation de la conduction ionique par les ions  $\text{Cu}^+$  du bromure de cuivre pour réaliser un dispositif sensible à un environnement gazeux contenant de l'ammoniac. Nous avons réalisé une étude pas à pas en commençant par la mise au point des techniques de fabrication de la couche sensible, puis sa caractérisation physicochimique sous air ou après exposition au gaz. Après la mise en place de la partie expérimentale sous atmosphère contrôlée, le capteur a été étudié et caractérisé. Au final, le mécanisme responsable de la variation de conductivité sous ammoniac semble plus complexe que l'hypothèse de départ et très dépendant des espèces absorbées pendant la phase de traitement préliminaire.

Le capteur issu de cette étude présente des performances très intéressantes, en particulier une sensibilité élevée et une bonne sélectivité. De plus, il fonctionne à température ambiante. Sa réalisation par oxydation chimique de cuivre est très simple et peu coûteuse.

---

<sup>25</sup> M. Sahm et al., *Sens. Actuators B*, 127, 204 (2007).

## ***Publications***

5. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Electrical properties of thin films of the mixed ionic-electronic conductor CuBr : influence of electrode metals and gaseous ammonia.  
Journal of European Ceramic Society, vol. 19, p. 823-826, 1999
6. Seguin J.L., Bendahan M., Lauque P., Jacolin C., Pasquinelli M., Knauth P.  
Mixed ionic electronic conducting thin films of CuBr : a new component for gas sensors?  
Sensors and Actuators A, vol. 74, p. 237-241, 1999
7. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Electrical properties and sensor characteristics for NH<sub>3</sub> gas of sputtered CuBr thin films.  
Sensors and Actuators B, vol. 59, p. 216-219, 1999
8. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Sputtered thin films of CuBr as electrochemical microsensors for NH<sub>3</sub> gas : structure, sensivity, selectivity and ageing effects.  
Solid State Ionics, vol. 136-137, p. 603-606, 2000
9. Bendahan M., Jacolin C., Lauque P., Seguin J.L., Knauth P.  
Morphology, electrical conductivity and reactivity of mixed conductor CuBr films: developemnt of a new ammonia gas detector.  
J. Phys. Chem B, vol. 105, p. 8327-8333, 2001
10. Schäf O., Lauque P., Seguin J.-L., Eyraud M. and Knauth P.  
Microstructure and ammonia gas sensitivity of sputtered films of the mixed ionic-electronic conductor CuBr.  
Thin Solid Films, vol. 389, p. 5-7, 2001
11. Bendahan M., Lauque P., Lambert-Mauriat C., Carchano H., Seguin J.L.  
Sputtered thin films of CuBr for ammonia microsensors : morphology, composition and ageing.  
Sensors and Actuators B, vol. 84, p. 6-11, 2002
12. Lambert-Mauriat C., Lauque P., Seguin J.L., Albinet G., Bendahan M., Debierre J.M., Knauth P.  
Solid state electrolysis in CuBr mixed ionic-electronic conductor thin films : observation and modelling of fractal growth.  
ChemPhysChem, vol. 3, n° 1, p. 107-110, 2002
13. Lauque P., Laugier J.M., Jacolin C., Bendahan M., Lemire C. and Knauth P.  
Impedance analysis of CuBr films for ammonia gas detection.  
Sensors and Actuators B, vol. 87, p. 431-436, 2002
14. Seguin J.L., Lambert-Mauriat C., Aguir K., Bendahan M., Jacolin C., Lauque P.  
Degradation during sputter deposition of solid electrolyte thin films for microsystems.  
Thin Solid Films, vol. 422, p. 87-91, 2002
15. Bendahan M., Lauque P., Seguin J.L., Aguir K., Knauth P.  
Developemnt of an ammonia gas sensor.  
Sensors and Actuators B, vol. 95, p. 170-176, 2003
16. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Ngo K.A., Knauth P.  
Highly sensitive and selective room temperature NH<sub>3</sub> gas microsensor using an ionic conductor (CuBr) film.  
Analytica Chimica Acta, vol. 515 (2), p. 279-284, 2004
17. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Knauth P.  
Application of CuBr ion conductor thin films for ammonia detection.  
Mater. Res. Soc. Symp. vol. 835, p. 145-150, 2005

## ***Contributions à des ouvrages***

1. Bendahan M., P. Lauque, J.L. Seguin, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, P. Knauth.  
High selectivity copper bromide microsensors for ammonia gas.  
in *"Recent Research Developments in Solid State Ionics vol. 2"*, p.317-345, Transworld Research Network, Trivandrum, India, 2004
2. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Knauth P.  
in *"Encyclopedia of Sensors vol. 10"*, p.1-9, Edited by C. A. Grimes, E. C. Dickey, and M. V. Pishko, American Scientific Publishers, USA, 2006

## ***Conférences internationales***

5. Seguin J.L., Bendahan M., Lauque P., Jacolin C., Pasquinelli M., Knauth P.  
Preparation of thin films of copper(I) bromide for gas sensors.  
E-MRS Spring Meeting : Symposium on Materials Aspect in Microsystem Technologies, Stasbourg, France, June 16 – 19, 1998
6. Lauque P., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Structure, composition and electrical properties of thin films of the mixed ionic-electronic conductor CuBr. Electroceramics VI, Montreux, Switzerland, August 24 – 27, 1998
7. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Elaboration of mixed ionic-electronic conducting copper(I) bromide films by r.f. sputtering  
First International Conference on Inorganic Material, Versailles, France, September 16 – 19, 1998
8. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Sputtered thin films of CuBr as electrochemical microsensors for NH<sub>3</sub> gas : structure, sensivity, selectivity and ageing effects.  
12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki Thessaloniki , Greece, June 6 - 12, 1999
9. Bendahan M., Seguin J.L., Jacolin C., Lemire C., Lauque P., Knauth P.  
Copper bromide thin films for gas detection.  
103rd Annual Meeting, American Ceramic Society, Indianapolis, USA, April 22 – 25, 2001
10. Knauth P., Lambert C., Debierre J.M., Ben Dahan M., Lauque P., Seguin J.L.  
Degradation and decomposition of CuBr thin solid films.  
E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, June 5-8, 2001
11. Lauque P., Jacolin C., Lemire C., Knauth P.  
Sensitive, reversible and fast ammonia gas microsensor.  
13th International Conference on Solid State Ionics, Sydney, Australia, July 8-13, 2001
12. Aguir K., Bendahan M., Jacolin C., Lauque P., Martin C., Seguin J.L.  
Nouveau capteur d'ammoniac sensible et sélectif à température ambiante.  
MADICA 2001, Hammamet, Tunisie, 29-31 octobre 2001
13. Bendahan M., Lauque P., Seguin J.-L., Jacolin C., Aguir K., Knauth P.  
Development of an ammonia gas sensor.  
EUROSENSORS XVI, Prague, Czech Republic, September 15 – 18, 2002
14. Aguir K., Bendahan M., Lambert-Mauriat C., Lauque P.  
High sensitive ozone sensors based on WO<sub>3</sub> thin films.  
EUROSENSORS XVII, Guimares, Portugal, September 21-24, 2003
15. Lauque P., M. Bendahan, J.L. Seguin, K. An Ngo, K. Aguir, P. Knauth.  
Highly selective room temperature NH<sub>3</sub> gas microsensor using an ionic conductor film.  
EUROSENSORS XVIII, Rome, Italy, September 13-15, 2004



16. Lauque P., Bendahan M., Seguin J.L., Knauth P.  
Application of CuBr ion conductor thin-films for ammonia detection.  
MRS Fall Meeting 2004 on Solid State Ionics, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 3, 2004

### *Conférences nationales*

4. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Elaboration par pulvérisation cathodique r.f de films minces de CuBr: propriétés électriques et application comme capteur d'ammoniac.  
Congrès POLCAP 98: Les matériaux pour les capteurs de pollution de l'environnement, nouvelles perspectives. Onzième entretiens du centre Jacques Cartier, Grenoble, 7-9 décembre 1998

5. Lauque P., Bendahan M., Jacolin C., Seguin J.-L., Pasquinelli M., Knauth P.  
Microcapteurs d'ammoniac à base de films minces de bromure de cuivre.  
Semaine des Micro et Nano Technologies, Paris, 16-19 novembre 1999

### *Collaborations*

Laboratoire LPDSO, M. Pasquinelli  
Laboratoire MATOP, J. M. Debierre  
Laboratoire MADIREL, P. Knauth et O. Schäff  
Laboratoire TECSEN, M. Pasquinelli  
Équipe Modélisation du L2MP, J. M. Debierre et G. Albinet  
Société ICARE, M. Uschanoff

### *Encadrements*

DESS Ingéniorat Technico-commercial en Instrumentation (Aix-Marseille 3)  
Automatisation d'un banc de mesure d'impédance sous environnement HP VEE.  
Karelle Baranski, février - mars 1999

DUT de Mesures Physiques (Aix-Marseille 3)  
Étude de capteurs de gaz : de leur conception aux tests électriques.  
Olivier Pierre, avril - juin 2002

DUT de GEII Salon (IUT Aix-Marseille 3)  
Réalisation d'une carte électronique d'adaptation d'un capteur de gaz.  
Benjamin Torrès, avril - juin 2002

Professeur stagiaire en Électronique PLP2 (IUFM Aix-Marseille)  
Conception d'un conditionneur pour un capteur de gaz NH<sub>3</sub>.  
Laurent Raphael, janvier - février 2003

DUT de GEII Marseille (IUT Aix-Marseille 3)  
Réalisation d'un circuit pour la détection de gaz.  
Nordine Yabram, avril - juin 2004

### III

## Du capteur élémentaire au système multicapteur

### Contexte et résumé

*Cette partie aborde la faible sélectivité des capteurs de gaz par l'approche multicapteur. Ce sujet a démarré en octobre 2002, en même temps qu'une thèse, et visait la mise en place et l'étude d'un système comprenant plusieurs capteurs peu sélectifs et une méthode de traitement de données. L'objectif était la détection de gaz présents dans différents secteurs industriels (ammoniac, hydrogène sulfuré, acétylène) ou ayant un impact sur l'environnement (monoxyde de carbone, oxydes d'azote). Dans cette étude, nous avons utilisé des capteurs commerciaux à base d'oxyde métallique.*

*Comme dans le sujet précédent, des méthodes et des outils spécifiques de caractérisation ont été mis en place (enceinte multicapteur, multiplexage des mesures électriques, circuits électroniques de polarisation et de chauffage des capteurs). Ces capteurs nécessitant un chauffage de la couche sensible, nous avons étudié deux procédures de chauffage: par paliers de température et par modulation thermique avec un signal triangulaire. L'analyse en composantes principales et les réseaux de neurones artificiels ont été utilisés pour traiter les données fournies par les capteurs. Les performances de ces deux méthodes d'analyse multivariable ont été évaluées en fonction du but recherché (classification ou identification, nombre de gaz à identifier, mélange de gaz, concentration fixe ou variable)*

*En fin de thèse, les objectifs visés ont été atteints, à savoir :*

- la démonstration qu'une approche multicapteur combinant des procédures de chauffage spécifiques (paliers ou modulation) et des méthodes de traitement de données appropriées (analyse en composantes principales ou réseau de neurones) est efficace pour améliorer la sélectivité,*
- la mise en place dans l'équipe des équipements et techniques d'acquisition et de traitement des données pour les multicapteurs.*

*Après la phase de démarrage que j'ai assurée, je reste acteur dans la deuxième phase de ce sujet qui se poursuit avec un élargissement des collaborations. On s'intéresse à des techniques d'analyse multivariable développées par l'équipe Traitement du signal de l'IM2NP qui peuvent s'adapter à notre système, en particulier au mélange CO / NO<sub>x</sub>, important dans le domaine de la pollution atmosphérique.*

*L'étape finale de ce travail est son application aux multicapteurs fabriqués en collaboration avec le LAAS. Pour cela, il faut réaliser le circuit électronique permettant le conditionnement de ces multicapteurs. Différents circuits électroniques sont évalués, à différents niveaux d'intégration, en collaboration avec l'équipe Conception de l'IM2NP (sujet de stage de Master). Dans un deuxième temps, les fonctions d'acquisition et de traitement des données doivent être développées autour de circuits numériques.*



## 1. Introduction

L'utilisation des capteurs de gaz a pour but l'acquisition d'informations sur un environnement que l'on veut connaître, que ce soit pour une surveillance, un contrôle ou une commande. Cela nécessite un système plus ou moins complexe en fonction du cahier des charges, dans lequel le capteur de gaz n'est qu'un élément de base de la chaîne d'acquisition. Un grand nombre de choix et d'optimisations peut intervenir dans la conception d'un tel système.

