



**HAL**  
open science

**Développement d'un système de détection en milieux gazeux d'espèces à risque pour le contrôle environnemental (application au monoxyde de carbone et à l'hydrogène) : Composants et systèmes micro-acoustiques**

Meddy Vanotti

► **To cite this version:**

Meddy Vanotti. Développement d'un système de détection en milieux gazeux d'espèces à risque pour le contrôle environnemental (application au monoxyde de carbone et à l'hydrogène) : Composants et systèmes micro-acoustiques. Vibrations [physics.class-ph]. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2022 . tel-01532313

**HAL Id: tel-01532313**

**<https://theses.hal.science/tel-01532313v1>**

Submitted on 2 Jun 2017

**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.



# SPIM

## Thèse de Doctorat



UFC

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Développement d'un système de détection en milieux gazeux d'espèces à risque pour le contrôle environnemental (application au monoxyde de carbone et à l'hydrogène). Composants et systèmes micro-acoustiques.

■ MEDDY VANOTTI

# SPIM

## Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

THÈSE présentée par

**MEDDY VANOTTI**

pour obtenir le

Grade de Docteur de  
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Science pour l'ingénieur**

Développement d'un système de détection en milieux gazeux d'espèces à risque pour le contrôle environnemental (application au monoxyde de carbone et à l'hydrogène). Composants et systèmes micro-acoustiques.

Soutenue publiquement le 6 mai 2015 devant le Jury composé de :

LAURENT FRANCIS	Rapporteur	Professeur associé à l'Université catholique de Louvain
CORINNE DEJOURS	Rapporteur	Professeur des Universités, INP / ENSEIRB-MATMECA à Bordeaux
DELPHINE FAYE	Examinatrice	Responsable de la plateforme contamination du service <i>Laboratoires &amp; Expertise</i> au CNES-Toulouse
VIRGINIE BLONDEAU-PATISSIER	Co-directrice	Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté.
SYLVAIN BALLANDRAS BERNARD DULMET	Directeur de thèse Président du jury	Président et fondateur de la société <i>frec n sys</i> . Professeur des Universités, ENSMM de Besançon.

# Table des matières

<b>Table des acronymes</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 La détection de grandeurs en phase gazeuse</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Tour d’horizon des méthodes de détection gazeuse et micro-particulaire . . . . .	5
1.3 Les capteurs électrochimiques . . . . .	7
1.4 Les capteurs optiques . . . . .	12
1.5 Les capteurs à ondes élastiques . . . . .	15
1.5.1 La piézoélectricité . . . . .	16
1.5.2 Les capteurs à ondes de volume . . . . .	18
1.5.2.1 A l’origine : la microbalance à quartz «QCM <sup>1</sup> » . . . . .	18
1.5.2.2 Le FBAR <sup>2</sup> - «Film Bulk Acoustic wave Resonator» . . . . .	21
1.5.2.3 La structure HBAR <sup>3</sup> - «High overtone Bulk Acoustic wave Re- sonator» . . . . .	22
1.5.3 Les capteurs à ondes de surface . . . . .	24
1.5.3.1 Ondes de Rayleigh . . . . .	25
1.5.3.2 Ondes de Love . . . . .	26
1.6 Les mécanismes d’interaction gaz/matière pour la détection de molécules en phase gazeuse . . . . .	26
1.6.1 Les métallo-porphyrines et corroles de cobalt pour la détection de mo- noxyde de carbone . . . . .	29
1.6.1.1 Porphyrine de fer . . . . .	29
1.6.1.2 Le corrole de cobalt . . . . .	31
1.6.2 L’interaction palladium/hydrogène appliquée à la détection d’H <sub>2</sub> . . . . .	33

---

1. Quartz Crystal Microbalance  
2. Film Bulk Acoustic Resonators  
3. High-overtone Bulk Acoustic Resonator

1.6.2.1	Intérêt de l'utilisation d'un alliage de palladium-yttrium . . . . .	35
1.7	Techniques de dépôt de fonctionnalisation . . . . .	37
1.7.1	Technique de dépôt par nébulisation . . . . .	37
1.7.2	Technique de dépôt métallique sous vide . . . . .	37
1.8	Conclusion . . . . .	41
<b>2</b>	<b>Modélisation des dispositifs acoustiques</b>	<b>43</b>
2.1	Introduction . . . . .	43
2.2	Du modèle mathématique à la simulation de composants acoustiques . . . . .	44
2.3	Choix d'une structure et d'un substrat adaptés à la détection de gaz . . . . .	52
2.4	Modélisation des dispositifs acoustiques et simulation de détection de gaz . . . . .	56
2.4.1	Modélisation de lignes à retard . . . . .	56
2.4.1.1	Exploitation des ondes de Rayleigh pour la détection d'hydrogène	58
2.4.1.2	Exploitation des ondes de Love pour la détection du monoxyde de carbone . . . . .	61
2.4.2	De l'intérêt d'une ligne à retard directionnelle : le DART <sup>4</sup> . . . . .	63
2.5	Conclusion . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Réalisation et caractérisation des lignes à retard</b>	<b>69</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Séquences techniques de conception des dispositifs . . . . .	70
3.2.1	Mise en place des transducteurs électro-acoustiques . . . . .	70
3.2.1.1	Fabrication . . . . .	71
3.2.1.2	Peignes interdigités hors conditions de Bragg . . . . .	71
3.2.1.3	Dissipation d'ondes en bout de lignes à retard . . . . .	75
3.2.2	Réalisation d'une couche guidante pour ondes de Love . . . . .	77
3.3	Fonctionnalisation des lignes à retard . . . . .	79
3.3.1	Dépôt de couches organiques pour la détection de monoxyde de carbone .	79
3.3.1.1	Analyse XPS <sup>5</sup> des couches de fonctionnalisation . . . . .	84
3.3.2	Dépôt de couches minces métalliques pour la détection d'H <sub>2</sub> . . . . .	84
3.3.3	Caractérisation électrique . . . . .	88
3.3.4	Détermination de la sensibilité en température des capteurs . . . . .	91
3.4	Conclusion . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Détection de gaz</b>	<b>99</b>
4.1	Introduction . . . . .	99
4.2	Banc de détection . . . . .	99

---

4. Distributed Acoustic Reflection Transducer

5. X-ray Photon Spectroscopy

4.3	Stratégie d'interrogation des capteurs . . . . .	101
4.4	Détection de monoxyde de carbone . . . . .	102
4.4.1	Détection de monoxyde de carbone à pression de l'ordre de $10^{-5}$ bar . . . . .	105
4.4.2	Détection de monoxyde de carbone sous pression atmosphérique d'azote . . . . .	106
4.4.3	Détection de monoxyde de carbone sous pression atmosphérique d'air . . . . .	109
4.4.4	Détection d'une accumulation de monoxyde de carbone en atmosphère confinée . . . . .	112
4.4.5	Intérêt du fonctionnement en mode différentiel . . . . .	113
4.5	Détection de $H_2$ . . . . .	115
4.5.1	Détection d'hydrogène à pression atmosphérique et température ambiante . . . . .	115
4.5.2	Influence de la température et de l'humidité sur la détection d'hydrogène . . . . .	123
4.5.3	Analyse de l'interaction gaz/matière dans le système $H_2/Pd$ . . . . .	126
4.6	Conclusion . . . . .	130
	<b>Conclusion générale</b>	<b>131</b>
	<b>Annexe A Publications</b>	<b>135</b>
	<b>Annexe B Tableau comparatif des capteurs commerciaux</b>	<b>146</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>149</b>



# Table des acronymes

<b>AFNOR</b>	Association Française de Normalisation .....	12
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflection .....	14
<b>CépiDc</b>	Centre d'épidémiologie sur les causes médicales de décès .....	103
<b>CFC</b>	Cubique à Faces Centrées .....	34
<b>CFO</b>	Capteur à Fibre Optique .....	12
<b>CO</b>	monoxyde de carbone .....	15
<b>COM</b>	Coupling Of Mode .....	44
<b>CoSyMA</b>	Composants et Systèmes Micro-Acoustiques .....	56
<b>CTF</b>	Coefficient de Température de la Fréquence .....	91
<b>DART</b>	Distributed Acoustic Reflection Transducer .....	ii
<b>DDS</b>	Direct Digital Synthesizer .....	101
<b>DRIE</b>	Deep Reactive Ion Etching .....	22
<b>DRX</b>	Diffraction de Rayons X .....	3
<b>FBAR</b>	Film Bulk Acoustic Resonators .....	i
<b>FEMTO-ST</b>	Franche Comté Électronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Techniques .....	2
<b>GasFET</b>	Gas Sensitive Field Effect Transistor .....	8
<b>HBAR</b>	High-overtone Bulk Acoustic Resonator .....	i
<b>ICMUB</b>	Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne .....	31
<b>IDT</b>	Inter-Digitated Transducer .....	69
<b>IEEE</b>	Institute of Electrical and Electronic Engineers .....	18
<b>INSERM</b>	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale .....	103
<b>ISO/IEC</b>	International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission ( <i>ITU-T M 3000</i> ) .....	12
<b>LLSAW</b>	Longitudinal Leaky Surface Acoustic Waves .....	56
<b>LSSAW</b>	Leaky Shear Surface Acoustic Waves .....	56
<b>MIMENTO</b>	Microfabrication pour la MEcanique, les Nanosciences, la Thermique et l'Optique	



<b>MOS</b>	Metal Oxide Semiconductor . . . . .	10
<b>MOSFET</b>	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor . . . . .	8
<b>NSPUdT</b>	Natural Single phase UniDirectional Transducer . . . . .	63
<b>P2DA</b>	Polyamines, Porphyrines, Développements et Applications . . . . .	31
<b>P-AIR</b>	Particle Atmospheric Intelligent Research . . . . .	63
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition . . . . .	78
<b>PET</b>	Poly Ethylene Terephthalate . . . . .	120
<b>ppm</b>	partie par million . . . . .	9
<b>QCM</b>	Quartz Crystal Microbalance . . . . .	i
<b>RF</b>	Radio-Fréquence . . . . .	39
<b>RH</b>	Relative Humidity . . . . .	116
<b>RIE</b>	Reactive Ion Etching . . . . .	78
<b>RMS</b>	Roughness Mean Square . . . . .	80
<b>SAW</b>	Surface Acoustic Waves . . . . .	1
<b>sccm</b>	Standard Cubic Centimetre per Minute . . . . .	105
<b>SH</b>	Shear Horizontal . . . . .	26
<b>SMR</b>	Solidly Mounted Resonators . . . . .	22
<b>SPR</b>	Surface Plasmon Resonance . . . . .	14
<b>SPUDT</b>	Single phase UniDirectional Transducer . . . . .	64
<b>STP</b>	Standard Pressure and Temperature . . . . .	120
<b>UDT</b>	UniDirectional Transducer . . . . .	64
<b>UHF</b>	Ultra High Frequency . . . . .	16
<b>UV</b>	Ultra Violet . . . . .	71
<b>VECSEL</b>	Vertical External Cavity Surface-Emitting Laser . . . . .	13
<b>XPS</b>	X-ray Photon Spectroscopy . . . . .	ii

# Introduction

Depuis la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie, ce domaine de la physique a suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique. Les dispositifs fondés sur cette propriété de certains matériaux pour convertir énergies mécanique et électrique de manière réciproque, ont trouvé au fur et à mesure de leur développement des applications dans des domaines divers tels que la métrologie et l'instrumentation.

Les ondes élastiques et plus particulièrement celles de surface ont connu un développement exponentiel à la fin du siècle dernier en raison de leur potentiel applicatif dans le domaine de la téléphonie mobile, en pleine expansion déjà à cette époque. Les filtres de fréquences fondés sur cette technologie constituent la première application industrielle de masse des dispositifs à ondes élastiques de surface. Par la suite, ces filtres ont fait l'objet de nombreuses études quant à leur sensibilité environnementale, montrant dans certains cas une aptitude à convertir des informations paramétriques en variations mesurables de leur propriétés électriques. Ils trouvèrent alors un vaste champ d'applications dans divers domaines applicatifs en plein essor dans les années 80 tel que le domaine des capteurs physiques (de contraintes, de déformation, de pression, de température, de couple, gyromètre), chimiques ou biologique.

La détection de micro- et nano-particules et également de gaz ne fait pas exception. L'émulation actuelle observée dans ces domaines découle, entre autres, des problématiques de contrôle de la qualité de l'air, particulièrement en milieu urbain et de prévention des risques liés aux fuites de gaz, dont le monoxyde de carbone et l'hydrogène font partie. Des outils de détection existent déjà mais présentent souvent les inconvénients d'être encombrants, chers et font appel à des technologies dont la mise en œuvre reste longue et mal adaptée à une utilisation quotidienne. Dès lors, les travaux destinés à la mise au point de capteurs passifs, sensibles, sélectifs, peu chers et peu encombrants apparaissent comme digne d'intérêt. Au vue de leur développement actuel, l'utilisation de composants à ondes élastiques guidées associée aux avancées dans le domaine de la chimie et des traitements de surface présentent le potentiel nécessaire pour répondre à ces problématiques. Dans ce contexte, nous avons mis au point des capteurs SAW<sup>6</sup> pour la détection de gaz dans notre environnement quotidien, permettant une utilisation continue sur de longues périodes (plusieurs semaines ou mois). Nous nous sommes attachés au développement de dispositifs fondés sur les

---

6. Surface Acoustic Waves

ondes élastiques guidées et plus particulièrement sur les ondes de Love et les ondes de Rayleigh. En effet, leur sensibilité aux phénomènes de surface se prête naturellement à l'analyse des interactions se produisant entre l'environnement extérieur du capteur et sa surface sensible. Nous avons exploité différents phénomènes physiques tels que les effets gravimétriques et élastiques influençant la réponse du dispositif dans les différents domaines d'applications étudiés à travers cette étude. En raison de leur sensibilité notable aux effets gravimétriques de surface, nous avons privilégié l'utilisation d'ondes de Love dans le cas d'une mesure de variation de masse. Les ondes de Rayleigh permettent, quant à elles, de sonder les propriétés élastiques d'une couche mince métallique au sein de laquelle elle se propage. Ce type d'ondes sera alors privilégié dans le cas du capteur d'hydrogène pour mesurer les modifications d'élasticité d'une couche de fonctionnalisation en palladium, dont les propriétés d'absorption de l'hydrogène sont bien connues. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse sont détaillés tout au long des quatre chapitres que compte ce manuscrit.

Dans un premier chapitre, nous présentons les différentes méthodes de détection en phase gazeuse parmi lesquelles comptent les méthodes optiques, électrochimiques et mécaniques. Nous nous attardons sur ce dernier point afin de présenter la piézoélectricité, phénomène constituant le fondement des capteurs SAW utilisés dans ce travail ainsi que les différents dispositifs recourant aux ondes élastiques de volume et de surface. En outre, une introduction des mécanismes d'interactions gaz/matière mis en jeu lors de la détection de molécules en phase gazeuse est proposée dans ce premier chapitre. Nous présentons également les composés chimiques utilisés dans nos travaux pour fonctionnaliser la surface des capteurs ainsi que les techniques nécessaires à leur dépôt.

La modélisation des dispositifs à ondes élastiques de surface ainsi associés à leur couches de fonctionnalisation fait l'objet du deuxième chapitre. Ces dispositifs constituent la pierre angulaire des capteurs présentés dans ce manuscrit. Leur caractéristiques physiques conditionnent, au même titre que celles de l'élément chimique sensible, le fonctionnement du capteur. Afin de prévoir le comportement de ce dispositif électro-acoustique, nous avons eu recours aux outils de simulation développés au sein du département Temps-Fréquence de l'institut FEMTO-ST<sup>7</sup>. Ces derniers nous ont permis de dimensionner la ligne à retard ainsi que de prévoir le comportement des capteurs fonctionnalisés. Les données de simulations acquises via ces modélisations constituent un outil pertinent pour appuyer et interpréter nos observations expérimentales.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est consacré d'une part à la réalisation technologique de nos capteurs via les techniques de salle blanche et d'autre part à leur caractérisation. Nous proposons ici une description de la structure choisie pour nos lignes à retard. L'architecture des peignes interdigités ainsi que la méthode de découpe utilisée pour séparer les puces y sont également présentées et justifiées. Nous détaillons également les procédés photolithographiques utilisés pour la réalisation des transducteurs interdigités tout comme la caractérisation électrique des dis-

---

7. Franche Comté Électronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Techniques

positifs acoustiques ainsi réalisés. Les dépôts de couches sensibles métalliques et organiques ont fait l'objet de caractérisations physiques et chimiques également exposées dans ce chapitre.

Dans le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit, nous présentons la cellule de mesure développée afin de réaliser des détections gazeuses dans des conditions de sécurité adaptées à la nocivité de certains composés testés. La stratégie d'interrogation des capteurs ainsi que l'électronique de mesure développée par David Rabus au cours de sa thèse de doctorat seront brièvement exposées. Nous reportons alors les mesures de concentrations de monoxyde de carbone ainsi que d'hydrogène réalisées grâce à nos capteurs. Nous démontrons en particulier l'intérêt de la mesure différentielle pour minimiser les dérives à long terme et pour s'affranchir de certains paramètres extérieurs tels que les variations de pression, de température, d'humidité... Des analyses complémentaires de type DRX<sup>8</sup> et de perméation d'hydrogène à travers nos membranes de palladium et d'alliage palladium-yttrium ont été réalisées afin de renforcer notre connaissance des phénomènes mis en jeu dans le fonctionnement de nos capteurs.

L'objectif global des travaux présentés tout au long de ce manuscrit vise à mettre en lumière le potentiel des dispositifs à ondes élastiques guidées pour la détection de grandeurs environnementales tout en soulevant les différentes problématiques inhérentes à leur conception. Nous nous sommes particulièrement attardés à la compréhension des phénomènes à l'origine de nos mesures, convaincus que cette connaissance constitue la base élémentaire de perfectionnement de nos capteurs. Dans cette optique, nous avons réalisé et recoupé les différentes analyses physico-chimiques et les caractérisations expérimentales aussi bien que théoriques présentées dans ce document. En effet, cette approche analytique constitue à nos yeux un atout majeur pour les développements futurs de nos capteurs.

---

8. Diffraction de Rayons X



# Chapitre 1

## La détection de grandeurs en phase gazeuse

### 1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présenterons les différentes méthodes de détection en phase gazeuse parmi lesquelles comptent les méthodes optique, électrochimique et mécanique. Nous nous attarderons sur cette dernière afin de présenter le phénomène constituant le fondement des capteurs SAW utilisé dans ce travail : la piézoélectricité. Les différents dispositifs faisant appel aux ondes élastiques de volume d'une part et de surface d'autre part seront également présentés. Une introduction des mécanismes d'interactions gaz/matière pour la détection de molécules en phase gazeuse sera proposée dans ce premier chapitre. Nous présenterons les composés chimiques utilisés dans nos travaux pour la fonctionnalisation de surface des capteurs ainsi que les techniques nécessaires à leur dépôt.

### 1.2 Tour d'horizon des méthodes de détection gazeuse et micro-particulaire

Depuis plusieurs dizaines d'années, la communauté scientifique montre un intérêt grandissant pour le contrôle de la qualité de l'air. Dans ce cadre ont été développées différentes technologies pour la caractérisation de gaz et particules dans l'air. La quantification d'espèces gazeuses ou de particules en suspension dans l'atmosphère est désormais possible via différentes techniques, dont le choix dépend de la cible à détecter, de sa concentration, de la précision souhaitée et du milieu de détection (environnement complexe, température et humidité variable, présence de composés polluants). Nous proposons dans cette section une description des différentes méthodes utilisées pour la détection de gaz.

Comme illustré en la figure 1.1, le principe général de fonctionnement d'un capteur chimique

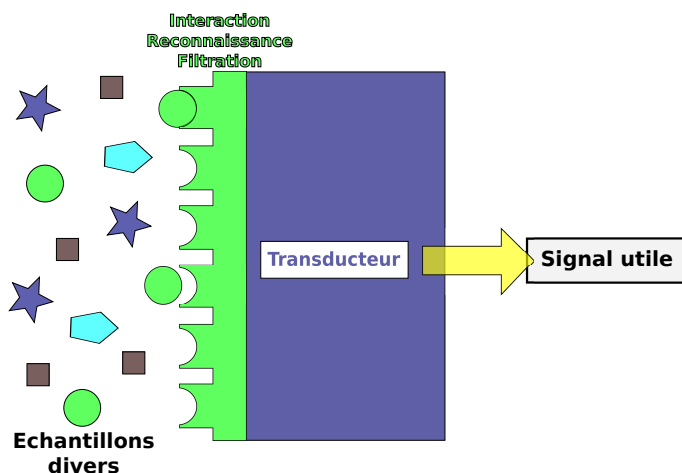
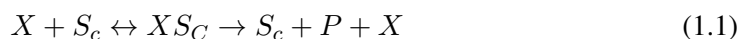


FIGURE 1.1 – Principe général de fonctionnement d'un capteur chimique.

ou physicochimique s'articule autour de trois axes.

Le premier consiste en la reconnaissance de l'entité à détecter. Selon la nature de la cible, celle-ci peut s'effectuer par filtration ou faire appel à une affinité chimique entre l'espèce à détecter et un récepteur réalisant le lien entre le milieu extérieur et le transducteur, élément fondamental du capteur. On distingue deux types de processus de reconnaissance distincts :

- Les systèmes catalytiques, représentés par les réactions :



On cherche dans ce cas à transformer l'espèce  $X$  à détecter en un produit de réaction  $P$  via le site de reconnaissance  $S_c$ . La réaction de type catalytique, implique que les sites de reconnaissance soient régénérés en fin de processus. Les capteurs fonctionnalisés avec un oxyde semi-conducteur constituent un exemple de capteurs utilisant ce type de reconnaissance.

- Les systèmes d'affinité, représentés par la réaction :



Dans ce cas, l'affinité de l'espèce cible  $X$  avec le site de reconnaissance  $S_a$  entraîne la formation d'un complexe  $XS_a$  ayant pour effet la modification d'un ou plusieurs paramètres physiques du milieu d'interaction. Selon la nature de ces modifications (optique, mécanique, chimique), le choix d'un transducteur approprié permet de récupérer un signal interprétable. Les transistors à effet de champ tout comme nos capteurs SAW fonctionnalisés constituent un exemple de dispositifs exploitant ce type de reconnaissance.

Le second s'appuie sur la transduction (ou traduction) traduisant une interaction avec le milieu extérieur (plus précisément avec l'espèce cible) en un signal physique utile permettant de caractériser la présence de l'espèce cible dans l'environnement du capteur. Pour cela, des dispositifs appelés transducteurs font passer l'information du domaine non électrique au domaine électrique.

Les termes détecteurs, transducteurs et capteurs sont souvent considérés comme synonymes ; en réalité, leur signification est différente. Le terme détecteur, constituant le vocable le plus général des trois, se rapporte à un dispositif mécanique, électrique ou chimique qui identifie, enregistre ou indique une variation d'un paramètre tel que la température, la pression, la masse, une charge électrique... Le terme transducteur se rapporte spécifiquement aux dispositifs convertissant l'information du domaine non électrique au domaine électrique et inversement. Les capteurs sont quant à eux constitués d'un transducteur couplés au système de reconnaissance évoqué précédemment. Les lignes à retard fonctionnalisées, décrites dans ce manuscrit, sont un exemple illustrant bien la différence entre transducteur et capteur. Dans ce cas, les peignes interdigités déposés sur le substrat piézoélectrique constituent le transducteur. En effet, c'est par le biais de cette structure métallique que s'exprime les propriétés piézoélectriques du cristal constituant le substrat. Le terme capteur peut quant à lui être utilisé en référence à la combinaison de la ligne à retard (peigne interdigités et substrat piézoélectrique) et de la couche de reconnaissance.

Le troisième axe repose sur le traitement du signal. Lors de cette étape, on cherche à extraire l'information du signal utile provenant du transducteur (présence/absence de l'analyte, concentration, taille, masse, ...).

Dans cette section, nous proposons un tour d'horizon des principales méthodes de détection pouvant être classées comme suit :

- Électrochimique
- Optique
- Mécanique

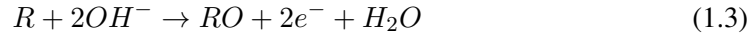
### 1.3 Les capteurs électrochimiques

Le principe de base de ces capteurs repose sur la modification des propriétés électriques d'un milieu situé entre deux électrodes par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu l'entité à détecter. Le plus élémentaire de ces dispositifs consiste en une cellule électrochimique constituée d'une membrane semi-perméable au composé à détecter, d'un électrolyte et de deux électrodes aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel. La diffusion du composé cible à travers la membrane entraîne une réaction électrochimique qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre la cible et la cellule. On distingue au sein de cette catégorie, les capteurs ampérométrique, potentiométrique et conductimétrique selon que la grandeur mesurée s'apparente respectivement à une variation de courant, de tension ou de conductivité.

- Les capteurs ampérométriques de gaz sont basés sur le principe de la mesure du courant limite de diffusion lors de l'oxydation ou la réduction d'un gaz dissous dans un électrolyte adéquat. Trois électrodes plongeant dans l'électrolyte liquide constituent le dispositif : une électrode de mesure, une contre-électrode et une électrode de référence. Le gaz à détecter entre en contact avec l'électrolyte liquide via une membrane perméable. Il s'en suit son



oxydation (dans l'hypothèse d'un gaz réducteur) au niveau de l'électrode de mesure, selon l'équation qui suit ;



où R représente le gaz cible. Le potentiel appliqué au niveau de l'électrode de travail doit être suffisant pour atteindre le palier de limite de diffusion de l'espèce gazeuse à détecter. Ainsi, l'apport en gaz réducteur constitue le facteur limitant l'établissement du courant  $i$  circulant entre la contre-électrode et l'électrode de mesure. Le choix d'une membrane de perméabilité suffisamment faible pour permettre l'oxydation de la totalité du gaz entrant dans la cellule de mesure permet alors l'établissement d'une relation de proportionnalité entre le courant  $i$  et le flux de gaz entrant dans la cellule selon la relation qui suit.

$$i = \alpha \cdot \varphi_g \quad (1.4)$$

où  $\alpha$  représente un coefficient de proportionnalité arbitraire,  $\varphi_g$  le flux de gaz à travers la membrane perméable et  $i$  l'intensité du courant induit par l'oxydation du gaz cible.

En outre, selon la première loi de diffusion de Fick, le flux de gaz traversant la membrane s'exprime selon l'équation (1.5).

$$\varphi_g = P \cdot (C_e - C_i) \quad (1.5)$$

où  $P$  symbolise la perméabilité de la membrane au gaz cible.  $C_i$  et  $C_e$  représentent respectivement les concentrations du gaz à détecter à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule.  $C_i$  étant nulle au pallier de limite de diffusion, le courant parcourant la cellule de mesure est alors directement proportionnel à la concentration du gaz à détecter dans l'atmosphère du capteur. La durée de vie de ce genre de capteur peut atteindre quelques années moyennant une maintenance régulière.

Le GasFET<sup>9</sup> (*Gas Sensitive Field Effect Transistor* - qui se traduit en français par *capteur de gaz à transistor à effet de champ*), schématisé en figure 1.2, constitue un capteur de type ampérométrique dérivé de la technologie MOSFET<sup>10</sup> (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor* - qui se traduit en français par *Transistor à Effet de Champ à structure d'oxyde métallique semi-conducteur*) dans laquelle les propriétés d'un métal vis-à-vis du gaz cible sont exploitées pour modifier la caractéristique courant/tension du dispositif. Un capteur GasFET exploitant la capacité d'une couche de palladium à absorber l'hydrogène a été mis au point en 1975 par Lundström [1] pour la détection de ce gaz. En effet, suite à l'adsorption d'hydrogène dans le volume de palladium, l'apparition de dipôles à l'interface Pd/SiO<sub>2</sub> et donc d'un potentiel d'interface vient s'ajouter au potentiel de grille ( $V_{GRILLE}$ ). L'hydrogène étant donneur d'électrons, la tension de seuil à appliquer sur la grille pour qu'il

9. Gas Sensitive Field Effect Transistor

10. Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

La formation d'un canal de type N entre la source et le drain, se trouve diminuée de  $\Delta V$  comme indiqué en figures 1.2 et 1.3. Pour des potentiels de grille ( $V_{GRILLE}$ ) et de drain ( $V_{DRAIN}$ ) fixe, le courant entre le drain et la source se trouve modulé par le potentiel à l'interface Pd/SiO<sub>2</sub> lui-même dépendant de la concentration en hydrogène dans la couche de palladium.

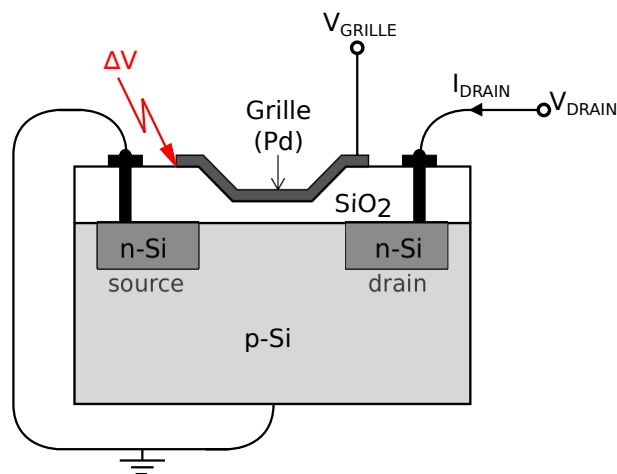


FIGURE 1.2 – Schéma de principe d'un GasFET pour la détection d'hydrogène.

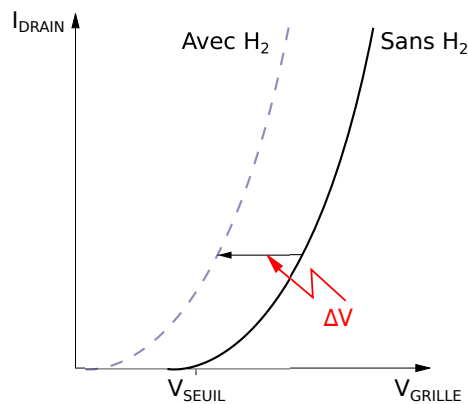


FIGURE 1.3 – Caractéristique  $I_{DRAIN} - V_{GRILLE}$ , pour  $V_{DRAIN}$  fixe, du GasFET avant et après hydrogénation de la grille de palladium.

Des dispositifs de détection d'hydrogène fondés sur ce principe sont actuellement disponibles dans le commerce avec des seuils de détection inférieurs au ppm<sup>11</sup> et des temps de réponse de l'ordre de quelques secondes. En outre, le dispositif CO-A4 de la société Alpha-Sense affiche par exemple un seuil de détection de 1,5 ppm avec un temps de réponse ( $t_{90}$  de 0 à 1,5 ppm) inférieur à 25 secondes. Ce dernier souffre cependant d'un manque de sélectivité. En effet, l'erreur induite sur la mesure de concentration de monoxyde de carbone en présence de 100 ppm d'hydrogène atteint 10 % à 20 °C. De plus, la dérive des propriétés du

11. partie par million

capteur avec le temps engendre une variation de la réponse de ce dernier pouvant atteindre 10 % par année en laboratoire.

- Les capteurs potentiométriques solides figurent parmi les premiers à avoir été développés [2] et commercialisés. À la différence des capteurs MOS<sup>12</sup> (*Metal Oxide Semiconductor* - qui se traduit en français par *oxyde métallique semi-conducteur*) pour lesquels le transfert de charge est assuré par des électrons, pour ce type de capteurs le transfert de charges est assuré par conduction ionique. Afin d'illustrer leur principe de fonctionnement, nous exposerons ici le fonctionnement de la sonde à oxygène (ou sonde Lambda) qui constitue le capteur potentiométrique le plus répandu à l'échelle industrielle. Développé dans les années 1960 et utilisé ensuite en métallurgie pour le dosage de l'oxygène dans les aciers fondus, ce capteur trouve aujourd'hui une application dans le domaine de l'automobile. En effet, les sondes Lambda à électrolytes solides sont particulièrement bien adaptées pour le suivi stœchiométrique de la combustion des carburants. Le suivi de cette combustion au sein du moteur via cette sonde permet d'une part des gains énergétiques et, d'autre part, l'abaissement des émissions de polluant [3] [4].

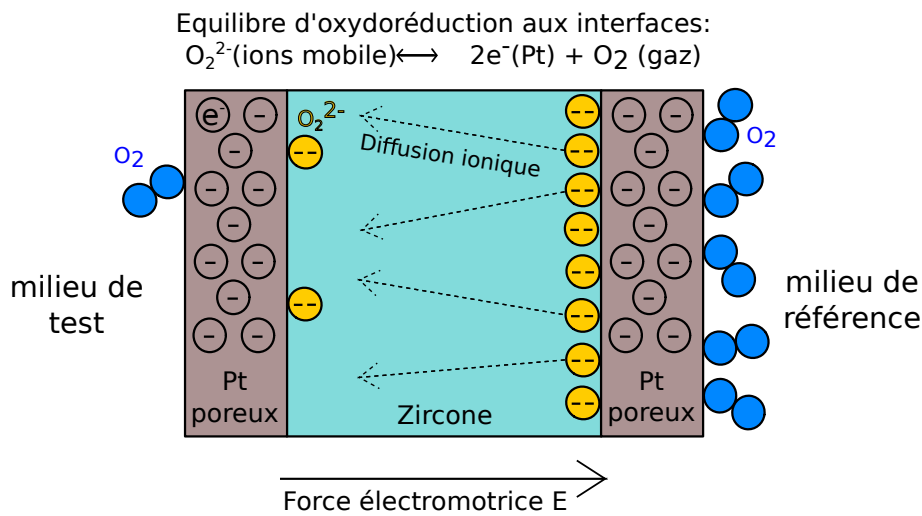


FIGURE 1.4 – Schéma de principe d'une sonde potentiométrique d'oxygène (ou sonde Lambda).

Le fonctionnement de ces sondes, schématisé en figure 1.4, est fondé sur l'établissement d'un équilibre réactionnel entre l'oxygène, les électrons de l'électrode en platine poreux et les ions  $O_2^{2-}$  au sein de la zircone. La différence de pression partielle d'oxygène au contact des électrodes de platine entraîne une différence de concentration en ions  $O_2^{2-}$  dans la zircone à l'interface avec chaque électrode. Par conséquent, les ions  $O_2^{2-}$  tendent à diffuser d'une interface vers l'autre engendrant l'apparition d'un champ électrique au sein de la zircone qui s'oppose au processus de diffusion. L'équilibre est atteint lorsque la force électromotrice compense la force de diffusion chimique due au gradient de concentration des

12. Metal Oxide Semiconductor

espèces chargées. La force électromotrice résultante est alors donnée par la loi de Nernst 1.6 :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{test}}{P_{ref}} \quad (1.6)$$

où  $P_{test}$  et  $P_{ref}$  représentent les pressions partielles d'oxygène dans le milieu de test et de référence, R symbolise la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), T représente la température absolue en Kelvin et F la constante de Faraday ( $F = 96485,309 \text{ C.mol}^{-1}$ ). Connaissant la température de travail et la pression partielle d'oxygène dans le milieu de référence, la mesure du potentiel aux bornes du capteur fournit la valeur de pression partielle d'oxygène dans le milieu de test.

Dans le domaine de la détection d'hydrogène, on citera la société *NTM Sensors* qui commercialise le capteur potentiométrique d'hydrogène *SenseH<sub>2</sub>* fonctionnant pour des concentrations dans la gamme 0,2 %-4 % dans l'air avec des temps de réponse et de relaxation inférieurs à 5 secondes. Malgré des performances intéressantes, ce capteur reste cher avec un prix de vente atteignant 399 US\$ (cf annexe B page 146).