Le capteur est bien sûr primordial, puisque c'est lui qui fournit en premier la qualité de l'information. L'image de l'environnement gazeux doit être suffisamment précise et fiable pour pouvoir être utilisée par la suite. L'absence de capteur chimique de gaz ayant les qualités de précision, de sélectivité et de reproductibilité suffisantes pour fournir une information fiable à l'aide d'un seul de ces capteurs, conduit à se tourner vers le réseau de capteurs, ou système multicapteur.

Pour accroître la fiabilité, une solution consiste à augmenter le nombre de capteurs ayant les mêmes caractéristiques souhaitées (redondance). Un système comprenant plusieurs capteurs exposés au même gaz et associé à un traitement de données du type *vote majoritaire* est évidemment plus fiable qu'un capteur isolé. Cependant, l'association de capteurs de caractéristiques différentes améliore en général l'image de l'environnement, en termes de pertinence et de précision. Un multicapteur ou une matrice de capteurs est donc constitué par une association d'éléments de sensibilité croisée différente. Lorsque le choix des capteurs ou des couches sensibles utilisées sur un système multicapteur est arrêté, les informations fournies par les capteurs doivent être traitées pour en extraire des variables pertinentes. Ces variables sont les données de l'étape finale de décision. Selon le cahier des charges, cette dernière étape peut être la classification et l'identification des gaz présents, la détection d'une concentration anormale, l'enregistrement de la concentration d'un seul constituant d'un mélange gazeux, etc. La mise au point d'un tel système est basée sur le choix des capteurs, des variables et des techniques d'analyse multivariable.

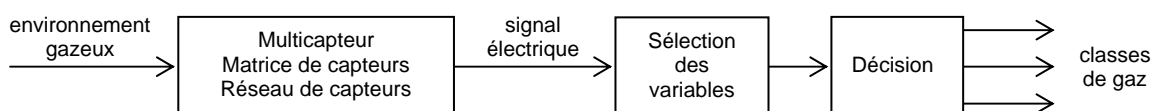


Figure 3.1. Chaîne d'acquisition et de traitement d'un système multicapteur.

La chaîne d'acquisition et de traitement peut se résumer aux trois fonctions de la figure 3.1. Les classes correspondent par exemple aux espèces gazeuses susceptibles d'être détectées. La mise au point d'un tel système se fait habituellement de façon pragmatique, avec des allers-retours entre le choix des capteurs, des variables et des techniques de traitement des données.

Les fonctions *sélection des variables* et *décision* se font par calcul numérique à partir des données, ou encore *signatures*, fournies par les capteurs. L'étape finale de décision fait intervenir une méthode d'analyse multivariable. Nous nous sommes intéressés à deux méthodes de classifications : l'analyse en composantes principales (ACP) et les réseaux de neurones artificiels.

## 2. Matrice de capteurs

Dans notre travail, la matrice de capteurs est constituée de quatre à six capteurs commerciaux. Le but est d'évaluer les performances d'un système multicapteur avec différents choix de sélection des variables et différentes méthodes d'analyse multivariable. Les capteurs utilisés sont des capteurs dont la couche sensible est un oxyde métallique ( $\text{SnO}_2$ ) avec différents ajouts métalliques jouant le rôle de catalyseur afin d'augmenter la sensibilité du capteur à certains gaz. Ces capteurs utilisent le même principe de détection que les multicapteurs en cours de développement par notre équipe, de sorte que les résultats obtenus dans cette étude puissent être transposables à ces derniers.

Le problème majeur des capteurs à base d'oxyde métallique est l'absence de sélectivité, la réponse du capteur, c'est-à-dire la variation de sa résistance, étant similaire pour tous les gaz réducteurs d'une part et pour tous les gaz oxydants d'autre part. Il en résulte une indétermination sur la nature du gaz détecté, lorsque plusieurs choix sont possibles, ou sur sa concentration, voire sur les deux (figure 3.2). La difficulté d'analyse est encore plus grande lorsque le capteur est exposé à un mélange gazeux.

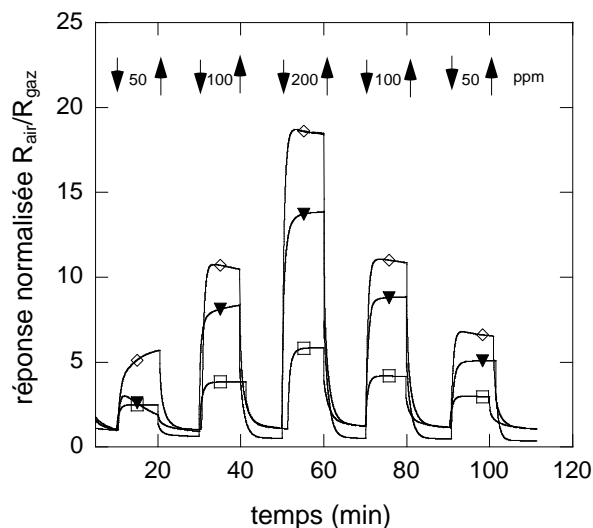


Figure 3.2. Réponse du capteur TGS826, commercialisé pour la détection de  $\text{NH}_3$ , à trois gaz sous trois concentrations:  $\text{H}_2\text{S}$  (▼),  $\text{C}_2\text{H}_2$  (◇) et  $\text{NH}_3$  (□) (publication n° 18).

Les capteurs à base d'oxyde métallique intègrent une résistance de chauffage, leur température de travail étant habituellement comprise entre 250 et 450°C. Dans la majorité des cas, cette température est constante. Il en résulte une valeur de la résistance sensible du capteur exposé à l'air ( $R_{\text{air}}$ ) et une valeur de cette résistance lorsque le capteur est exposé à un gaz spécifique ou à un mélange gazeux ( $R_{\text{gaz}}$ ). Les cinétiques de réactions d'adsorption et de désorption des espèces à la surface de la couche sensible du capteur peuvent dépendre fortement de la température de cette dernière. Il est donc intéressant d'utiliser un même capteur à  $n$  températures : si ces températures entraînent des réponses différentes sous un même milieu gazeux, alors ce capteur utilisé à  $n$  températures sera équivalent à  $n$  capteurs utilisés chacun à une température constante.

Deux méthodes de commande de la température des capteurs sont étudiées (figure 3.3) :

- une variation de température par paliers, avec trois ou six températures différentes,
- une modulation thermique triangulaire, avec une fréquence suffisamment faible (25 mHz) pour tenir compte de l'inertie thermique des capteurs.

Dans ce dernier cas, seuls les capteurs ayant une microstructure en silicium avec résistance de chauffage intégrée (*microhotplate*) sont utilisés en raison de leur faible inertie thermique. Les autres, de type *Taguchi*, sont retirés de la matrice.

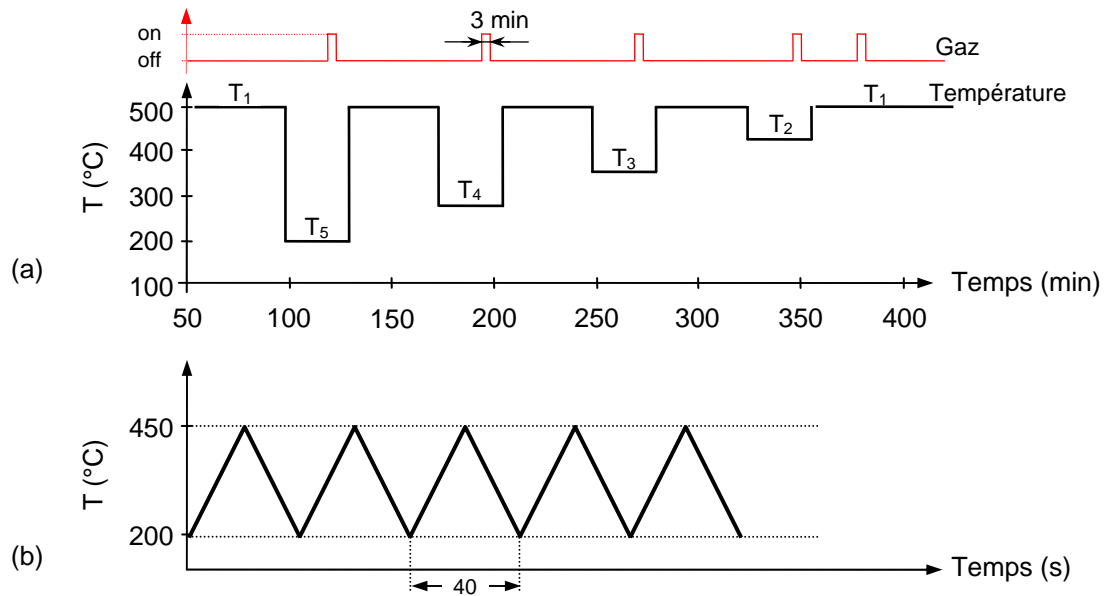


Figure 3.3. Exemples de profils de température :

(a) par paliers : la réponse du capteur est enregistrée aux températures  $T_5$ ,  $T_4$ ,  $T_3$ ,  $T_2$  et  $T_1$  et la désorption se fait à la température la plus élevée ( $T_1$ ),

(b) par modulation : la réponse est enregistrée pendant la dixième période après l'introduction du gaz.

### 3. Sélection des variables

Le rôle de la sélection des variables est d'extraire des données brutes le jeu de variables qui contient l'information pertinente et qui est insensible au mieux aux variations non significatives (décalages de la ligne de base, modification de la sensibilité...). Nous avons analysé différents jeux de variables selon le mode de chauffage appliqué. Ces données sont utilisées brutes ou centrées et réduites.

- Chauffage par paliers :

- 1<sup>er</sup> jeu de variables : le rapport  $R_{air} / R_{gaz}$ , où  $R_{air}$  et  $R_{gaz}$  sont respectivement la résistance du capteur sous air et la résistance maximale du capteur sous gaz à une température donnée. Ce rapport est la variable habituellement utilisée avec les capteurs résistifs.

- 2<sup>ème</sup> jeu de variables : le temps de réponse  $t_r$  du capteur, qui est le temps mis par le signal pour passer de 0 % à 90 % de l'amplitude maximale de la réponse enregistrée. Cette variable prend en compte la cinétique de réponse des capteurs.

- 3<sup>ème</sup> jeu de variables : un échantillonnage des valeurs de résistance des capteurs pendant l'exposition au gaz. Cette méthode permet de tenir compte de réponses complexes, notamment en présence de mélanges de CO et NO<sub>x</sub>.

- Modulation thermique :

Les valeurs de la résistance de chaque capteur sont enregistrées (une mesure par seconde) pendant une période de modulation et sont utilisées sans normalisation. Le temps d'acquisition est réduit à une période (40 s) et aucun calcul n'est appliqué : c'est donc la méthode la plus rapide.

La base d'observation, notée  $X$ , est constituée de  $n$  lignes correspondant à  $n$  observations  $\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_n$  et de  $p$  colonnes correspondant à  $p$  variables  $\underline{X}_1, \underline{X}_2, \dots, \underline{X}_p$ .

$$X = \begin{bmatrix} \underline{x}_1 \\ \underline{x}_2 \\ \vdots \\ \underline{x}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix} = [\underline{X}_1, \underline{X}_2, \dots, \underline{X}_p]$$

Les  $n$  observations sont constituées de  $i$  mesures ( $R_{air} / R_{gaz}$ ,  $t_r$  ou valeurs d'échantillonnage) pour  $j$  gaz testés et à  $k$  températures, soit  $n = i \times j \times k$ . Les  $p$  variables sont les  $p$  capteurs. Par exemple, quatre mesures ( $R_{air} / R_{gaz}$  ou  $t_r$ ) réalisées sous quatre atmosphères différentes avec un profil de chauffage comprenant trois températures donnent  $n = 4 \times 4 \times 3 = 48$  observations. Si ces observations sont faites avec une matrice constituée de six capteurs, la base de donnée sera une matrice de taille  $48 \times 6$ .

À chaque observation  $\underline{x}_i$  doit correspondre une valeur  $y_i$  de la variable de sortie. Chaque sortie correspond à une classe, par exemple la nature ou la concentration d'un gaz, et elle prend une valeur comprise entre 1 et  $K$  pour un problème de classification de  $K$  classes. La classification est traitée dans cette étude par deux méthodes d'analyse multivariable très différentes : l'analyse en composante principale et les réseaux de neurones artificiels<sup>26</sup>.

#### 4. Classification par l'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) permet d'établir une classification en représentant, au moins de façon approchée, les distances entre les objets et donc de montrer les groupements naturels, s'ils existent.

Cette méthode cherche à déterminer les  $p_r$  axes d'un sous-espace de  $\mathbb{R}^p$ , appelés axes d'inertie, qui représentent au mieux la base de données  $X$  après projection orthogonale des points initiaux. Le critère est donné par  $J$ , critère de type inertiel, qui doit être le plus petit possible pour que le nuage de points projeté soit le plus proche du nuage initial.

$$J = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \|\underline{x}_j - \text{proj}(\underline{x}_j)\|^2$$

<sup>26</sup> Ces deux méthodes ont été mises en oeuvre avec le logiciel Statistica.

La proximité entre le nuage initial et le nuage projeté est traduite par le quotient entre l'inertie (variance généralisée) de l'un et l'autre nuage. Si ce quotient est voisin de l'unité, l'analyse décrit alors à peu près exhaustivement l'ensemble des données initiales. On appelle facteurs principaux les nouvelles variables (combinaisons linéaires des variables initiales) constituées par les vecteurs propres qui engendrent les espaces principaux<sup>27</sup>.

Un exemple simple est représenté sur la figure 3.4 avec une base de donnée de dimension 2. L'espace de dimension 1 déformant le moins le nuage de point est la droite de régression linéaire (premier axe d'inertie).

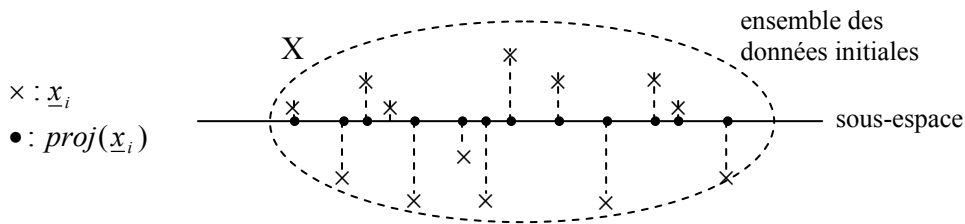


Figure 3.4. Exemple<sup>28</sup> de l'ACP en dimension 2.

L'ACP permet donc de réduire l'espace de représentation des données en les projetant dans un espace de dimensions réduites. Cela facilite la visualisation des observations, surtout dans le cas d'une réduction de l'espace de représentation à un plan. Nous utilisons cette technique pour classifier les gaz. Dans une classification correcte, les données de chaque gaz se retrouvent groupées dans un même nuage de points et les données de gaz différents sont visualisées dans des nuages distincts (figure 3.5).

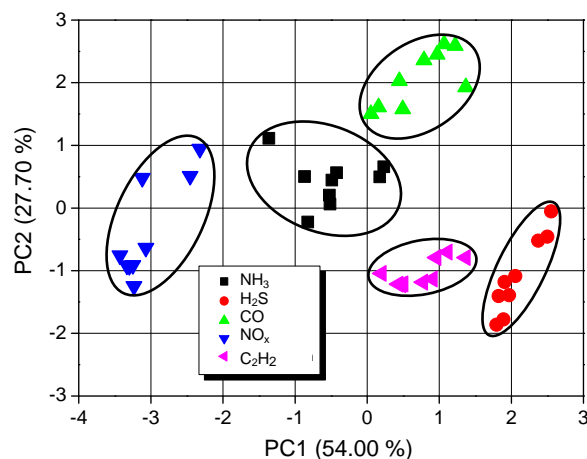


Figure 3.5. Classification de cinq gaz (mesure de  $t$ , sous trois températures, six capteurs).

Un autre intérêt de l'ACP est la visualisation des variables initiales, dans notre cas les capteurs, et des variables calculées par l'ACP. Cette visualisation s'effectue habituellement dans un cercle de centre 0 et de rayon 1, appelé cercle de corrélation. Elle permet de mettre en évidence les liens de chaque variable d'entrée avec les deux premiers axes principaux.

<sup>27</sup> Ce jeu de variables peut servir à établir la classification des gaz, comme nous le faisons ici, ou encore être utilisé pour l'étape finale de décision. Dans ce dernier cas, l'ACP joue le rôle de technique de sélection des variables. Cette méthode a été testée pour la sélection des variables d'entrées des réseaux de neurones.

<sup>28</sup> D'après P. Aknin et T. Maurin, chap. 5 dans *Du composant élémentaire au système*, collectif sous la direction de D. Placko, Ed. Hermès (2000).



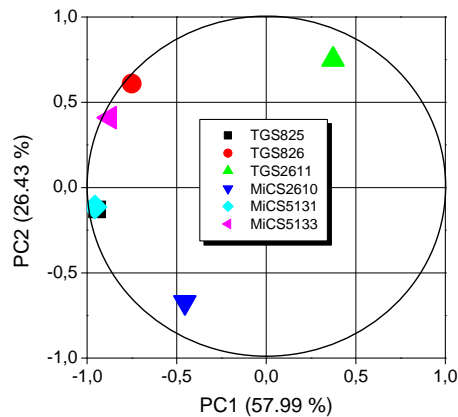


Figure 3.6. Exemple de cercle de corrélation (matrice de six capteur).

L'exemple de la figure 3.6 illustre bien l'intérêt du cercle de corrélation. En effet, l'analyse du cercle de corrélation correspondant aux mesures avec la matrice de six capteurs fait apparaître les points suivants :

- Le capteur TGS826 se trouve à égale distance des deux axes principaux. Sa contribution aux variables calculées est faible et il est moins pertinent que le capteur MiCS5133, dont la contribution est davantage anticorrélée au premier axe principal.
- Les capteurs TGS825 et MiCS5131 se trouvent à la même position : ils sont redondants.
- Les capteurs MiCS2611 et MiCS2610 ont une contribution similaire, respectivement corrélée et anticorrélée au premier axe principal. Le capteur MiCS2611 est cependant davantage corrélé à cet axe.

## 5. Classification par réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones<sup>29</sup> sont qualifiés d'approximateurs universels parcimonieux. La propriété d'*approximation* traduit la capacité d'imitation du réseau de neurones. En effet, un réseau de neurones est capable d'imiter n'importe quel processus, après ajustement de ses paramètres par apprentissage. La propriété de *parcimonie* exprime le fait que le réseau n'a besoin que d'un nombre réduit de paramètres ajustables.

Parmi les familles de réseaux de neurones qui existent, deux sont très utilisées pour effectuer des tâches de classification. Il s'agit de structures non bouclés (statiques) utilisées en mode supervisé : le perceptron multicouche (MLP pour *Multi-Layer Perceptron*) et les réseaux à fonction radiale de base (RBF pour *Radial Basis Functions network*). Un réseau de neurones non bouclé réalise une ou plusieurs fonctions algébriques de ses entrées, par composition des fonctions réalisées par chacun de ses neurones. Il est représenté graphiquement par un ensemble de neurones connectés entre eux, l'information circulant des entrées vers les sorties sans retour en arrière (figure 3.7). Il comprend des entrées, une ou plusieurs couches de neurones intermédiaires (couches cachées) et des neurones de sortie. Les  $x_i$  sont les variables d'entrée, les  $w_n$  sont les paramètres ajustables et les  $s_j$  sont les sorties du réseau.

<sup>29</sup> Historiquement, le terme de *neurone artificiel* et sa représentation découlent d'une analogie biologique au tout début des travaux sur les réseaux de neurones artificiels, en relation avec la cybernétique. La métaphore biologique a cependant ses limites : le cerveau humain contient des milliards de neurones, avec plusieurs milliers de synapses par neurone. Actuellement, on parle des réseaux de neurones en tant qu'outils de *perception assistée* plutôt qu'en termes d'*intelligence artificielle* !