- Dans le cas des capteurs conductimétriques, la mesure s'appuie sur la variation de résistance électrique d'une couche semi-conductrice souvent métallique mais parfois aussi organique, adaptée à la composition gazeuse du milieu extérieur. La présence de lacunes plus ou moins ionisées au sein de la structure cristalline du semi-conducteur lui confère ses propriétés électriques. Les semi-conducteurs de type n sont dotés de lacunes anioniques ou de cations interstitiels libérant des électrons alors que la présence de lacunes cationiques ou d'anions interstitiels piégeant les électrons forment les semi-conducteurs de type p. La nature du semi-conducteur constituant le capteur conditionne donc directement le type de gaz détectable par ce dernier. L'adsorption d'un gaz réducteur, donneur d'électrons, conduit à une augmentation de la conductivité du capteur et donc à une baisse de la résistivité alors qu'un gaz oxydant attirera les électrons du semi-conducteur, provoquant une augmentation de la résistance du dispositif. Dès lors, un inconvénient important de ce type de capteur peut être mis en lumière ; sa sélectivité se trouve quasiment limitée au caractère oxydo-réducteur du gaz cible. On note toutefois que le dopage du semi-conducteur peut favoriser une interaction sélective avec certains composés. En effet, le dopage du milieu semi conducteur par le dioxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) favorise l'adsorption d'hydrogène alors que le dopage par le cobalt ou le calcium privilégiera l'adsorption de monoxyde de carbone. Le lecteur intéressé pourra se référer aux ouvrages de Yamazoe *et al* [5], Steiner *et al* [6] and Moseley [7] qui recensent bon nombre de combinaisons oxydes métalliques/dopants pour la détection sélective de différents gaz. Le premier capteur en oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  breveté par Tagushi en 1962 [8] est toujours utilisé pour la mesure de gaz réducteurs. En effet, l'oxyde d'étain de type «n» présente une résistance suffisamment grande pour bénéficier d'une dynamique de mesure garantissant sa sensibilité. Par la suite, ce genre de capteur a été miniaturisé via des techniques de salle blanche (photolithographie, dépôt sous vide) et breveté en 1988 par la so-

ciété *Microsens* [9]. La figure 1.5 montre un exemple de capteur miniaturisé sur membrane. La miniaturisation conduit en particulier à une réduction de la consommation d'énergie nécessaire au chauffage de la couche sensible. En effet, afin de favoriser la chimie de surface, ce type de capteur doit être chauffé à des températures variant de 350 °C à 600 °C. Malgré sa miniaturisation, le chauffage engendre une consommation énergétique importante et représente un inconvénient majeur de ce type de capteur.

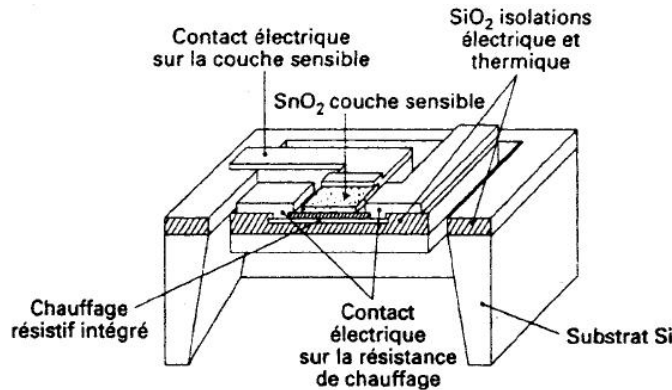


FIGURE 1.5 – Capteur  $\text{SnO}_2$  miniaturisé sur substrat de silicium (fabrication *Microsens* [9]).

## 1.4 Les capteurs optiques

Les instances internationales de normalisation (ISO/IEC<sup>13</sup>) reprise en France par l'AFNOR<sup>14</sup> définissent le CFO<sup>15</sup> comme *un dispositif dans lequel l'information est créée dans le chemin optique par réaction de la lumière à la grandeur à mesurer, avant d'être acheminée vers le récepteur optique par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs fibres optiques.*

Les fibres optiques peuvent être réparties selon trois types que sont les fibres à saut d'indice, celles à gradient d'indice et les fibres monomodes. Une fibre optique à saut d'indice telle que celle représentée en figure 1.6 est constituée d'un cœur en silice d'indice  $n_c$  entouré d'une gaine d'indice  $n_g$  inférieur à  $n_c$ . Cette différence entre indice de cœur et indice de gaine induit la réflexion totale du faisceau à l'interface cœur/gain permettant le guidage de l'onde au sein de la fibre. De plus, afin de minimiser les pertes de propagation le long de la fibre, il est nécessaire que les réflexions à l'interface cœur/gain soient totales. Il convient alors d'injecter la lumière selon un angle inférieur à l'angle limite  $\theta_0$  correspondant à l'«ouverture numérique» de la fibre. Le cœur de ces fibres présente classiquement un diamètre de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  induisant une dispersion nodale importante, source de déformation du signal injecté dans la fibre. Les fibres à gradient d'indice s'appuie sur un cœur de section de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  caractérisé par un indice décroissant

13. International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission (*ITU-T M 3000*)

14. Association Française de Normalisation

15. Capteur à Fibre Optique

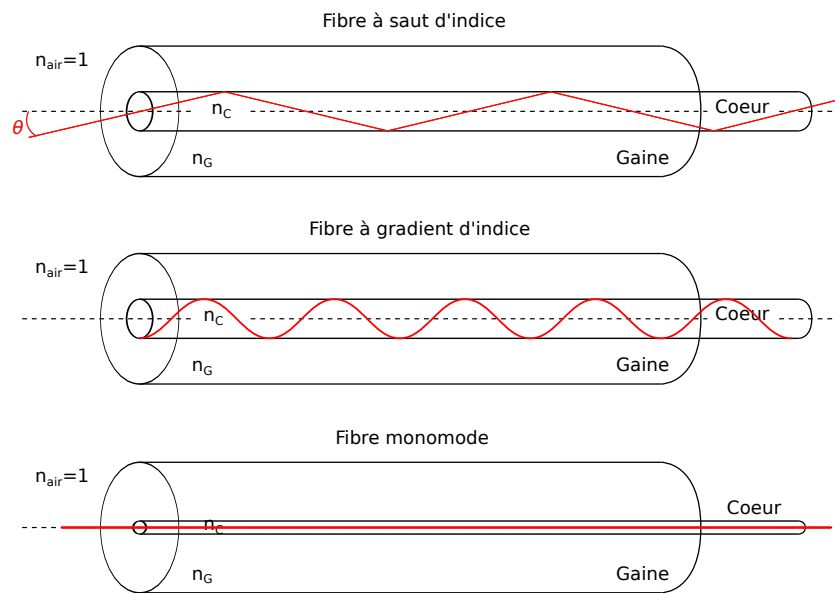


FIGURE 1.6 – Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans une fibre optique.

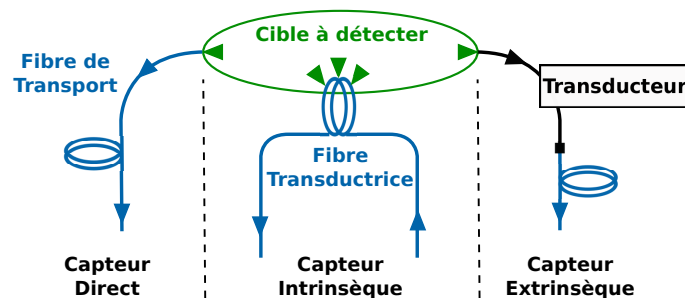


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du fonctionnement des trois types de capteur à fibre optique.

du centre du cœur vers sa périphérie. La dispersion nodale se trouve amoindrie par le recours à cette technologie et permet donc de préserver la structure du signal transmis en son sein. La fibre monomode dont la section du cœur avoisine les  $10\ \mu\text{m}$  constitue le troisième type de fibre optique. Le principal intérêt de ce dernier réside dans le fait que les chemins de propagation des différents modes y sont pratiquement directs rendant la dispersion nodale quasiment nulle.

Parmi les CFO, on distingue trois catégories schématisés en figure 1.7 ; les capteurs directs, extrinsèques et intrinsèques. Dans un capteur direct, la fibre sert de vecteur à la lumière vers un système de traitement (de type spectrophotomètre) où se produit l'interaction entre le rayonnement et la matière à analyser. Les améliorations dans le domaine de ce type de capteurs portent sur le développement de la source du rayonnement (on citera notamment les travaux réalisés sur les VECSEL <sup>16</sup> [10]), du détecteur et évidemment de la capacité de la fibre à transporter les photons.

<sup>16</sup> Vertical External Cavity Surface-Emitting Laser

Les capteurs extrinsèques ou opt(r)odes font quant à eux appel à un transducteur autre que la fibre. On utilise dans ce cas un matériau dont les propriétés optiques (phosphorescence, fluorescence, polarisation, absorption...) sont sensibles à la présence de l'entité à détecter. Deux fibres optiques sont alors utilisées ; l'une pour amener l'onde excitatrice au transducteur et l'autre pour récupérer l'information après l'interaction avec ce dernier.

Dans le cas des capteurs intrinsèques, la fibre elle-même (cœur ou gaine) constitue le transducteur en tant que tel. Cette catégorie de capteur comprend les capteurs réfractométriques de type *Mach-Zehnder*, à ondes évanescentes et à modification de cœur. Les capteurs à plasmons de surface, bien que ne faisant pas appel à une fibre optique mais à un prisme de «haut» indice optique sont également basés sur le principe de capteur intrinsèque. La «contrainte optique» inhérente au fonctionnement de ce genre de dispositifs complexifie le développement des composés chimiques nécessaire à l'interaction du dispositif avec le gaz à détecter. En effet, par souci de compatibilité avec les phénomènes optiques liés au fonctionnement du capteur, la fonctionnalisation chimique utilisée pour conférer à la fibre ses propriétés absorbantes vis-à-vis du gaz cible doit présenter certaines caractéristiques précises en termes de transparence et d'indice optique. La nécessité de satisfaire à la fois aux contraintes optiques liées au fonctionnement de la fibre et aux contraintes chimiques liées à l'interaction avec le gaz à détecter, rend le développement d'un composé de fonctionnalisation complexe pour ce type de capteur.

L'approche fondée sur la résonance plasmonique de surface (SPR<sup>17</sup>) peut être également appliquée dans le cadre de la détection de gaz. Celle-ci exploite la capacité qu'ont certains matériaux conducteurs ou semi-conducteurs à générer un quantum d'énergie par effet opto-électrique suite à une interaction avec un faisceau lumineux. En effet, un photon pourra transférer son énergie à une surface (semi-)conductrice sous forme de plasmons de surface (constitués d'électrons) pour autant que son énergie propre soit égale au quantum d'énergie nécessaire à l'excitation du plasmon. L'analyse SPR consiste à suivre l'angle de diffraction correspondant à l'absorption des photons incidents en fonction des modifications induites sur la surface. Cette technique est née au début des années 60 lorsque Kretschmann [11] [12] et Otto [13] démontrèrent la possibilité d'exciter optiquement des plasmons de surface. Plus tard, en 1982, Nylander *and al* [14] utilisèrent une première méthode d'analyse SPR pour la détection d'espèces gazeuses en utilisant la réflexion totale atténuée (ATR<sup>18</sup>) comme méthode d'excitation. Cette méthode, schématisée en figure 1.8 consiste, selon une première configuration dite de Kretschmann-Raether, à déposer alternativement sur un prisme de silice un film mince de métal d'épaisseur environ égale à 50 nm puis une couche de matériau diélectrique. Une seconde configuration, dite d'Otto, consiste à déposer d'abord la couche diélectrique puis le métal. Un faisceau collimaté polarisé issu d'une source monochromatique peut alors traverser le prisme de silice et se transformer en une onde évanescente localisée à l'interface métal/diélectrique située en surface de l'empilement [15]. Si l'épaisseur de la couche

---

17. Surface Plasmon Resonance

18. Attenuated Total Reflection

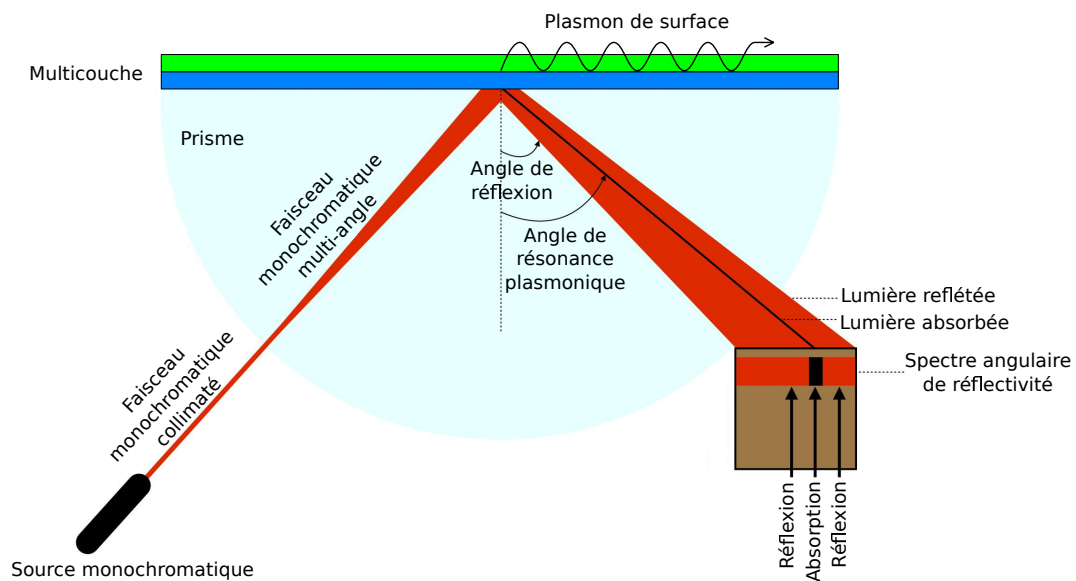


FIGURE 1.8 – Principe d'analyse SPR en mode de réflexion totale atténuée (ATR).

métallique ou diélectrique en contact avec le prisme est faible devant la profondeur de pénétration du champ électromagnétique [16], une excitation résonnante correspondant à un mode propre de la structure par cette onde évanescente devient possible. Cette résonance se traduit alors par l'apparition d'un pic d'absorption dans le spectre angulaire de la réflectivité du multicouche. La fonctionnalisation de la surface de l'empilement permet de modifier l'indice de réfraction de cette dernière lors de l'exposition au gaz cible. Il s'en suit une modulation de l'énergie d'excitation du plasmon résonnant et par conséquent la modification de la position du pic d'absorption au sein du spectre de réflectivité angulaire. Le suivi de ce pic d'absorption fournit alors l'information sur la présence du gaz cible au voisinage de la surface. En 1983, Nylander et Lieberg réalisèrent pour la première fois la détection de gaz et de biomolécules via cette méthode avec une configuration de Kretschmann-Raether [17].

Actuellement, des capteurs optiques pour la détection d'hydrogène sont développés et affichent des niveaux de détection dans la gamme 0,5 %-4 % avec des temps de réponse d'une quinzaine de secondes [18]. Par ailleurs, en 2010, des chercheurs chinois ont présenté un capteur optique pour la détection de CO<sup>19</sup> capable de détecter une concentration minimum de 50 ppm dilué dans l'azote [19].

## 1.5 Les capteurs à ondes élastiques

Le choix de capteurs à ondes élastiques pour le développement de capteurs chimiques est intéressant par différents aspects. Leurs dimensions très réduites rendent possible leur fabrica-

19. monoxyde de carbone



tion collective sur tranches via les techniques de photolithographie. Leur production de masse à moindre frais en fait des candidats compétitifs d'un point de vue économique. De type passif, ils ne nécessitent pas de batteries pour une autonomie quasiment illimitée. De plus, la possibilité de fonctionnement sans fils permet leur utilisation en environnement complexe et leur intégration au sein d'un réseau de capteurs. En outre, selon les matériaux utilisés pour leur mise en œuvre, ce genre de capteur supporte des températures supérieures à 300°C [20] (potentiellement 1150°C selon les matériaux utilisés [21]) et s'avère quasiment insensible aux champs magnétiques. Deux grandes familles de capteurs à ondes élastiques sont présentées dans cette section :

- Les capteurs à ondes de volume nécessitant une excitation via des électrodes pleines situées de part et d'autre du substrat. Les dispositifs acoustiques à ondes de volume sont principalement des résonateurs mais il existe également des lignes à retard fondées sur ce principe.
- Les capteurs à ondes de surface (SAW) générées par l'utilisation de transducteurs en surface d'un substrat piézoélectrique (principalement des électrodes interdigitées). Cette structure se prête également à une configuration de type résonateur ou ligne à retard.

De tels dispositifs permettent une détection précise de perturbations mécanique. La grandeur caractérisant l'utilisation de ces capteurs à ondes élastiques pour la détection chimique est la sensibilité gravimétrique  $S$  exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette grandeur, définie par la relation (1.7), lie le décalage relatif de fréquence à la masse déposée en surface du capteur de sorte qu'il soit facile de comparer les caractéristiques fonctionnelles de dispositifs exploitant des structures et des fréquences de travail différentes.

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} \cdot \frac{A}{\Delta m} \quad (1.7)$$

où  $\frac{\Delta f}{f_0}$  représente de décalage relatif de fréquence,  $\Delta m$  la variation de masse et  $A$  la surface active du capteur.

### 1.5.1 La piézoélectricité

L'utilisation de substrats piézoélectriques pour la réalisation de dispositifs à ondes élastiques faiblement encombrants s'est révélée particulièrement efficace pour le développement de filtres, résonateurs et capteurs dans la bande UHF<sup>20</sup> (300 MHz-3 GHz). L'effet piézoélectrique direct découvert en 1880 par les frères Curie, traduit la propriété qu'ont certains matériaux à produire un champ électrique lorsqu'une force mécanique leur est appliquée. La structure cristalline du matériau est à l'origine de ce phénomène. En effet, comme indiqué sur la figure 1.9, en l'absence de contraintes extérieures, les barycentres des charges électriques positives et négatives coexistant dans la maille sont confondus. Les charges s'annulent donc réciproquement et le matériau se trouve électriquement neutre. En revanche, l'application d'une force mécanique extérieure sur la structure cristalline engendre une déformation de cette dernière entraînant une dissociation des barycentres

---

20. Ultra High Frequency

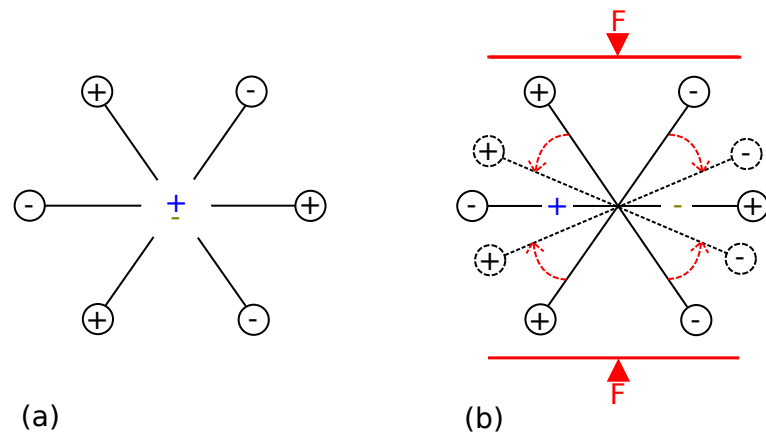


FIGURE 1.9 – Schéma de principe de l'effet piézoélectrique à l'échelle atomique. (a) Structure cristalline non déformée. Les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. (b) Structure cristalline déformée sous l'effet de la force  $F$  induisant la séparation des barycentres.

de charges positives et négatives représentée en figure 1.9. Il en résulte un moment dipolaire local se traduisant, à l'échelle macroscopique, par la polarisation du solide et la création d'un champ électrique  $\vec{E}$  représenté en figure 1.10. L'effet piézoélectrique inverse, annoncé par Lippmann en 1881 [22] et confirmé expérimentalement l'année suivante par les frères Curie [23], consiste quant à lui en la génération d'une déformation mécanique consécutive à l'application d'un champ électrique sur le matériau piézoélectrique.

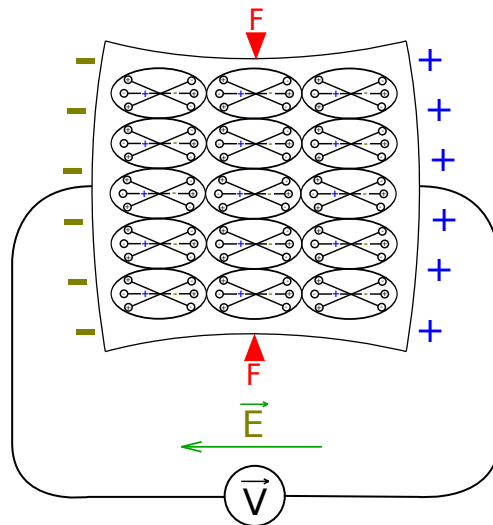


FIGURE 1.10 – Schéma de principe de l'effet piézoélectrique. L'effet direct induit le champ  $\vec{E}$  à partir de la déformation due à l'application de la force  $F$ . La réciproque consiste en l'effet inverse.

A l'échelle macroscopique, les variables mécaniques dans les milieux continus sont les tenseurs de déformations  $S$  et de contraintes  $T$ . Les variables électriques sont les vecteurs d'induction

(ou déplacement) électrique  $D$  et de champ électrique  $E$ . Les propriétés piézoélectriques de la matière sont alors décrites, en fonction du système de variables indépendantes choisi  $(S,D)$ ,  $(T,D)$ ,  $(S,E)$ ,  $(T,E)$ , par quatre couples de relations fondamentales [24][25]. Dans le cadre des hypothèses classiques de la théorie de l'élasticité, les propriétés de symétrie des tenseurs de contraintes et de déformations permettent de simplifier les relations tensorielles en relations matricielles. En effet, en appliquant ces simplifications, les tenseurs du second degré  $S$  et  $T$  se réduisent à des matrices  $6 \times 6$ . Les propriétés piézoélectriques de la matière sont alors décrites, pour chaque système de variables indépendantes, par les relations (1.8) citejaffe2012piezoelectric.

$$\begin{cases} S = s^E T + d^t E & \text{et} & D = \epsilon^T E + dT \\ T = c^D S - h^t D & \text{et} & E = \beta^S D - hS \\ D = \epsilon^S E + eS & \text{et} & T = c^E S - e^t E \\ E = \beta^T D - gT & \text{et} & S = s^D T + g^t D \end{cases} \quad (1.8)$$

où l'exposant  $t$  indique la transposée et les exposants  $T$  et  $E$  expriment respectivement le fait de se positionner à contrainte et champ électrique constant. Les notations utilisées ici sont récapitulées dans le tableau 1.1.

## 1.5.2 Les capteurs à ondes de volume

### 1.5.2.1 A l'origine : la microbalance à quartz «QCM<sup>21</sup>»

En 1959, Günter Sauerbrey fut le premier à réaliser une détection gravimétrique par le biais d'un dispositif à ondes de volume [26]. La configuration utilisée alors, représentée en figure 1.11, est celle d'une QCM. L'application d'un potentiel aux bornes des électrodes métalliques crée un champ électrique au sein du matériau piézoélectrique. Comme il a été vu dans la section «piézoélectricité» précédente, l'application de ce champ entraîne une déformation du disque qui engendre l'onde élastique. La vitesse de phase ainsi que la polarisation de l'onde sont dépendantes de la nature du substrat piézoélectrique utilisé ainsi que de son orientation cristalline. De même, la capacité du substrat à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique varie selon sa nature et sa coupe. Cette capacité est représentée par le coefficient de couplage électro-mécanique défini, selon la norme de l'IEEE<sup>22</sup> [27], comme suit :

$$k^2 = \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{f_r - f_a}{f_r} \quad (1.9)$$

où  $f_r$  et  $f_a$  représentent respectivement les fréquences de résonance et d'anti-résonance du substrat. Les ouvrages de référence suivants [28] et [29] traitent précisément de ces thématiques.

21. Quartz Crystal Microbalance

22. Institute of Electrical and Electronic Engineers

Abréviations	Définitions	Unité	Type d'énergie	dimensions
D	Induction (ou déplacement) électrique	$C.m^{-2}$	ELECTRIQUE	$3 \times 1$
E	Champ électrique	$V.m^{-1}$		$3 \times 1$
$\epsilon$	Permittivité électrique	$F.m^{-1}$		$3 \times 3$
$\beta$	Imperméabilité diélectrique	$m.F^{-1}$		$3 \times 3$
S	Déformation relative	sans	MECANIQUE	$6 \times 1$
T	Contrainte	$N.m^{-2}$		$6 \times 1$
s	Souplesse	$m^2.N^{-1}$		$6 \times 6$
c	Constante élastique	$N.m^{-2}$		$6 \times 6$
d	Coefficient de proportionnalité charge/contrainte pour E nul ou constant	$m.V^{-1}$	PIEZOELECTRIQUE	$3 \times 6$
e	Coefficient de proportionnalité charge/déformation pour E nul ou constant	$C.m^{-2}$		$3 \times 6$
g	Coefficient de proportionnalité contrainte/champ pour D nul ou constant	$m^2.C^{-1}$		$3 \times 6$
h	Coefficient de proportionnalité déformation/champ pour D nul ou constant	$V.m^{-1}$		$3 \times 6$

Tableau 1.1 – Glossaire des grandeurs physiques définissant la piézoélectricité.

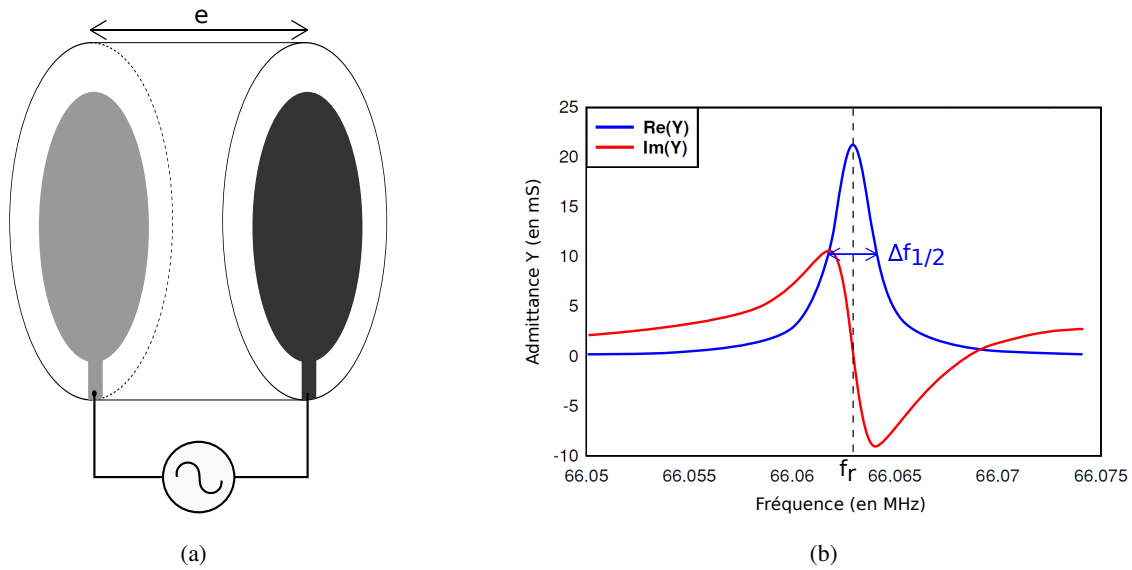


FIGURE 1.11 – Schéma (a) et admittance électrique (b) d'un résonateur à ondes de volume de type QCM.

(a) Le dispositif est composé d'un disque de matériau piézoélectrique et de deux électrodes circulaires déposées en regard de part et d'autre du disque piézoélectrique.

(b) Le phénomène de résonance fait apparaître un maximum de conductance coïncidant avec l'inversion du comportement capacitif/selfique du résonateur.

Le facteur de qualité de la résonance constitue une seconde grandeur caractéristique d'un tel dispositif, qui peut être interprété comme le rapport des énergies emmagasinée et dissipée par le résonateur. On évalue cette grandeur caractéristique comme suit :

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f_{1/2}} \quad (1.10)$$

où  $f_r$  et  $\Delta f_{1/2}$  sont respectivement la fréquence de résonance du substrat et la largeur fréquentielle à mi-hauteur du pic de conductance comme indiqué sur la figure 1.11(b). Le produit  $QF$  (coefficient de qualité de la résonance que multiplie la fréquence de cette résonance) de l'onde de cisaillement du quartz atteint par exemple  $1,5 \cdot 10^{13}$  environ. Afin de satisfaire aux conditions aux limites nécessaires à la mise en place d'un phénomène de résonance [30], il convient d'exciter le cristal à une fréquence telle qu'un nombre impair de longueurs d'ondes soit piégé par réflexion entre les deux interfaces substrat/air du disque piézoélectrique. Cette fréquence de travail est alors donnée par l'équation (1.11).

$$f = \frac{(2n + 1) \cdot c}{2e} \quad (1.11)$$

où  $c$  est la vitesse de phase de l'onde dans le substrat,  $e$  l'épaisseur du disque piézoélectrique et  $n$  un entier naturel positif.

Nous constatons alors que la fréquence de travail d'une telle structure est limitée par l'épaisseur du disque. Le développement des techniques actuelles d'amincissement de substrat permet maintenant de pallier cette limitation pour atteindre des épaisseurs de  $10\ \mu\text{m}$  [31] correspondant à des fréquences de résonance supérieures à 100 MHz.

### 1.5.2.2 Le FBAR<sup>23</sup> - «Film Bulk Acoustic wave Resonator»

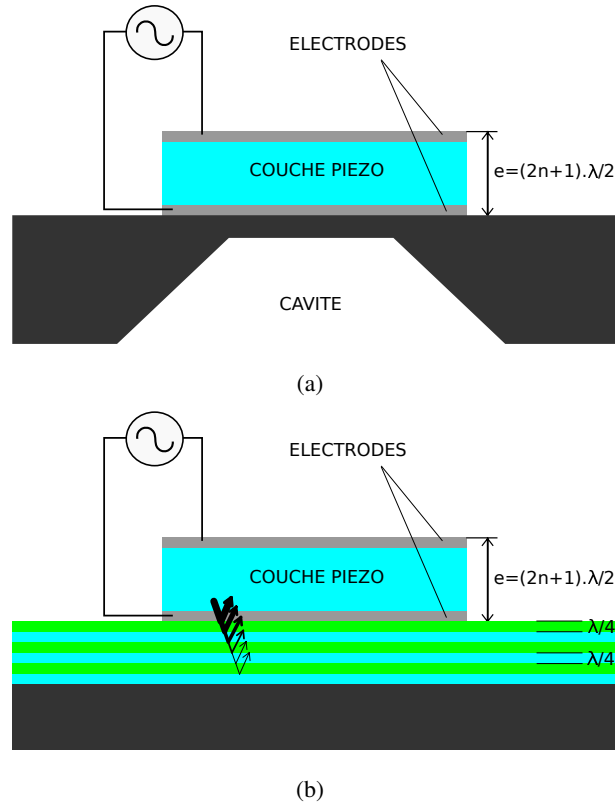


FIGURE 1.12 – Schémas de résonateurs à ondes de volume de type FBAR. Ces dispositifs composés d'une couche piézoélectrique excitée par deux électrodes sont fabriqués sur des supports structurés pour refléter les ondes acoustiques afin de confiner l'énergie dans le résonateur.

(a) Schéma d'un FBAR avec cavité en face arrière.

(b) Schéma d'un FBAR avec miroir de Bragg en face arrière (SMR).

Le résonateur FBAR présente une structure semblable à celle de la QCM. Lakin et Wang furent parmi les premiers à avoir présenté cette structure en 1980 [32] et 1981 [33]. Grudkowski et al. mirent également au point, en 1980, un résonateur constitué d'oxyde de zinc sur silicium fonctionnant dans la gamme 200-500 MHz [34]. À la différence des QCM, la couche mince piézoélectrique est obtenue par dépôt sous vide ou plus rarement par rodage et report sur substrat. Pour cette raison, nous retrouvons un substrat supportant la structure, inutile dans la cas de la QCM. Le

23. Film Bulk Acoustic Resonators

recours à ces techniques permet d'atteindre des fréquences de fonctionnement entre 1 et 10 GHz (typiquement 2 GHz). Le nitrure d'aluminium (AlN), l'oxyde de zinc (ZnO) et la céramique PZT (Titano-Zirconate de Plomb) [35] constituent les matériaux les plus utilisés comme couche piézoélectrique bien que certains matériaux tels que l'oxyde de zinc et magnésium ( $Mg_xZn_{1-x}O$ ) [36] ou la langasite (LGS -  $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) [37] soient également étudiés. Dans un résonateur de type FBAR, la couche piézoélectrique se trouve isolée du substrat qui la supporte afin de confiner l'énergie en son sein. Deux techniques principales permettent de réaliser cette isolation. La première consiste à fabriquer le résonateur sur un substrat puis à éliminer ce dernier afin de créer une cavité en face arrière (Fig. 1.12(a)). Le couplage électromécanique avec le gaz contenu dans la cavité se trouve alors quasiment nul. Aisément gravable via la technique de DRIE<sup>24</sup>, le silicium constitue le matériau le plus couramment utilisé en tant que substrat. Une seconde approche consiste à réaliser un empilement de couches d'impédance acoustique forte et faible (rapport d'impédance supérieur à 3) alternativement en face arrière du résonateur [38]. Il est ainsi possible de réaliser un miroir de Bragg permettant de confiner l'énergie dans le résonateur. Une telle structure, connue sous l'appellation SMR<sup>25</sup>, est présentée en figure 1.12(b). Une étude menée pour caractériser la sensibilité gravimétrique d'un résonateur FBAR à base d'AlN [39] a démontrée une sensibilité pouvant atteindre  $3000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 1.5.2.3 La structure HBAR<sup>26</sup> - «High overtone Bulk Acoustic wave Resonator»

Un résonateur HBAR consiste en une cavité résonante, constituée d'un matériau cristallin minimisant les pertes acoustiques, pompée par un transducteur en film mince.

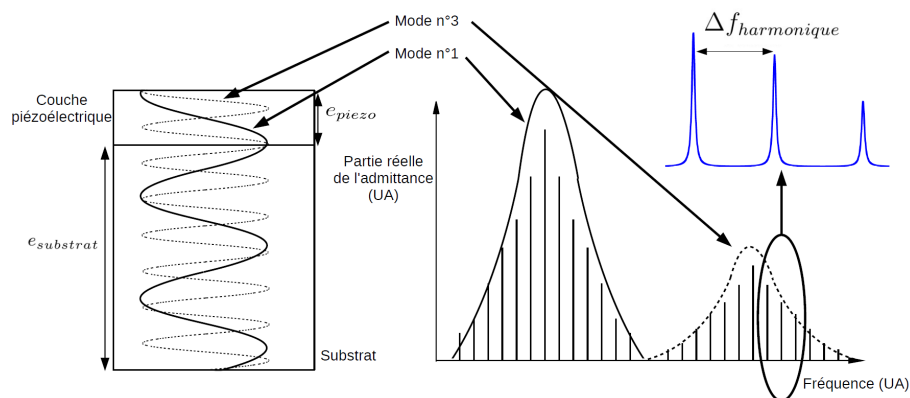


FIGURE 1.13 – Schéma d'un résonateur à ondes de volume de type HBAR (à gauche). Partie réelle de l'admittance en réflexion de la structure (à droite). [40]

Un schéma de principe du dispositif ainsi que sa réponse en réflexion sont présentés en figure

24. Deep Reactive Ion Etching

25. Solidly Mounted Resonators

26. High-overtone Bulk Acoustic Resonator

1.13. La réponse d'un résonateur HBAR dépend de l'efficacité de couplage électromécanique de la couche mince piézoélectrique, de son épaisseur et de ses propriétés élastiques. Toutefois, la couche piézoélectrique ne définit que l'enveloppe de la réponse qui correspond à l'étendue spectrale de la «pompe». On retrouve par ailleurs le respect de conditions aux limites électriques qui empêche les harmoniques (ou modes) d'ordre paire de s'exprimer. Le spectre de raie est lui engendré par la cavité constituée par le substrat au sein duquel tous les harmoniques (ou modes) paires et impaires sont excités. Il apparaît alors :

$$e = n \cdot \frac{\lambda_n}{2} \quad (1.12)$$

$$\text{d'où } \Delta e = n \cdot \frac{\Delta \lambda_n}{2}$$

où  $e$  représente l'épaisseur du substrat,  $n$  un nombre entier naturel positif et  $\lambda_n$  la longueur d'onde du  $n$ ième harmonique.