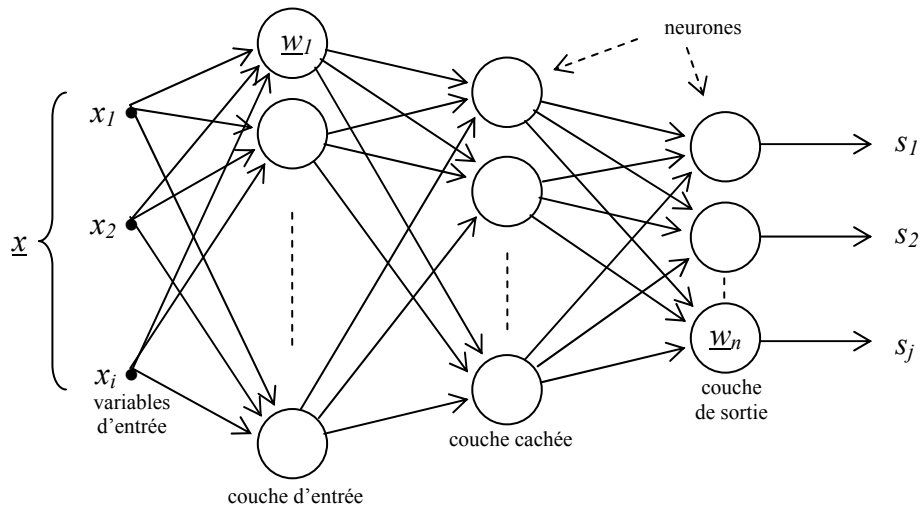


Figure 3.7. Architecture d'un réseau de neurones non bouclé.

Un neurone, brique élémentaire du réseau de neurones, est une fonction algébrique non linéaire et bornée, dont la valeur dépend des paramètres  $w_n$  appelés coefficients ou poids synaptiques. Cette fonction est calculée en deux étapes qui sont représentées graphiquement aux figures 3.8 et 3.11. C'est elle qui définit l'un ou l'autre des deux types de réseaux de neurones déjà cités et rapidement présentés ci-dessous.

- **Perceptrons multicouches (MLP)**

Le perceptron multicouche est constitué de neurones appelés *produit scalaire*. Chaque neurone effectue deux opérations (figure 3.8) :

- le produit scalaire entre le vecteur d'entrée, avec une constante, et le vecteur  $w$  (poids),
- une activation par une fonction non linéaire dont les plus fréquemment utilisées sont la fonction sigmoïdale et la tangente hyperbolique.

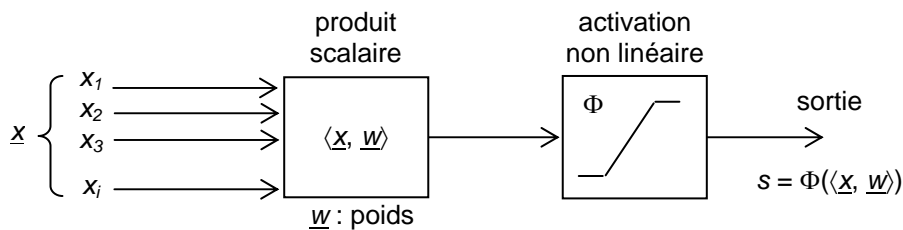


Figure 3.8. Représentation graphique du neurone « produit scalaire ».

Chaque neurone sépare linéairement l'espace d'entrée en deux zones, quelle que soit la fonction d'activation choisie. La figure 3.9 montre un exemple en dimension 2. Les valeurs de la sortie du neurone sont indiquées en niveau de gris. La droite correspondant à  $s = 0$  définit deux régions qui correspondent à deux classes, dans un problème de classification simple.

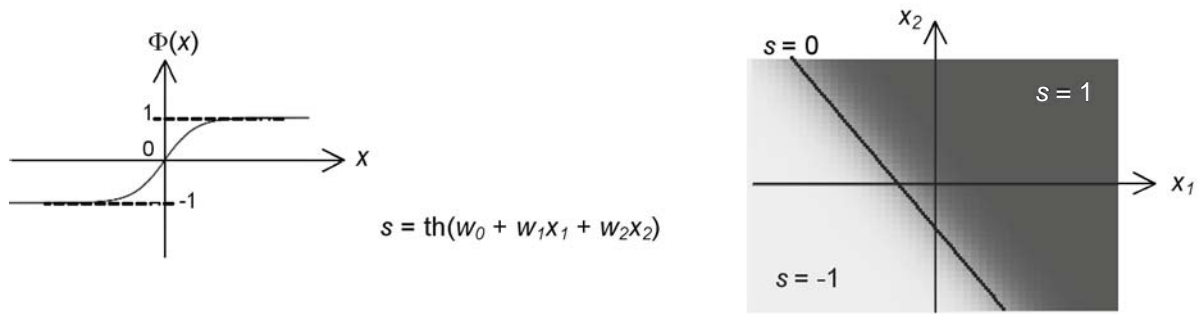


Figure 3.9. Fonctionnement d'un neurone « produit scalaire » avec activation par tangente hyperbolique, en dimension 2.

L'association de neurones de ce type dans les réseaux de neurones perceptrons multicouches conduit à une partition de l'espace de formes complexes. Des exemples simples sont donnés à la figure 3.10 en dimension 2 avec un nombre réduit de neurones (de 3 à 6). Le nombre de couches et le nombre de neurones par couches cachées sont les paramètres d'ajustement du réseau. L'ajustement des poids se fait en mode supervisé grâce à un algorithme de rétropropagation qui compare les sorties calculées aux données d'apprentissage L'écart entre les deux donne l'erreur de prédiction.

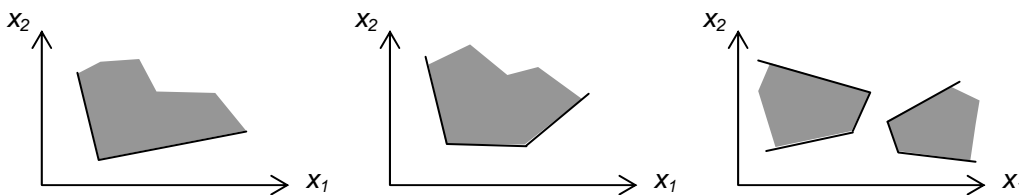


Figure 3.10. Partitions en dimension 2 avec des perceptrons multicouches.

### • Réseaux à fonctions radiales de base (RBF)

Ce type de réseau comprend une couche de sortie avec des neurones *produit scalaire* et des couches intermédiaires constituées de neurones *distance*. Le neurone distance effectue les deux opérations suivantes (figure 3.11) :

- calcul de la distance entre le vecteur d'entrée et un centre  $C$ ,
- l'activation par une fonction généralement gaussienne.

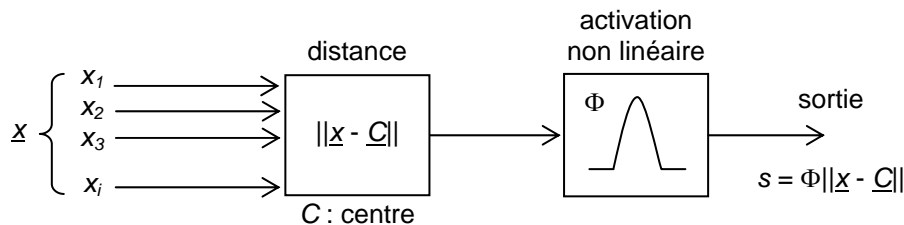


Figure 3.11. Représentation graphique du neurone « distance ».

On réalise donc une partition quadratique de l'espace de sortie, dont un exemple en dimension 2 est donné à la figure 3.12. Les valeurs de la sortie du neurone, indiquées en niveau de gris, peuvent être divisées en deux classes pour  $s < 0,5$  et  $s > 0,5$ .

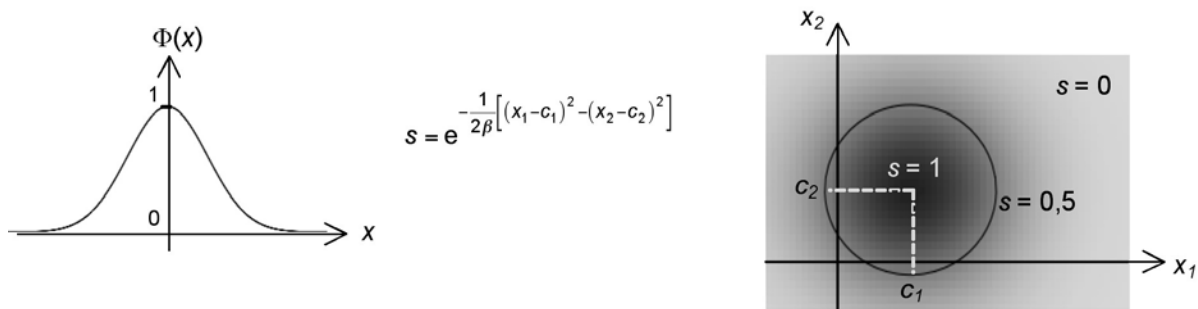


Figure 3.12. Fonctionnement d'un neurone « distance » avec activation gaussienne et distance euclidienne, en dimension 2.

Les réglages de ces réseaux sont complexes. Ils comprennent le nombre de couches et le nombre de neurones par couche, comme dans le cas des réseaux MLP, mais également la position des centres, le type de distance utilisé et la largeur des gaussiennes des neurones *distance* et les poids des neurones *produit vectoriel* de la couche de sortie. Les partitions de l'espace peuvent être très variées, même avec peu de neurones. Des exemples en dimension 2 avec seulement trois neurones et différents types de distance sont montrés à la figure 3.13.

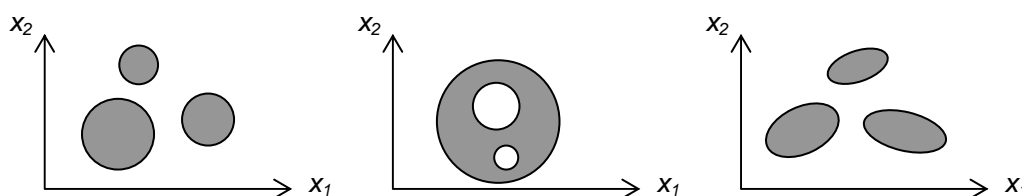


Figure 3.13. Partitions en dimension 2 avec des réseaux à fonctions radiales de base.

Le choix du type de réseau de neurones est fait selon la forme globale des classes dans l'espace de représentation des variables. On choisira les MLP lorsque l'on a des séparations linéaires entre les combinaisons et plutôt les RBF lorsque l'on a des combinaisons de forme quadratique. Dans notre travail, les deux types de réseau sont systématiquement testés, la forme des combinaisons (classes de gaz, classes de concentration et association des deux) n'étant pas facile à appréhender.

L'analyse par réseau de neurones est une méthode supervisée (on dispose, au moins partiellement, des valeurs que doivent avoir les sorties du réseau en fonction des entrées correspondantes) et comporte donc deux étapes (figure 3.14) :

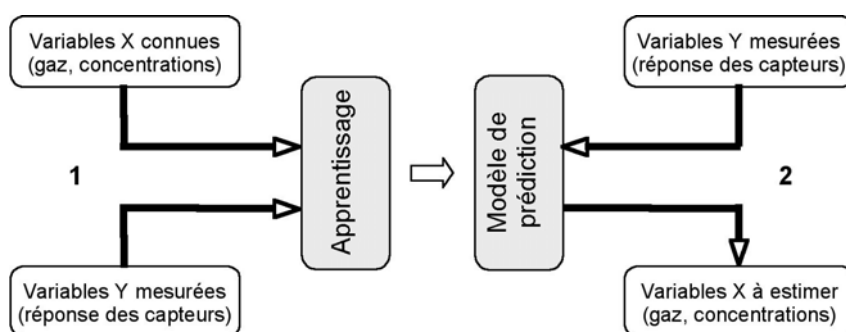


Figure 3.14. Méthodologie de l'analyse multivariable avec un réseau de neurones.