L'écart fréquentiel entre ces modes est principalement dicté par les conditions de résonance au sein de la cavité. Cette écart dépend en effet de la vitesse de phase de l'onde dans le substrat ainsi que de l'épaisseur de celui-ci comme l'indique le relation (1.13). En pratique, tous ces effets sont liés rendant l'analyse précise de ce type de dispositif plus subtile.

$$\Delta f_{\text{harmonique}} = \frac{c}{2e_{\text{substrat}}} \quad (1.13)$$

La génération d'une multitude de résonances constitue un avantage dans le cadre d'une montée en fréquence mais la proximité des résonances rend plus délicate leur exploitation. Il est cependant intéressant dans le cadre d'une application capteur de connaître la sensibilité gravimétrique des différents harmoniques. En déterminant la sensibilité gravimétrique selon une approche de perturbation fondée sur les hypothèses de Sauerbrey dans lesquelles on ne considère plus une modification de masse  $\Delta m$  sur une surface  $A$  mais une modification d'épaisseur  $\Delta e$  d'une couche sensible de densité  $\rho$  telle que  $\Delta m = A \cdot \rho \cdot \Delta e$ , il apparaît alors que :

$$S = \frac{\Delta f_n}{f_n} \cdot \frac{A}{\Delta m} = \frac{\Delta f_n}{f_n} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \Delta e} \quad (1.14)$$

En outre, considérant la vitesse  $c$  de l'onde constante dans le substrat il apparaît ;

$$\frac{\Delta f_n}{f_n} = \frac{\Delta \lambda_n}{\lambda_n} \quad (1.15)$$

où  $f_n$  et  $\lambda_n$  représentent respectivement la fréquence et la longueur d'onde du  $n$ ième harmonique, si bien qu'à la longueur d'onde de l'harmonique fondamentale correspond  $n$  fois la longueur d'onde du  $n$ ième harmonique. En injectant les relations 1.13 et 1.15 dans l'équation (1.14), il vient ;



$$S = \frac{\Delta\lambda_n}{\lambda_n} \cdot \frac{2}{n \cdot \rho \cdot \Delta\lambda_n} = \frac{2}{\rho \cdot \lambda_{\text{fondamentale}}} \quad (1.16)$$

On constate alors que la sensibilité gravimétrique, évaluée selon l'approximation de Sauerbrey, ne varie pas selon l'harmonique utilisée. L'intérêt de la montée en fréquence de ce type de dispositif provient d'ailleurs. En effet, selon J.M Friedt et al. [41], la profondeur de pénétration  $\sigma$  de l'onde évanescence dans une couche sensible de viscosité dynamique  $\mu$  et de masse volumique  $\rho$  est donnée par l'équation qui suit :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\mu}{\pi \cdot f_n \cdot \rho}} \quad (1.17)$$

La profondeur de pénétration de l'onde dépend donc directement de la fréquence de fonctionnement du HBAR. Dans le cadre d'une application capteur, il est donc envisageable d'accéder aux propriétés acoustiques d'une couche sensible, déposée en surface du HBAR, en différents points de son épaisseur. Un HBAR fonctionnalisés par une couche de palladium pour la détection d'hydrogène pourrait faire l'objet d'une telle étude. En effet, l'utilisation d'un HBAR fonctionnant à 2 GHz permettrait l'analyse d'une couche sensible de palladium de quelques nanomètres d'épaisseur minimum avec une discrétisation sur l'épaisseur dépendante de l'épaisseur du substrat (typiquement une dizaine de nanomètres). Des informations détaillées sont disponibles dans la thèse du docteur David Rabus [40] traitant de la sensibilité gravimétrique des dispositifs de type HBAR.

### 1.5.3 Les capteurs à ondes de surface

C'est grâce aux travaux de White et Volmer en 1965 [42] que le transducteur à peignes interdigités pour l'excitation d'ondes de surface a été mis au point. Depuis ces travaux pionniers, les dispositifs fondés sur les propriétés de ces ondes ont fait l'objet de nombreux développements et sont maintenant largement utilisés à l'échelle industrielle pour de nombreuses applications dans le domaine du filtrage de fréquences. Le confinement de l'énergie dans une épaisseur de quelques longueurs d'ondes en dessous de la surface du substrat au sein duquel l'onde se propage représente l'intérêt majeur de ce type de dispositif. Contrairement aux ondes de volume dont l'énergie se propage dans toute l'épaisseur du substrat, les ondes de surfaces sont caractérisées par une densité d'énergie localisée dans la couche superficielle. Ce confinement d'énergie est à l'origine de la sensibilité de ces dispositifs aux perturbations de surface, qui s'avère favorable pour la conception de capteurs. Il existe différents types d'ondes de surface pouvant être générées sur un substrat piézo-électrique selon le matériau utilisé, son orientation cristalline ainsi que la structure du transducteur et du guide. Nous nous limiterons ici aux ondes les plus couramment utilisées et plus précisément celles exploitées dans les capteurs présentés dans le cadre de cette thèse qui sont les ondes de Love

et de Rayleigh. Nous utiliserons tout au long des travaux présentés ici des dispositifs à ondes de surface de type ligne à retard. La figure 1.14 représente une ligne à retard à ondes de Love. Avec ce type de dispositif, une onde acoustique est générée en entrée de ligne par effet piézoélectrique inverse via l'application d'un signal électrique aux peignes interdigités. L'onde générée se propage alors en surface du substrat et au sein de la couche guidante pour atteindre les peignes interdigités de sortie. La déformation mécanique correspondant à l'onde est alors convertie en signal électrique par effet piézoélectrique direct. La vitesse de phase de l'onde étant principalement dépendante de la coupe cristalline et de la nature du substrat ainsi que de son état de surface, le temps de vol entre l'entrée et la sortie sera fonction de ces différents paramètres. Une fonctionnalisation de la zone inter-transducteurs rend possible une interaction spécifique avec le milieu extérieur et permet donc l'utilisation de ce type de dispositif en tant que capteur.

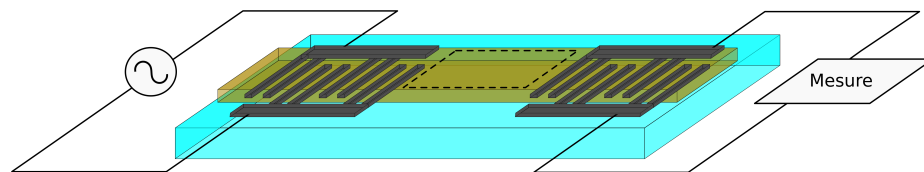


FIGURE 1.14 – Schéma d'une ligne à retard à ondes de Love. La couche en bleu représente le substrat piézoélectrique. La couche verte représente la couche guidante. En noir sont représentés les peignes interdigités d'entrée et de sortie de ligne. L'aire délimitée par le contour pointillé symbolise la zone sensible.

### 1.5.3.1 Ondes de Rayleigh

Les ondes de Rayleigh (Fig. 1.15), polarisées elliptiquement, ont à la fois une composante longitudinale et une composante transverse verticale déphasées de  $\frac{\pi}{2}$ . Cette caractéristique donne lieu à un couplage acoustique entre le déplacement de la surface et le milieu directement en contact avec celle-ci. L'énergie acoustique est concentrée en surface, dans une épaisseur de deux longueurs d'onde, la conséquence étant une grande sensibilité aux perturbations de surface.

Wohltjen et Dessy furent les premiers à utiliser ce type d'onde de surface pour une application «capteur» [44]. Ils mirent au point un dispositif de type ligne à retard fonctionnant à 34 MHz pour une application de chromatographie en phase gazeuse. La sensibilité gravimétrique de cette onde est comprise entre  $130 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  [45] et  $450 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  [46] respectivement pour des dispositifs fonctionnant à 97 MHz et 200 MHz (la présence d'un corps quelconque sur la surface de propagation entraîne des effets de dissipation du mode expliquant cet écart notable de sensibilité). Nous montrerons plus tard dans ce manuscrit le potentiel de ce type d'onde pour sonder les propriétés élastiques de couche sensible.

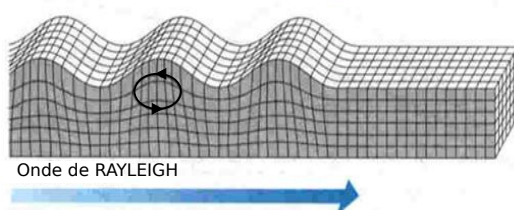


FIGURE 1.15 – Représentation graphique de l'onde de RAYLEIGH. La direction de propagation est indiquée par la flèche alors que le déplacement ponctuel, de nature rétrograde, est représenté par l'ellipse. [43]

### 1.5.3.2 Ondes de Love

Les ondes de Love font partie de la famille des ondes à polarisation transverse horizontale (SH<sup>27</sup>) (Fig. 1.16). L'intérêt de l'utilisation des ondes de Love réside précisément dans le confinement de l'énergie dans une couche guidante en surface qui permet de maximiser la sensibilité aux perturbations de surface par effet de dispersion modale.

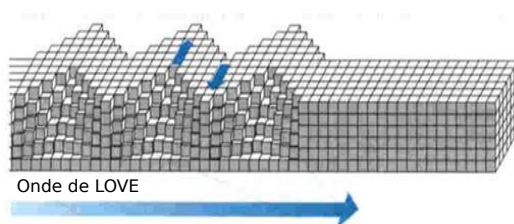


FIGURE 1.16 – Représentation graphique de l'onde de Love. [43]

Les premières études des capteurs à ondes de Love apparaissent dans la littérature au début des années 90 [47] [48] [49] pour des applications en tant que capteurs (bio)chimiques. Avec un guide d'onde en silice, la sensibilité gravimétrique mesurée s'étendait alors de  $160 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un dispositif fonctionnant à 100 MHz à  $450 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour une fréquence de fonctionnement à 200 MHz [46].

## 1.6 Les mécanismes d'interaction gaz/matière pour la détection de molécules en phase gazeuse

Comme expliqué précédemment dans ce manuscrit, des dispositifs exploitant les propriétés des ondes élastiques de surface ont été sélectionnés en raison de la sensibilité de ce type d'onde aux perturbations se produisant au niveau de la surface de propagation. De ce point de vue, il apparaît comme essentiel de favoriser l'interaction entre l'atmosphère du capteur et sa surface afin que les

27. Shear Horizontal

propriétés physiques de l'onde (particulièrement sa vitesse de phase) puissent être modifiées par l'environnement du capteur. Cette interaction doit également être sélective vis-à-vis de la molécule cible. De même, dans un souci de longévité du capteur et pour permettre une utilisation répétée de ce dernier, il est nécessaire que l'interaction atmosphère/surface soit réversible. Différentes couches sensibles sélectionnées pour la détection de monoxyde de carbone d'une part et d'hydrogène d'autre part sont présentées dans cette section. La modification des propriétés physiques de ces couches sensibles repose sur différents phénomènes que sont l'adsorption (ou sorption) et l'absorption de gaz.

L'adsorption constitue un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules en phase liquide ou, dans notre cas, gazeuse se fixent sur une surface solide ou une autre molécule, appelé adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses. Dans le cadre de la détection de monoxyde de carbone, l'adsorbant est constitué par la couche organique de fonctionnalisation (porphyrine de fer ou corrole de cobalt) et par la couche de palladium ou d'alliage palladium-yttrium dans le cadre de la détection d'hydrogène. On distingue au sein des phénomènes d'adsorption, deux interactions différentes que constituent la physisorption (ou adsorption physique) et la chimisorption (ou adsorption chimique). La figure 1.17 montre une représentation compilée de deux diagrammes de physisorption et de chimisorption illustrant l'état de stabilité d'une molécule adsorbée en fonction de sa distance à la molécule adsorbante. Cette représentation a été initialement proposée par Lennard-Jones [50].

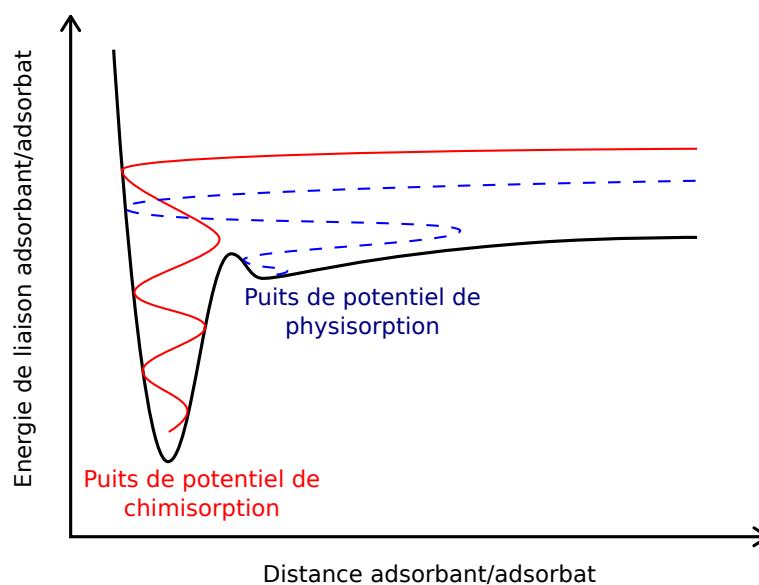


FIGURE 1.17 – Diagramme de Lennard-Jones représentant l'énergie potentiel de liaison entre adsorbant et adsorbat en fonction de la distance qui les sépare.

La physisorption fait appel à des forces de nature électrostatique caractérisées par des énergies de liaisons faibles de type Van der Waals ( $< 0,3$  eV) et se trouve de ce fait généralement réversible.

Ces interactions faibles permettent la stabilisation de la molécule de gaz adsorbée dans le puits de potentiel de physisorption qui se trouve alors piégé à une distance de l'ordre du dixième de nanomètre adsorbé, selon la taille de la molécule adsorbée de l'adsorbant. La profondeur de ce puits de potentiel correspondant à une énergie de liaison faible, l'énergie d'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire à la molécule pour sortir du puits de potentiel de physisorption. Il est alors généralement possible de réaliser la désorption (phénomène inverse de l'adsorption) du gaz de l'adsorbant via un chauffage de l'adsorbant. La nature purement physique du processus de physisorption suppose une absence de sélectivité. Toutefois, dans le cas de physisorption sur des macrocycles, les molécules caractérisées par un encombrement stérique trop important ne pouvant pas s'insérer dans la cavité macrocyclique, il existe une sélection par la taille des molécules adsorbées.

La chimisorption met quant à elle en jeu des liaisons typiquement dix fois plus énergétiques que la physisorption ( $> 1$  eV) dans lesquelles une partie des électrons des nuages électroniques de l'adsorbat et de l'adsorbant sont partagés. Dans le cas de l'adsorption d'hydrogène sur palladium, on parle de chimisorption dissociative. L'énergie libérée par la dissociation permet la stabilisation d'hydrogène atomique dans le puit de potentiel de chimisorption. L'interaction de nature chimique mise en place dans ce phénomène suppose une affinité chimique, même faible, entre adsorbant et adsorbat. La chimisorption implique donc une sélectivité chimique inexistante dans le cadre de la physisorption.

Le phénomène d'absorption diffère de celui d'adsorption par le fait que les atomes ou molécules absorbés ne restent pas en surface de l'absorbant mais pénètrent dans le volume de ce dernier. Il s'agit dans ce cas d'une diffusion du gaz au sein du volume d'absorbant qui engendre des modifications des propriétés physiques intrinsèques au matériau constituant l'absorbant. Dans le cadre de la détection d'hydrogène par le biais de couches sensibles de palladium ou d'alliages palladium-yttrium, ce phénomène fait suite à l'adsorption du gaz en surface de l'absorbant. Les constantes élastiques de la maille de palladium ou d'alliage subissent des modifications induites par l'insertion du gaz au sein de la maille métallique. L'onde élastique de Rayleigh est alors utilisée pour sonder les propriétés élastiques de la couche d'absorbant. La modification des constantes d'élasticité caractéristiques du palladium ou de l'alliage, connue sous le nom d'«elastic-loading», provoque une augmentation de la vitesse de phase de l'onde. Le suivi de cette vitesse permet alors la quantification de la quantité de gaz contenue dans la couche sensible.

De plus, l'adsorption tout comme l'absorption de gaz en surface et au sein de la couche sensible engendre une augmentation de la masse de cette dernière par accumulation de matière dans l'(ad)absorbant. L'onde élastique (de Love ou de Rayleigh) générée au niveau de cette couche sensible, constituée par l'(ad)absorbant, permet de sonder les propriétés physiques de la dite couche. L'augmentation de masse en surface du milieu de propagation entraînant une baisse de la vitesse de phase de l'onde connue sous la dénomination «mass-loading» («effet de masse» en français), le suivi de cette vitesse rend possible la quantification de la masse de gaz contenu dans la couche

sensible. La sensibilité de l'onde des ondes de Love et de Rayleigh aux phénomènes de type gravimétrique et élastique a été mise à profit, dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, pour la détection de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

### 1.6.1 Les métallo-porphyrines et corroles de cobalt pour la détection de monoxyde de carbone

De nombreuses molécules sont connues pour leurs propriétés de fixation du monoxyde de carbone. Dans la totalité des cas, ces composés fixent aussi l'oxygène. Cette absence de sélectivité rend impossible leur utilisation pour une application «capteur» dans laquelle on cherche à réaliser une détection de monoxyde de carbone en atmosphère ambiante donc constituée de gaz interférents. De plus, les complexes de cobalt ou de fer, connus pour leur capacité à coordonner l'oxygène et le monoxyde de carbone, se révèlent être instables à l'air au cours du temps en raison de la présence d'oxygène et d'humidité. Leur application en tant que capteur est de ce fait très complexe. L'équation (1.18), où  $(P_{1/2})_i$  symbolise la pression partielle du gaz  $i$  au sein de la couche sensible, représente la sélectivité d'un composé vis-à-vis de monoxyde de carbone.

$$M = (P_{1/2})_{O_2} / (P_{1/2})_{CO} \quad (1.18)$$

Dans cette représentation, plus la valeur de  $M$  est grande, plus l'affinité pour le monoxyde de carbone est grande. A titre d'exemple, la myoglobine et l'hémoglobine sont respectivement caractérisées par des valeurs de  $M$  d'environ 30 et 150 en solution. Il est important de noter que ces valeurs de sélectivité ont été obtenues en solution et ne reflètent pas le comportement du composé à l'état solide.

#### 1.6.1.1 Porphyrine de fer

La porphyrine de fer (spécialement celle de type «picket fence») est considérée comme l'un des meilleurs modèles synthétiques de la myoglobine et de l'hémoglobine en raison de sa capacité à coordonner l'oxygène de manière réversible [51] [52]. Cette coordination implique un transfert électronique du métal vers l'oxygène entraînant l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). De ce point de vue, l'adsorption d'oxygène sur la porphyrine constitue une chimisorption. La porphyrine de fer(II) possède à ce jour la plus grande affinité pour le monoxyde de carbone avec une valeur de  $M$  égale à 4280 en solution. Cependant, la sélectivité de la porphyrine chute lors d'une utilisation à l'état solide pour atteindre une valeur de  $M = 54$ . Afin de rendre compte du phénomène de chimisorption mis en jeu dans l'interaction gaz/porphyrine, deux isothermes de Langmuir sont nécessaires. En effet, même si tous les sites de sorption sont identiques d'un point de vue chimique, ils sont différents du point de vue de l'accessibilité. Les sites situés directement en surface sont facilement accessibles alors que les sites situés plus en profondeur nécessitent une diffusion dans les premières couches de l'adsorbant pour être atteints par le gaz.

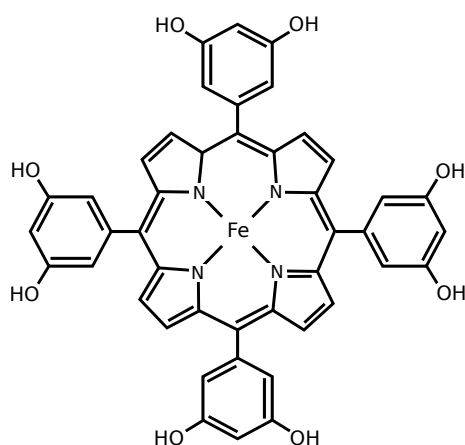


FIGURE 1.18 – Formule topologique de la porphyrine de fer [Fe(II)-(5,10,15,20-tetrakis(3,5-dihydroxyphenyl)porphyrin)].

L'isotherme d'adsorption présentée en figure 1.19 atteste de l'affinité de la porphyrine pour le monoxyde de carbone. En effet, l'isotherme de Langmuir 1, traduisant la chimisorption du monoxyde de carbone sur les sites superficiels, permet de déterminer une pression partielle à demi-saturation de la porphyrine par le monoxyde de carbone de 0,63 Torr significatif d'une adsorption avérée du gaz au sein de la porphyrine. La seconde isotherme rend, quant à elle compte d'une affinité moindre, bien qu'effective, pour les sites moins accessibles situés sous la surface.

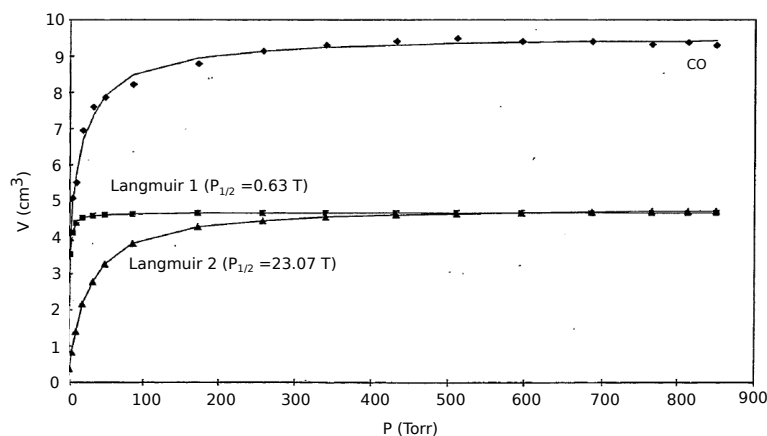


FIGURE 1.19 – Isotherme d'adsorption de CO sur la porphyrine de fer «picket fence» [53] (symbolisée par les losanges). Les courbes symbolisées par les carrés et les triangles correspondent au même phénomène modélisé selon deux isothermes de Langmuir. Ces isothermes 1 et 2 rendant respectivement compte de l'adsorption dans les sites superficiels et les sites situés sous l'interface adsorbant/atmosphère.

La porphyrine de fer présente cependant l'inconvénient de fixer également l'oxygène même si cette coordination est moins efficace que celle observée avec le monoxyde de carbone comme le

montre la figure 1.20. Les première et seconde isothermes de Langmuir indiquent respectivement des pressions partielles à demi-saturation de la porphyrine par l'oxygène de 34 Torr et 247 Torr. Ces valeurs montrent la sensibilité de la porphyrine pour l'oxygène tout en mettant en avant une sélectivité exploitable pour une application «capteur» [54] correspondant à une valeur de  $M$  égale à 54.

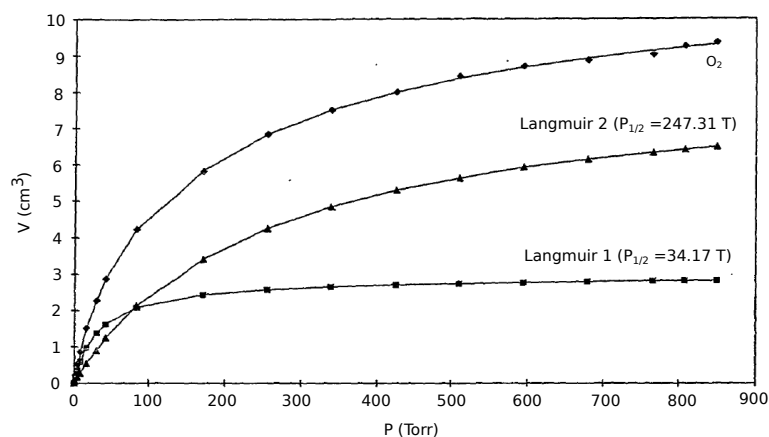


FIGURE 1.20 – Isothermes d'adsorption de  $O_2$  sur la porphyrine de fer «picket fence» [53].

### 1.6.1.2 Le corrole de cobalt

Les corroles de cobalt utilisés pour le piégeage sélectif de monoxyde de carbone ont fait l'objet d'un dépôt de brevet par l'équipe P2DA<sup>28</sup> de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB<sup>29</sup>) [53]. Nous nous intéresserons ici au seul corrole utilisé dans le cadre de cette thèse (figure 1.21), choisi en raison d'une sélectivité avérée à l'état solide (caractérisé par  $M = 93$ ) vis-à-vis du gaz cible. À l'inverse des porphyrines, le corrole possède trois atomes de carbone pontant deux unités pyrroliques au lieu de quatre. Cette contraction de cycle confère des propriétés remarquables aux corroles. En effet, la cavité macrocyclique est de plus petite taille que celle des porphyrines et les trois fonctions «amine» lui permettent de stabiliser des métaux dans des degrés d'oxydation plus élevés.

La figure 1.22 extraite du brevet décrivant les corroles de cobalt [53] présente les isothermes d'adsorption du monoxyde de carbone, de l'oxygène ainsi que de l'azote. Il apparaît d'une part que les quantités de d'azote et d'oxygène fixées sont très faibles par rapport au volume de monoxyde de carbone adsorbé, surtout dans les faibles pressions de l'ordre de 5 Torr et d'autre part que les isothermes d'adsorption de l'azote et de l'oxygène sont identiques. Cette seconde constatation indique que le phénomène mis en jeu dans l'adsorption de l'azote et de l'oxygène correspond à de la physisorption mettant en jeu des interactions faibles de type Van der Waals alors que

28. Polyamines, Porphyrines, Développements et Applications

29. Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne



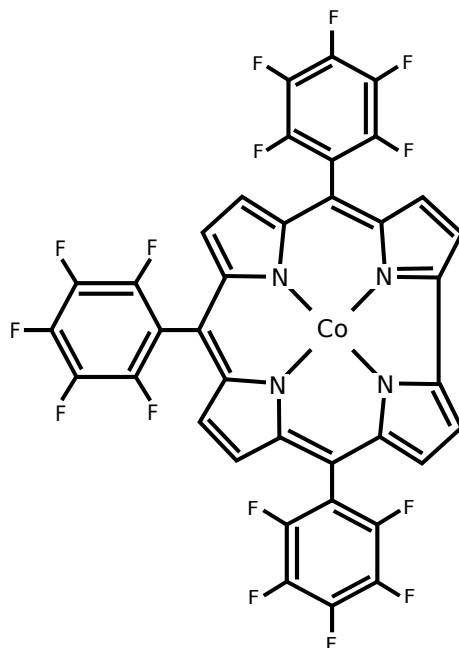


FIGURE 1.21 – Formule topologique du corrole de cobalt (Co(III)) [5,10,15-Tris(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)corrol]cobalt(III)].

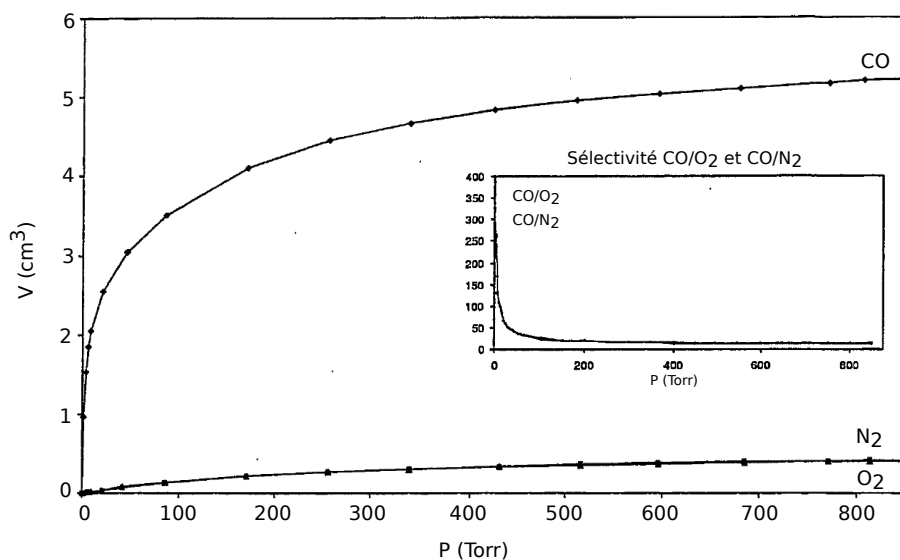


FIGURE 1.22 – Isothermes d'adsorption de CO, O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> pour le corrole de cobalt [53]. En insert, les courbes de sélectivité CO/O<sub>2</sub> et CO/N<sub>2</sub> en fonction de la pression.

Réalisées à 21 °C sur un appareil ASAP 2010 Micromeritics<sup>TM</sup>

l'interaction du corrole avec le monoxyde de carbone consiste en une chimisorption mettant en jeu des énergies de liaison plus importantes du même type que celles mises en jeu lors de la formation de liaisons chimiques. De ce fait, la sélectivité CO/O<sub>2</sub> ou CO/N<sub>2</sub> du complexe est donc infinie. Cependant si l'on considère cette sélectivité comme étant le rapport entre les volumes adsorbés des différents gaz à une pression donnée, elle est de l'ordre de 300 pour des pressions inférieures à 5 Torr (insert de la figure 1.22). Cette très grande affinité du corrole de cobalt vis-à-vis du monoxyde de carbone s'explique par l'appauvrissement en électrons de l'atome central de Co(III) par ajout de substituants électro-attracteurs à la périphérie du macrocycle tel que le fluor. Une telle sélectivité, en faveur du monoxyde de carbone vis-à-vis de l'oxygène, à l'état solide est sans précédent dans la littérature et met en avant l'intérêt de telles molécules dans le domaine des capteurs.

La réversibilité de l'adsorption de monoxyde de carbone sur le corrole a également été testée sur quatre cycles d'adsorption/désorption [53]. Une réversibilité partielle au fur et à mesure des cycles d'adsorption/désorption a été mise en évidence. Un volume total de monoxyde de carbone adsorbé à 850 Torr de 5,22-5,34 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour les deux premiers cycles et 3,80-3,98 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le troisième et quatrième cycle a été mesuré. Ces observations tendent à montrer que tous les sites occupés par le gaz ne sont pas libérés entre le deuxième et le troisième cycle en raison de l'affinité importante du corrole pour le monoxyde de carbone. Cette réversibilité partielle est confirmée par l'analyse infra-rouge en mode de réflexion diffuse du corrole après exposition au monoxyde de carbone. Cette analyse montre la persistance de la bande à 2078,8 cm<sup>-1</sup>, relative à la vibration de la liaison C-O, même après un dégazage pendant 5 mn sous 3 Torr [53]. Cependant, il est important de rappeler que l'oxygène adsorbé par les corroles correspond à un phénomène de physisorption alors que le monoxyde de carbone subit une chimisorption sur ce même corrole. De ce point de vue, la sélectivité «chimique» entre O<sub>2</sub> et CO est infinie pour le corrole. De plus, le corrole de cobalt est manipulable à l'air ambiant et ne se dégrade pas en présence d'humidité. Ces résultats confirment les potentialités d'une telle molécule dans le domaine des capteurs de monoxyde de carbone. Les pressions partielles de demi-saturation relatives à la fixation du monoxyde de carbone et de l'oxygène par la porphyrine et le corrole sont reportées dans le Tableau 1.2 [53]. On constate que malgré un P<sub>1/2</sub>CO plus faible pour la porphyrine que pour le corrole, la sélectivité de ce dernier est quasiment deux fois plus importante que celle de la porphyrine. Le corrole de ce cobalt apparaît, de ce point de vue, comme un composé sensible efficace pour une application «capteur» [54].

### 1.6.2 L'interaction palladium/hydrogène appliquée à la détection d'H<sub>2</sub>

L'hydrogène apparaît comme un moyen d'avenir pour le stockage et la production d'énergie renouvelable. Les propriétés physico-chimiques du palladium en font une «éponge» à hydrogène très efficace, capable d'absorber l'hydrogène à hauteur de 900 fois son propre volume à température ambiante. Aux vues de cette étonnante capacité de stockage, l'étude du système H<sub>2</sub>/Pd attira

Composés	$P_{1/2}O_2$ (Torr)	$P_{1/2}CO$ (Torr)	$M = \frac{P_{1/2}O_2}{P_{1/2}CO}$	Réversibilité
(To-PivPP)Fe(1,2-Me <sub>2</sub> Im)	34,17	0,63	54	Partielle à 20°C, totale à 120°C
Corrole	263,78	2,85	93	Partielle à 20°C

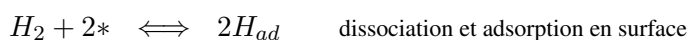
Tableau 1.2 – Comparaison des pressions partielles à demi-saturation de la porphyrine de fer et du corrole de cobalt.

l'attention de la communauté scientifique dès le milieu du dix-neuvième siècle. C'est Thomas GRAHAM qui, en 1854, rapporta le premier les propriétés d'absorption du palladium vis-à-vis de l'hydrogène.

Partant de ce constat, le palladium figure comme un candidat idéal pour la conception d'une couche sensible pour la détection d'hydrogène. L'hydrogénation du palladium est un mécanisme dépendant de différents phénomènes tels que l'adsorption chimique en surface de la couche de palladium et l'absorption en profondeur dans la couche. Ces phénomènes obéissent à certaines dynamiques qui sont ici à prendre en considération afin d'optimiser la réactivité du capteur. À faibles concentrations d'hydrogène (<0,8 %mol), la solubilité de l'hydrogène suit la loi de Sievert [55] décrite par l'équation (1.19) où  $K_s$  désigne la constante de Sievert du système  $H_2/Pd$ ,  $P_{H_2}$  représente la pression partielle d'hydrogène au voisinage de la surface et  $S$  la solubilité de  $H_2$  dans le palladium ;

$$S = K_s \cdot \sqrt{P_{H_2}} \quad (1.19)$$

C.Wagner a été le premier à décrire le mécanisme d'absorption de l'hydrogène à travers la maille CFC<sup>30</sup> du palladium en 1934 [56]. Selon lui deux principales étapes, décrites ci-dessous, gouvernent ce mécanisme ;



\* : représente un site de surface actif

L'absorption d'hydrogène engendre successivement la formation de différentes phases volumiques appelées  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la proportion d'hydrogène présent dans la maille. Définissons alors le rapport  $X = \frac{n_H}{n_{Metal}}$  pour décrire l'état d'hydrogénation du métal utilisé pour le piégeage. La première phase, appelé  $\alpha$ , apparaissant durant les premiers stades de l'hydrogénation, s'apparente à une solution solide d'insertion et présente la même structure cristallographique

30. Cubique à Faces Centrées

que le métal avant l'hydrogénation. L'hydrogène absorbé dans la maille occupe alors les sites octaédriques du réseau CFC formé par le métal. La seconde phase, appelée  $\beta$  constitue une phase d'hydrure ayant des propriétés cristallographiques différentes du réseau originel. La transition entre ces deux phases se fait de manière très progressive. Il existe donc une large gamme de valeurs de  $X$  pour lesquelles les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent. Pour des conditions standard de pression et température, les différentes phases d'hydrogénation sont délimitées en fonction du rapport  $X$  comme suit ;

$$X = 0 \xrightarrow{\alpha} 0,008 \xrightarrow{\alpha+\beta} 0,607 \xrightarrow{\beta} 0,66$$

On constate donc que seule la phase  $\alpha$  sera présente en dessous de  $X = 0,008$ . Valeur pour laquelle commence à apparaître la phase d'hydrure  $\beta$ . Les deux phases coexistent alors jusqu'à  $X = 0,607$ , valeur au delà de laquelle on ne trouve plus que la phase  $\beta$  jusqu'à l'hydrogénation complète du métal correspondant à une valeur de  $X = 0,66$ . Les travaux de Maeland en 1968 [57] ont mis en évidence la présence d'hydrogène dans les sites octaédriques du réseau CFC dans le cas des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . La dilatation de la maille métallique consécutive à l'insertion d'atome d'hydrogène s'opère de manière isotrope et la variation de volume de la maille évolue quasiment linéairement avec  $X$ .

### 1.6.2.1 Intérêt de l'utilisation d'un alliage de palladium-yttrium

Comme évoqué précédemment, les capteurs d'hydrogène utilisant des couches de palladium pour le piégeage du gaz sont dépendants de phénomènes physico-chimiques tels que l'adsorption et la dissociation de la molécule de  $H_2$  en surface ainsi que sa diffusion dans le volume. Ces phénomènes interviennent successivement au cours de l'absorption du gaz cible et peuvent entraver la dynamique du capteur. Knapton a démontré [58] que le dopage d'une couche de palladium par des terres rares et particulièrement par l'yttrium permettait d'augmenter la perméabilité du métal vis-à-vis de l'hydrogène de manière significative. Le tableau 1.3 indique les valeurs de perméabilité de divers alliages de palladium. Le dopage du palladium par l'yttrium induit une augmentation de la perméabilité avec une efficacité surpassant le dopage par des éléments métalliques tels que l'or ou l'argent, rendant cet alliage avantageux pour notre application.

Lors de l'absorption d'hydrogène au sein d'une couche de palladium pur, il y a expansion de la maille. Cette expansion s'opère selon une dynamique relativement lente. En effet, l'hydrogénation d'une couche de palladium de 300 nm sous 95 %vol. d' $H_2$  sous pression atmosphérique [59] montre que l'équilibre n'est atteint que pour un temps d'exposition de 12000 secondes. Par le biais du dopage par l'yttrium, il est possible de constituer une solution solide de substitution où l'atome d'yttrium se substitue à un atome de palladium dans la maille CFC comme le montre la figure 1.23. Étant donné le rayon de l'atome d'yttrium  $r_Y=180$  pm (contre  $r_{Pd}=140$  pm pour l'atome de palladium), la structure cristalline d'origine du palladium se dilate. La couche métallique s'en trouve plus perméable au gaz. En conséquence, ce dopage est susceptible d'améliorer la réactivité

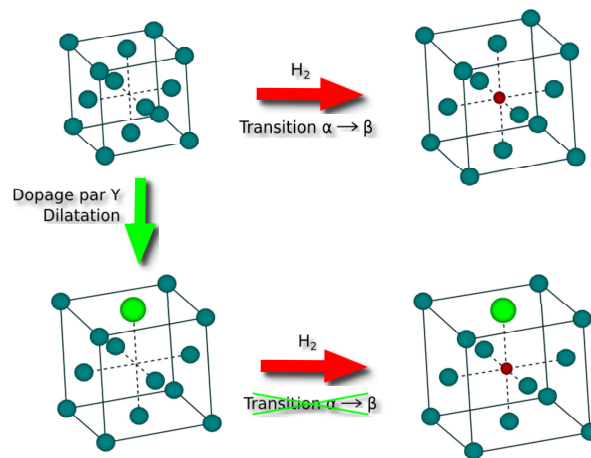


FIGURE 1.23 – Schéma de principe de l'effet du dopage par l'yttrium de la maille de palladium. Le dopage de la couche de palladium par l'yttrium annule la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . (La variation du paramètre de maille sur la figure est qualitative.)

(a) : palladium pur, (b) : palladium pur hydrogéné, (c) : palladium dopé par l'yttrium, (d) : palladium dopé et hydrogéné.

du dispositif tant au niveau du temps de réponse que de l'amplitude de la grandeur mesurée. De plus, il a été reporté par Yi [60] que cette technique présente l'avantage d'inhiber la transition entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  connue pour induire des contraintes mécaniques sur le film métallique desquelles résulte une dégradation de ce dernier.

Métal/Alliage (% massique)	Perméabilité $cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$	Métal/Alliage (% massique)	Perméabilité $cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$
Pd	1,43	60Pd-40Au	0,60
80Pd-20Ag	2,46	45Pd-55Au	0,13
77Pd-23Ag	2,48	92,3Pd-7,7Ce	2,24
70Pd-30Ag	1,46	87,3Pd-12,7Ce	1,27
48Pd-52Ag	0,13	93,4Pd-6,6Y	4,99
95Pd-5Au	1,52	90Pd-10Y	5,38
80Pd-20Au	1,37		

Tableau 1.3 – Perméabilité de divers alliages de palladium vis-à-vis de l'hydrogène à 350 °C et 20,7 bar.

## 1.7 Techniques de dépôt de fonctionnalisation

Afin de conférer à un transducteur de quelque nature qu'il soit ces propriétés de capteur chimique, il est nécessaire, comme décrit en figure 1.1 (page 6), de mettre en place une interface (fonctionnalisation) permettant une interaction sélective et efficace entre l'atmosphère à tester et le transducteur permettant de traduire cette interaction en signal utile. Dans le cadre du développement des capteurs chimiques en phase gazeuse présentés ici, différentes techniques ont été mises en œuvre pour réaliser une telle fonctionnalisation. On présentera dans cette section la technique de spray coating (traduisible en français par «enduction par nébulisation») utilisée pour réaliser des dépôts de couches organiques pour la détection de monoxyde de carbone ainsi que les différentes méthodes de dépôt métallique sous vide utilisées pour l'élaboration de couches sensibles pour nos capteurs d'hydrogène.

### 1.7.1 Technique de dépôt par nébulisation

Les capteurs de monoxyde de carbone présentés dans cette étude ont été fonctionnalisés à l'aide des composés organiques présentés précédemment dans ce manuscrit via la technique d'enduction par nébulisation. Cette technique schématisée en figure 1.24 consiste à injecter une suspension de solvant et de composé organique à faible concentration (ici  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) dans un flux d'azote. Le mélange azote/suspension est alors expulsé de la buse de nébulisation par un fin capillaire dispersant le mélange selon un cône de pulvérisation. L'aérosol obtenu se compose de micro-gouttes, elles-mêmes composées d'un mélange de composé organique et de solvant, le but étant d'obtenir un dépôt du composé organique suffisamment sec pour ne plus être sensible aux effets de gravitation et de tension de surface. Plusieurs paramètres sont modifiables pour permettre l'évaporation totale du solvant durant le parcours de l'aérosol entre la sortie de capillaire et la surface du substrat à couvrir, soit la nature du solvant,

le débit d'injection de la suspension, la distance buse/substrat, la pression d'azote, la température du porte-substrat et la vitesse de balayage de la buse. Ces différents paramètres seront répertoriés plus tard dans le chapitre 3.

### 1.7.2 Technique de dépôt métallique sous vide

Des rappels sur les méthodes de dépôt métallique sous vide utilisés lors de nos travaux sont présentés dans cette section, sans pour autant constituer une description exhaustive des techniques de dépôt sous vide.

En premier lieu, quelques rappels sur la pulvérisation cathodique, représentée en figure 1.25, s'imposent. Le principe technique de cette méthode de dépôt réside dans la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions), de neutres (atomes) et de photons (particules lumineuses non massiques). Le plasma ou «quatrième état de la matière» est donc un milieu gazeux électriquement neutre partiellement ionisé par un apport d'énergie électrique et alimenté par un

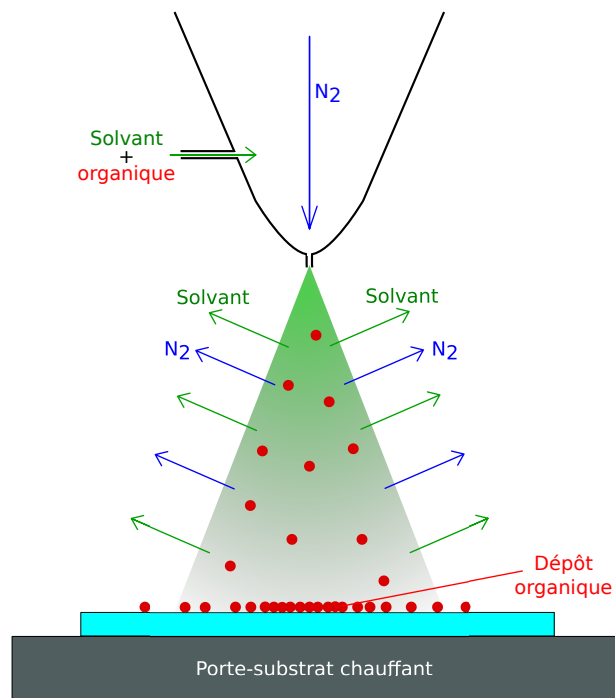


FIGURE 1.24 – Schéma de principe de la technique d'enduction par nébulisation.

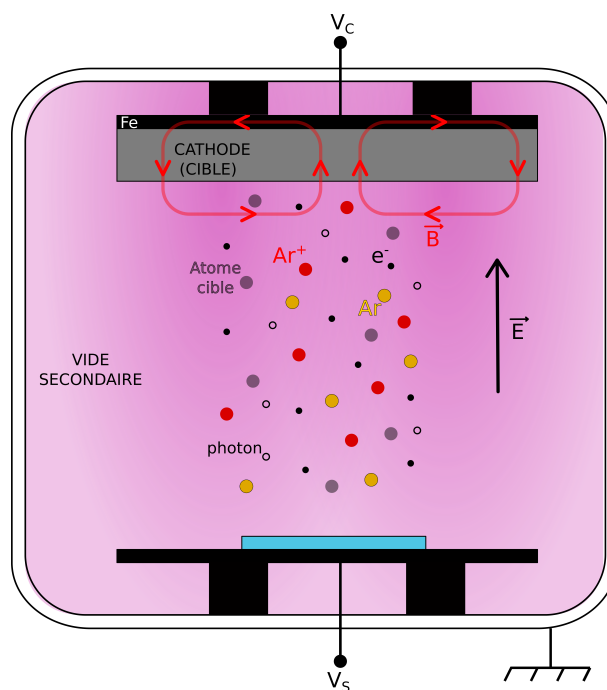


FIGURE 1.25 – Schéma de principe d'une chambre de pulvérisation cathodique.

champ électrique ou magnétique. Afin de maintenir le plasma dans son état ionisé, on applique un champ électrique  $E$  engendré par la différence de potentiel appliquée entre la cible à pulvériser

et les parois de la chambre de dépôt. Ce champ électrique induit un mouvement des particules chargées positivement, attirées par la cible (cathode) et entrant en collision avec celle-ci. Ce bombardement provoque l'arrachement d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible (pulvérisation) qui vont se condenser sur le substrat. Les ions incidents transfèrent leur énergie cinétique aux atomes de la cible leur conférant une vitesse non nulle (Fig. 1.26). Afin d'augmenter le nombre de collisions sur la cible, la cible est généralement équipée d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique du côté opposé à la cible, tandis que la cible (amagnétique pour autoriser l'effet magnétron) laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse, avec pour effet le piégeage des électrons secondaires au voisinage de la cible, accroissant ainsi leur possibilité de ioniser un atome d'argon. Un plasma dense est alors généré au niveau de l'entrefer des aimants permettant d'augmenter considérablement la vitesse du dépôt malgré une érosion hétérogène de la cible.

Les bâtis de pulvérisation utilisent donc des champs électriques alliés au magnétron pour emprisonner des électrons à proximité de la surface de la cible. L'accumulation des charges sur une cible isolante peut être évitée par l'utilisation de la pulvérisation de type RF<sup>31</sup> dans laquelle le signe de la polarité de la cible est alternée à une fréquence fixée par le générateur (typiquement ~13 MHz). La pulvérisation RF permet alors de produire des films d'oxyde très isolants. Le rendement de pulvérisation est défini comme le rapport du nombre d'atomes arrachés lors de la collision au nombre d'ions incidents sur la surface de la cible. Ce rendement dépend de la nature des atomes-cibles ainsi que de celle des ions et également de leur angle d'incidence sur la surface. Le gaz plasmagène communément utilisé pour cette technologie est l'argon. En effet, sa masse atomique, sa neutralité induite par la saturation de sa couche de valence, ainsi que son coût en font le candidat idéal pour cette application.

En second lieu, nous introduisons l'évaporation thermique. L'évaporation sous vide consiste à évaporer une source composée du matériau que l'on cherche à déposer. Une fois le matériau à l'état de vapeur, il se condense en surface du substrat (Fig. 1.27). Afin de ne pas polluer le dépôt, un vide secondaire d'environ  $10^{-4}$  mbar est nécessaire. Dans cette gamme de vide, le libre parcours moyen des atomes en phase vapeur est de l'ordre du mètre, contrairement à la pulvérisation cathodique où l'utilisation d'un plasma réduit le libre parcours moyen à quelques centimètres ou dizaine de centimètres selon l'espèce à déposer et la pression de gaz plasmagène. La source étant quasi ponctuelle, le dépôt s'effectue de manière très directionnel, cette caractéristique s'avère particulièrement favorable à la mise en œuvre de la technique de lift-off utilisée pour la réalisation des peignes interdigités équipant nos lignes à retard. Généralement, un porte-substrat tournant est utilisé au cours du dépôt afin de favoriser l'homogénéité du dépôt obtenu.

L'échauffement de la source nécessaire à son évaporation peut être généré selon deux techniques illustrées en figure 1.28, soit l'échauffement par effet joule et le bombardement par faisceau d'électrons.

---

31. Radio-Fréquence



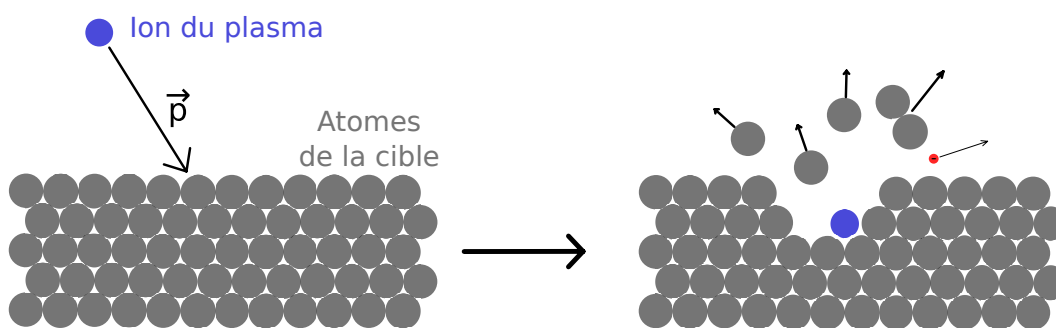


FIGURE 1.26 – Illustration du principe physique de pulvérisation. Les atomes de la cible sont arrachés par transfert d'énergie cinétique de l'ion incident aux atomes de la cible. Il y a également émission d'un électron secondaire utile au maintien du plasma à proximité de la cible. Lors de la pulvérisation, les ions du plasma transmettent leur quantité de mouvement « $p$ » aux atomes de la cible lors de la collision avec ces derniers. Ils sont alors arrachés individuellement ou par agrégats et se condensent en surface du substrat situé en regard dans l'enceinte de pulvérisation.

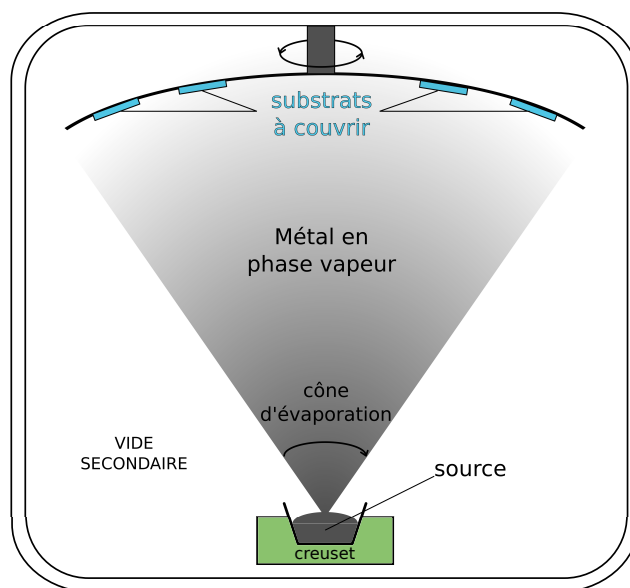


FIGURE 1.27 – Schéma de principe d'une chambre de pulvérisation cathodique.

La première technique consiste à placer la charge à évaporer dans un creuset (également appelé nacelle ou bateau) constitué d'un matériau réfractaire apte à supporter des températures supérieures au point d'évaporation de la charge (Fig. 1.28). Une fois sous tension, ces nacelles permettent l'échauffement du substrat et par conséquent, son évaporation. Les creusets disponibles dans le commerce sont principalement composés de tungstène, molybdène, molybdène-lanthane (ML), molybdène-oxyde d'yttrium (MY) ou de tantale. Ces matériaux offrent notamment un niveau de conductivité électrique adapté aux besoins de cette méthode de dépôt, présentent également des pressions-vapeurs faibles devant celles des matériaux à évaporer et un point de fusion

supérieur à celui de ces derniers. De cette manière, pendant le processus, les atomes constitutifs du creuset ne contaminent pas la couche de matériau à déposer.

La seconde technique consiste à arracher les électrons d'un filament de tungstène au sein duquel circule un courant électrique de quelques ampères en plaçant ce filament dans un champ électrique de l'ordre de quelques kilovolts. Les électrons arrachés sont alors déviés par le biais d'un champ magnétique  $B$  (Fig. 1.28(a)) de manière à impacter la source métallique perpendiculairement à sa surface comme illustré en figure 1.28.

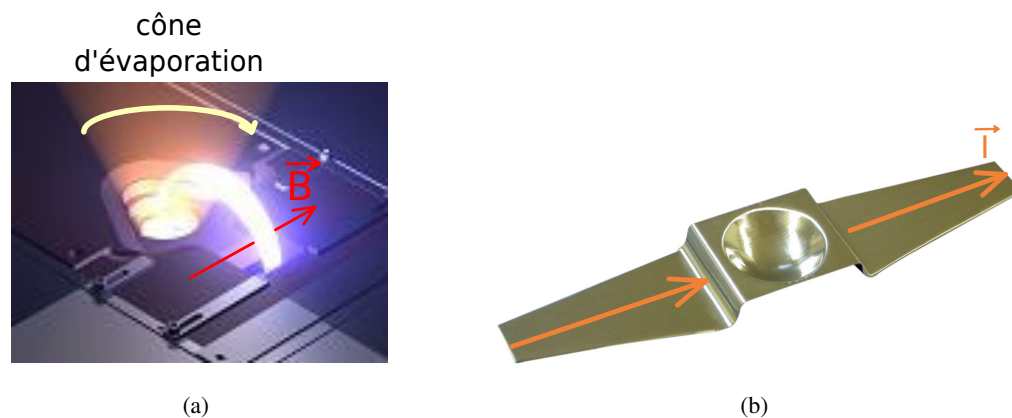


FIGURE 1.28 – Illustration de la méthode d'évaporation thermique assistée par canon d'électrons (a). Un exemple de creuset, nacelle ou bateau d'évaporation par effet joule (b).

## 1.8 Conclusion

Un inventaire non exhaustif des principales méthodes de détection de gaz et de microparticules dédiées au contrôle environnemental a été dressé dans ce chapitre. L'exploitation des ondes de surface pour l'analyse des propriétés mécaniques de couches minces sensibles à la composition de l'atmosphère environnante apparaît comme une solution efficace pour la mesure de gaz. Une variété de composés, tels que les metalloporphyrines, les corroles de cobalt ou encore de métaux tels que le palladium et ses alliages caractérisés par des propriétés physico-chimiques exploitables pour le développement de capteurs environnementaux ont été sélectionnés. Une description de ces différents composés mettant en exergue leurs affinités avec les différents gaz ciblés dans le cadre de ces travaux est proposée dans ce premier chapitre. Les différentes techniques utiles à la structuration et la mise en place d'une fonctionnalisation spécifique en surface des dispositifs SAW sous forme de couches minces sont également présentées dans ce chapitre.



## Chapitre 2

# Modélisation des dispositifs acoustiques

### 2.1 Introduction

Les dispositifs à ondes élastiques de surface, ici de type « ligne à retard », constituent la pierre angulaire des capteurs chimiques mis au point dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit. Avant de devenir un capteur chimique à proprement parler, suite à l'étape de fonctionnalisation, le dispositif est un composant purement physique dont les performances conditionnent, au même titre que celles de l'élément chimique sensible, le bon fonctionnement du capteur. Afin de prévoir le comportement de ce dispositif électro-acoustique, élément de base du capteur chimique, des outils de simulation développés au sein du département Temps-Fréquence de l'institut FEMTO-ST ont été exploités. Ces outils ont été, dans un premier temps, utilisés pour dimensionner la ligne à retard. Dans un second temps, ces simulateurs ont été mis à profit pour modéliser le comportement des capteurs chimiques fondés sur des variations de constantes élastiques du milieu de propagation. C'est le cas de la détection d'hydrogène pour laquelle la maille cristalline constituée par le palladium subit, suite à son hydrogénation, des modifications d'ordre élastique sondables par le biais de l'onde de Rayleigh. En l'absence de mesure directe, complémentaire à celle provenant du capteur, les données de simulation constituent un outil pertinent pour corroborer les observations expérimentales.

Depuis les travaux pionniers sur les dispositifs à ondes de volume jusqu'à la mise au point des structures les plus complexes développées actuellement, la modélisation de composants à ondes élastiques a fait l'objet de nombreuses études. Une singularité de la modélisation des dispositifs à ondes élastiques guidées réside dans l'accord simulation/expérience qu'il est possible d'obtenir, en particulier pour les dispositifs à ondes de surface. Nous citerons à ce titre la précision de calcul des fréquences de travail de quelques ppm, la précision de prévision des pertes d'insertion de l'ordre du dixième de décibel ou celle des niveaux rejetés d'un filtre estimée à 1 dB pour des niveaux de 40 dB. Une description des principes généraux de fonctionnement de ces simulateurs est proposée dans ce chapitre ainsi qu'une introduction aux outils mathématiques utilisés dans leur développement. Une description détaillée du fonctionnement de ces simulateurs est disponible

dans la thèse de doctorat d'Alexandre Reinhardt [61].

## 2.2 Du modèle mathématique à la simulation de composants acoustiques

La théorie de l'élasticité linéaire associée à la prise en compte de l'anisotropie des matériaux, de la piézoélectricité et de l'inhomogénéité des milieux d'excitation et de propagation des ondes élastiques a permis la mise au point de modèles physico-mathématiques utiles à la simulation de composants à ondes de surface. Ces modèles peuvent être de deux types, soit « heuristiques », soit « exacts ».

Les modèles heuristiques sont fondés sur des représentations phénoménologiques dont les fondements physiques ne sont pas totalement rigoureux, bien que généralement respectueux des principes de base (conservation de la charge électrique, de l'énergie, de la causalité, de la réciprocité de Lorentz). Il s'agit des méthodes de matrice mixte (P-Matrix) [62] [63] et de modes couplés (COM<sup>32</sup>) [64].

Les modèles dits « exacts » utilisent des développements mathématiques sophistiqués, ainsi que des techniques numériques très élaborées. Pour les simulations les plus exigeantes (prise en compte des conditions opératoires réelles), on utilise des méthodes de types « éléments finis » et « éléments de frontières » (fondées sur des formulations intégrales et des fonctions de Green).

Dans cette section, nous introduirons les équations de base de l'élasticité et de la piézoélectricité afin de décrire les phénomènes de propagation d'ondes élastiques dans les milieux généralement utilisés pour la fabrication de dispositifs à ondes guidées.

Nous considérons dans ce qui va suivre des dispositifs constitués d'un empilement de couches infiniment étendues selon les axes  $x_1$  et  $x_3$  représentées en figure 2.1 au sein duquel se propage une onde plane harmonique.

La loi de Hooke linéarisée caractérise la bijection existant entre contraintes et déformations au sein d'un solide élastique non piézoélectrique. L'équation (2.1), utilisant la convention de sommation sur les indices répétés d'Einstein, énonce cette loi :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} \iff T_{\alpha} = c_{\alpha\beta} \cdot S_{\beta} \quad (2.1)$$

où  $T_{ij}$  et  $S_{kl}$  représentent respectivement les tenseurs de déformations et de contraintes et  $c_{ijkl}$  les constantes élastiques.  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les indices compressés selon la convention des acousticiens [65].

Cette dernière, énoncée au dix-septième siècle par Hooke, traduit la relation linéaire existant entre les tenseurs de contraintes et déformations, tous deux de rang deux, à travers les coefficients  $c_{ijkl}$  constituant le tenseur de rigidité de rang quatre. Ce tenseur de rigidité possède donc 81 ( $3^4$ ) composantes. La symétrie des tenseurs de contraintes et de déformations induit l'invariance de

---

32. Coupling Of Mode

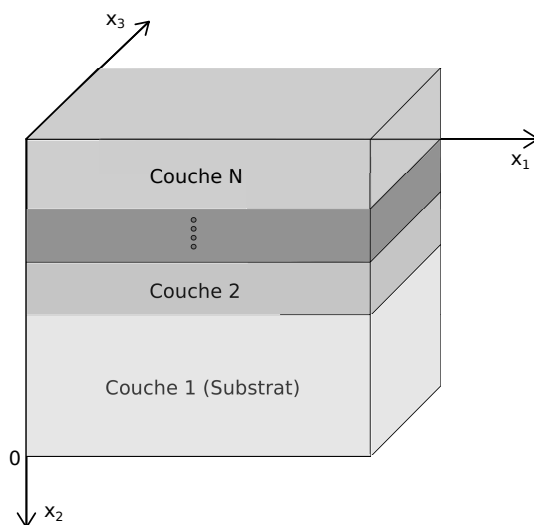


FIGURE 2.1 – Définition du repère d'étude de l'empilement.

ces derniers par permutation de leurs indices. De ce fait, le nombre de constantes élastiques indépendantes peut être réduit de 81 à 36. Ces 36 composantes étant  $c_{\alpha\beta}$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  représente les 6 valeurs que peut prendre le couple non ordonné d'indice  $(ij)$  traduisant la symétrie des tenseurs précédemment évoquée, telles que :

$$\begin{array}{lll} (11) \leftrightarrow 1 & (22) \leftrightarrow 2 & (33) \leftrightarrow 3 \\ (23) = (32) \leftrightarrow 4 & (13) = (31) \leftrightarrow 5 & (12) = (21) \leftrightarrow 6 \end{array}$$

De plus, le théorème de Maxwell-Betti [66], vrai pour tout solide, induisant

$$c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha},$$

le tenseur de rigidité se trouve alors symétrique par rapport à sa diagonale. Les constantes élastiques indépendantes se trouvent alors réduites au nombre de 21, correspondant au 21 éléments de la matrice triangulaire comptant 6 éléments diagonaux [25]. Selon, le degré de symétrie du solide considéré, il est possible de réduire encore le nombre de constantes élastiques indépendantes.

Les matériaux isotropes possèdent par définition des propriétés physiques indépendantes du référentiel orthonormé d'étude. Cette invariance des propriétés physiques par rotation ou symétrie planaire et centrale constitue une propriété des scalaires ou du tenseur unité, représenté par le symbole de Kronecker  $\delta_{ij}$ . Il est alors possible d'exprimer le tenseur de rigidité de ce type de matériau par une combinaison de tenseur unité. Ce dernier étant invariant par permutation d'indice, seules 3 combinaisons contenant les 4 indices  $ijkl$  sont possibles :

$$\delta_{ij}\delta_{kl}, \quad \delta_{ik}\delta_{jl}, \quad \delta_{il}\delta_{kj}$$

Le tenseur de rigidité s'exprime alors comme une combinaison linéaire de ces trois dernières.

$$c_{ijkl} = \lambda \cdot \delta_{ij}\delta_{kl} + \mu_1 \cdot \delta_{ik}\delta_{jl} + \mu_2 \cdot \delta_{il}\delta_{kj}$$

$$c_{\alpha\beta} = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{array} \right| \\ \text{(a)} \end{array} \quad \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} \end{array} \right| \\ \text{(b)} \end{array}$$

Tableau 2.1 – Tenseur de rigidité des matériaux isotropes (a) et des matériaux cristallins appartenant au système trigonal de classe 32 (b).

Comme évoqué plus tôt dans cette section, la symétrie du tenseur de contrainte implique que  $c_{ijkl} = c_{jikl}$ . Il apparaît alors que  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ , d'où

$$c_{ijkl} = \lambda \cdot \delta_{ij}\delta_{kl} + \mu \cdot (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{kj}) \quad (2.2)$$

Les propriétés élastiques d'une couche de métal tel que le palladium sont alors définies par deux constantes élastiques indépendantes. Dans la démonstration précédente, les coefficients  $\lambda$  et  $\mu$  représentent les constantes de Lamé [28]. Un solide isotrope peut cependant tout aussi bien être représenté par son coefficient de Poisson  $\nu$  et son module d'Young  $E$  [28]. D'après l'équation (2.2), seuls les coefficients présentant un nombre pair d'indices différents sont non-nuls. Il vient alors :

$$\begin{aligned} c_{11} = c_{22} = c_{33} &= \lambda + 2\mu = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \\ c_{12} = c_{13} = c_{23} &= \lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \\ c_{44} = c_{55} = c_{66} &= \frac{c_{11}-c_{12}}{2} = \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \\ c_{ij} &= 0, \text{ si } i > 3 \text{ ou } j > 3. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Le tenseur de rigidité des matériaux isotropes est donc représenté par le tableau 2.1(a) qui suit ; Le quartz, quant à lui, appartient au système cristallin trigonal de classe 32. Son tenseur de rigidité, représenté par le tableau 2.1(b), est donc constitué de 6 constantes élastiques indépendantes définies suivant son système de symétrie, présenté en figure 2.2

Dans le cas de matériaux piézoélectriques, il y a une interdépendance des propriétés mécaniques et électriques. Comme évoqué au chapitre 1, l'application d'une contrainte mécanique engendre une polarisation électrique du matériau alors que l'application d'un champ électrique sur le matériau piézoélectrique résulte en une déformation de ce matériau. Ces deux phénomènes constituent respectivement les effets piézoélectriques direct et inverse. Les relations entre les grandeurs mécaniques que constituent la contrainte  $T$  et la déformation  $S$  et les grandeurs électriques telles

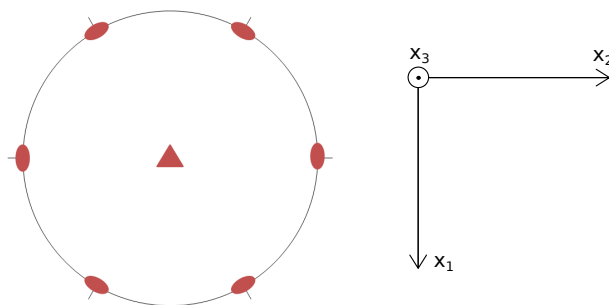


FIGURE 2.2 – Projection stéréographique des éléments de symétrie de la classe trigonal 32 par rapport aux axes de référence [67].

Le symbole triangulaire représente un axe ternaire admettant une symétrie par rotation de  $120^\circ$  et les symboles ovales représentent une symétrie par rotation de  $180^\circ$  montrant 3 axes binaires.

$$e_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

(a)

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{vmatrix}$$

(b)

Tableau 2.2 – (a) Tenseur de proportionnalité entre charges et déformations et (b) tenseur diélectrique à déformation constante du quartz.

que le champ électrique  $E$  et l'induction (ou déplacement) électrique  $D$ , sont énoncées par les équations (2.4) et (2.5) [25] :

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta}^E \cdot S_\beta - e_{l\alpha} \cdot E_l, \quad (2.4)$$

$$D_i = \epsilon_{il}^S \cdot E_l + e_{i\beta} S_\beta, \quad (2.5)$$

où  $c$  représente les constantes élastiques à champ électrique nul,  $\epsilon$  les constantes diélectriques à déformation nulle et  $e$  les coefficients de proportionnalité charge/déformation définis par l'équation (2.6) :

$$e_{ijk} = \left( \frac{\partial D_i}{\partial S_{jk}} \right)_{\sigma, E} = - \left( \frac{\partial T_{ij}}{\partial E_i} \right)_{\sigma, S}. \quad (2.6)$$

Dans le cas du quartz cristallisant dans un système trigonal de classe 32, le tenseur de proportionnalité entre charges électriques et déformations linéaires et le tenseur diélectrique à déformation constante sont représentés par les tableaux 2.2(a) et (b) respectivement.

Selon les hypothèses de résolution de l'équation différentielle linéaire en temps 2.8 par transformée de Fourier, le champ de déplacement local au sein de l'empilement s'exprime comme suit



(2.7) :

$$u_i(s, \omega) = A_i(x_2) \cdot \exp(-j\omega s_l x_l) \cdot \exp(j\omega t) \quad (2.7)$$

où  $u_i$  représente le champ de déplacement selon la direction  $x_i$ ,  $A_i$  une amplitude dépendante de la profondeur  $x_2$  dans l'empilement,  $s_l$  la lenteur de phase selon l'axe  $x_l$  et  $\omega$  la pulsation.