1. L'apprentissage, dont le but est de déterminer les coefficients synaptiques qui minimisent l'erreur entre les variables  $X$  et les variables  $Y$  par la méthode des moindres carrés. Cette étape est réalisée par approximations successives entre les sorties et les entrées avec un jeu de variables  $X$  connues. Les valeurs des coefficients synaptiques sont initialement affectées de façon aléatoire, puis l'erreur d'apprentissage (l'écart entre les variables de sorties et d'entrées) est renvoyée de la sortie vers l'entrée par un algorithme de rétropropagation. À chaque passage, les valeurs des coefficients synaptiques sont modifiées pour minimiser l'écart entre les variables d'entrées et de sorties.

2. La prédiction : une fois que les coefficients synaptiques sont déterminés, le réseau est utilisé pour prédire la valeur des variables  $Y$  à partir de nouvelles variables  $X$ .

Les performances de chaque réseau sont évaluées à l'aide des deux paramètres suivant selon le problème posé :

- classification ou identification de gaz : le rapport du nombre de cas identifiés au nombre de cas présentés au réseau (figure 3.15),

| Réseaux de neurones <sup>30</sup> | <b>RBF</b><br><b>6 : 6-8-5 : 1</b> | <b>MLP</b><br><b>6 : 6-10-5 : 1</b> |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>NH<sub>3</sub></b>             | 88,88/100                          | 88,88/100                           |
| <b>H<sub>2</sub>S</b>             | 100/100                            | 100/100                             |
| <b>CO</b>                         | 100/100                            | 100/100                             |
| <b>NO</b>                         | 100/100                            | 100/100                             |
| <b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b> | 100/55,55                          | 100/100                             |

Figure 3.15. Comparaison des performances des réseaux RBF et MLP pour l'identification de cinq gaz.

- quantification (évaluation de concentrations) : la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs de prédiction, *RMSEP* (pour *Root Mean Square Error of Prediction*)

$$RMSEP(\%) = \sqrt{\frac{(c_i - c_r)^2}{n}} \times 100$$

où  $c_i$  et  $c_r$  sont respectivement les concentrations calculées et réelles, et  $n$  le nombre d'observations (figure 3.16).

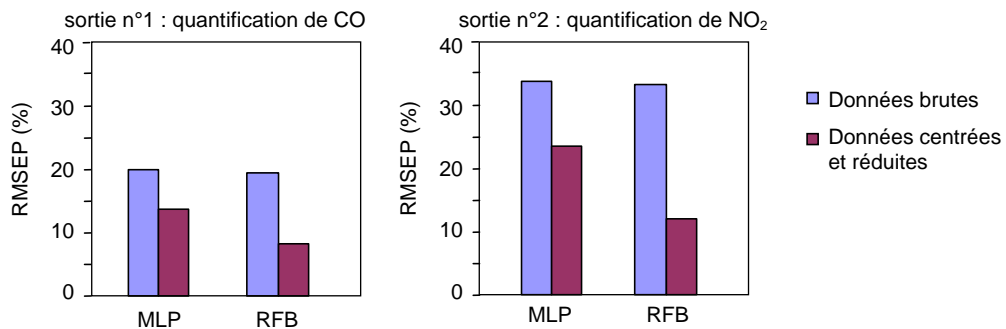


Figure 3.16. Comparaison des performances des réseaux RBF<sup>31</sup> et MLP pour la quantification de mélanges de CO et NO<sub>2</sub> dans différentes proportions.

<sup>30</sup> Les chiffres indiquent le nombre de neurones par couche : 6 entrées (matrice de 6 capteurs), 8 ou 10 neurones pour la couche cachée et 5 neurones pour la couche de sortie (5 gaz à identifier).

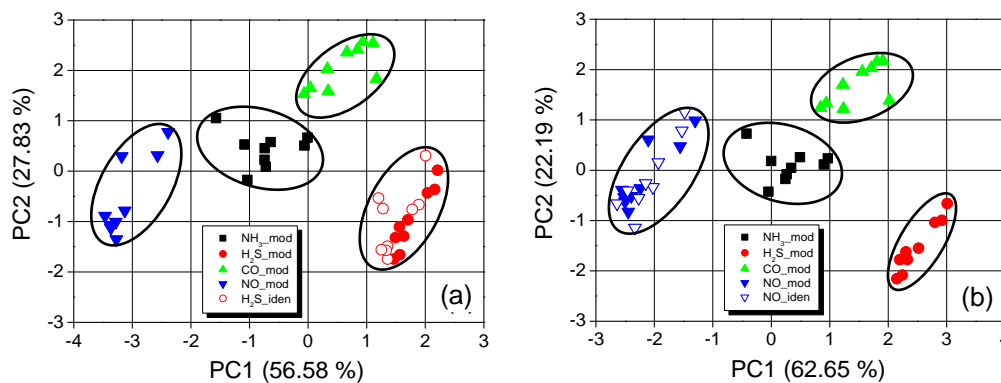
<sup>31</sup> Les réseaux étudiés comportent 6 entrées, une ou plusieurs couches cachées et une couche de sortie avec 2 neurones (pour CO et NO<sub>2</sub>) dont la valeur de sortie est comprise entre 0 (concentration nulle) et 1 (concentration égale à 100%).

## 6. Illustration de quelques résultats

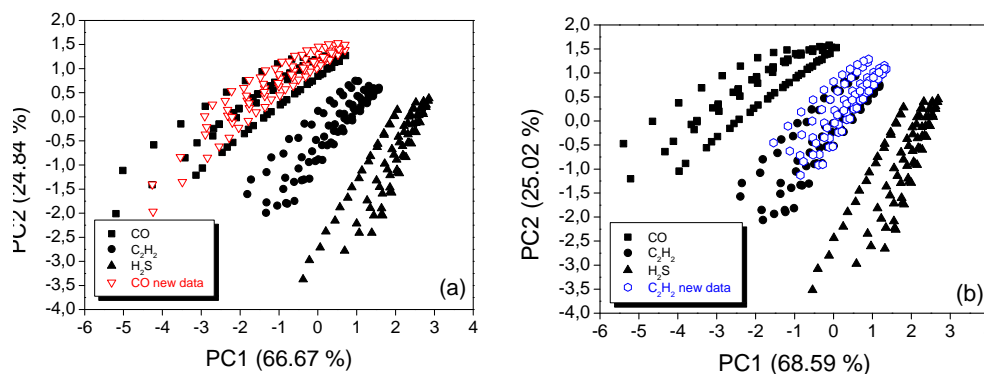
Les résultats présentés ici montrent les performances d'analyse des systèmes étudiés dans ce travail, ainsi que le cadre d'application (identification ou quantification, gaz seul ou mélange binaire). Avec ceux donnés aux paragraphes précédents, ils illustrent la mise en oeuvre des deux méthodes d'analyse multivariable étudiées, ainsi que la visualisation des résultats.

### • Identification d'un gaz par ACP

L'ACP permet d'identifier un gaz par regroupement des nouvelles données dans des regroupements déjà identifiés. Dans l'exemple de la figure 3.17, une étude préliminaire a permis de déterminer quatre zones visualisées par un trait et contenant les données des quatre gaz de test (symboles pleins)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{NO}_2$ . Des nouvelles données, correspondant au gaz à identifier, sont ajoutées à la base précédente. Les nouvelles projections (cercles vides) se retrouvent dans une des quatre zones précédemment définies. Le gaz détecté est donc bien identifié.



Les résultats précédents ont été obtenus avec un chauffage des capteurs par palier, ce qui nécessite un temps d'analyse long (plusieurs dizaines de minutes). De plus, les gaz ont la même concentration (100 ppm). La modulation thermique des capteur permet de réduire ce temps à moins d'une minute. Il devient possible de travailler avec un plus grand nombre d'échantillons. La figure 3.18 présente une identification d'un gaz parmi trois sur une gamme de concentration de 25 à 100 ppm, par pas de 25 ppm. Chaque gaz est parfaitement identifié.



- **Identification d'un gaz par réseau de neurones**

L'identification d'un gaz parmi d'autres peut également se faire par réseau de neurones. La figure 3.19 illustre cette application. Les données sont fournies par une matrice de quatre capteurs chauffés par modulation thermique. Le réseau utilisé est du type MLP, avec trois neurones en sortie, correspondant aux gaz à détecter. Les trois gaz étudiés sont parfaitement identifiés puisque, à chaque analyse, seul le neurone de sortie correspondant au gaz présent est activé, les deux autres sorties étant à 0.

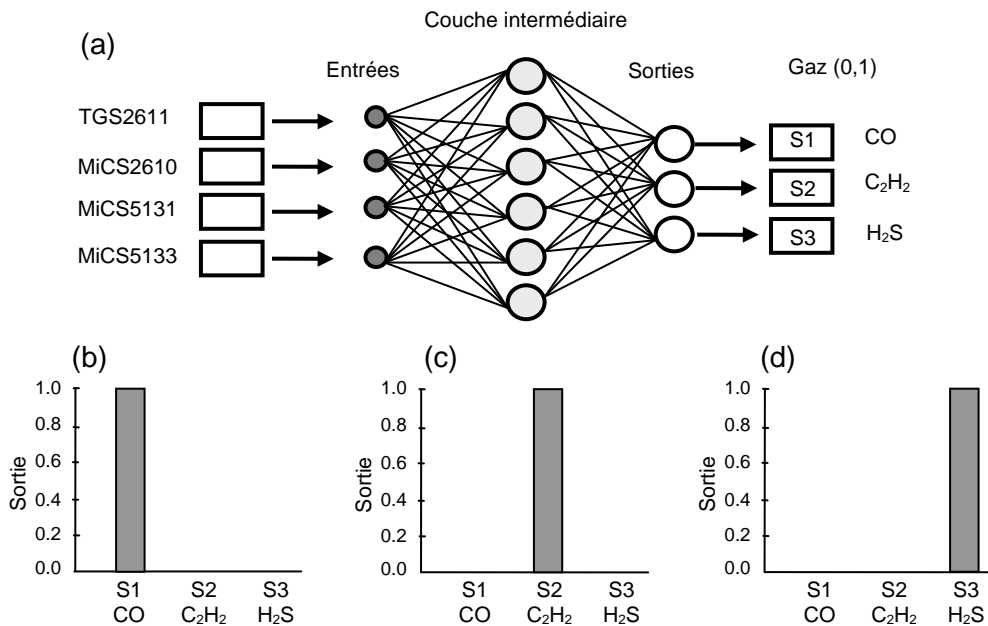


Figure 3.19. (a) Matrice de 4 capteurs et structure du réseau MLP (4-8-3) et identification des gaz suivants : (b) CO, (c) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et (d) H<sub>2</sub>S (publication n°19).