Les équations (2.8) et (2.9) traduisent respectivement la loi d'équilibre de la dynamique et l'équation de Poisson appliquée à un solide isolant. Ces dernières définissent le mouvement de chaque point de l'empilement et permettent de ce fait la description des phénomènes de propagation d'ondes élastiques dans le solide :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un solide piézoélectrique, l'interdépendance entre les grandeurs électriques et mécaniques implique la propagation d'ondes mixtes élasto-électromagnétiques. La propagation d'une onde élastique de vitesse de phase  $V$  est ainsi accompagnée d'un champ électrique et précédée d'une onde électromagnétique de vitesse  $c$  environ  $10^5$  fois plus rapide. On peut dès lors se placer dans le cas de l'approximation électrostatique pour décrire le champ électrique associé à l'onde élastique. L'équation (2.10) exprime le fait que le champ électrique  $E$  dérive d'un potentiel noté  $\phi$  :

$$E_i = -\frac{\partial \phi}{\partial x_i}. \quad (2.10)$$

La détermination de l'équation de propagation selon l'approche de Christoffel, consistant à développer les précédentes équations et à résoudre un pseudo-problème aux valeurs propres en régime harmonique, est décrite dans l'ouvrage de Royer et Dieulesaint [25]. A cette approche, il sera préférée celle de Fahmy et Adler [68] qui consiste à formuler la loi d'équilibre de la dynamique ainsi que l'équation de Poisson sous la forme d'un véritable problème aux valeurs propre. Pour ce faire, nous exprimons les déformations linéarisées en fonction des déplacements mécaniques selon l'équation (2.11) :

$$S_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial u_k}{\partial x_l}. \quad (2.11)$$

Les équations (2.4) et (2.5) définissant respectivement les tenseurs de contraintes et déplacement électrique sont alors exprimées par les équations (2.12) et (2.13) qui suivent

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + e_{lij} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x_l}, \quad (2.12)$$

$$D_i = -\epsilon_{il}^S \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x_l} + e_{ikl} \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x_l}. \quad (2.13)$$

Les tenseurs considérés ici sont de nature complexe. Leurs parties imaginaires permettent de rendre compte des pertes diélectrique et élastiques selon la nature du tenseur. De plus, comme évoqué plus tôt dans cette section, au vu du rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques

et élastiques considérées ici, nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation quasi statique et considérons que le champ  $E$  dérive du potentiel  $\phi$  (2.10). Dès lors, nous pouvons exprimer le potentiel  $\phi$ , toujours dans le cadre des hypothèses de résolution de cette équation différentielle linéaire par le biais de la transformée de Fourier, sous la forme suivante :

$$\phi(s, \omega) = A_i(x_2) \cdot \exp(-j\omega s_l x_l) \cdot \exp(j\omega t). \quad (2.14)$$

Les deux équations précédentes peuvent alors être reformulées sous la forme suivante

$$T_{ij} = -j\omega s_l (c_{ijkl}^E u_k + e_{ij} \phi), \quad (2.15)$$

$$D_i = -j\omega s_l (e_{ikl} u_k - \epsilon_{il}^S \phi). \quad (2.16)$$

En introduisant les notions de contraintes et de déplacements mécaniques généralisés définis comme suit :

$$\tilde{T}_i = (T_{i1} \ T_{i2} \ T_{i3} \ D_i), \quad (2.17)$$

$$\tilde{u} = (u_1 \ u_2 \ u_3 \ \phi), \quad (2.18)$$

les équations (2.15) et (2.16) peuvent être réécrites sous la forme :

$$\tilde{T}_i = -j\omega (s_1 A_{i1} + s_2 A_{i2} + s_3 A_{i3}) \tilde{u}, \quad (2.19)$$

où  $A$  est un tenseur regroupant les différentes constantes caractéristiques du matériau exprimé comme suit :

$$A_{ij} = \begin{vmatrix} c_{i11j}^E & c_{i12j}^E & c_{i13j}^E & e_{ji1} \\ c_{i21j}^E & c_{i22j}^E & c_{i23j}^E & e_{ji3} \\ c_{i31j}^E & c_{i32j}^E & c_{i33j}^E & e_{ji3} \\ e_{i1j} & e_{i2j} & e_{i3j} & -\epsilon_{ij}^S \end{vmatrix}. \quad (2.20)$$

Le comportement dynamique du matériau défini par le principe fondamental de la dynamique (2.8) et son comportement électrique défini par l'équation de Poisson (2.9) sont décrits par la relation matricielle 2.21 :

$$-j\omega s_i \tilde{T}_i = -\omega^2 \rho \tilde{u}, \quad (2.21)$$

où

$$\tilde{\rho} = \begin{vmatrix} \rho & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2.22)$$

De l'équation (2.21) résulte l'équation d'équilibre (2.23) :

$$s_2 \tilde{T}_2 = -j\omega \rho \tilde{u} - s_1 \tilde{T}_1 - s_2 \tilde{T}_2, \quad (2.23)$$

et de l'équation (2.19), il vient la relation (2.27) liant le déplacement mécanique à la contrainte généralisée  $\tilde{T}_2$  :

$$s_2 \tilde{u} = -A_{22}^{-1} \left( \frac{\tilde{T}_2}{-j\omega} + \tilde{u}(s_1 A_{21} + s_3 A_{23}) \right). \quad (2.24)$$

Afin de lier les solutions de l'équation de propagation au sein des différentes couches de l'empilement, nous exprimons les contraintes généralisées  $\tilde{T}_1$  et  $\tilde{T}_3$  en fonction de la contrainte généralisée  $\tilde{T}_2$  et du déplacement mécanique généralisé  $\tilde{u}$  qui constituent les vecteurs continus au passage d'une interface :

$$\frac{T_1}{-j\omega} = s_1(A_{11} - A_{12}A_{22}^{-1}A_{21})\tilde{u} + s_3(A_{13} - A_{12}A_{22}^{-1}A_{23})\tilde{u} + A_{12}A_{22}^{-1} \frac{T_2}{-j\omega} \quad (2.25)$$

$$\frac{T_3}{-j\omega} = s_1(A_{31} - A_{32}A_{22}^{-1}A_{21})\tilde{u} + s_3(A_{33} - A_{32}A_{22}^{-1}A_{23})\tilde{u} + A_{32}A_{22}^{-1} \frac{T_2}{-j\omega} \quad (2.26)$$

L'équation d'équilibre se réécrit alors comme suit :

$$\begin{aligned} s_2 \cdot \frac{T_2}{-j\omega} &= (\tilde{\rho} + s_1^2(A_{11} - A_{12}A_{22}^{-1}A_{21}) \\ &\quad + s_1 s_3(A_{13} + A_{31} - A_{12}A_{22}^{-1}A_{23} - A_{32}A_{22}^{-1}A_{23}) + s_3^2(A_{33} - A_{32}A_{22}^{-1}A_{23}))\tilde{u} \\ &\quad + \frac{T_2}{-j\omega} (s_1 A_{12} A_{22}^{-1} + s_3 A_{32} A_{22}^{-1}). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Nous introduisons alors le vecteur d'état  $\mathbf{h}$ , défini par la relation (2.28) :

$$\mathbf{h} = \left\langle \frac{T_{21}}{-j\omega} \quad \frac{T_{22}}{-j\omega} \quad \frac{T_{23}}{-j\omega} \quad \frac{D_2}{-j\omega} \quad u_1 \quad u_2 \quad u_3 \quad \phi \right\rangle, \quad (2.28)$$

permettant de reformuler le problème sous la forme du système aux valeurs propres complet (2.29) défini à partir des équations (2.19) et (2.23) ; elles-mêmes définies sur la base des équations (2.8) et (2.9) :

$$s_2 \mathbf{h} = M \mathbf{h} \quad (2.29)$$

avec  $M$  une matrice de dimension huit constituée de quatre sous-matrices de dimensions quatre :

$$M = \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix}, \quad (2.30)$$

où

$$M_{11} = A_{22}^{-1}(s_1 A_{21} + s_3 A_{23}), \quad (2.31)$$

$$M_{22} = A_{22}^{-1}(s_1 A_{12} + s_3 A_{32}), \quad (2.32)$$

$$M_{12} = A_{22}^{-1}, \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} M_{21} &= \tilde{\rho} + s_1^2(A_{12}A_{22}^{-1}A_{21} - A_{11}) + s_3^2(A_{32}A_{22}^{-1}A_{23} - A_{33}) \\ &\quad + s_1 s_3(A_{12}A_{22}^{-1}A_{23} + A_{32}A_{22}^{-1}A_{21} - A_{13} - A_{31}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Sur la base de ces développements, la propagation d'ondes élastiques dans n'importe quel milieu solide ou fluide peut être simulée. La validité de ces calculs est entendue dans la limite du régime de fonctionnement linéaire des dispositifs et dans le cadre de l'approximation électrostatique. A partir de l'équation (2.29), nous constatons que les déplacements mécaniques résultent de la superposition de huit vecteurs propres et de leurs valeurs propres associées, appelés modes partiels. Ces derniers donnent la répartition de l'onde suivant l'axe  $x_2$ , les axes  $x_1$  et  $x_3$  étant considérés comme support du vecteur de propagation. Cette représentation modale de la distribution acoustoélectrique associée à des conditions aux limites adéquates permet la simulation de systèmes à ondes de volume, de surface ou de plaques au sein de guides composites de type multicouches ou périodique [69].

La permittivité effective constitue une notion de base dans l'analyse des composants à ondes élastiques de surface [70]. Cette grandeur scalaire, homogène à une permittivité diélectrique, permet de rendre compte du comportement électrique de la surface de propagation en prenant en compte le comportement élastique du matériau. La permittivité effective a été introduite pour la première fois par Ingebrigtsen [71] et développée plus tard par Greebe *et al* [72] ainsi que par Milsom *et al* [73]. L'équation (2.35) définit la permittivité effective comme le rapport du saut de déplacement électrique normal à l'interface par le champ électrique selon la direction de propagation.

$$\varepsilon_{eff} = \frac{D_2^{solide} - D_2^{vide}}{E_1} \Big|_{x_2=interface} \quad (2.35)$$

Même si par nature cette notion ne permet pas de rendre compte des ondes non couplées avec la surface, elle se prête parfaitement à l'étude des ondes excitées par un transducteur interdigité, qu'elles soient guidées ou rayonnées par la surface considérée, comme c'est le cas des dispositifs étudiés dans le cadre de ces travaux. On note cependant que le calcul de la permittivité effective suppose l'absence de contraintes mécaniques en surface et ne permet pas de rendre compte de la présence d'un réseau d'électrodes excitatrices. Malgré sa nature purement électrique, la permittivité effective permet néanmoins de rendre compte des contributions mécaniques via le couplage piézoélectrique. La permittivité effective, dépendante de la longueur, prend une forme du type Lorentzienne autour de la longueur de phase d'une onde permettant la détection des modes se propageant au niveau de la surface. De plus, la caractérisation numérique des pôles de permittivité effective permet d'identifier des paramètres importants de la propagation tels que la vitesse de phase du mode, une approximation de son couplage électromécanique  $K^2$  et de ses pertes en général. En revanche, la permittivité ne fournit pas d'information quant à la polarisation des ondes. Pour cela, il est nécessaire de connaître la fonction de Green de la structure et de comparer entre eux les termes électromécaniques  $G_{4j}$  ( $j=1,3$ ) couplant les déplacements mécaniques selon les trois directions de l'espace et la densité surfacique de charge. À la longueur de phase du mode, leur amplitude relative donnera ainsi la polarisation dominante.

Par définition, la fonction de Green représente la réponse impulsionnelle du milieu à une excitation, de nature électrique ou mécanique, appliquée sur l'une de ses frontières [74]. Il s'agit d'une fonction tensorielle reliant les déplacements généralisés aux contraintes généralisées selon l'équation (2.36) :

$$\tilde{u}_i(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_S G_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t') \tilde{T}_{jk}(\mathbf{x}', t') \mathbf{n}_k(x')(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' dt' \quad (2.36)$$

où  $S$  représente la surface entourant le milieu excité et  $\mathbf{n}$  le vecteur normal à cette surface. Considérant  $S$  comme étant la surface de propagation, nous parlerons alors de fonction de Green de surface. En pratique, il apparaît que seules les lenteurs de surface  $s_1$  et  $s_3$  ainsi que le fréquence interviennent dans le calcul. Le recours à la fonction de Green spectrale, définie comme la transformée de Fourier temporelle et spatiale de la fonction (2.36), apparaît alors plus approprié. Cette fonction de transfert spectral est alors définie comme suit :

$$\tilde{u}_i(X_n, sf, f) = G(sf, f) \tilde{T}_2(X_n, sf, f). \quad (2.37)$$

Cette dernière permet de calculer la permittivité effective de surface reliant le déplacement au champ électrique et prenant en compte les phénomènes électriques liés aux phénomènes mécaniques via la piézoélectricité. Cette permittivité effective de surface est alors définie par la relation (2.38) qui suit [61] :

$$\varepsilon_{eff}(s_1, s_3, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_0 G_{44}(s_1, s_3, \omega) \sqrt{s_1^2 + s_3^2}}. \quad (2.38)$$

Sur la base de ces calculs, la simulation du comportement d'ondes élastiques de surface a été réalisée afin de prévoir les capacités de capteurs utilisant différents types d'ondes de surface pour la détection de gaz. Une estimation de la vitesse de phase des ondes élastiques de surface en fonction de la masse présente en surface du milieu de propagation a permis la détermination de la sensibilité gravimétrique des dispositifs à ondes de Love utilisés dans le cadre de la détection du monoxyde de carbone. Par ailleurs, ces mêmes calculs ont permis de quantifier la variation de vitesse d'une onde de Rayleigh consécutive à l'absorption d'hydrogène dans une couche sensible de palladium au sein de laquelle elle se propage.

### 2.3 Choix d'une structure et d'un substrat adaptés à la détection de gaz

Sur la base des outils de calcul présentés précédemment, le fonctionnement de lignes à retard utilisant différents types d'ondes élastiques de surface est présenté dans cette section. Les résultats de simulation ont permis la sélection d'un type d'onde adapté à la détection des différentes molécules ciblées dans ce travail. En effet, nous montrerons ici la capacité de l'onde de Love à sonder les modifications de masse adsorbée en surface du guide d'onde au sein duquel elle se propage. Le bien-fondé de l'utilisation de l'onde de Rayleigh, pour le sondage des modifications de propriétés

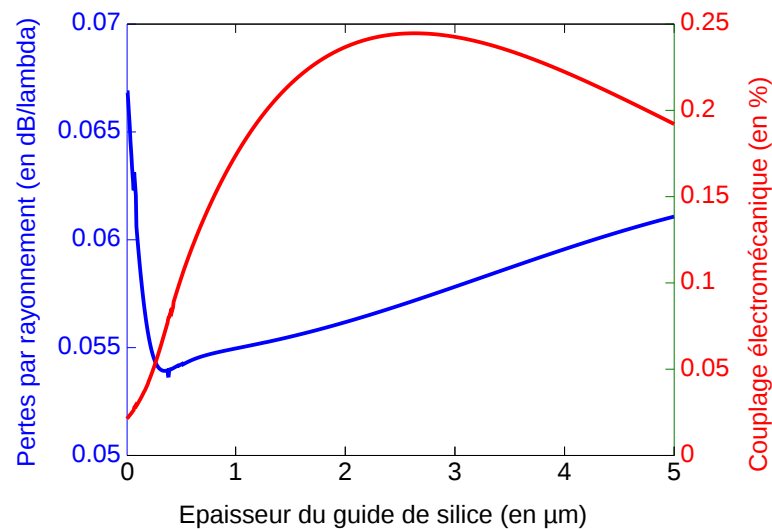


FIGURE 2.3 – Couplage électromécanique et pertes par rayonnement de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur du guide de silice.

élastiques d'une couche de palladium (ou d'alliage palladium-yttrium) au cours de l'hydrogénation ainsi que pour le suivi de l'effet de masse induit par l'insertion de gaz dans la maille cristalline constituée par le métal, est également démontré.

Avec une masse molaire de  $28,01 \text{ g.mol}^{-1}$ , le monoxyde de carbone n'est pas classifié parmi les gaz lourds. Cependant, nous démontrerons ici que sa détection par le biais de phénomènes gravimétriques est accessible via nos dispositifs à ondes de Love. La génération de ce type d'onde nécessite la mise en place sur le substrat piezoélectrique d'une couche guidante au sein de laquelle la vitesse de l'onde de cisaillement est plus faible que dans le substrat. La vitesse de phase de l'onde de volume transverse rapide du quartz avoisinant  $5100 \text{ m.s}^{-1}$ , son confinement dans une couche de silice au sein de laquelle l'onde transverse horizontale se propage avec une vitesse de  $3764 \text{ m.s}^{-1}$  est réalisable. On montre en figure 2.3 l'évolution du couplage électromécanique de cette onde avec le milieu de propagation ainsi que les pertes par rayonnement en fonction de l'épaisseur de la couche de silice utilisée comme guide acoustique. Un maximum du couplage est constaté pour une épaisseur de silice égale à  $2,5 \mu\text{m}$ ; valeur pour laquelle l'onde subit des pertes de rayonnement compatibles avec son utilisation en tant que capteur gravimétrique. Nous utiliserons dans la suite des dispositifs à onde de Love équipés d'un guide de  $2,5 \mu\text{m}$  de silice à  $125 \text{ MHz}$ .

L'augmentation de la masse de la couche sensible, déposée en surface du guide d'onde, due à l'absorption de gaz en son sein engendre un effet de masse (mass loading en anglais). L'utilisation d'une onde de Love permet de sonder les propriétés de la couche sensible afin de quantifier cet effet de masse. En effet, l'augmentation de masse en surface du guide d'onde entraîne une diminution de la vitesse de phase de l'onde ainsi qu'un amortissement de la fonction de transfert en transmission de la ligne à retard. Une estimation de la vitesse de phase des ondes en fonction de la masse

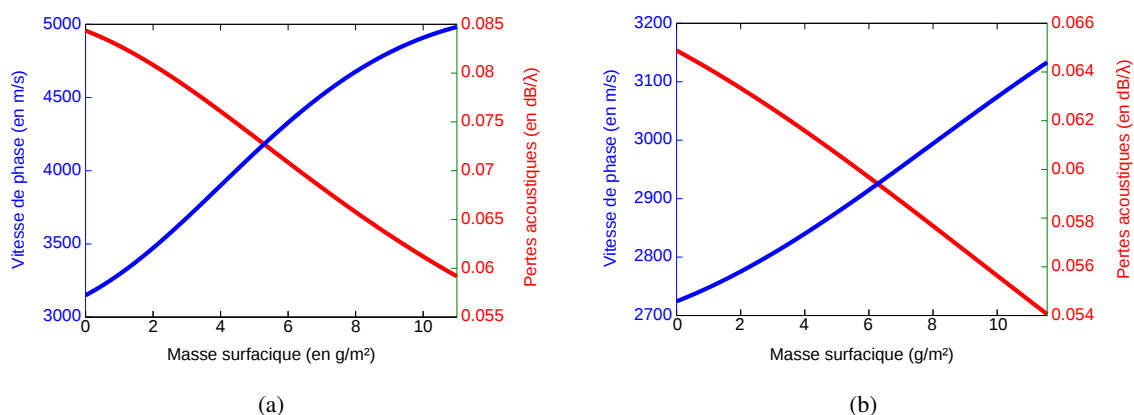


FIGURE 2.4 – Vitesse et pertes acoustiques des ondes de Love (a) et de Rayleigh (b) en fonction de la masse d'or déposée en surface du milieu de propagation.

déposée en surface permet la détermination de la sensibilité gravimétrique du dispositif. Cette sensibilité dépend directement de l'amplitude du décalage de la vitesse de l'onde subi suite à une augmentation de masse. Les figures 2.4(a) et 2.4(b) montrent respectivement l'évolution des vitesses des ondes de Love et de Rayleigh en fonction de la masse déposée en surface du milieu de propagation.

Sur la base de ces calculs, une évaluation théorique de la sensibilité de ces deux différents types d'ondes, présentés en figure 2.5(a), a été réalisée pour une même fréquence de fonctionnement fixée à 125 MHz. Un ajustement linéaire du décalage de vitesse en fonction de la masse absorbée est réalisé afin de déterminer la sensibilité gravimétrique selon l'équation (2.39)

$$S = \frac{\Delta v}{v_0} \cdot \frac{A}{\Delta m}, \quad (2.39)$$

où  $\frac{\Delta v}{v_0}$  représente le décalage relatif de vitesse de l'onde considérée,  $\Delta m$  la variation de masse et  $A$  la surface active du capteur.

Au delà du fait que cette simulation met en exergue une plus grande sensibilité de l'onde de Love par rapport à l'onde de Rayleigh vis-à-vis d'une perturbation de type gravimétrique, on note l'existence d'un maximum de la sensibilité pour une certaine masse adsorbée. En effet, pour un dispositif à ondes de Love, le maximum de sensibilité gravimétrique correspond à une masse surfacique de  $5,5 \text{ g.m}^{-2}$ . Si l'on considère que la perturbation gravimétrique s'effectue uniquement au niveau de la zone sensible, dont la surface est estimée à  $16 \text{ mm}^2$ , la masse  $m$  du guide pour laquelle un optimum de sensibilité est atteint est de  $88 \text{ } \mu\text{g}$ . Cependant, l'obtention de cette masse via l'épaississement du guide a pour effet secondaire de modifier les conditions de guidage de l'onde. Il n'en résulte alors qu'une augmentation minimale de la sensibilité gravimétrique jusqu'à  $100 \text{ cm.g}^{-1}$  comme présenté en figure 2.5(b). A la différence de l'épaississement du guide de silice, un dépôt métallique d'or conduisant à une masse surfacique de  $5,5 \text{ g.m}^{-2}$  ne modifie pas le guidage de l'onde et permet d'obtenir un optimum de sensibilité proche de  $350 \text{ cm.g}^{-1}$  comme

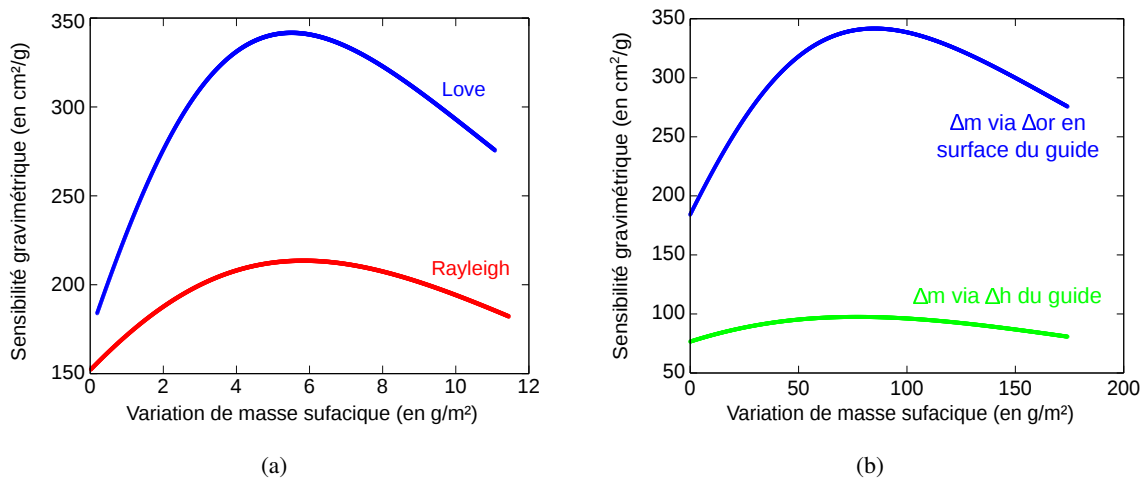


FIGURE 2.5 – (a) - Sensibilité gravimétrique théorique de dispositifs à ondes de Love (en bleu) et à ondes de Rayleigh (en rouge) fonctionnant à 125 MHz en fonction de la masse du matériau déposé en surface. (b) - Sensibilité gravimétrique d'onde de Love pour une augmentation de masse due à l'épaissement du guide d'ondes (en vert) et due à l'accumulation d'or en surface du guide (en bleu).

on peut le voir en figure 2.5(b). La mise en place, en surface du dispositif, d'une couche d'or de masse appropriée permet alors d'atteindre le point de fonctionnement pour lequel la sensibilité gravimétrique de notre capteur à ondes de Love est optimale.

Dans le cadre de la détection d'hydrogène, nous utilisons une couche sensible constituée de métal (palladium ou alliage palladium-yttrium). Deux phénomènes physiques de natures différentes résultent alors de l'exposition de la couche sensible métallique à l'hydrogène. L'effet de masse constitue le premier de ces effets et le second réside dans la modification des constantes élastiques (elastic loading en anglais) constituant le tenseur de rigidité introduit dans la section 2.2) suite à l'insertion d'hydrogène dans la maille cristalline formée par le métal. Comme représenté en figure 2.9 de la section 2.4.1.1, l'utilisation des propriétés de l'onde de Rayleigh permet de rendre compte de ces deux phénomènes. L'évaluation de la sensibilité gravimétrique de cette onde est présentée en figure 2.5. Pour une augmentation de masse telle qu'engendrée par l'absorption d'hydrogène au sein de la couche sensible, cette sensibilité est estimée à  $150 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La sensibilité aux modifications de rigidité de la couche induites par l'insertion de gaz dans la maille cristalline du métal est, quant à elle, décrite en section 2.4.1.1. Ces estimations justifient le recours aux ondes de Rayleigh pour sonder les propriétés élastiques de la couche sensible autant que pour l'évaluation des perturbations gravimétriques mises en jeu lors de l'hydrogénation de celle-ci.



## 2.4 Modélisation des dispositifs acoustiques et simulation de détection de gaz

Afin de prévoir le comportement d'un dispositif acoustique en terme de fréquence de travail, niveau de pertes ou même son comportement vis-à-vis d'un phénomène perturbatif (variation de température, d'humidité, présence de gaz à détecter ou de particules), un ensemble de logiciels de simulation a été développé au sein du département Temps-Fréquence de FEMTO-ST et plus précisément par l'équipe CoSyMA<sup>33</sup>.

Dans cette partie nous confrontons le comportement réel des dispositifs réalisés en salle blanche aux estimations déduites de la simulation. Nous montrons dans un premier temps l'accord obtenu entre la réponse prévue des dispositifs SAW et la réponse réelle de ces derniers. La modélisation des perturbations induites par les espèces à détecter alliée à l'utilisation des outils de simulation des dispositifs acoustiques a permis d'apporter des éléments de compréhension du comportement réel des capteurs lors de l'exposition au gaz à détecter. L'ajustement paramétrique des simulations sur la base des constatations expérimentales a été utilisé afin d'affiner le modèle et compléter les fonctionnalités des outils de simulations.

### 2.4.1 Modélisation de lignes à retard

Dans un premier temps, nous montrons, par le biais du calcul de la permittivité effective d'un empilement, l'existence de modes couplés au sein de ce dernier. La figure 2.6(a) montre, pour le quartz (YXl)/36°, l'existence d'un pôle purement réel sur la permittivité effective pour une vitesse de phase de 3150 m.s<sup>-1</sup> traduisant l'existence d'une onde de Rayleigh parfaitement guidée par la surface. Les ondes de cisaillement rapide de type LSSAW<sup>34</sup> et longitudinales de type LLSAW<sup>35</sup> apparaissent également respectivement aux vitesses 5100 m.s<sup>-1</sup> et 5750 m.s<sup>-1</sup>. Ces dernières représentent des modes à pertes, partiellement guidés par la surface comme en atteste l'émergence d'une partie imaginaire de la permittivité effective pour les vitesses évoquées précédemment.

La figure 2.6(b) met en évidence l'existence d'un mode partiellement guidé par la surface nue du substrat de quartz (YXlt)/36°/90° caractérisé par un pôle sur la permittivité effective de surface au voisinage de 5100 m.s<sup>-1</sup>. Ce mode correspond à l'onde de cisaillement rapide du quartz caractérisé par un rayonnement de l'onde dans le volume se manifestant par la présence d'une partie imaginaire non nulle de la permittivité effective de surface. La mise en place d'une couche guidante de silice de 2 µm d'épaisseur entraîne le guidage parfait de l'onde de cisaillement au sein de la couche de silice comme l'atteste l'annulation de la partie imaginaire de la permittivité effective de surface.

Dans un second temps, nous exposons les modélisations ayant permis de déterminer la struc-

---

33. Composants et Systèmes Micro-Acoustiques

34. Leaky Shear Surface Acoustic Waves

35. Longitudinal Leaky Surface Acoustic Waves

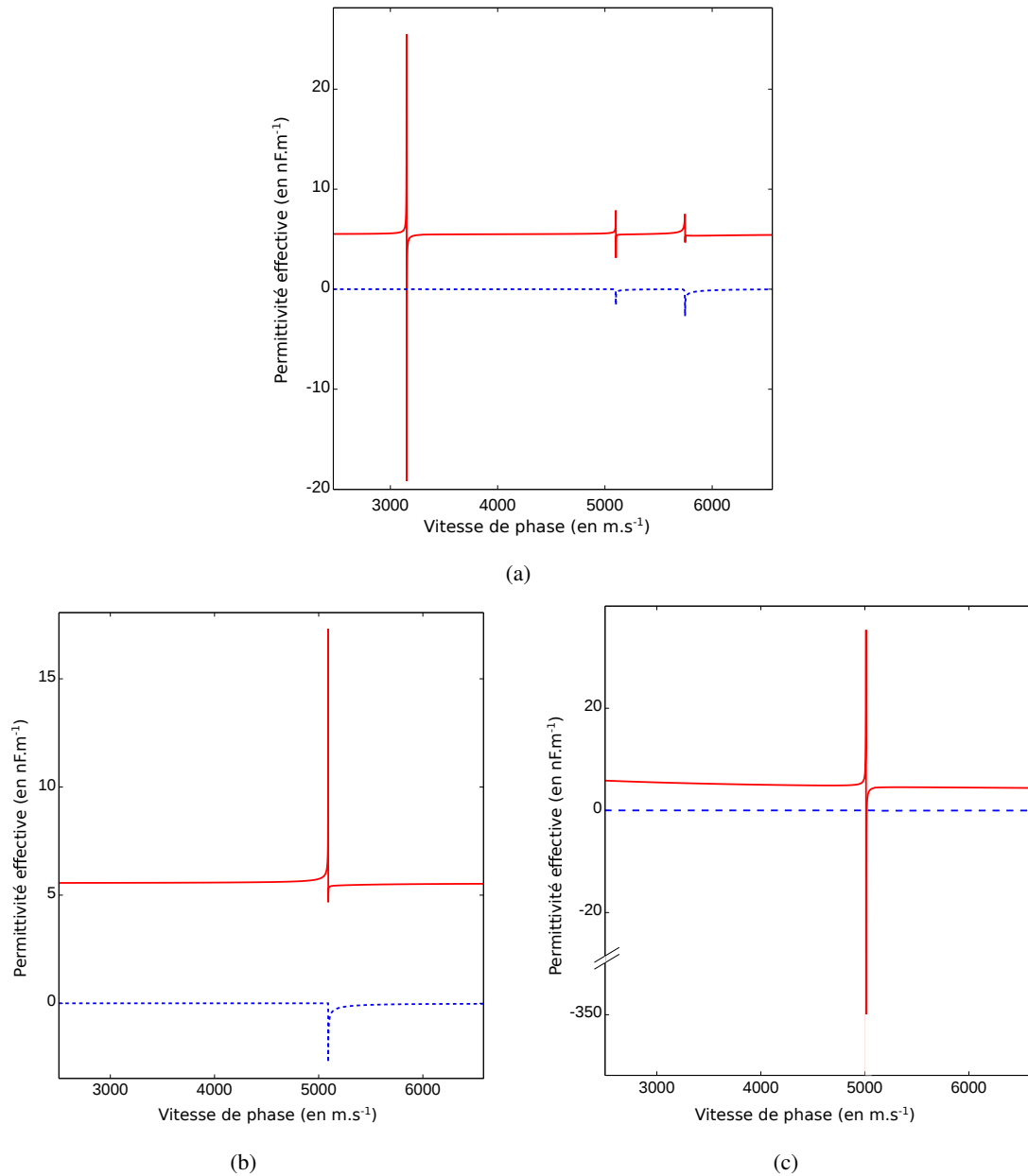


FIGURE 2.6 – Évaluation des parties réelles (traits pleins) et imaginaires (traits pointillés) de la permittivité effective respectivement pour (a) le quartz (YXl)/36°, (b) le quartz (YXlt)/36°/90° et (c) le quartz (YXlt)/36°/90° surmonté d'une couche de silice de 2  $\mu\text{m}$ .

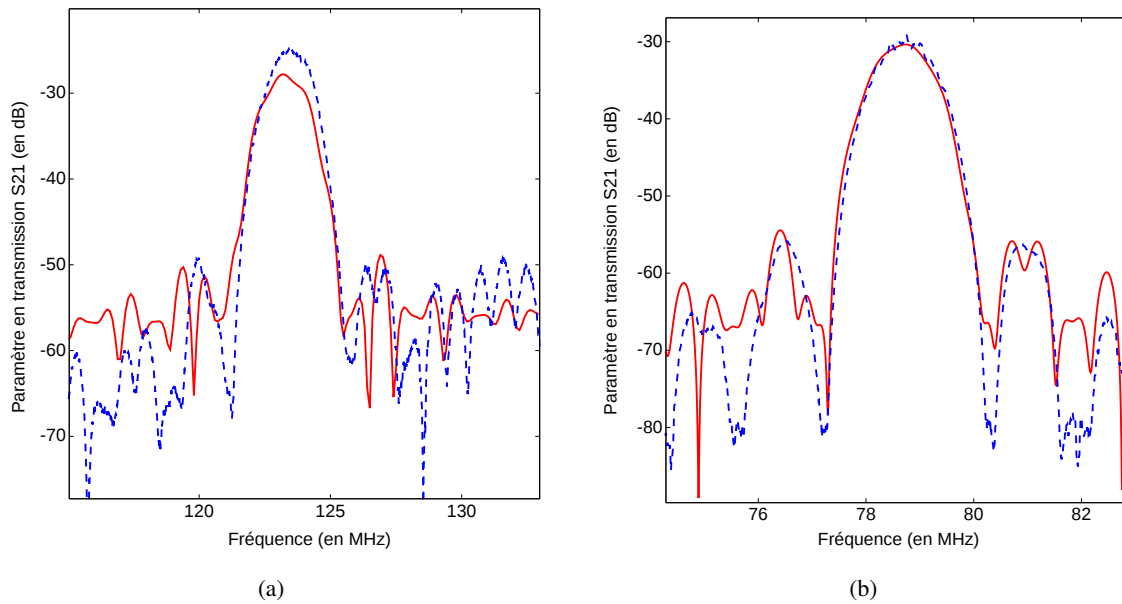


FIGURE 2.7 – Comparaison des fréquences de travail et niveaux de pertes effectivement atteints (traits pointillés) pour des lignes à retard exploitant des ondes de Love (a) et de Rayleigh (b) avec les prévisions obtenues par simulation (traits pleins).

ture des transducteurs interdigités utiles à la génération des ondes élastiques. Nous montrons ainsi la réponse attendue de dispositifs conçus sur substrats de quartz et utilisant des transducteurs interdigités dont les dimensions les plus fines sont proches du micron (valeur typiquement atteignable au sein de la centrale MIMENTO<sup>36</sup> par photolithographie). À ces estimations sont confrontées les réponses fréquentielles effectivement obtenue avec les dispositifs réalisés en salle blanche. La figure 2.7 montre un accord théorie/expérience remarquable pour les dispositifs à ondes de Rayleigh en terme d'estimation de la fréquence de synchronisme et de pertes d'insertion. Pour ce type de dispositifs, nous estimons la précision sur la détermination de la fréquence de synchronisme à 0,1 % et une précision sur la détermination du niveau de pertes d'insertion de l'ordre de 1 %. Dans le cadre de la simulation de dispositifs à ondes de Love, les estimations de la fréquence de synchronisme présentent une précision comparable. L'estimation des pertes d'insertion se trouve cependant entachée d'une incertitude de près de 10 %. Ce comportement tient au fait que les propriétés de la silice réellement déposée en surface du substrat dépendent du mode de dépôt et ne correspondent pas avec exactitude au modèle utilisé dans le cadre de nos estimations.

#### 2.4.1.1 Exploitation des ondes de Rayleigh pour la détection d'hydrogène

Comme expliqué plus haut, l'absorption d'hydrogène dans la couche sensible de palladium induit une modification des conditions de propagation des ondes élastiques en surface du capteur.

36. Microfabrication pour la MEcanique, les Nanosciences, la Thermique et l'Optique

Les caractéristiques de l'onde, spécialement sa vitesse de phase, varient donc avec la quantité d' $H_2$  absorbée au sein de la maille cristalline. Il a été démontré par Anisimkin et al. [75] que les deux paramètres influant sur la vitesse de propagation de l'onde sont le mass loading (effet de masse) et l'elastic loading (effet des variations de propriétés élastiques du substrat) comme le représente l'équation (2.40) [75]. Cette dernière décrit le comportement d'un matériau cubique et permet en première approximation une étude des principes physiques à l'origine de nos observations. Elle permet également l'estimation de l'importance des deux contributions (mass- et elastic loading) sur la variation de vitesse. Les dispositifs étant réalisés sur des substrats de quartz et présentant par conséquent un couplage électromécanique généralement inférieur à 2%, nous excluons par principe toute sensibilité à des effets liés à la modification des propriétés de conduction du palladium par adsorption d' $H_2$ .

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\nu}{\nu} = \left(\frac{\pi h}{2\lambda}\right) & \left[ -\frac{\Delta\hat{\rho}}{\hat{\rho}} \{(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)\hat{\rho}\nu_0^2\} \right. && \text{terme d'effet de masse} \\ & + \frac{\Delta\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{44}} \{(4A_z^2 + A_x^2)\hat{C}_{44}\} && \text{terme d'effet élastique} \\ & + \left\{ \frac{\left(1 - \frac{\Delta\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{44}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Delta\hat{C}_{11}}{\hat{C}_{11}}\right)} - 1 \right\} \left( 4A_z^2 \frac{\hat{C}_{44}^2}{\hat{C}_{11}} \right) && \text{terme d'effet élastique} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Lors de l'absorption de  $H_2$  dans la couche de palladium d'épaisseur  $h$  traversée par une onde acoustique de longueur d'onde  $\lambda$ , la densité  $\hat{\rho}$  et le paramètre d'élasticité  $\hat{C}_{11}$  diminuent, alors que le paramètre  $\hat{C}_{44}$  augmente. Les valeurs des déplacements mécaniques normalisés  $A_i$  sont répertoriés dans [76] et [77].

Une série de simulations via un ensemble de programmes dédiés à l'analyse de structures en couches comme guide d'onde élastique a été réalisée afin de tester la validité des observations expérimentales. Les bases théoriques de ces outils sont présentées dans [78] et [79]. Le principe de calcul est basé sur l'analyse de la permittivité effective de la surface ou de l'interface au sein de laquelle une onde élastique se propage. Il est alors possible de récupérer un certain nombre d'informations à propos de la propagation de l'onde, notamment sa vitesse de phase, ses différents modes de propagation ou les pertes d'insertion. Les constatations empiriques sont en accord avec les calculs numériques présentés par Anisimkin [75].

Nous avons simulé ici le comportement de la vitesse de l'onde de Rayleigh au cours de l'hydrogénation en fonction des modifications induites sur chacun des paramètres élastiques modifiés au cours de celle-ci. Les résultats présentés en figure 2.8 ont été obtenus sur la base des données de [75]. On peut y voir l'influence de la modification de chaque paramètre élastique modifié durant l'hydrogénation de manière décorrélée. En accord avec Anisimkin [75], nous avons considéré une diminution de 0,1 % et 10 % de la densité du palladium (ligne rouge) et du paramètre  $\hat{C}_{11}$  (triangle vert) respectivement. L'augmentation du paramètre  $\hat{C}_{44}$  de 40 % (cercle bleu) ainsi que les modifi-

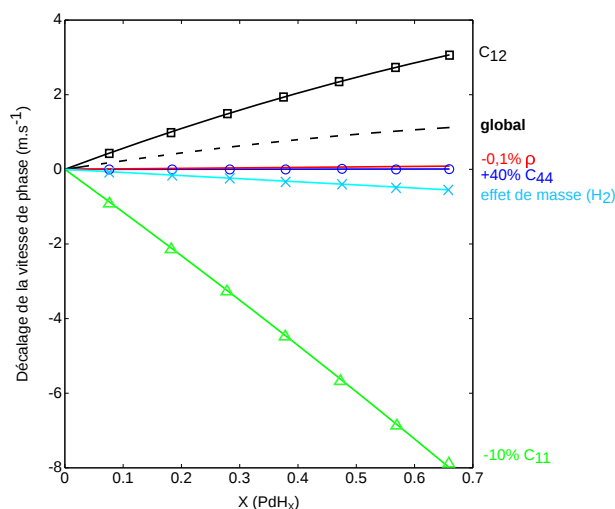


FIGURE 2.8 – Variation de vitesse de l'onde de Rayleigh se propageant dans une couche de palladium de 300 nm au cours de son hydrogénation. L'influence des paramètres cités ci-après a été étudiée de manière décorrélée : diminution de 0,1 % de la densité du palladium (ligne rouge) et 10 % du paramètre  $\hat{C}_{11}$  (triangle vert). Augmentation du paramètre  $\hat{C}_{44}$  de 40 % (cercle bleu). Modifications induites sur les paramètres d'élasticité non diagonaux  $\hat{C}_{12}$  (carré noir). Effet de masse induit par l'insertion d'hydrogène dans la maille de palladium (croix). Influence globale : courbe pointillée.

cations induites sur les paramètres non diagonaux (carré noir) ont également été simulées. L'effet de masse dû à l'absorption d'hydrogène dans la maille a également été pris en compte. L'influence globale de ces modifications est représentée par la courbe en pointillés.

On notera que le décalage en vitesse résultant des différents phénomènes énoncés plus haut est de  $+1,2 \text{ m.s}^{-1}$ . Cette prévision est en accord avec les observations expérimentales (figure 4.17 page 116) montrant une augmentation de  $2,6 \text{ m.s}^{-1}$ . Les ordres de grandeurs sont cohérents malgré un accord théorie-expérience imparfait qui peut s'expliquer par le fait que la couche de palladium considérée dans ces simulations présente des propriétés mécaniques différentes de celles utilisées pour la détermination des variations de constantes élastiques par Anisimkin et al. [75]. En effet, les couches de palladium utilisées alors et celles utilisées dans le cadre de notre étude ont été réalisées via une technique d'évaporation sous vide. Cependant, les deux matériaux présentent une structure polycristalline caractérisée par des tailles de cristallites bien différentes ; 30 nm ici contre 100 Å pour celles étudiées par Anisimkin [75]. La taille de ces cristallites conditionnant vraisemblablement la quantité d'hydrogène absorbée au sein de la couche métallique [75], cette différence de taille constitue une explication plausible à la différence entre les décalages de vitesse estimés et observés expérimentalement.

Il est important de noter que le modèle utilisé jusqu'ici ne permet pas de rendre compte du fonctionnement d'un capteur fonctionnalisé avec une couche de palladium d'épaisseur inférieure à 50 nm. En effet, lorsque l'on considère une couche de palladium d'une telle épaisseur, on constate

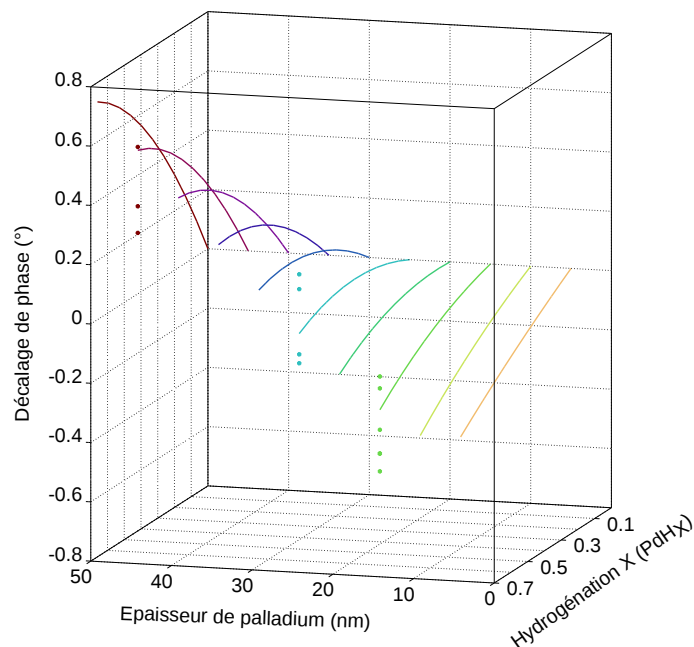


FIGURE 2.9 – Évolution théorique du décalage de phase de l'onde au cours de l'hydrogénation pour différentes épaisseurs de palladium dans la limite des épaisseurs inférieures à 50 nm. Les courbes représentent le modèle théorique et les points représentent les données expérimentales.

une prévalence de l'effet gravimétrique sur les modifications d'élasticité dépendante de l'épaisseur de métallisation et plus précisément du rapport  $h/\lambda$ . Une pondération de la contribution gravimétrique par un facteur inversement proportionnel au rapport  $h/\lambda$  permet l'accord entre prévisions théoriques et observations expérimentales. Afin de justifier de l'utilisation de cet ajustement paramétrique, une série de capteurs utilisant des couches fines de fonctionnalisation d'épaisseur allant de 15 nm à 50 nm a été réalisé. Les décalages de vitesse induit par leur hydrogénation seront présentés au chapitre 4. On peut voir sur la figure 2.9 l'influence théorique de l'hydrogénation de la couche sensible sur la phase de l'onde pour différentes épaisseurs de métallisation.

#### 2.4.1.2 Exploitation des ondes de Love pour la détection du monoxyde de carbone

Dans le cadre de la détection de monoxyde de carbone, la perturbation induite par l'adsorption de gaz au sein de la couche sensible est de type purement gravimétrique. En l'absence de mesure directe de la quantité de gaz adsorbé au cours de l'exposition, l'information fournie par notre capteur constitue la seule mesure accessible. Dans le but de valider les observations obtenues via notre capteur, nous proposons de confronter les mesures réalisées par le biais de notre capteur aux prévisions réalisées sur la base de données techniques des corroles de cobalt. Dans cette optique, une première estimation de la quantité de gaz adsorbée durant l'exposition du capteur au gaz a été réalisée sur la base des données techniques de dépôt du composé de fonctionnalisation ainsi

que des propriétés d'adsorption de ce dernier disponibles dans le brevet relatif à leur exploitation [53]. A cette première estimation sera confrontée une seconde, calculée sur la base des mesures réalisées par le biais de notre capteur.

Le dépôt de fonctionnalisation a été réalisé via une technique de nébulisation à partir d'une solution de corroles de cobalt à  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dilué dans le dichlorométhane. L'injection de cette solution avec un débit de 5 mL.min<sup>-1</sup> dans un flux d'azote par le biais d'une buse d'injection permet la nébulisation du composé et son dépôt sur la zone sensible des capteurs. Cette buse effectue un balayage de la zone à couvrir avec une vitesse de déplacement fixée à 50 mm.min<sup>-1</sup>. Sur la base de ces données, la masse de corroles déposée au niveau de la zone sensible des capteurs est estimée à  $1 \pm 0,1$  mg. D'après le brevet décrivant les propriétés d'adsorption des corroles de cobalt [53], la capacité de stockage du monoxyde de carbone par ces derniers s'élève à 3,8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour une pression partielle de demi-saturation de  $P_{1/2}CO=2,85$  Torr. La chimisorption du monoxyde de carbone étant dépendante de la pression partielle de ce dernier au voisinage de la couche sensible, la capacité de stockage sera estimée pour chaque valeur de  $P_{1/2}CO$ . La masse volumique du monoxyde de carbone à pression atmosphérique et 25°C étant de  $1,1644.10^{-3}$  g.cm<sup>-3</sup>, il est possible de déterminer la masse de gaz piégé dans la couche de fonctionnalisation. Les estimations de cette quantité de gaz pour les principales concentrations de monoxyde de carbone étudiées sont résumées dans le tableau 2.3.

Sur la base de nos observations expérimentales, le décalage de la fréquence de synchronisme de la ligne à retard à ondes de Love a été déterminé pour des concentrations de monoxyde de carbone allant de 0,9 ppm à 100 %vol. Le phénomène observé consistant en l'adsorption d'un gaz au sein d'une couche organique ne présentant a priori pas de propriété de guidage d'ondes élastiques, nous considérons la perturbation engendrée par l'adsorption comme purement gravimétrique. De ce fait, à partir de l'équation de la sensibilité gravimétrique (1.7) énoncée au chapitre 1 page 16, il est possible de déterminer la masse de gaz adsorbée au sein de la couche sensible déposée en surface de la ligne à retard. Comme présenté en section 2.3 de ce chapitre, cette sensibilité gravimétrique  $S$  a été déterminée via nos outils de simulation. La masse de gaz adsorbée est alors calculée par l'équation qui suit :

$$\Delta m = \frac{\Delta f}{f_0} \cdot \frac{A}{S} \quad (2.41)$$

où  $\frac{\Delta f}{f_0}$  représente le décalage relatif de fréquence,  $\Delta m$  la variation de masse,  $A$  la surface active du capteur et  $S$  la sensibilité gravimétrique.

Les estimations de la quantité de gaz adsorbée calculées à partir des mesures de phase de notre capteur pour les principales concentrations de monoxyde de carbone étudiées sont résumées dans le tableau 2.3 et confrontées aux précédentes estimations. Ces estimations sont entachées d'une incertitude de 10 % principalement due aux approximations faites pour la détermination de la masse de composé de fonctionnalisation présent sur la surface active du capteur.

Concentration de CO	$\Delta m_{CO}$ estimée sur la base des données bibliographique des corroles de cobalt	$\Delta m_{CO}$ estimée sur la base des mesures de notre capteur
0,9 ppm	0,55 ng	0,78 ng
2 ppm	1,23 ng	2,24 ng
4,5 ppm	2,76 ng	4,48 ng
9 ppm	5,52 ng	5,60 ng
100 %	613 $\mu$ g	7,30 ng

Tableau 2.3 – Tableau récapitulatif des estimations de masses de monoxyde de carbone adsorbées dans la couche de fonctionnalisation suite à l'exposition à différentes concentrations de ce gaz.

Sur la base de ces observations, il apparaît que les mesures effectuées via notre capteur à ondes de Love sont en accord avec les données techniques du composé de fonctionnalisation [53] pour des concentrations de l'ordre de quelques ppm. En revanche, nous constatons une limite à la concentration maximum identifiable par le biais de notre capteur. En effet, la masse de gaz adsorbé estimée à partir des mesures de phase de notre capteur pour une concentration maximum de 100 %vol de monoxyde de carbone n'est que 30 % supérieure à celle estimée pour une exposition à 9 ppm. Notre interprétation de ce comportement est la suivante ; la propagation d'ondes élastiques au sein de la couche de fonctionnalisation entrave l'adsorption de gaz en son sein. Dès lors, la quantité de gaz adsorbable dans la couche sensible se trouve limitée et une limite haute de concentration mesurable par le biais de notre capteur environ égale à 10 ppm est atteinte.

#### 2.4.2 De l'intérêt d'une ligne à retard directionnelle : le DART

Le but in fine du développement de nos capteurs de gaz consiste en leur intégration au sein d'un système de mesure embarqué, interrogeable à distance ou utilisable sous forme de réseaux. C'est le cas dans le cadre du projet P-AIR<sup>37</sup>, dont l'équipe CoSyMA est partenaire. En effet, ce projet a pour but la mise en place d'un réseau de capteurs autonomes pour la cartographie à l'échelle urbaine de la teneur de l'atmosphère en micro-particules. Pour une telle application, la consommation énergétique des capteurs constitue une problématique cruciale pour la viabilité de l'outil de mesure. Or, les lignes à retard présentées jusqu'ici sont fondées sur des transducteurs interdigités symétriques. Le substrat de quartz sur lequel ces derniers sont mis en place ne présentant pas de propriétés directionnelles intrinsèques (NSPUDT<sup>38</sup>), des ondes mécaniques sont donc générées indifféremment vers la droite et vers la gauche du transducteur comme symbolisé par les flèches en figure 2.10(b). Cette bidirectionnalité induit une perte de la moitié de la puissance à l'émission et à la réception dont résultent des pertes d'insertion sur le signal en transmission (S21)

37. Particle Atmospheric Intelligent Research

38. Natural Single phase UniDirectional Transducer



de 6 dB (3 dB à l'émission et 3 dB à la réception) due uniquement à la géométrie de la ligne à retard. Cette perte de puissance est incompatible avec l'économie d'énergie nécessaire pour notre application. Dans ce contexte, le développement de lignes à retard directionnelles fondées sur des transducteurs unidirectionnels (UDT<sup>39</sup>) [70] a été entrepris. Au sein des UDT, nous nous sommes intéressés au cas des SPUDT<sup>40</sup> et plus particulièrement à la variété la plus largement utilisée : le DART. L'avantage de cette structure réside dans l'utilisation de seulement deux bus contre les trois utilisés au minimum pour une structure UDT rendant la réalisation et l'interrogation complexe. La structure DART représentée en figure 2.10(a) se constitue d'une répétition de cellules identiques de longueur définissant la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde générée. La cellule de base est composée de trois doigts espacés de  $\frac{\lambda}{8}$ . Deux de ces trois doigts présentent une largeur de  $\frac{\lambda}{8}$  et le troisième qui constitue le réflecteur mesure  $\frac{3\lambda}{8}$  de largeur. Le transducteur étant symétrique par rapport au milieu du peigne le plus large (réflecteur de dimension  $\frac{3\lambda}{8}$ ), celui-ci représente un centre de réflexion noté CR sur la figure 2.10 [70]. La position des centres de transduction est quant à elle déterminée en considérant la symétrie du transducteur du point de vue du potentiel. A ce titre l'électrode située directement à gauche de l'électrode réflective constitue un centre de transduction [70]. Ainsi, l'onde effectivement émise par la cellule unitaire DART vers la gauche est formée par l'onde émise par l'électrode transductrice vers la gauche et par l'onde émise par cette même électrode vers la droite puis réfléchi par l'électrode réflective dans la direction opposée. Son amplitude est alors proportionnelle à :

$$1 + R.e^{-jk(2d)} \quad (2.42)$$

où R représente le coefficient de réflexion de l'électrode réflective, k le vecteur d'onde et d la distance entre les centres de transduction et de réflexion. Ce terme est maximisé à la fréquence de synchronisme ( $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ ) pour les valeurs de :

$$d = (2n - \frac{1}{2}) \cdot \frac{\lambda_0}{4}. \quad (2.43)$$

Le coefficient de réflexion étant imaginaire pure [70], l'amplitude de l'onde émergente à gauche de la cellule est proportionnelle à  $1+|R|$ . L'onde émergente vers la droite de la cellule est quant à elle proportionnelle au coefficient de transmission T de l'électrode réflective défini comme suit :

$$T = \sqrt{1 - |R|^2}. \quad (2.44)$$

L'électrode réflective étant portée à la masse, son coefficient de réflexion se trouve négatif [70]. La distance entre les électrodes transductrices et réfléchives maximisant la directivité D définie par :

$$D = \frac{1 + |R|}{\sqrt{1 - |R|^2}} \quad (2.45)$$

est alors déterminée par :

$$d = (2n - \frac{1}{2}) \cdot \frac{\lambda_0}{4} \quad (2.46)$$

---

39. UniDirectional Transducer

40. Single phase UniDirectional Transducer

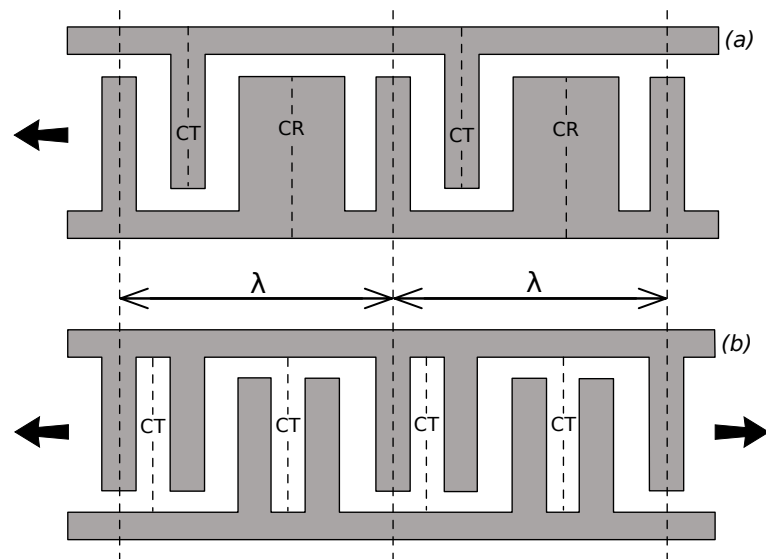


FIGURE 2.10 – Structure directionnelle de type DART (a) et rappel de la structure non directionnelle à quatre doigts par longueur d’onde (b). Les CT et CR symbolisent respectivement la position des centres de transduction et de réflexion de l’onde mécanique générée par le transducteur. La direction d’émission de l’onde est quant à elle représentée par les flèches en bout de transducteurs.

dont  $d = \frac{3\lambda_0}{8}$  est la solution correspondant au cas  $n=1$ . Cette solution sera celle utilisée pour la réalisation des lignes directionnelle présentées ci-après.

Sur la figure 2.11 sont représentées les fonctions de transfert, prévues par le biais de nos outils de simulation, des dispositifs directionnels de type DART et non directionnels à quatre doigts par longueur d’onde. Ces prévisions théoriques sont confrontées aux caractérisations expérimentales de dispositifs effectivement réalisés sur substrat de quartz (YXI)/36°. Il est important de noter, comme le montre la figure 2.10, que la densité de sources dans le transducteur DART est deux fois moindre qu’au sein d’un transducteur classique à deux ou quatre doigts par longueur d’onde. Afin de comparer convenablement ces deux différentes structures, les estimations théoriques aussi bien que les caractérisations empiriques présentées en figure 2.11 ont été réalisées à densité de source équivalentes. La longueur du transducteur de génération de l’onde a donc été doublée dans le cas du DART par rapport au transducteur classique. Il apparaît alors que la structure directionnelle apporte une amélioration en terme de pertes d’insertion. En effet, la puissance envoyée à droite du transducteur classique, bidirectionnel, est perdue alors que le transducteur DART, unidirectionnel, permet la conservation de cette puissance par l’envoi de l’énergie qu’il reçoit de la source préférentiellement vers la gauche du transducteur. Ce comportement permet d’expliquer la différence de 3,1 dB entre les pertes rencontrées à la fréquence de synchronisme par la ligne à retard classique et celle utilisant un transducteur DART pour la génération de l’onde. L’utilisation de cette même structure pour la détection de l’onde en bout de ligne à retard permettrait une réduction supplémentaire des pertes d’insertions de 3 dB.

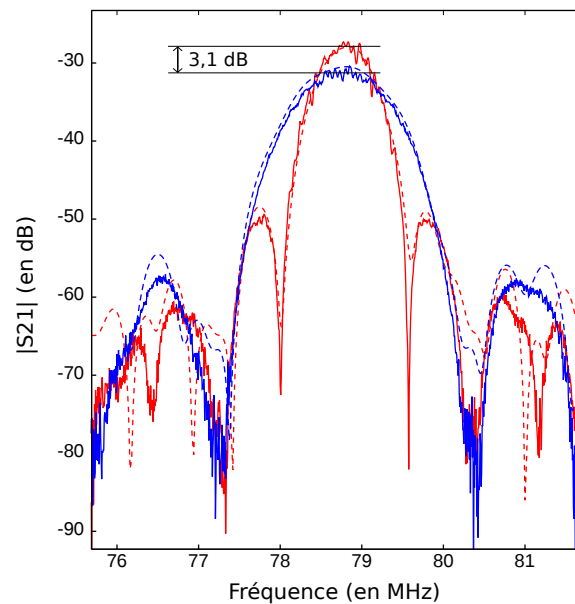


FIGURE 2.11 – Caractérisations expérimentales (courbes pleines) et simulées (courbes pointillées) du paramètre  $S_{21}$  en transmission d'une ligne à retard constituée de doigts dédoublés classiques (en bleu) et d'une ligne à retard directionnelle constituée d'un transducteur d'entrée DART (à densité de source équivalente à la ligne non directionnelle) et d'un transducteur de sortie à double doigts.

## 2.5 Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les outils de calcul ayant permis la modélisation du comportement des dispositifs électro-acoustique utilisés dans le cadre de nos travaux. Nous avons ainsi introduit les équations fondamentales de l'élasticité (équation de Poisson et loi d'équilibre de la dynamique) et de la piézoélectricité (loi de Hooke linéarisée) sur lesquelles est fondée la description des phénomènes de propagation d'ondes élastiques dans les milieux stratifiés utilisés pour la fabrication de nos dispositifs à ondes guidées. Nous avons introduit l'approche de Fahmy et Adler utile à la modélisation de la propagation d'ondes élastiques dans n'importe quel milieu solide ou fluide. Nous avons également recouru aux fonctions de Green pour la détermination, entre autre, de la permittivité effective des structures stratifiées constituant nos capteurs.

Sur la base de ce modèle mathématique, des structures et des substrats adaptés aux applications visées ont pu être sélectionnées. La pertinence du recours aux ondes de Love pour des mesures de type gravimétriques et aux ondes de Rayleigh pour la mesure de variation d'élasticité des couches minces de surface a ainsi pu être mise en évidence. La réponse de nos dispositifs électro-acoustiques a pu être modélisée de même que le comportement des couches sensibles constituant nos capteurs. À partir de ces prévisions, la sensibilité gravimétrique de nos capteurs de monoxyde de carbone à ondes de Love a pu être estimée ainsi que le décalage fréquentiel global subi par nos lignes à retard à ondes de Rayleigh pour la détection d'hydrogène. En outre, dans l'optique de perfectionner nos dispositifs de mesure, les outils de simulation présentés ici ont été mis à profit pour la conception

de ligne à retard à moindre perte de type DART.



## Chapitre 3

# Réalisation et caractérisation des lignes à retard

### 3.1 Introduction

Sur la base des résultats de simulation présentés au chapitre 2, la conception des dispositifs à ondes élastiques a été engagée. Les outils disponibles au sein de la centrale technologique MIMENTO ainsi que l'expertise de l'équipe technique ont été mis à profit à chaque étape de la réalisation et de la caractérisation des dispositifs. Dans cette section sont présentées les séquences techniques permettant la réalisation des différentes parties du capteur que sont :

- les peignes interdigités (IDT<sup>41</sup>) utiles à la génération et la détection de l'onde élastique en entrée et en sortie de la ligne à retard,
- la couche guidante nécessaire au guidage de l'onde de Love,
- la fonctionnalisation de surface nécessaire à l'ad/absorption des molécules cibles en surface du capteur,

Le choix de la structure utilisée pour les transducteurs interdigités sera discuté dans cette section. L'effet de l'adaptation d'impédance sur la réponse des lignes à retard sera également présenté. La découpe des lignes à retard ainsi que la mise en place d'absorbant acoustique micro-structuré ont été utilisés pour minimiser les réflexions parasites dans la ligne à retard dues principalement aux effets de bords que constituent les réflexions d'onde sur les flancs de découpe de la puce. La géométrie de la zone sensible de palladium pour les capteurs d'hydrogène a également été choisie de manière à éviter les réflexions non souhaitées. L'influence des variations de température sur la réponse des lignes à retard sera abordée en fin de chapitre ainsi que la conception d'une ligne de référence de température adaptée à une détection différentielle fiable et précise.

---

41. Inter-Digitated Transducer

## 3.2 Séquences techniques de conception des dispositifs

Les étapes technologiques permettant la réalisation des lignes à retards sont présentées dans cette section. Ces différentes étapes seront illustrées par des prévisions théoriques réalisées par le biais des outils de simulations développés au Département Temps-Fréquence de l'institut FEMTO-ST ainsi que par des caractérisations expérimentales. L'étape de fonctionnalisation chimique sera quant à elle abordée dans la section suivante.

### 3.2.1 Mise en place des transducteurs électro-acoustiques

Comme évoqué précédemment dans ce manuscrit, les ondes élastiques utilisées pour la détection de gaz sont générées en appliquant un champ électrique sur un substrat piézoélectrique. Ce champ électrique est établi via l'application d'une différence de potentiel aux bornes de transducteurs formés de peignes métalliques interdigités déposés en surface du substrat. Ces transducteurs interdigités sont caractérisés par les dimensions suivantes, indiquées en figure 3.1 :

- la distance inter-transducteurs  $L$  qui sépare les centres des transducteurs d'entrée et de sortie de la ligne à retard ; cette distance conditionne le temps de vol de l'onde pour parcourir le chemin de propagation de l'entrée de la ligne à retard vers sa sortie,
- la périodicité spatiale  $d$  de la structure interdigitée du point de vue électrique ; cette distance conditionne la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde générée,
- le rapport de métallisation déterminé par le quotient de la largeur  $a$  d'une électrode d'un peigne par la distance  $p$  séparant les centres de deux électrodes successives,
- la distance de recouvrement des peignes  $W$  encore appelée ouverture acoustique.

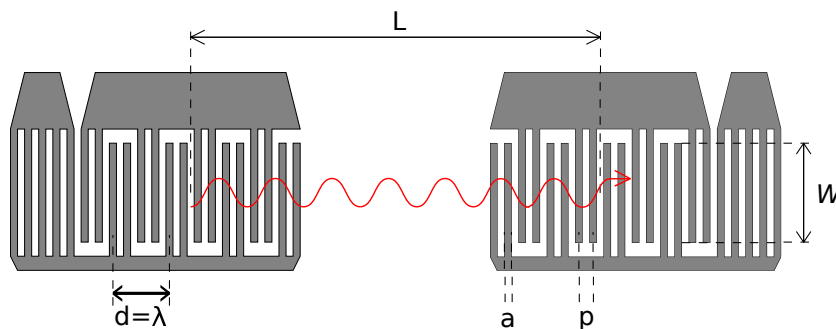


FIGURE 3.1 – Représentation des transducteur d'entrée et de sortie d'une ligne à retard à ondes élastiques,

où  $d$  représente la période électrique du transducteur équivalent à la longueur d'onde de l'onde générée via celui-ci,  $p$  représente la période mécanique du réseau d'électrode encore appelée pas du réseau,  $a$  symbolise la largeur des électrodes constituant le transducteur et  $W$  décrit l'ouverture acoustique égale à la distance en regard des électrodes constituant respectivement les deux peignes interdigités.

### 3.2.1.1 Fabrication

Une technique dite de lift-off, nécessitant la mise en place d'un procédé photolithographique dont les étapes sont exposées dans le tableau 3.1, a été mise en œuvre pour la réalisation de ces transducteurs.

Le masque utilisé pour leur réalisation est présenté en figure 3.2. Les parties en rouge correspondent aux zones chromées du masque, opaques aux UV<sup>42</sup>. La résine photosensible utilisée pour la lithographie étant une résine inversible, ces zones chromées correspondent aux parties métallisées en fin de procédé sur le wafer. L'image située à gauche sur la figure 3.2 montre la répartition des paires de lignes à retard selon une direction inclinée de 5° par rapport à la normale au méplat visible en bordure du wafer. Les dites paires de lignes à retard sont présentées en haut à droite sur la figure 3.2. L'intérêt de cette répartition réside dans le fait que la découpe des dispositifs en fin de procédé de fabrication forme des bordures de puces inclinées par rapport à la normale à la direction de propagation de l'onde générée en surface de cette dernière. Ce faisant, il est possible de réduire drastiquement les réflexions acoustiques en bords de puce qui sont sources de perturbations du signal. Les paires de lignes à retard représentées par l'image en haut à droite sur la figure 3.2 sont quant à elles orientées selon la direction du méplat pour la conception de dispositif à ondes de Love et selon la normale à cette direction pour la conception de dispositifs à ondes de Rayleigh. Il est à noter que les dispositifs sont répartis par paires de lignes à retard. En effet, dans un souci de stabilité du signal vis-à-vis des conditions environnementales telles que la température et l'humidité, un fonctionnement différentiel faisant appel à une ligne de détection associée à une référence a été prévu. L'image située en bas à gauche de la figure 3.2 représente la configuration à quatre doigts par longueur d'onde utilisé pour la fabrication des peignes interdigités. Cette configuration à quatre doigts par longueur d'onde fait appel à des doubles doigts permettant, comme il est décrit dans la section 3.2.1.2 qui suit, de limiter l'établissement du phénomène de triple transit dont peuvent souffrir les dispositifs de types ligne à retard utilisés ici. La justification de cette configuration sera présentée au cours de ce chapitre.

### 3.2.1.2 Peignes interdigités hors conditions de Bragg

Les doigts métalliques composants les transducteurs constituent, à la condition de Bragg, une rupture d'impédance acoustique, source de réflexions. Il a été montré [80] que le passage d'une vitesse élevée à une vitesse lente de l'onde élastique, comme lors du passage d'une zone non métallisée à une zone métallisée, crée une onde réfléchie en phase avec l'onde élastique incidente. Le passage d'une vitesse lente à une vitesse élevée engendre quant à lui une onde réfléchie déphasée de  $\pi$  par rapport à l'onde incidente. Sur la base de ces données, nous montrons dans cette section l'intérêt du recours à une structure à double doigts pour l'élimination des réflexions parasites dans les transducteurs.

---

42. Ultra Violet



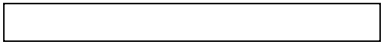

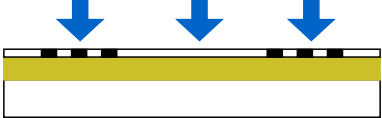
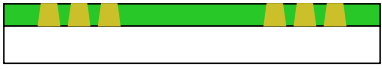

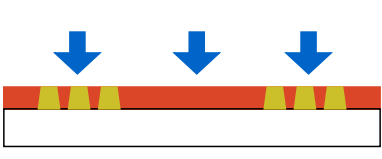


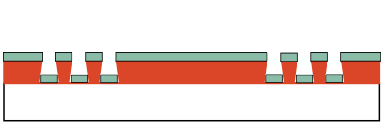
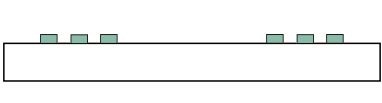
Organigramme	Description de l'étape
	<p>Nettoyage du substrat afin de limiter les défauts liés aux impuretés, principalement organiques, présentes sur le wafer avant l'enduction d'une résine photosensible. (Plasma O<sub>2</sub>, solvant, attaque acide)</p>
	<p>Enduction du substrat par centrifugation avec une résine inversible (nécessaire à l'obtention de flanc de résine inversés pour le lift-off) suivi d'un recuit permettant l'évaporation des solvants présents dans la résine.</p>
	<p>Insolation UV à travers un masque dont les zones opaques correspondent aux motifs métallisés sur le substrat en fin de procédé.</p>
	<p>Activation des agents photo-actifs présents dans la résine insolée. À ce stade, la résine exposée est à l'état d'acide carboxylique.</p>
	<p>Second recuit, dit d'inversion, entraînant la réticulation de la résine insolée qui devient alors quasiment insoluble dans le développeur (solution basique).</p>
	<p>Insolation de la totalité du wafer et obtention d'une résine sous forme d'acide carboxylique aux emplacements des motifs jusqu'ici non insolés.</p>
	<p>La résine nouvellement insolée se trouve alors sous forme acide (donc soluble dans le développeur) sous les motifs opaques du masque et sous forme réticulée (insoluble dans le développeur) sur le reste du wafer.</p>
	<p>Trempe du wafer dans un développeur (solution basique) entraînant la solubilisation des zones de résine à l'état d'acide carboxylique.</p>
	<p>Dépôt d'aluminium via une méthode directionnelle, telle que l'évaporation assistée par canon à électrons, afin d'éviter la couverture par l'aluminium des flancs de résine inversés.</p>
	<p>Élimination de la résine (et du métal déposé sur cette résine) via un trempage dans un bain d'acétone.</p>

Tableau 3.1 – Étapes du procédé photolithographique utilisé pour la réalisation des peignes interdigités.