- **Analyse d'un mélange gazeux par réseau de neurones**

Le mélange étudié est un mélange de CO et NO<sub>2</sub>, sous des concentrations variant de 0 ppm à 150 ppm par pas de 25 ppm pour les deux gaz. Le jeu de données pour construire le modèle de prédiction est constitué de mesures faites avec 48 mélanges différents. Le jeu de données pour la prédiction est constitué par les mesures de 11 mélanges. Les données sont obtenues par échantillonnage des signaux fournis par les six capteurs de la matrice. La figure 3.20 montre les meilleurs résultats de prédiction, obtenus avec un réseau RBF comprenant deux neurones de sortie pour la quantification du CO et du NO<sub>2</sub> respectivement. Les valeurs en abscisses sont les valeurs connues des concentrations et celles en ordonnées sont les valeurs calculées par le réseau de neurones. La valeur du RMSEP est respectivement de 8,3 % et de 11,9 % pour CO et pour NO<sub>2</sub>.

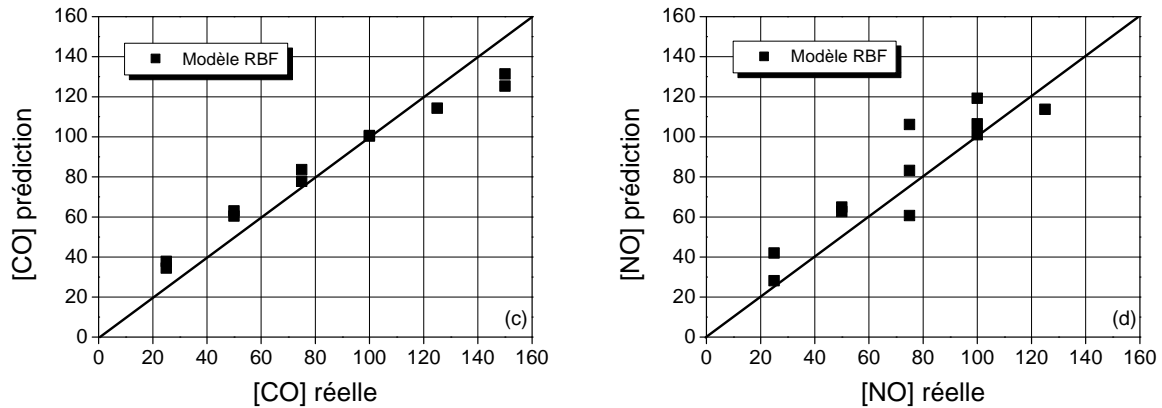


Figure 3.20. Analyse de mélanges de CO-NO<sub>2</sub> sous différentes concentrations par un réseau RBF (6-99-2) :  
 (a) performance de la sortie pour la quantification de CO,  
 (b) performance de la sortie pour la quantification de NO<sub>2</sub>.

- **Étude de la stabilité d'un système multicapteur**

Un avantage des réseaux de neurones sur l'analyse en composantes principales est de pouvoir chiffrer l'erreur de prédiction commise. Cela permet d'évaluer qualitativement l'évolution dans le temps des performances d'un système d'identification de trois gaz. Ce type d'étude est souvent négligé, bien que l'on sache que la stabilité à long terme est un des problèmes des capteurs chimiques. Les résultats d'identification, présentés à la figure 3.21, ont été obtenus avec un réseau MLP (4-56-3). La variation du taux de réussite traduit la dérive dans le temps. Pendant les trois premiers mois, l'identification des gaz est satisfaisante (néanmoins avec seulement 70% de réussite pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> au troisième mois). L'identification de CO est sans ambiguïté sur toute la durée de l'étude. Par contre, à partir du quatrième mois, le système ne peut plus identifier correctement C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. Cette étude montre qu'au-delà du troisième mois, un nouvel étalonnage du système, c'est-à-dire la reconstruction du modèle de prédiction, doit être effectué.

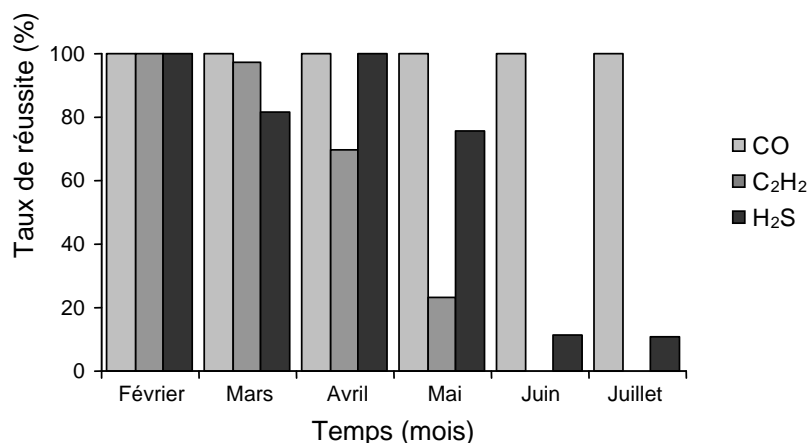


Figure 3.21. Identification de trois gaz par réseau de neurones sur une période de six mois (publication n°19).



## 7. Électronique associée au multicapteur

Dans l'étude précédente, la matrice de capteurs est constituée de capteurs commerciaux, polarisés comme spécifié par le fabricant et chauffés par des alimentations continues ou, dans le cas des signaux de chauffage triangulaires, par un étage de puissance commandé par un générateur basse fréquence. L'acquisition est faite par ordinateur, via le port GPIB et permet de récupérer la tension aux bornes de la résistance de polarisation  $R_L$  associée à chaque capteur (figure 3.22). La sélection des variables est faite sous un tableur et le traitement par un logiciel de traitement des données (Statistica).

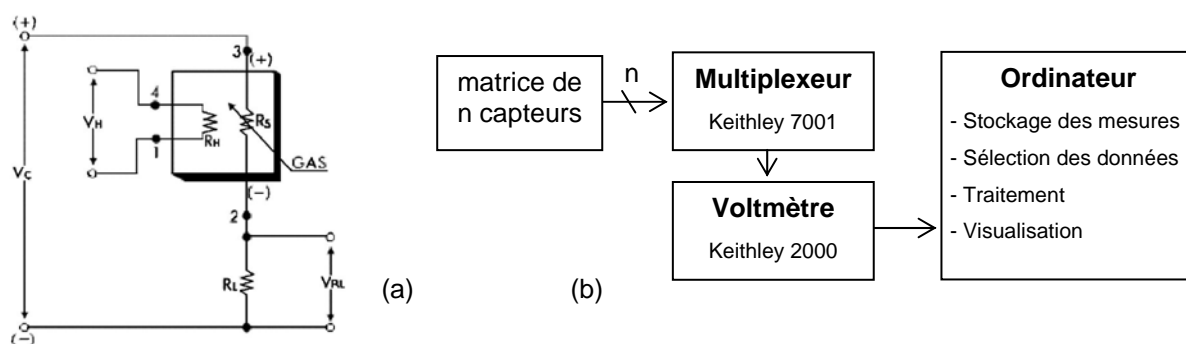


Figure 3.22. (a) Mise en oeuvre d'un capteur résistif (document Figaro)  
(b) Chaîne de mesure et d'analyse des données.

Après la mise en place des outils et de la méthodologie de l'analyse multivariable par le biais de l'étude expérimentale de ce système, il m'a été demandé de me pencher sur la mise en oeuvre du multicapteur développé en collaboration avec le LAAS<sup>32</sup>. Ce multicapteur comporte quatre cellules de type *microhotplate*, comportant chacune une résistance de chauffage en platine. Pour l'instant, chaque cellule a une couche sensible identique, constituée par un dépôt d'oxyde de tungstène ( $WO_3$ ) de quelques centaines de nanomètres. Ce matériau sensible a été choisi pour sa grande sensibilité à l'ozone. Dans la version finale du multicapteur, les quatre microcapteurs auront des couches sensibles de différentes natures.

Le développement technologique d'un système multicapteur<sup>33</sup> nécessite la réalisation d'un système compact de conditionnement des capteurs et d'analyse des données. Les différentes fonctions intervenant dans un tel dispositif sont résumées sur la figure 3.23. Cette description schématique est tout à fait générale et s'applique à tout système multicapteur. La mise en oeuvre des capteurs comprend donc le conditionnement électrique (c'est-à-dire une polarisation) et, éventuellement, le conditionnement physique (pour des éléments sensibles à oxyde métallique, il s'agit du chauffage de la couche sensible). Le circuit de mesure dépend du circuit de conditionnement et de la grandeur électrique que l'on souhaite récupérer (courant, tension, fréquence...). Ces trois premières fonctions sont réalisées par des circuits électroniques analogiques. Les fonctions suivantes peuvent être entièrement numériques et intégrées dans un composant programmable ou confiées à un ordinateur. La liaison entre les circuits analogique et numérique passe par un convertisseur analogique – numérique. Ce

<sup>32</sup> Thèse de Habib Chalabi – Conception et réalisation d'une plateforme multicapteur de gaz... Vers le nez électronique. Université Paul Cézanne, n° 2007AIX30064, soutenue le 13 décembre 2007

<sup>33</sup> Un tel système est parfois appelé *nez électronique* par analogie au système olfactif biologique. La comparaison est un peu exagérée : une matrice de capteurs comporte au maximum une quinzaine de capteurs, un nez humain comporte dans les 5 millions de cellules olfactives... et celui d'un berger allemand 220 millions !

convertisseur est inutile si la grandeur électrique issue du circuit de mesure est la fréquence, par exemple.

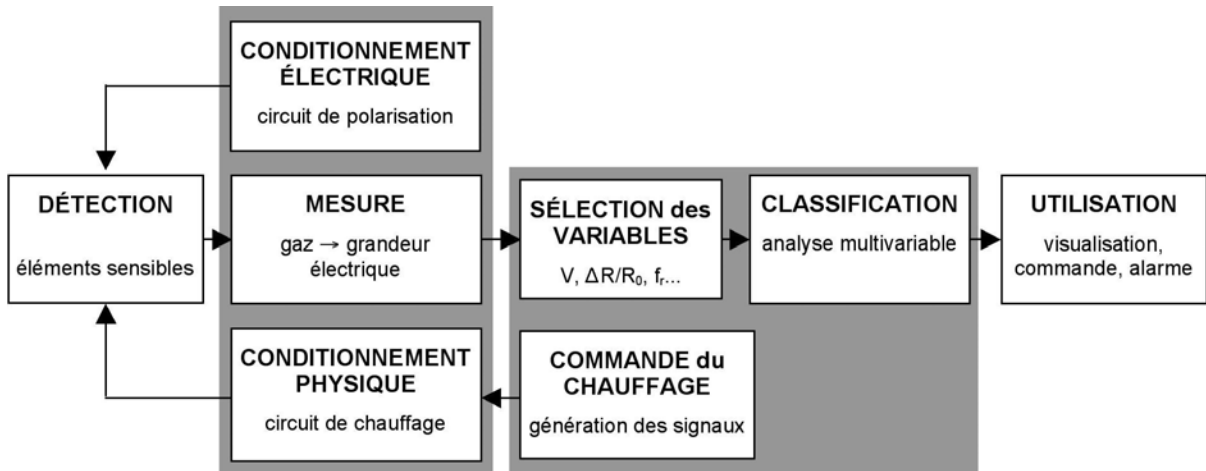


Figure 3.23. Schéma fonctionnel d'un système multicapteur.