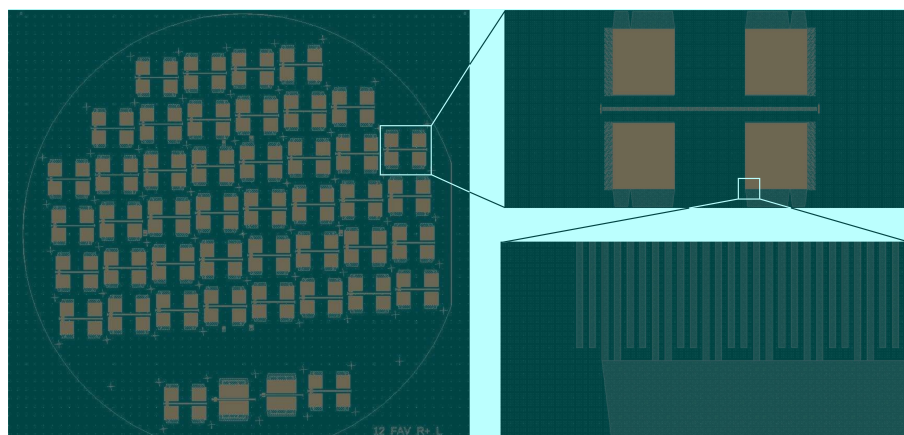


FIGURE 3.2 – Exemple de masque utilisé pour la réalisation des peignes interdigités pour les dispositifs à ondes de Rayleigh et ondes de Love.

La structure dite « à simple doigts » utilisant deux doigts par longueur d'onde est schématisée en figure 3.3(a). Cette configuration correspond à la condition de Bragg impliquant que les ondes réfléchies par les différents doigts s'additionnent en phase pour donner naissance à une onde parasite d'amplitude non négligeable. En effet, la détermination de la phase d'une onde nécessite la prise en compte de deux contributions que sont les déphasages par propagation et par réflexion. Selon cette considération, les ondes 1 et 2 (figure 3.3(a)) sont en phase. En effet, l'onde 2 subit une rotation de phase de  $\pi$  ( $2 \times \frac{\lambda}{4} \equiv \frac{2 \times 2\pi}{4} = \pi$ ) induite par la propagation « aller-retour » au sein du premier peigne de largeur  $\frac{\lambda}{4}$  à laquelle s'ajoute un déphasage de  $\pi$  induit par la réflexion sur l'interface métal/air en sortie du premier peigne. Ces deux contributions aboutissent à un déphasage nul (modulo  $2\pi$ ) de l'onde 2 par rapport à l'onde 1 et donc à une interférence constructive. De la même manière, l'onde 3 se trouve déphasée (déphasage par propagation) par rapport à l'onde 1 d'une valeur égale à  $4 \times \frac{\lambda}{4} = \lambda \equiv 2\pi$ . L'interface rencontrée par l'onde 3 étant de type air/métal, le déphasage par réflexion est nul et les ondes 1 et 3 présentent un accord de phase. L'onde 4 subit, toujours par rapport à l'onde 1, une rotation de phase par propagation de  $6 \times \frac{\lambda}{4} \equiv \pi$  ainsi qu'une rotation de  $\pi$  due à la réflexion métal/air aboutissant à un déphasage nul entre les ondes 1 et 4. L'application de ce raisonnement aux électrodes suivantes met en lumière l'accord de phase existant entre les différentes ondes réfléchies à l'origine de l'émergence d'un signal parasite d'amplitude non négligeable. Dans le cadre de notre application capteur, le but de nos lignes à retard consiste à réaliser un retard à phase linéaire. Or, les phénomènes de réflexion décrits ici engendrent une rotation de phase en  $\tan^{-1}$  au voisinage de la fréquence de synchronisme sur une gamme de fréquence étroite ( $\pm \frac{f_0}{Q} = f_s - f_e$ ) mais pas pour une excursion sur l'ensemble de la bande en  $\text{sinc}^2(N\pi(f - f_0)/f_0)$  comme il est indiqué en figure 3.4. Pour cette raison, cette structure à simple doigts ne sera pas retenue pour la conception de nos capteurs.

Afin de pallier ce problème, l'utilisation de doigts doubles fonctionnant hors de la condition de Bragg (structure à quatre doigts par longueur d'onde) sera privilégiée. En effet, comme on

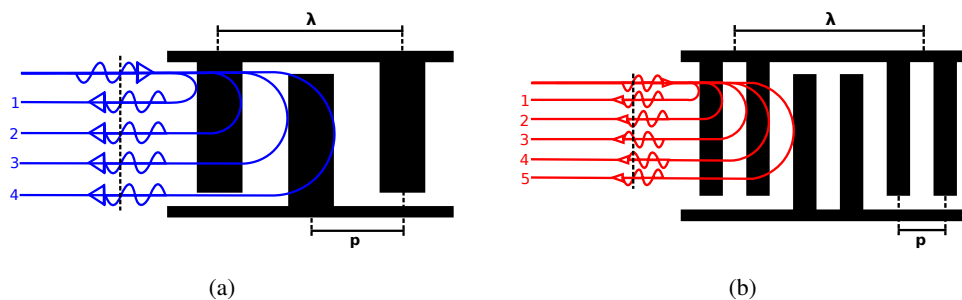


FIGURE 3.3 – Réflexion sur deux types de transducteurs. Dans le cas du transducteur à simples doigts (a), les ondes réfléchies par la première et la seconde électrode sont en phase, produisant une onde d'amplitude non nulle dans le sens inverse de l'onde incidente. Dans le cas du transducteur à doigts double (b), les ondes réfléchies par la première et la seconde électrode ainsi que celles réfléchies par la paires d'électrodes suivante sont respectivement en opposition de phase et ne génèrent donc pas d'onde réfléchie.

peut le voir en figure 3.3(b), même si le recours aux double doigts engendre une augmentation du nombre de centre de réflexion, ces dernières s'effectuent de telle manière que la résultante des ondes réfléchies est nulle. En effet, l'application du raisonnement mis en place précédemment pour le modèle à deux doigts par longueur d'onde montre que les ondes réfléchies sur deux doigts successifs du transducteur sont en opposition de phase. Les ondes 1 et 2 étant en quadrature de phase l'une par rapport à l'autre et respectivement en opposition de phase avec les ondes 3 et 4 réfléchies au niveau de la deuxième électrode, elles s'annulent mutuellement. Appliqué à chaque double doigt du transducteur, ce raisonnement explique l'absence d'ondes réfléchies par ce type de configuration par la mise en place d'interférences destructives.

Les simulations présentées en figure 3.4 montrent que l'utilisation de simple doigts (configuration  $\lambda = 2.p$ ) engendre des ondulations de l'ordre du décibel dans la bande dues aux réflexions parasites. Ces ondulations sont évitées par le recours aux double doigts ( $\lambda = 4.p$ ). De plus, la relation phase-fréquence, dont la linéarité est cruciale dans notre cas puisque que la phase constitue la grandeur mesurée, est estimée à  $-5,9.10^{-4} \text{ } ^\circ \cdot \text{Hz}^{-1}$  caractérisée par un coefficient de corrélation linéaire de 0,9956 dans le cas de simple doigts et 0,99998 dans la cas de doigts doubles. La résolution du système de mesure étant de l'ordre du dixième de degré, la linéarité de la relation phase-fréquence joue donc un rôle primordial sur la précision de mesure, justifiant le recours aux doigts doubles malgré les contraintes technologiques supplémentaires que leur mise en place nécessite. En effet, la réalisation de peignes interdigités à doigts doubles nécessite un procédé de photolithographie avec une résolution spatiale deux fois supérieure à celle nécessaire à la réalisation d'un dispositif fonctionnant à la même fréquence et utilisant de simple doigts.

Les transducteurs interdigités étant caractérisés par une impédance non nulle, le passage de

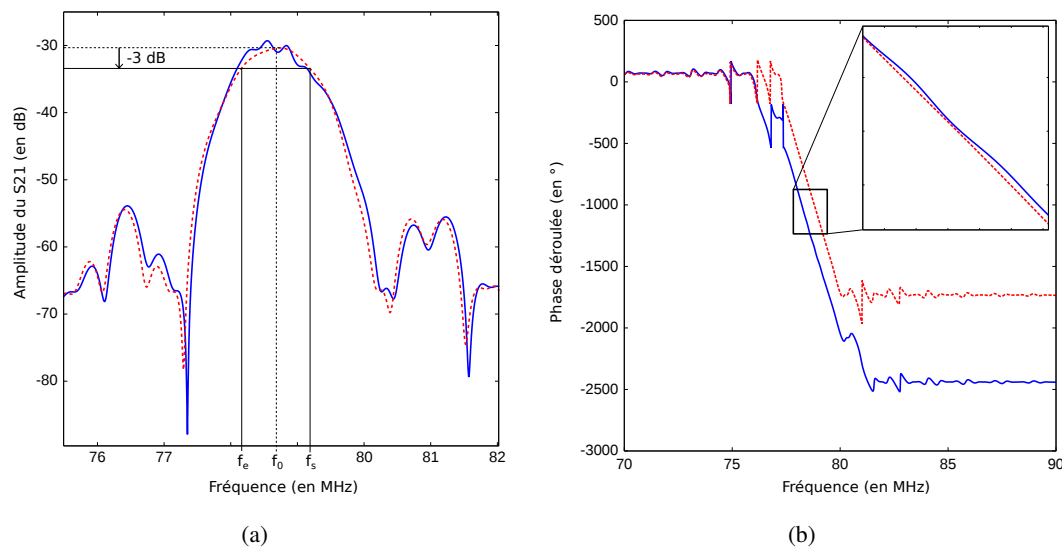


FIGURE 3.4 – Fonctions de transfert calculées par la méthode de matrice mixte pour différentes configurations des transducteurs interdigités.

(a) Amplitude du paramètre  $S_{21}$  pour deux lignes à retard utilisant respectivement des transducteurs à deux doigts (bleu) et quatre doigts (rouge tiretés) par longueur d'onde.

(b) Phase déroulée de l'onde de Rayleigh pour deux lignes à retard utilisant respectivement des transducteurs à deux doigts (bleu) et quatre doigts (rouge) par longueur d'onde.

L'onde élastique induit la création d'un potentiel aux bornes de ces derniers. De ce fait, des ondes élastiques se trouvent réémises au niveau du transducteur de sortie dans le sens inverse des ondes incidentes issues du transducteur d'entrée. La propagation de ces ondes jusqu'au transducteur d'entrée génère à son tour une émission d'ondes selon le même principe. De ce mécanisme résulte le phénomène dit de «triple transit». Pour une ligne à retard dont les transducteurs sont accordés aux impédances de source et de charge, les pertes d'insertion sont minimales mais le triple transit est alors à son maximum, induisant des ondulations dans la bande de quelques décibels. Ces ondulations provoquant également une détérioration de la linéarité de la phase, le suivi de cette dernière se trouve entachée d'une incertitude dégradant la qualité de la mesure. Une méthode visant à réduire ce triple transit consiste à réaliser un transducteur non-adapté en impédance. L'influence de l'adaptation d'impédance sera décrite plus tard dans ce chapitre.

### 3.2.1.3 Dissipation d'ondes en bout de lignes à retard

La réponse du capteur consistant en un suivi de la phase de l'onde élastique à fréquence constante, la linéarité de la relation phase-fréquence constitue une caractéristique primordiale du dispositif et conditionne la résolution du système. L'étape de séparation des dispositifs après leur fabrication sur wafer nécessite une découpe de ce dernier. Il en résulte la formation d'une interface substrat/air constituant une rupture d'impédance acoustique abrupte, source de réflexions parasites

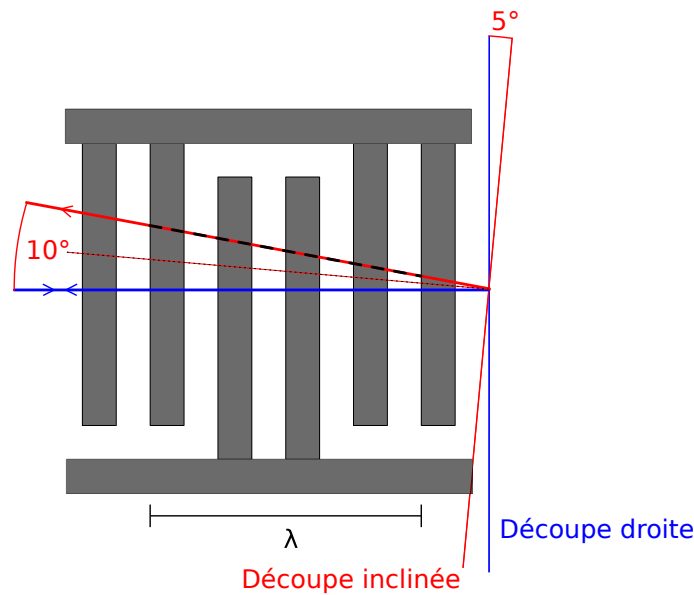


FIGURE 3.5 – Décalage de phase du signal réfléchi induit par la découpe en biais du substrat en bout de ligne à retard.

enclines à perturber la réponse du dispositif.

La mise en place d'absorbant acoustique en bout de ligne a été testée pour palier ce problème. Par ailleurs, la découpe des bords des dispositifs selon une direction inclinée par rapport à la direction des peignes interdigités a été réalisée afin de minimiser l'influence de réflexions parasites. Comme représenté en figure 3.5, l'inclinaison du trait de découpe par rapport à la direction des peignes permet d'induire un retard de l'onde réfléchie de sorte qu'elle ne se trouve pas en phase avec la structure interdigitée. En effet, le parcours de l'onde réfléchie par le bord incliné se trouve augmenté de 1,54 % ( $\frac{1}{\cos(10^\circ)}$ ) de la longueur d'onde par rapport à l'onde incidente à chaque traversée d'une paire de double doigts (chemin pointillé sur la figure 3.5). Il apparaît en conséquence un décalage de phase de 5,55 ° à chaque passage d'une paire de double doigts. De cette manière, le signal réfléchi ne s'additionne pas en phase au niveau du transducteur complet.

La figure 3.6 montre la réponse en réflexion (paramètre  $S_{11}$ ) de deux transducteurs sur substrat de quartz (YXI)/36° respectivement orientés vers un flanc de découpe parallèle à la direction des électrodes interdigitées et présentant un angle de 5 ° par rapport à ces dernières. Il apparaît que lorsque la découpe est réalisée selon une direction parallèle aux électrodes, le flanc de découpe agit comme un miroir. Les ondes réfléchies s'additionnent alors en phase au niveau du transducteur, générant les variations d'amplitudes du paramètre  $S_{11}$  observables sur la courbe pleine verte de la figure 3.6. En revanche, lorsque la découpe est réalisée selon une direction inclinée de 5 ° par rapport à la direction des électrodes, les ondes réfléchies par le flanc de découpe ne s'additionnent plus au niveau du transducteur comme le montre la courbe pointillée noire sur la figure 3.6.

Dans le cas d'une ligne à retard globale, les perturbations du signal direct, provenant du transducteur d'excitation induites par les réflexions en bout de lignes, peuvent ainsi être limitées comme

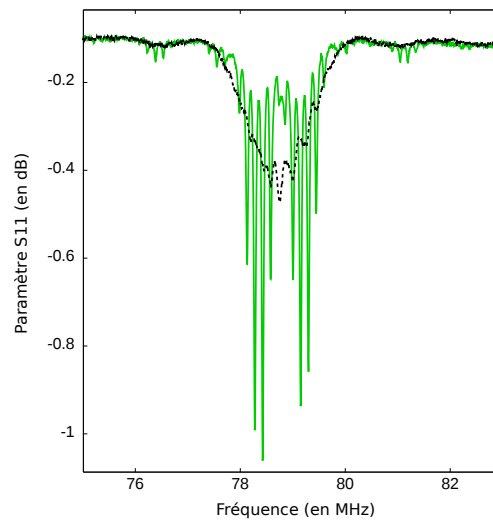


FIGURE 3.6 – Paramètre  $S_{11}$  en réflexion d'un transducteur interdigité orienté vers un flanc de découpe parallèle à la direction des électrodes qui le constitue (courbe pleine verte) ou incliné de  $5^\circ$  par rapport à cette direction (courbe pointillée noire).

le montrent les résultats expérimentaux présentés en figures 3.7 et 3.8. En outre, une découpe du substrat sans polissage des flancs de découpe a été mise en œuvre afin de réduire la réflectivité de l'interface quartz/air en bordure des dispositifs à son minimum. Il n'est ainsi plus nécessaire d'ajouter un absorbant en bout de ligne, simplifiant globalement l'architecture du capteur.

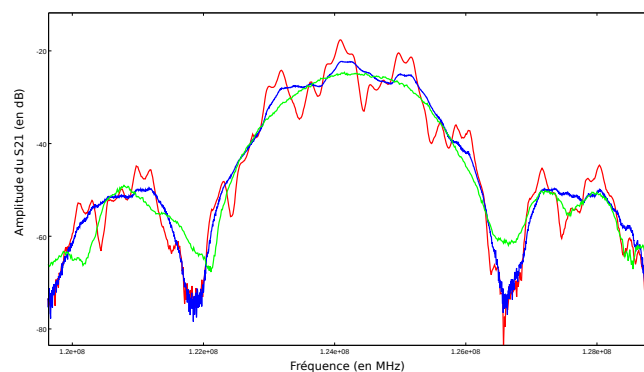


FIGURE 3.7 – Fonction de transfert  $S_{21}$  en amplitude de dispositifs à ondes de Love avec découpe normale à la propagation sans absorbant acoustique (rouge), avec absorbant (bleu) et avec découpe inclinée par rapport à la direction de propagation (vert).

### 3.2.2 Réalisation d'une couche guidante pour ondes de Love

L'utilisation d'ondes de Love pour la détection de phénomène de type gravimétrique trouve son sens dans le confinement de l'énergie acoustique dans une couche surfacique d'épaisseur égale à une fraction de longueur d'ondes qui la rend très sensible aux perturbations de surface. Afin de

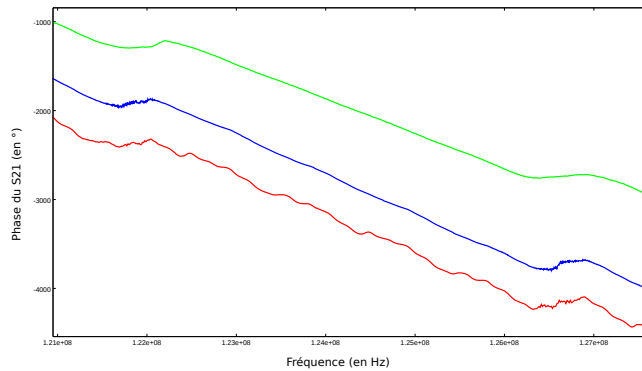


FIGURE 3.8 – Fonction de transfert  $S_{21}$  en phase avec découpe normale à la propagation sans absorbant acoustique ( $R^2 = 0,9965$ ), avec absorbant ( $R^2 = 0,9997$ ) et avec découpe inclinée par rapport à la direction de propagation ( $R^2 = 0,9999$ ).

réaliser ce confinement dans la couche guidante, la vitesse de propagation des ondes au sein de cette dernière doit être plus faible que dans le substrat. Pour des raisons évoquées dans la suite de cette section, deux types de couches guidante de natures différentes ont été utilisées : une couche constituée de silice et une autre de résine polymère.

La vitesse de phase de l'onde de volume transverse rapide pour la coupe BT du quartz approchant  $5100 \text{ m.s}^{-1}$ , son confinement peut être réalisé dans une couche de silice au sein de laquelle l'onde transverse se propage avec une vitesse de phase de  $3764 \text{ m.s}^{-1}$ . Son inertie chimique face à la plupart des solvants courants se prête à la mise en œuvre d'un traitement chimique pour la fonctionnalisation de sa surface. De plus, la stabilité de ses propriétés physico-chimiques dans le temps en fait un candidat intéressant dans le cadre d'une application capteur. Une technique de dépôt de type PECVD<sup>43</sup> a été utilisée pour la réalisation de cette couche de silice couvrant alors l'ensemble du dispositif. Suite à cette étape, des ouvertures sont réalisées dans cette couche permettant d'atteindre la couche métallique constituant les transducteurs pour connecter le capteur. Cette étape est réalisée par gravure sèche de type RIE<sup>44</sup> qui résulte de l'interaction entre les radicaux générés dans un plasma à partir d'un gaz réactif ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ , . . . ) et la couche de silice. Le bombardement ionique touchant tous les matériaux, seule la sélectivité des gaz différencie la robustesse des différentes zones exposées sur la wafer. Cette gravure est donc précédée d'une étape de protection des zones guidantes par une résine photo-structurée quasiment insensible aux gaz utilisés lors du procédé de RIE. Une seconde approche, plus simple, consiste à réaliser la structuration de la couche de silice par une technique dite de lift-off. Ce procédé étant détaillé plus tôt dans ce chapitre, il ne sera pas redéveloppé ici. Ces deux approches, incontournables pour la structure même de notre dispositif, impliquent la mise en œuvre de séquences technologiques qui complexifient la réalisation du capteur et augmentent par conséquent son coût de fabrication.

43. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

44. Reactive Ion Etching

Le recours à une couche de résine polymère photosensible (S1813) simplifie la conception de la couche guidante. Le nombre de séquences technologiques se trouve réduit à son dépôt par centrifugation suivi d'une étape de structuration par un procédé photolithographique. Les inconvénients de cette méthode sont les dérives des propriétés du matériau dans le temps compte tenu de la sensibilité de la résine aux solvants chimiques. En effet, la méthode de fonctionnalisation de surface choisie dans le cadre du développement de capteurs de monoxyde de carbone impose l'utilisation d'un solvant organique dans lequel le composé sensible est soluble. Or les solvants organiques solubilisent également la résine S1813. Les effets de la fonctionnalisation de la couche guidante de résine S1813 seront exposés plus tard dans ce chapitre.

### 3.3 Fonctionnalisation des lignes à retard

Afin de conférer au dispositif acoustique sa sensibilité vis-à-vis du gaz à détecter, une fonctionnalisation chimique de sa surface est nécessaire. Cette étape consiste à déposer en surface de la ligne à retard une couche dont les propriétés physico-chimiques permette une adsorption (dans le cas de la détection de monoxyde de carbone) ou une absorption (dans le cas de la détection d'hydrogène) efficace et sélective des molécules cibles. De plus, cette couche sensible doit être compatible avec le fonctionnement acoustique du dispositif. La mise en place de la couche de fonctionnalisation ne doit pas engendrer de pertes viscoélastiques risquant de limiter la dynamique du signal. D'autre part, la mise en place du dépôt de fonctionnalisation ne doit pas détériorer la linéarité de la relation phase fréquence du capteur qui constitue une caractéristique clé du capteur puisque la résolution du système de mesure en dépend directement.

#### 3.3.1 Dépôt de couches organiques pour la détection de monoxyde de carbone

Dans le cadre de la détection de monoxyde de carbone, deux composés organiques ont été sélectionnés pour réaliser le piégeage du gaz en surface du capteur. Il s'agit de la porphyrine de fer et du corrole de cobalt, dont les propriétés adsorbantes vis-à-vis du monoxyde de carbone sont exposées au chapitre 1.

Une technique d'enduction par nébulisation a été mise en œuvre via un appareil de type *Delta AltaSpray* du fabricant *Süss Microtec* pour déposer ces composés en surface du capteur. Cette technique, illustrée en figure 3.9, nécessite la solubilisation du composé organique dans le dichlorométhane avant sa dispersion sur la surface à fonctionnaliser. La solution obtenue est injectée dans un flux d'azote, contrôlé en débit, au niveau d'une buse de pulvérisation qui parcourt la surface à fonctionnaliser avec une vitesse de balayage imposée. Le nombre de passages du spray sur la surface à couvrir influe directement sur l'homogénéité du dépôt et sur son épaisseur, comme le montrent les observations présentées en figure 3.10.

L'utilisation de 8 passages de spray sur la surface à température ambiante et une pression d'azote de 1 bar, aboutit à la formation d'îlots de fonctionnalisation de 100 nm à 300 nm d'épais-



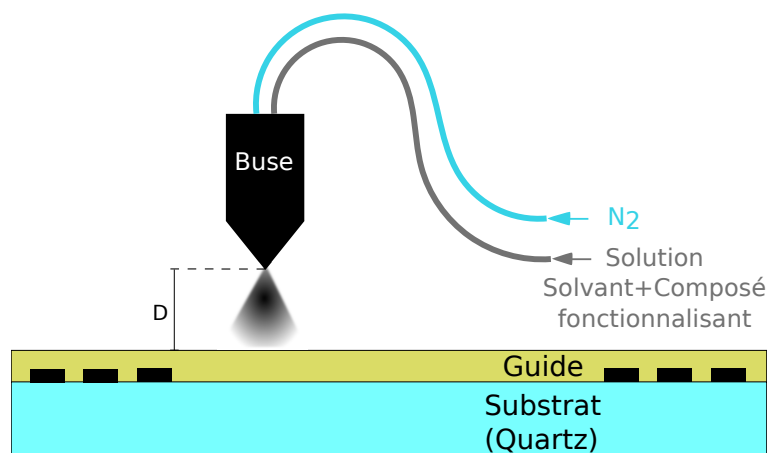


FIGURE 3.9 – Schéma de principe de l'enduction par nébulisation.

seur et  $4.10^3 \mu\text{m}^2$  de surface séparés de  $10 \mu\text{m}$  à  $50 \mu\text{m}$ . Cette structure en ilots constituant un milieu propice à la diffusion de l'onde élastique de surface se révèle a priori incompatible avec le principe de notre capteur. La couverture de la surface se trouve améliorée par le recours à 16 passages au lieu de 8, comme le montre la figure 3.10(b) bien qu'une structure en ilots soit toujours observée. La figure 3.10(c) montre que le chauffage du substrat à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durant le dépôt sans modifier les précédents paramètres opératoires permet une amélioration significative de l'homogénéité de la couche sensible. En effet, dans ces conditions la structuration de la couche sensible sous forme d'ilots de fonctionnalisation est évitée et une couche d'épaisseur comprise entre  $0,2 \mu\text{m}$  et  $0,8 \mu\text{m}$  présentant quelques lacunes est obtenue. La figure 3.10(d) montre dans quelle mesure l'augmentation de la pression d'azote permet la limitation de la formation de ces lacunes et l'obtention d'une couche de fonctionnalisation d'épaisseur moyenne égale à  $0,38 \mu\text{m}$  pour une rugosité RMS<sup>45</sup> de  $46,3 \text{ nm}$  déterminée par le biais d'un profilomètre de contact *Alpha-Step IQ* de la marque *Tencor*. Cette configuration interdit le recours à une structure de type résonateur pour laquelle les effets de diffusion seraient rédhitoire mais se trouve compatible avec la structure de ligne à retard proposée ici. Après 32 passages dans les mêmes conditions de pression d'azote et de température que précédemment, un dépôt uniforme d'épaisseur égale à  $0,65 \mu\text{m}$  caractérisé par une rugosité RMS de  $71,8 \text{ nm}$  est obtenu.

En définitive, l'optimisation des paramètres de dépôt permet d'éviter la formation d'ilots de fonctionnalisation et d'obtenir une couverture uniforme de la zone sensible mais pas réellement favorable à la propagation d'onde élastique. Afin de pallier ce problème, une enduction de la surface des capteurs par centrifugation est envisageable. Cependant, même si la rugosité de surface se trouve réduite par le recours à un tel procédé, ce dernier entraîne un gaspillage important de la solution de fonctionnalisation qui, au vue du coût du composé sensible, rend la mise en œuvre de cette technique peu avantageuse.

---

45. Roughness Mean Square

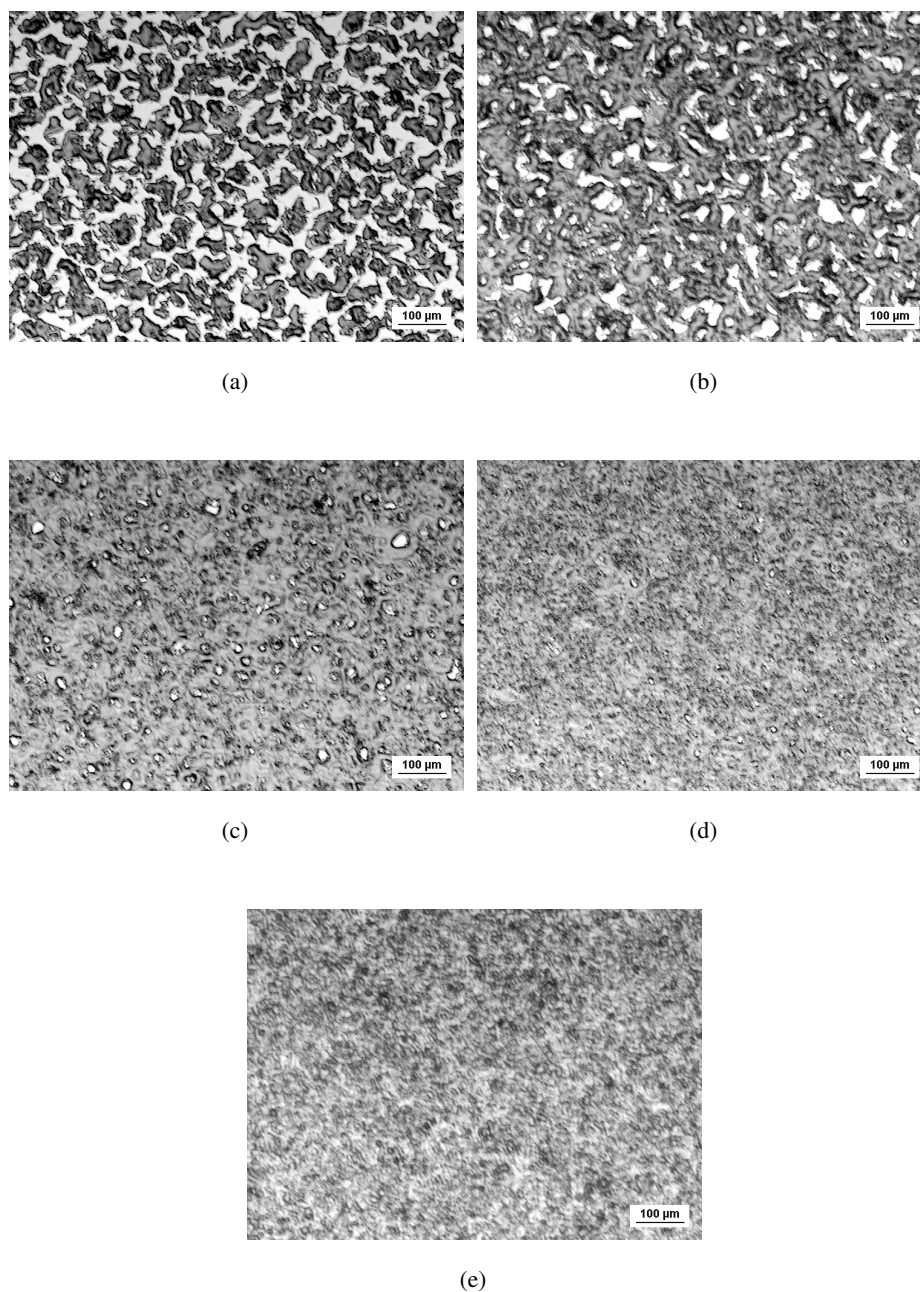


FIGURE 3.10 – Comparaison de l'état d'une surface de silice fonctionnalisée par des métalloporphyrines en fonction des différents paramètres d'enduction. Solvant utilisé : dichlorométhane, débit d'injection de la solution :  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , vitesse de balayage :  $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- (a) Nombre de passages : 8, température du substrat : ambiante, pression de  $\text{N}_2$  : 1 bar  
(b) Nombre de passages : 16, température du substrat : ambiante, pression de  $\text{N}_2$  : 1 bar  
(c) Nombre de passages : 16, température du substrat :  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , pression de  $\text{N}_2$  : 1 bar  
(d) Nombre de passages : 16, température du substrat :  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , pression de  $\text{N}_2$  : 1,5 bar  
(e) Nombre de passages : 32, température du substrat :  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , pression de  $\text{N}_2$  : 1,5 bar

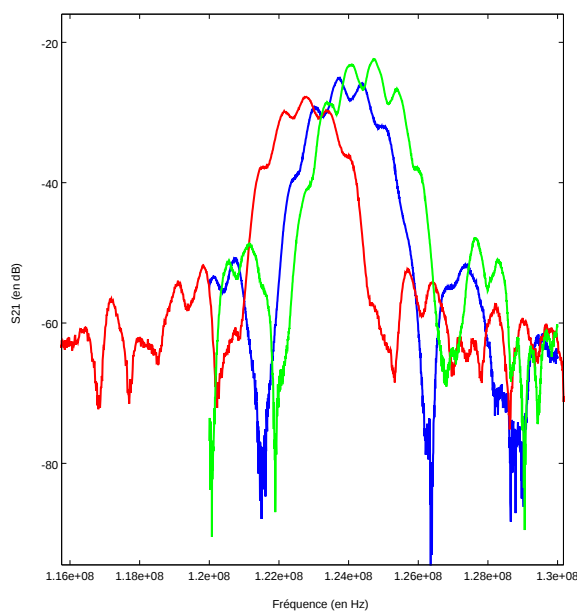


FIGURE 3.11 – Modifications de la fonction de transfert fréquentielle d'une ligne à retard à ondes de Love (guide en silice) suite à la fonctionnalisation de sa surface.

Réponse fréquentielle sans fonctionnalisation : courbe verte.

Réponse fréquentielle après enduction (16 passages ; Fig.3.10(d)) : courbe bleue.

Réponse fréquentielle après enduction (32 passages ; Fig.3.10(e)) : courbe rouge.

Comme montré en figure 3.11, la mise en place d'une couche organique en surface du dispositif influe sur la réponse du capteur. Le dépôt de matière organique induit un décalage vers les fréquences basses représentatif d'un effet de massloading. De la même manière, le signal en amplitude subit un amortissement de 1,6 dB et 5,4 dB respectivement pour des dépôts de 0,38  $\mu\text{m}$  et 0,65  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'influence du dépôt organique doit donc être prise en considération lors de l'étape de fonctionnalisation afin de ne pas réduire la dynamique du signal à un niveau qui ne permettrait pas l'interrogation du capteur.

L'efficacité de différents solvants organiques pour la solubilisation des composés organiques de fonctionnalisation a été évaluée. Le dichlorométhane s'est révélé efficace et sans effet sur les propriétés physico-chimiques des composés organiques. De plus, ce solvant est caractérisé par une volatilité élevée (47,4 kPa à 20 °C contre 22,8 kPa pour l'acétone et 5,8 kPa pour l'éthanol), utile lors de l'étape de fonctionnalisation de surface via l'enduction par nébulisation. En effet, l'exposition au solvant du polymère photosensible (S1813) utilisé comme guide pour l'onde de Love lors de l'enduction par nébulisation peut détériorer la surface du guide. L'utilisation d'un solvant présentant une volatilité élevée permet de limiter la quantité de solvant présente dans le nuage lors de son contact avec la surface à couvrir et minimiser ainsi la détérioration du guide en polymère. Avec une pression de vapeur saturante de presque 50 kPa, la proportion de solvant évaporé avant le contact du spray sur la surface à fonctionnaliser est estimée à 90 %. L'influence de la nébulisation

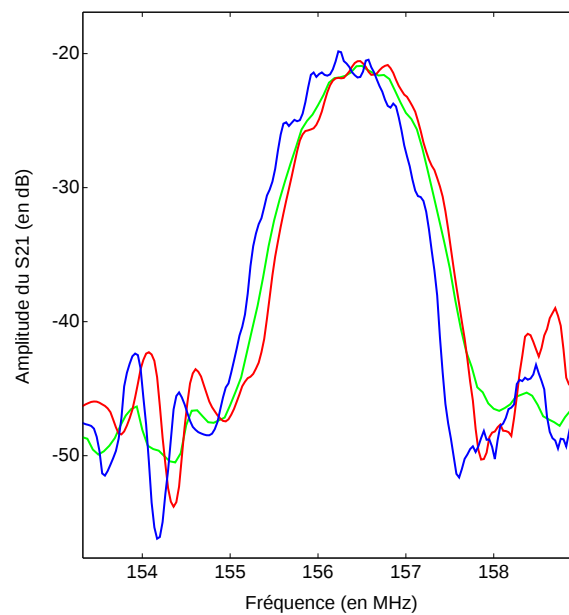


FIGURE 3.12 – Influence du spray de dichlorométhane sur la réponse fréquentielle d'un dispositif à ondes de Love équipé d'un guide acoustique en résine polymère photosensible.