Le premier problème rencontré vient de la résistance importante des microcapteurs. Elle est de l'ordre de  $10\text{ M}\Omega$  à  $100\text{ M}\Omega$  sous air sec et peut atteindre  $1\text{ G}\Omega$  à  $100\text{ G}\Omega$  sous  $0,8\text{ ppm}$  d'ozone, selon la taille du capteur, la température et la tension de polarisation. Ces valeurs élevées sont dues à la faible épaisseur de la couche d'oxyde de tungstène, de l'ordre de la centaine de nanomètres, et à sa faible conductivité.

La solution adoptée est d'utiliser le capteur comme résistance de contre-réaction  $R_S$  dans un circuit astable à amplificateur opérationnel (figure 3.24.a). Le signal de sortie est un signal carré dont la fréquence varie en fonction de la résistance du capteur, donc en fonction de la composition de l'environnement gazeux auquel il est exposé. Une information contenue dans la fréquence d'un signal est peu sensible aux diverses perturbations électromagnétiques et les câbles qui la transportent ne nécessitent pas de blindage particulier. De plus, le signal peut être traité directement par un système numérique, sans avoir recours à un étage convertisseur analogique - numérique.

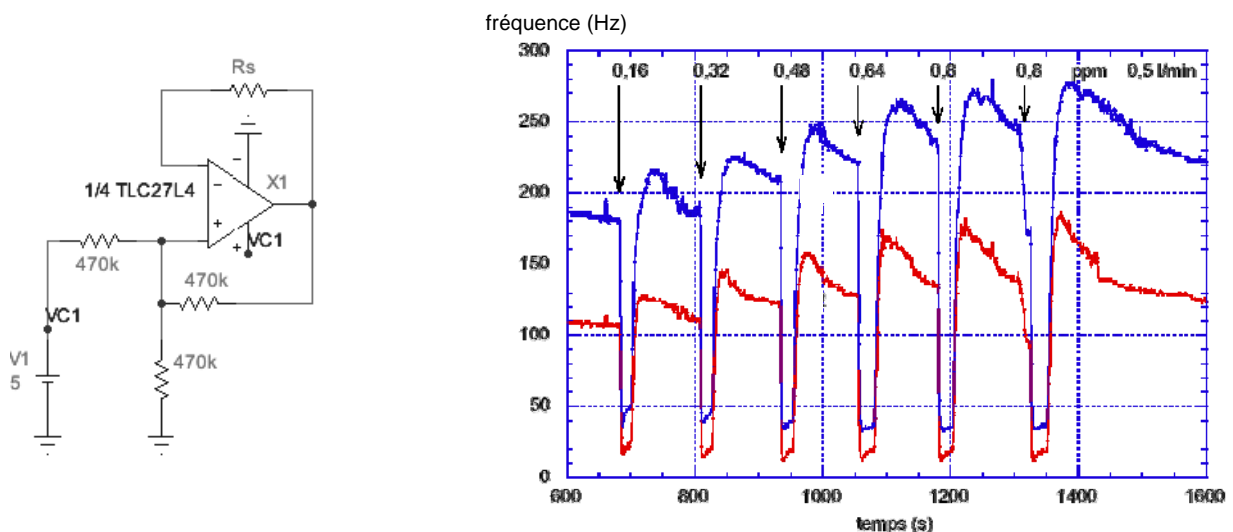


Figure 3.24. (a) Circuit de conditionnement d'un microcapteur. (b) Signaux de sortie de la carte de conditionnement du multicapteur testé sous différentes concentrations d'ozone.

Un exemple d'acquisition de ces signaux est donné à la figure 3.24.b. L'acquisition a été réalisée directement sur ordinateur, sous LabView. Seulement deux des quatre réponses du multicapteur sont représentées. Les microcapteurs ont la même couche sensible ( $\text{WO}_3$ ) et la différence entre les deux courbes provient de la différence de températures entre les deux cellules.

Dans le cadre du développement d'un système autonome, un premier prototype a été réalisé autour d'un microcontrôleur. L'acquisition de l'information est effectuée directement par comptage de la période des signaux issus des quatre circuits de conditionnement des microcapteurs. Les quatre signaux de chauffage (constants, par paliers ou de forme triangulaire) sont générés à partir de la programmation des modules PWM du microcontrôleur, dont les sorties sont filtrées et commandent un étage de faible puissance (40 mW au maximum pour chacun des microcapteurs). L'étape suivante est l'intégration des fonctions de sélection des variables et de traitement des données. Une solution envisagée est l'implémentation du code correspondant au réseau de neurones spécifique au cahier des charges (nature du gaz à détecter, concentration, gaz interférents pouvant être présents...) dans un composant programmable.

## 8. Conclusion

Le passage du capteur unique au système multicapteur a pour but de contourner l'absence de sélectivité des capteurs à base d'oxyde métallique, par ailleurs bon marché, robuste et d'utilisation facile.

Des solutions originales ont été introduites à différents niveaux de la chaîne d'acquisition et de traitement des données :

- méthode de chauffage des capteurs par paliers de température, selon différents profils,
- modulation thermique, permettant une réduction importante du temps d'analyse,
- sélection des variables par échantillonnage, dans le cas de réponses de forme complexe.

Certaines limites apparaissent. Elles sont liées d'une part aux caractéristiques des capteurs et, d'autre part, à la complexité du problème d'analyse. Les signatures obtenues ne sont pas toujours suffisamment dissemblables pour classifier toutes les observations. Dans notre étude, l'étude des mélanges  $\text{CO}/\text{NO}_x$  n'a pas permis une identification satisfaisante de tous les échantillons. Ces capteurs présentent également d'autres défauts, parfois considérés comme secondaires : une reproductibilité médiocre, un vieillissement qui se traduit tant par une dérive de la ligne de base que par une modification de la sensibilité. Ces défauts entraînent un élargissement du nuage de points correspondant à une variable, mis en évidence par l'observation de l'évolution des signatures dans le temps, jusqu'à l'impossibilité d'effectuer un regroupement ou une classification des différentes observations.

L'utilisation des méthodes d'analyse multivariable comme des *boîtes noires*, en particulier pour les réseaux de neurone, réduit la mise au point du système multicapteur à une démarche empirique, avec l'impossibilité de pouvoir prévoir l'influence d'une modification de la matrice de capteurs ou de la méthode de sélection des variables. Inversement, lorsqu'un système multicapteur a été mis au point pour des conditions d'analyse de gaz données, une modification de ces conditions, par exemple, la présence d'un gaz ou d'une concentration non prévue, risque d'entraîner une classification fautive. Ce risque est diminué par un

apprentissage prenant en compte le plus grand nombre de cas de figures pouvant se présenter dans l'utilisation ciblée.

Néanmoins, les résultats montrent qu'un système multicapteur permet l'identification d'un gaz et des mesures de concentration impossibles à obtenir avec un seul capteur, en particulier :

- la classification de cinq gaz (CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>),
- l'identification de trois gaz (CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) sous différentes concentrations,
- la mesure de concentration dans des mélanges CO/NO<sub>x</sub> avec une erreur acceptable ( $\leq 10\%$ ).

Le nombre de capteurs à utiliser dans la matrice, le mode de chauffage et la méthode d'analyse à sélectionner dépendent essentiellement de l'application recherchée. Une simple identification de quatre gaz peut être réalisée avec une matrice de trois capteurs seulement. Lorsque le temps d'analyse est un critère important, la modulation thermique des capteurs sera mieux adaptée à une identification rapide qu'un chauffage par paliers successifs.

Enfin, si l'analyse en composantes principales présente l'avantage de pouvoir étudier la pertinence de chaque capteur de la matrice, les réseaux de neurones permettent d'obtenir une fonction de prédiction, sous forme de code, qui peut être facilement implémenté dans un système intégré (microcontrôleur, DSP ou FPGA par exemple).

## ***Publications***

18. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Identification of toxic gases using steady-state and transient responses of a gas sensor array.  
Sensors and Materials Vol. 18, n°5, p. 251-260, 2006
19. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation.  
Sensors and Actuators B, vol. 124 p. 209-216, 2007

## ***Conférences internationales***

17. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Identification of toxic gases with a sensor array using temperature modulation  
IEEE Sensors 2005, Irvine, California, USA, Oct. 31 - Nov. 3, 2005
18. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Metal oxide gas sensor array for automotive pollution monitoring.  
SENSACT (Sensors & Actuators for Advanced Automotive Applications), Paris, France, Dec. 7, 2005
19. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Qualitative and quantitative analysis of toxic gases using a metal oxide sensor array  
IEEE Sensors 2006, Daegu, Corée, Oct. 22-25, 2006

## ***Conférences nationales avec comité de lecture***

7. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Détection sélective de gaz par une matrice de capteurs associée à l'analyse en composantes principales.  
Congrès National de Chimimétrie 2004, Paris 30 nov. - 1<sup>er</sup> déc. 2004
8. Ngo K. A., Lauque P., Aguir K.  
Détection de gaz toxiques par réseau de capteurs et analyse multivariable.  
Congrès National de Chimimétrie 2005, Lille, 30 nov. - 1<sup>er</sup> déc. 2005

## ***Collaborations***

Équipe Traitement du signal, IM2NP, P. Courmontagne  
Équipe Conception, IM2NP, H. Barthélémy et Stéphane Mélière  
LAAS, P. Ménini

## ***Encadrements***

*encadrement à*

- Thèse en Micro et Nanoélectronique n° 2006AIX30018 (Université Paul Cézanne) 50 %  
Étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz.  
Kieu An Ngo, octobre 2002 - juin 2006, soutenue le 1<sup>er</sup> juin 2006
- Master Micro et Nano électronique (Université Paul Cézanne et Université de Provence) 50 %  
Circuits électroniques de conditionnement des capteurs de gaz  
Mouhnr Benhamida, mars 2007 – septembre 2009
- Thèse en Micro et Nanoélectronique (Université Paul Cézanne) 50 %  
Étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz.  
Jean Simolain Abaga Ngoua, septembre 2007
- DUT de GEII Marseille (Université Paul Cézanne - Aix-Marseille 3)  
Conception d'une interface avec PIC pour la commande de multicapteurs de gaz.  
Jean-Michel Guigon, avril - juin 2008

## IV

### **Activités en cours et projets**

Les activités auxquelles je participe, ou qui sont en train de se mettre en place, portent sur la mise en oeuvre de nouvelles plateformes de microcapteurs. Elles s'appuient sur les deux pôles présentés dans les parties précédentes, à savoir :

- le capteur, en tant qu'élément discret comportant une couche sensible et fournissant un signal électrique en relation avec l'environnement gazeux,
- le système, regroupant le conditionnement du ou des capteurs et le traitement des données.

#### **1. Système multicapteur intégré**

L'objectif est de développer un circuit électronique d'acquisition et de traitement des données *intelligent*, utilisant les méthodes statistiques d'analyse multivariable afin d'obtenir une procédure d'auto-calibration de l'ensemble capteurs-système. En effet, dans la plupart des dispositifs, la phase d'apprentissage est longue et complexe. Elle se fait de façon plus ou moins empirique, avec des séries des mesures les plus complètes possible desquelles il faut extraire les variables les plus pertinentes. Le but de ce sujet est de simplifier cette phase pour l'utilisateur, par une sélection automatique des variables et en limitant au minimum le nombre de séries d'apprentissage.

Ma participation à ce sujet est la suite logique de la mise en place de l'activité multicapteur dans l'équipe. Les étapes décrites au chapitre précédent, à savoir la sélection des variables, l'apprentissage du système et son utilisation, sont jusqu'à présent effectuées pas à pas sur ordinateur, à l'aide de plusieurs logiciels. Le circuit à développer prendra en charge toutes ces étapes, de façon la plus transparente possible pour l'utilisateur. Ce système donnera les informations sur les gaz de l'environnement dans lequel se situe le multicapteur et devra être suffisamment souple pour pouvoir utiliser un large éventail de capteurs. La faisabilité d'un tel système sera étudiée avec un prototype FPGA, en tenant compte des problématiques de réalisation de ce type d'objet : faible consommation, faible superficie, performances, souplesse d'utilisation ...

Sujet de thèse proposé à l'ED 353 :

*Conception d'un système d'acquisition et d'apprentissage dédié à la détection sélective des gaz à l'aide d'objets communiquant sensibles.*

## **2. Capteurs de gaz à onde acoustique de surface**

Je participe à l'encadrement d'une thèse qui a pour titre : *Systèmes catalytiques nanostructurés sur dispositifs à ondes acoustiques de surfaces*, et a pour objectif la réalisation de la partie active d'un capteur de gaz à ondes acoustiques de surface. Le capteur sera développé sur un support piézoélectrique pouvant fonctionner à température élevée (jusqu'à 600 °C) sur lequel seront déposées des couches nanostructurées catalytiques associées à des filtres, de type céramiques poreuses. Ce dispositif est destiné à sécuriser des zones de maintenance ou à risques dans des espaces confinés.

Ce projet est mené par des membres de l'équipe *Microcapteurs* à l'Université du Sud Toulon - Var (J.R. Gavarrì et F. Guinneton), en partenariat avec la société SENSEOR, spécialisée dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface. Il a été labellisé par le Pôle Mer PACA, dans le cadre de l'axe *Maintenance – Bateau fiable*.

J'interviens dans la première phase qui est la validation du système de détection de gaz avec un prototype fonctionnant à température ambiante. Pour cela, nous faisons des essais avec une couche sensible en bromure de cuivre pour la détection de l'ammoniac. Dans un deuxième temps, en parallèle avec les tests sous gaz, les compétences que j'ai acquises dans le cadre des systèmes muticapteurs seront utilisées pour finaliser le système pouvant comporter plusieurs éléments sensibles.

Encadrement à 20%:

Thèse en Physique et Sciences de la Matière (Université du Sud Toulon – Var)

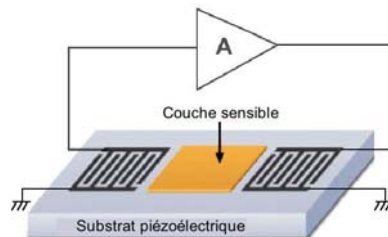
*Systèmes catalytiques nanostructurés sur dispositifs à ondes acoustiques de surface.*

Marjorie David, septembre 2008

Collaboration avec la société SENSEOR (Sophia-Antipolis)

## Généralités sur les capteurs à ondes de surface

Le principe du capteur à ondes acoustiques de surface (*SAW*, pour Surface Acoustic Waves) repose sur la perturbation de la propagation d'une onde de surface dans un matériau piézoélectrique. Le dispositif comprend un peigne interdigité émetteur et un peigne interdigité récepteur. Une couche mince sensible au gaz ciblé, un oxyde métallique ou un polymère, est déposée entre ces deux peignes. L'amplitude et la phase de l'onde de surface seront affectées en fonction de la masse adsorbée sur la couche sensible. La structure *SAW* peut être mise en oeuvre en tant que résonateur dans un oscillateur.



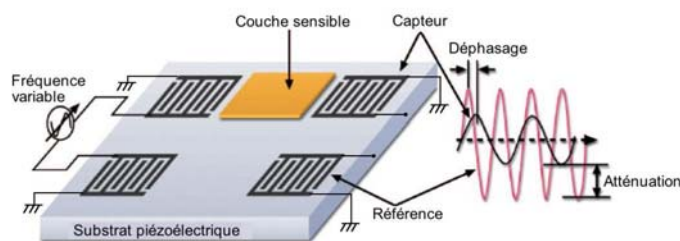
Capteur à ondes acoustiques de surface - configuration en résonateur

L'information sur le changement de masse est alors fournie par la variation de la fréquence de résonance, comme dans les microbalances à quartz. La propagation de l'onde acoustique est affectée par la masse déposée sur la couche sensible et le changement de fréquence de résonance est donné par l'équation de Sauerbrey :

QuickTime™ et un décompresseur TIFF (non compressé) sont requis pour visionner cette image.

où  $m_f$  est la masse du film par unité de surface,  $\rho_q$  et  $f_q$  sont respectivement la masse volumique et la fréquence propre de résonance du matériau piézoélectrique,  $f_c$  est la fréquence de résonance en présence de l'espèce à détecter et  $v_q$  est la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau.

Certains systèmes, comme celui développé par la société SENSEOR, utilisent la structure *SAW* en tant que ligne à retard de phase et exploitent l'atténuation et le déphasage du signal du récepteur. Les capteurs comportent deux structures *SAW*, une des deux n'ayant pas de couche sensible et servant de référence.



Capteur à ondes acoustiques de surface - configuration en ligne à retard (d'après document Sensor)



### 3. *Équipe projet RFID – Capteurs*

L'équipe projet *RFID Capteurs* (responsable : P. Panier) a été créée en fin de l'année 2008. Cette nouvelle équipe a pour premier objectif de développer des projets transversaux en s'appuyant sur les compétences des équipes du laboratoire, en particulier sur les équipes *Microcapteurs* et *Conception de Circuits*.

Les compétences de cette équipe s'articulent autour de la conception de capteurs intégrés et de la conception d'antennes miniatures associées aux circuits de récupération d'énergie r.f. Les travaux de l'équipe concernent également le plan mémoire et l'augmentation de leur capacité en collaboration avec l'équipe *Mémoire*. Le savoir faire du laboratoire dans ces domaines doit être finalisé par la réalisation d'un objet technologique basé sur la RFID.

Dans cette perspective, deux sujets de recherche auxquels je participe se détachent.

- i. L'évaluation des potentialités des matériaux organiques pour la réalisation d'objets technologiques, tels que les étiquettes RFID et les microcapteurs.

Les polymères concernés doivent avoir les propriétés électroniques adéquates pour former les couches semi-conductrices et isolantes des transistors. Outre l'avantage de réaliser des objets flexibles, les polymères électroniques présentent l'avantage d'être fabriqués avec des techniques d'impression, procédé moins coûteux que ceux qui sont utilisés en microélectronique silicium. Mon intervention se situe au niveau des circuits de conditionnements des capteurs, très résistifs, fabriqués avec les polymères.

- ii. La réalisation d'un prototype communicant comportant un ou plusieurs capteurs.

Afin de valider le principe même d'objet communicant, il convient de réaliser un système de faible dimension comportant quelques capteurs sensibles à l'environnement de l'objet (température, lumière, gaz...) associés à une puce RFID. Mon intervention concerne le choix des technologies concernant les capteurs à mettre en oeuvre, ainsi que des circuits électroniques à utiliser.

Disponibilité au sein de l'équipe projet *RFID – Capteurs* : 50%

## Généralités sur la RFID

Le terme RFID<sup>34</sup> désigne un système d'identification qui comprend une étiquette électronique (ou tag) pouvant mémoriser des informations et un lecteur. La lecture ne nécessite que la présence de l'étiquette dans le champ électromagnétique du lecteur. L'étiquette RFID peut servir d'identifiant unique à un objet et les informations qu'elle contient peuvent être modifiées.

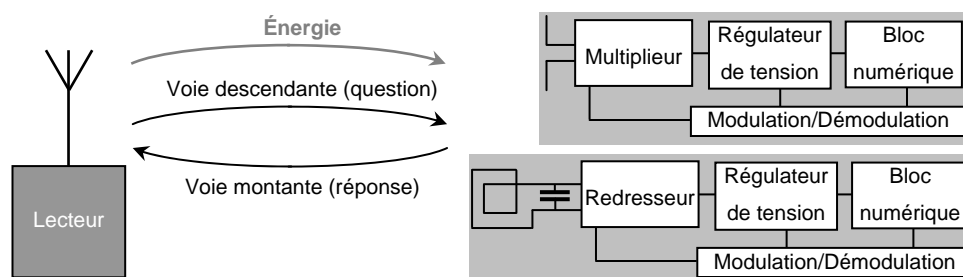
L'étiquette comprend une antenne, de la mémoire et elle possède ou non un système d'alimentation. Avec une alimentation, l'étiquette est dite active, c'est-à-dire capable d'émettre des signaux. Dans le cas contraire, elle est passive, et le lecteur est alors obligatoire pour accéder aux données. Elles sont classées en six catégories en fonction de leurs caractéristiques.

| classe | type           | système   | application type                             |
|--------|----------------|---|--|
| 0      | passive        | préprogrammé  | antivol : code d'identification              |
| I      | passive        | programmable une fois   | portique d'identification                    |
| II     | passive/active | modifiable  | mini-base de données                         |
| III    | semi-passive   | transfert permanent de données sur sollicitation du lecteur                                 | système couplé à des capteurs                |
| IV     | active         | communication entre étiquettes  | télépéage des autoroutes                     |
| V      | active         | possibilité de communication entre différents systèmes : lecture, réception et transmission | contrôle des entrées et sorties de véhicules |

Le dispositif de lecture comprend un émetteur radiofréquence. Les bandes de fréquence utilisées sont réparties en quatre groupes : BF (125 – 140 kHz), HF (13,56 MHz), UHF (400 – 900 MHz) et SHF (2,45 – 4,8 – 5,8 GHz).

Les tags BF et HF fonctionnent par couplage mutuel entre les inductances des deux antennes. L'antenne du tag est une structure enroulée ou une boucle et l'adaptation est obtenue par une capacité en parallèle avec l'antenne. La récupération d'énergie se fait par une simple structure diode – capacité. Ces étiquettes fonctionnent seulement en champ proche.

Les tags UHF et SHF récupèrent l'énergie du champ électrique émis par le lecteur. Ils fonctionnent donc en champ lointain. Par contre, l'énergie récupérée est plus faible et on utilise une structure de type multiplicateur de tension à diodes et condensateurs pour obtenir une tension suffisante. L'antenne est un dipôle adapté à l'entrée du multiplicateur.



*Schéma de principe d'une liaison RFID (en haut : tag BF, en bas tag SHF).*

Actuellement, les applications des étiquettes RFID concernent principalement deux secteurs :

- l'identification et le suivi de personnes et des véhicules (contrôle d'accès ou de présence, géolocalisation)
- le transport et la logistique (traçabilité de la chaîne du froid, inventaire, traçabilité de colis, palettes...).

<sup>34</sup> RFID : Radio Frequency IDentification