Réponse fréquentielle avant le spray : courbe verte.

Réponse fréquentielle après spray (16 passages) : courbe bleue.

Réponse fréquentielle après spray (32 passages) : courbe rouge.

de dichlorométhane sur une surface de résine photosensible S1813 a été caractérisée. On notera que cette résine utilisée comme guide d'ondes a été entièrement réticulée lors du procédé photolithographique mis en œuvre pour sa structuration en surface du capteur. Cette réticulation assure une homogénéisation de la couche de résine et la réduction, voire l'élimination, de la quantité de solvants présents dans celle-ci. De plus, la réticulation entraînant un allongement des chaînes polymères, la réintégration de solvant dans la couche peut être limitée, évitant ainsi la variation de ses propriétés lors de l'exposition à ce type de composé. Il apparaît pourtant que l'exposition de la surface de polymère à 16 et 32 passages du spray avec une pression d'azote de 1,5 bar et une température du substrat de 80 °C engendre une modification de la surface du guide d'onde. La rugosité de surface passe de 0,4 nm avant le spray à 14,8 nm après 16 passages du spray et 15,7 nm pour 32 passages. Cependant, malgré une rugosité augmentée d'un facteur 37 dans un cas et 39,25 dans l'autre, suite aux passages du spray, la réponse fréquentielle du capteur n'est quasiment pas modifiée comme on peut le voir en figure 3.12. Le recours à une couche guidante de résine polymère reste par conséquent compatible avec l'utilisation d'une technique d'enduction par nébulisation pour la mise en place d'une fonctionnalisation chimique en surface du capteur simplifiant de fait sa conception et réduisant son coût de production. La dérive des propriétés physiques de cette résine ainsi que la reproductibilité du procédé utilisé pour sa structuration ne seront pas abordées ici mais devront faire l'objet d'une étude afin de déterminer la pertinence de

l'utilisation de résine pour la réalisation de la couche guidante.

### 3.3.1.1 Analyse XPS des couches de fonctionnalisation

Des analyses XPS des surfaces des capteurs ont été réalisées dans le but de confirmer la présence des dits composés sur les zones sensibles et de vérifier l'intégrité des liaisons chimiques et la stœchiométrie après la solubilisation dans le dichlorométhane et le dépôts par nébulisation. Dans cette section, les zones sensibles des capteurs composées de silice, ont été fonctionnalisées par des corroles de cobalt et des porphyrines de fer. Afin de déterminer sa signature XPS, l'analyse d'un échantillon de substrat nu a été réalisée. Par la suite, ce même substrat ayant subi une fonctionnalisation par le corrole de cobalt ou par la porphyrine de fer a été analysé. Les spectres XPS de ces trois échantillons sont présentés en figure 3.13. L'analyse du substrat de quartz nu révèle la présence de deux pics du silicium ( $Si2p$  et  $Si2s$ ) [81] et d'un pic d'oxygène ( $O1s$ ) [81] caractéristiques du substrat ainsi que d'un pic traduisant la présence de carbone ( $C1s$ ) [81] dit de pollution quasiment systématiquement observé sur les échantillons manipulés à l'air ambiant. Suite aux dépôts des deux composés de fonctionnalisation, l'intensité des pics de silicium et d'oxygène s'amenuisent. Ce comportement traduit le masquage du substrat par le dépôt organique. De plus, consécutivement au dépôt de corroles de cobalt, une augmentation de l'intensité du pic représentatif du carbone et l'apparition de pics caractéristiques de l'azote et du cobalt ont été observées. Ces atomes étant les constituants principaux du corrole, ce spectre permet d'attester de la présence de ce dernier sur la surface. De même, il a été constaté l'émergence de deux pics respectivement caractéristiques du fer et de l'azote ainsi que l'augmentation d'intensité du pic de carbone suite au dépôt de porphyrines de fer.

La forme étalée du pic de carbone observé après dépôt de porphyrine traduit la présence de liaisons «C-OH» à hautes énergies [81] (présence d'un troisième pic à 287,8 eV sur la figure 3.14). Sur cette même figure, on peut également retrouver les deux autres contributions présentes pour les deux dépôts, à savoir, les liaisons «C-C» et «C-N».

L'analyse XPS des différents échantillons a ainsi permis de mettre en évidence la présence de la fonctionnalisation à la surface du substrat mais aussi de confirmer la nature chimique de ce dépôt grâce à l'analyse de la stœchiométrie de la molécule et de la nature des liaisons chimiques qui la composent.

### 3.3.2 Dépôt de couches minces métalliques pour la détection d' $H_2$

Une technique d'évaporation sous vide par bombardement d'électrons a été mise en œuvre pour la réalisation des couches de palladium utilisés pour la fonctionnalisation de nos capteurs d'hydrogène. Un vide secondaire de  $10^{-4}$  bar nécessaire à la mise en œuvre du procédé d'évaporation a été utilisé durant le dépôt. Sous ces conditions de pression, le libre parcours moyen des atomes dans la phase vapeur est de l'ordre du mètre. De plus, la source d'évaporation étant

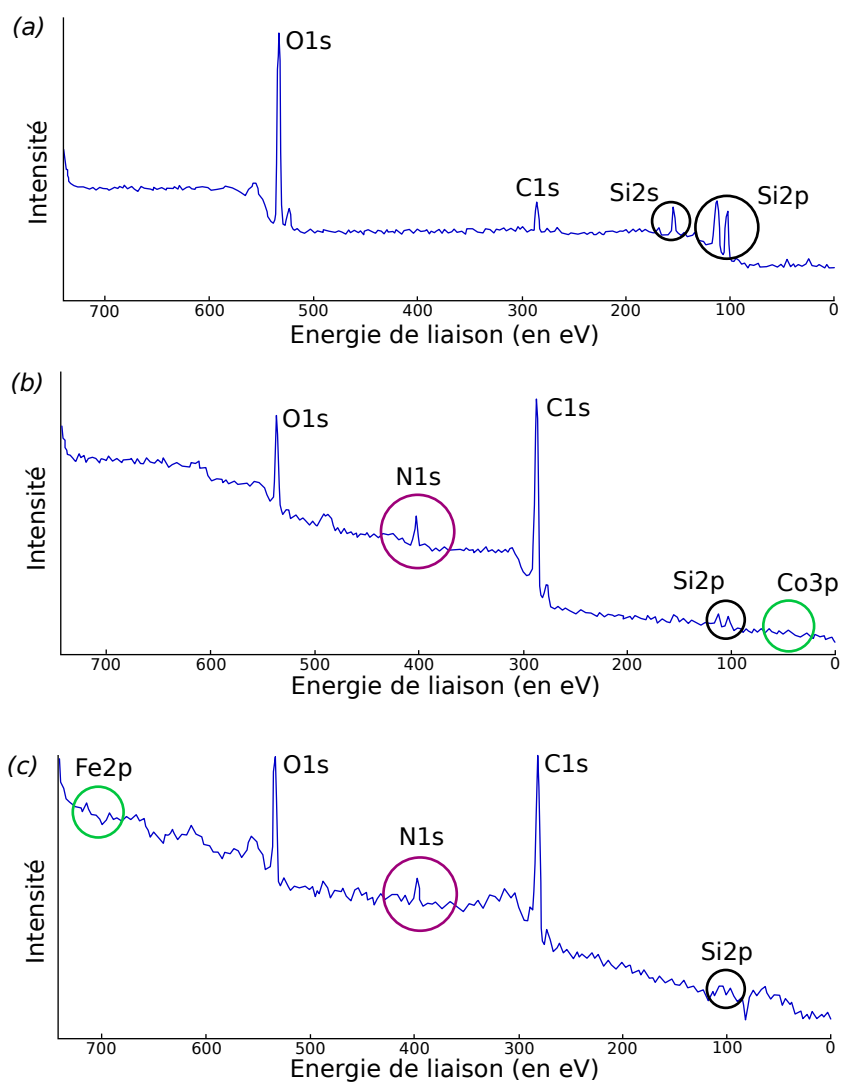


FIGURE 3.13 – Spectres XPS larges de substrats de quartz nus (a), fonctionnalisés par des corroles de cobalt (b) ou des porphyrines de fer (c).

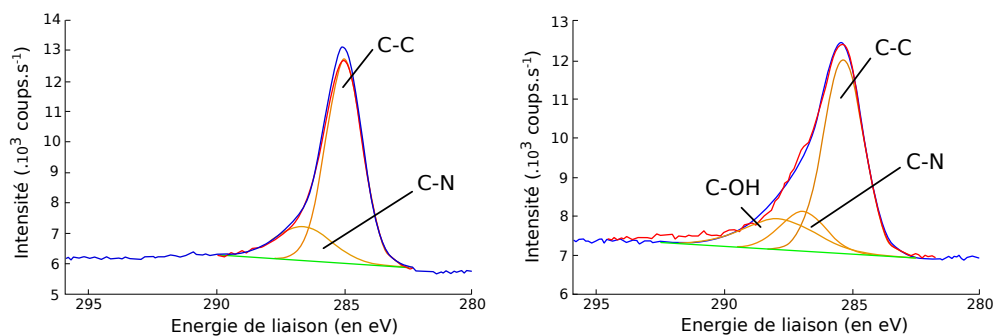


FIGURE 3.14 – Spectres XPS du carbone  $C_{1s}$  obtenu pour l'analyse de substrat couvert de porphyrine de fer (à droite) et de corroles de cobalt (à gauche).

quasi ponctuelle, le dépôt s'effectue de manière directionnelle ; ce qui se trouve être favorable à l'utilisation de la technique de lift-off pour la structuration de la couche sensible. Les énergies de vaporisation du palladium et de l'yttrium valent respectivement  $357 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $363 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ces deux énergies étant très proches, la technique d'évaporation sous vide a pu être utilisée pour la co-déposition de couches d'alliage palladium-yttrium. Un recuit de stabilisation de deux heures à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  des couches métalliques après le dépôt a été effectué afin de le rapprocher autant que possible de sa structure cristalline intrinsèque. Il en résulte la relaxation des contraintes mécaniques mises en place lors du dépôt sous vide et une certaine homogénéisation du métal. Les analyses DRX, présentées en figure 3.15 ont été réalisées via un diffractomètre *D8 Advance BRUKER*. Ces dernières montrent l'influence du recuit sur l'état de cristallisation des couches métalliques. L'intensité des faisceaux diffractés, proportionnelle à la surface intégrée du pic, dépend de la nature et de la position des atomes dans la maille élémentaire. Le rayonnement électromagnétique X interagissant avec les nuages électroniques des atomes constituant le matériau, l'intensité intégrale du faisceau diffracté dépend à la fois de la position des atomes dans la maille et d'un facteur électronique spécifique de la structure électronique de l'atome considéré [82] :

$$I_{hkl} = I_0 \times |F_{hkl}| \times 2 \times L \times P \times \exp\left(-B \times \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}\right) \quad (3.1)$$

où  $I_0$  est l'intensité de référence dépendante de l'intensité incidente, de la quantité de volume diffractant et du rendement des détecteurs, B symbolise le facteur de Debye, le terme exponentiel permet d'introduire l'agitation thermique des atomes, le facteur de structure est donné par :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp(i \cdot K \cdot r_j) \quad (3.2)$$

À ceci s'ajoute le facteur de polarisation :

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}, \quad (3.3)$$

et le facteur de Lorentz :

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)}. \quad (3.4)$$

Le doublement d'intensité du pic de diffraction caractéristique obtenu après le recuit dans le cas du palladium et de l'alliage palladium-yttrium peut alors être interprété comme étant due à une augmentation du nombre de plans diffractants symptomatiques d'un réarrangement cristallin de la maille métallique.

Par ailleurs, les contraintes mécaniques dues aux forces internes à la matière induisant des déformations élastiques de la maille cristalline, entraînent la variation des distances interréticulaires  $d$ , et par conséquent un décalage de la position des pics de diffraction selon la loi de Bragg [83]

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda. \quad (3.5)$$

Le décalage du pic vers les faibles valeurs de  $2\theta$ , observable en figure 3.15, traduit alors la relaxation des contraintes mécaniques induite par le recuit au sein de la couche.

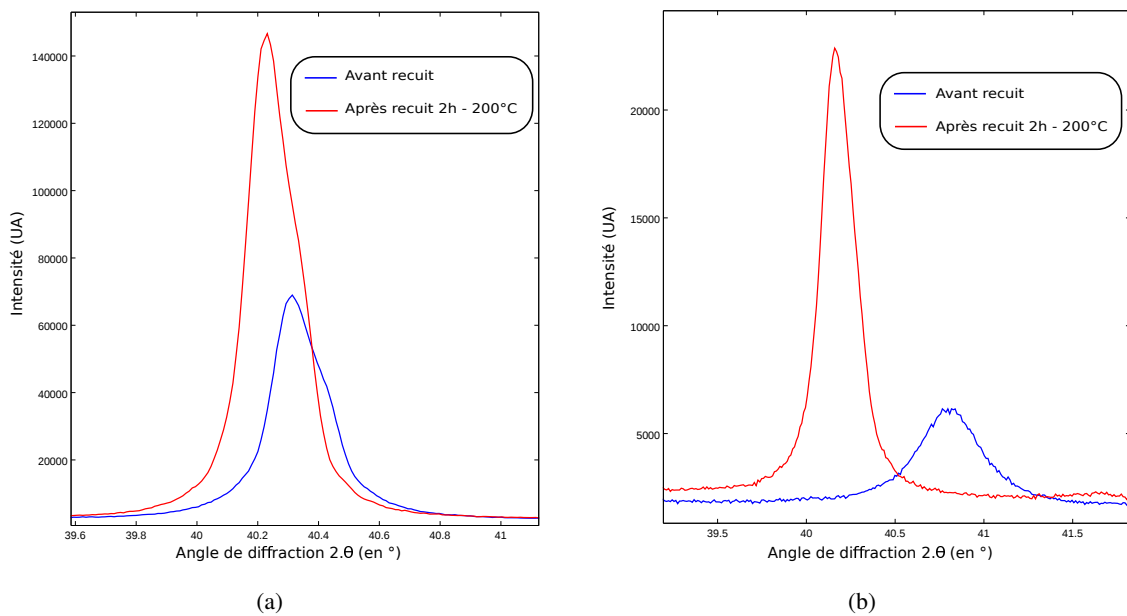


FIGURE 3.15 – Spectre DRX des couches de palladium de 130 nm d'épaisseur (a) et d'alliage palladium-yttrium (9 %mol) de 100 nm d'épaisseur avant et après recuit (2 h à 200 °C).

Le doublement de l'intensité du pic de diffraction après le recuit dans le cas du palladium ainsi que l'augmentation par un facteur 4 dans le cas de l'alliage Pd-Y révèle un réarrangement cristallin. Le décalage du pic vers les faibles valeurs de  $2\theta$  montre quant à lui une relaxation des contraintes mécaniques existantes au sein de la couche inhérente à son mode de dépôt.



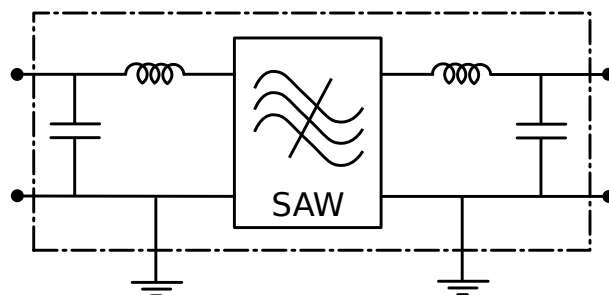


FIGURE 3.16 – Schéma du circuit d'adaptation d'impédance de nos lignes à retard SAW.

### 3.3.3 Caractérisation électrique

Comme évoqué précédemment dans ce manuscrit, les dispositifs à ondes élastiques exploités dans le cadre de cette étude sont utilisés hors de la condition d'adaptation d'impédance électrique afin de pallier le problème de triple transit que l'adaptation d'impédance engendre [70]. Une étude a été engagée afin de rendre compte et de quantifier les effets de l'adaptation d'impédance sur les propriétés électriques de la ligne à retard. Un circuit classique d'adaptation d'impédance de type non balancé (figure 3.16) a été ajouté en entrée et sortie de nos lignes à retard. Nous avons utilisé des inductances séries de 91 nH et des capacités parallèle de 33 pF pour l'adaptation de nos lignes à retard fondées sur les ondes de Love et des inductances séries de 270 nH ainsi que des capacités parallèle de 56 pF pour l'adaptation de nos lignes à retard fondées sur les ondes de Rayleigh.

La réponse fréquentielle en réflexion (module du paramètre S) des transducteurs interdigités constituant l'entrée et la sortie de la ligne à retard ainsi que leur représentation au sein du diagramme de Smith normalisé à  $50 \Omega$  sont présentées en figure 3.17(a)(b). L'impédance apparente mesurée du transducteur non-adapté vaut  $87 \Omega$  à la fréquence de synchronisme du dispositif et les pertes d'insertion s'élèvent alors à 23 dB comme présenté en figure 3.17(c). La dynamique du paramètre en réflexion à l'entrée de la ligne sans adaptation d'impédance représentés en figure 3.17(b), révèle une dissipation de la puissance électrique appliquée aux transducteurs sous forme d'ondes élastiques ainsi que de pertes ohmiques et thermiques. Afin d'améliorer la dynamique du signal en transmission, les transducteurs d'entrée et de sortie ont été adaptés aux impédance de source et de charge. La fonction de transfert correspondante se trouve notablement modifiée par l'adaptation d'impédance comme le montre la figure 3.17(b). La dynamique du paramètre  $S_{11}$  passant de moins de 1 dB à une dizaine de dB, la puissance électrique absorbée par le transducteur est multipliée par un facteur cent. Ce comportement révèle une amélioration notable de l'efficacité de transduction même s'il est probable que les pertes ohmiques soient également accentuées. L'adaptation d'impédance des transducteurs permet finalement d'obtenir des pertes d'insertion de 16 dB à la fréquence de synchronisme, comme le montre la figure 3.17(d).

En outre, l'apparition d'ondulations au niveau du maximum de la fonction de transfert, caractérisées par une dynamique de l'ordre du dB (3.18(a)) constatée suite à l'adaptation des transducteurs, traduit l'émergence d'un phénomène de triple transit.

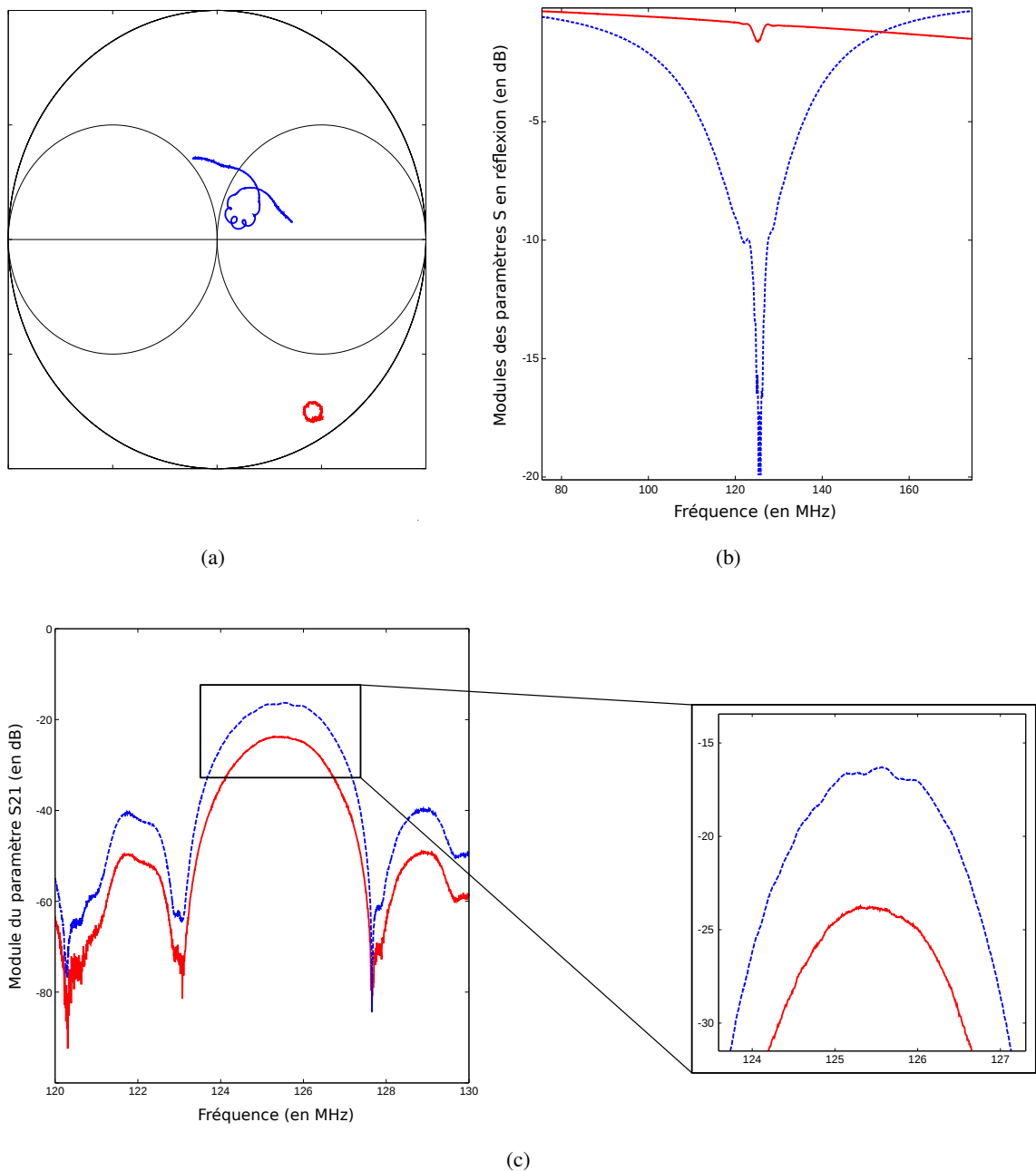


FIGURE 3.17 – Représentation du paramètres en réflexion  $S_{11}$  au sein du diagramme de Smith normalisé à  $50 \Omega$  (a) et de son module en fonction de la fréquence (b), d'un transducteur interdigité sans adaptation d'impédance (rouge) et suite à l'adaptation d'impédance (bleu pointillé). Représentation du paramètres en transmission  $S_{21}$  (c) d'une ligne à retard à onde de Love sans adaptation d'impédance (rouge) et suite à l'adaptation d'impédance (bleu pointillé).

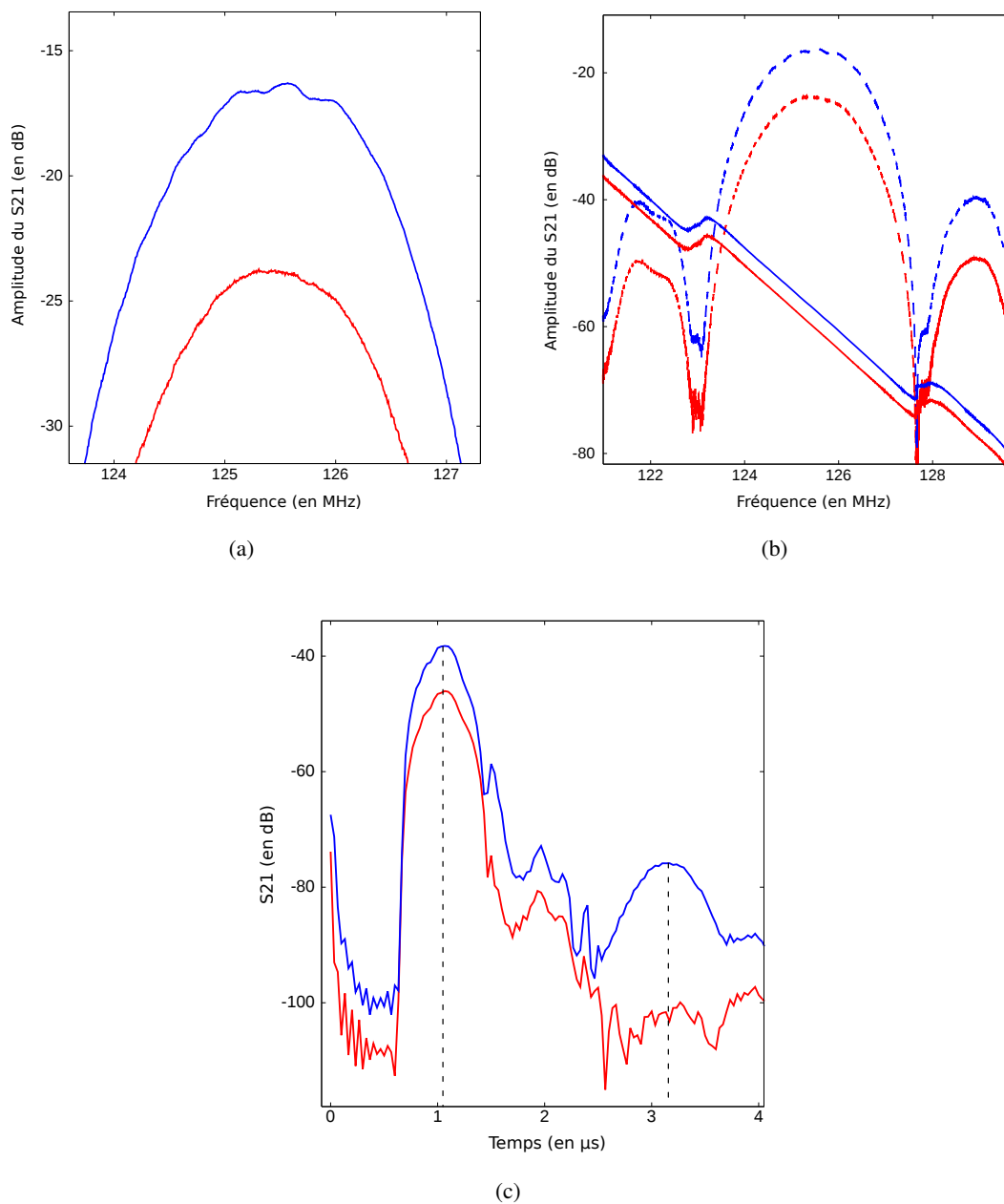


FIGURE 3.18 – Représentation du paramètre  $S_{21}$  en amplitude (a) et en phase (b) dans le domaine fréquentiel ainsi que dans le domaine temporel (c) avant (en rouge) et après (en bleu) l'adaptation d'impédance.

La figure 3.18(c) représente le paramètre  $S_{21}$  dans le domaine temporel. La présence d'un premier pic au voisinage de  $t=0$  s provient de la propagation de l'onde électromagnétique. La vitesse de phase de cette onde étant considérée comme infinie devant la vitesse de phase de l'onde élastique ( $10^5$  fois plus grande), ce pic est assimilé à une référence de temps pour les phénomènes de propagation élastique. Un second pic plus intense au temps  $t=1,02 \mu s$  traduit la propagation de l'onde mécanique selon le trajet direct du transducteur d'entrée vers le transducteur de sortie. Ce dernier constitue le signal utile à la mesure de la ligne à retard. L'émergence d'un troisième pic suite à l'adaptation d'impédance situé au temps  $t \simeq 3,06 \mu s$  correspondant à une distance de "vol" de l'onde élastique de trois fois la longueur de la ligne à retard, comme l'indique l'équation (3.6) et concrétise bien le phénomène de triple transit précédemment évoqué :

$$t_{TripleTransit} = \frac{3 \times L}{V_{Love}} = \frac{3 \times 5,2e^{-3}}{5090} = 3,06 \mu s \quad (3.6)$$

avec  $L$  la distance centre à centre entre les transducteurs interdigités (ici égale à 5,2 mm),  $V_{Love}$  la vitesse de l'onde de Love et  $t$  le temps de vol. La présence de ce pic traduit la mise en place d'un triple transit induit par l'adaptation d'impédance. Ce phénomène provoque les ondulations d'amplitude de la réponse du capteur mis en évidence en figure 3.18(a). Il apparaît que la linéarité de la phase n'est quasiment pas affectée par le triple transit qui induit finalement des ondulations inférieures au dB dans la bande passante ne gênant a priori pas le fonctionnement de notre électronique de mesure ni le principe de cette dernière. En effet, les coefficients de linéarité ainsi que les coefficients de corrélation associés valent respectivement  $-378,1 \mu^\circ \cdot \text{Hz}^{-1}$  avec  $R^2 = 0,99990$  sans adaptation d'impédance et  $-375,3 \mu^\circ \cdot \text{Hz}^{-1}$  avec  $R^2 = 0,99987$  suite à l'adaptation. De plus, il apparaît que le rapport signal à bruit n'est pas modifié par l'adaptation d'impédance. La mesure de phase d'une ligne à retard adaptée aux impédances de source et de charge, via une stratégie en boucle ouverte, présente donc un avantage évident, nonobstant l'émergence du phénomène de triple transit. Enfin, la problématique de consommation énergétique constitue un point d'importance dans la perspective d'utiliser nos capteurs de manière autonome au sein d'un réseau. La diminution des pertes d'insertion de nos dispositifs permettant de réduire la puissance nécessaire à son interrogation, l'adaptation en impédance des transducteurs représente un moyen efficace pour le développement de nos capteurs.

### 3.3.4 Détermination de la sensibilité en température des capteurs

Les lignes à retard sur substrats de quartz utilisées lors des travaux présentés dans ce manuscrit sont caractérisées par une sensibilité aux variations de température. Malgré un CTF<sup>46</sup> proche de zéro pour le quartz (YXl)/36° (CTF<sub>1</sub>=2,8 ppm.K<sup>-1</sup> et CTF<sub>2</sub>= - 35 ppb.K<sup>-2</sup>), le système de mesure reste sensible à la température. La mise en place de couches de fonctionnalisation métalliques sur les lignes à retard, telles le palladium et l'alliage palladium-yttrium, modifie la sensibilité du

46. Coefficient de Température de la Fréquence

dispositif aux variations de température de manière non négligeable et dépendante de l'épaisseur et de la nature de la métallisation [84]. De même, la mise en place d'un guide d'onde de Love sur un substrat de quartz (YXl)/39°/90°, caractérisé par des CTF des premier et second ordres valant respectivement 11,5 ppm.K<sup>-1</sup> et -44 ppb.K<sup>-2</sup>, ainsi que la fonctionnalisation chimique de ce guide impliquent des modifications du comportement des lignes à retard face aux variations de température. Dans l'optique de s'affranchir de l'influence de la température par le biais d'une mesure différentielle, la caractérisation de cette dépendance en température a été entreprise.

Nos capteurs à ondes de Rayleigh sur substrat de quartz (YXl)/36° fonctionnalisés par des couches de palladium de différentes épaisseurs ont été exposés à des rampes de température allant de la température ambiante jusqu'à 75 °C. L'effet d'une variation de température sur des capteurs de monoxyde de carbone à ondes de Love fabriqués sur substrat de quartz équipés de guide d'onde de différentes épaisseurs et natures a également fait l'objet d'une caractérisation. L'influence de la fonctionnalisation chimique de ces dispositifs sur leurs CTF est également présentée.

Un suivi de la phase de l'onde élastique au cours de la variation de température a été réalisé puis converti en fréquence par le biais d'une caractérisation systématique de la relation phase-fréquence de chaque ligne à retard. L'équation (3.7) qui suit représente la dépendance en température de la fréquence de synchronisme :

$$\begin{aligned} \frac{f - f_0}{f_0} &= CTF_1 \times (T - T_0) + CTF_2 \times (T - T_0)^2 \\ \frac{f - f_0}{f_0} &= T^2 \times CTF_2 + T \times (CTF_1 - 2 \times T_0 \times CTF_2) \\ &\quad + CTF_2 \times T_0^2 - CTF_1 \times T_0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Un ajustement polynomial du second degré a été employé afin de déterminer les coefficients de dépendance en température de chaque capteur aux premier et second ordres selon le modèle 3.8 qui suit :

$$f - f_0 = \alpha.T^2 + \beta.T + \gamma \quad (3.8)$$

Il apparaît alors par identification des coefficients de l'ajustement dans l'équation (3.7) que les CTF des premier et second ordre peuvent être déterminés par le biais des équations 3.9 qui suivent :

$$\begin{aligned} CTF_2 &= \frac{\alpha}{f_0} \\ CTF_1 &= \frac{\beta}{f_0} + 2 \times T_0 \times CTF_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

La figure 3.19 représente la dérive de la fréquence de synchronisme de dispositifs à ondes de Rayleigh équipés de couches sensibles de palladium d'épaisseurs allant de 15 nm à 300 nm d'épaisseur ainsi que d'une couche d'alliage de palladium-yttrium de 60 nm d'épaisseur.

La caractérisation du substrat de quartz (YXl)/36° montre des CTF des premier et second ordres valant respectivement 2,39 ppm.K<sup>-1</sup> et -34,4 ppb.K<sup>-2</sup> en accord avec les données bibliographique [69]. La mise en place de la fonctionnalisation métallique de palladium provoque une

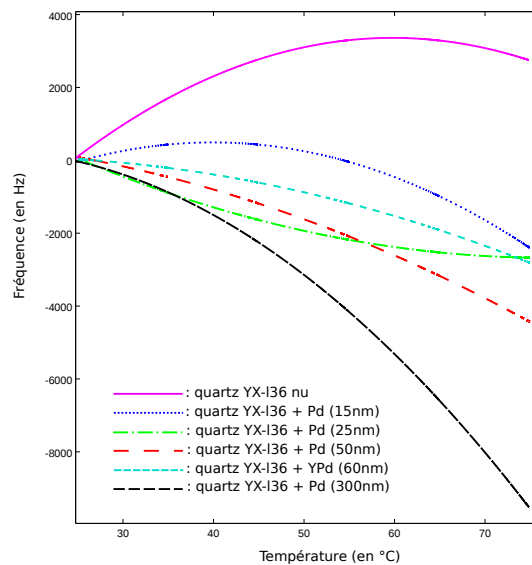


FIGURE 3.19 – Dérive thermique de la fréquence de synchronisme de lignes à retard à ondes de Rayleigh pour différentes couches de détection d'hydrogène (Pd, Pd-Y).

-substrat nu :  $CTF_1 = 2,39 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -34,4 \text{ ppb.K}^{-2}$

-substrat + Pd(15 nm) :  $CTF_1 = 0,73 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -28,73 \text{ ppb.K}^{-2}$

-substrat + Pd(25 nm) :  $CTF_1 = -1,33 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = 12,76 \text{ ppb.K}^{-2}$

-substrat + Pd(50 nm) :  $CTF_1 = -0,58 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -11,41 \text{ ppb.K}^{-2}$

-substrat + PdY(60 nm) :  $CTF_1 = -0,23 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -12,11 \text{ ppb.K}^{-2}$

-substrat + Pd(300 nm) :  $CTF_1 = -0,74 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -33,7 \text{ ppb.K}^{-2}$

décroissance monotone du CTF du premier ordre des dispositifs. Comme le montre la figure 3.19, les CTF du second ordre de tous les dispositifs sont négatifs et de l'ordre de la dizaine de  $\text{ppb.K}^{-2}$  sauf pour le dispositif fonctionnalisé par une couche de palladium de 25 nm d'épaisseur pour lequel les différentes caractérisations en température ne sont pas reproductibles. En effet, il est à noter que les différentes séries de test ayant été réalisées pour caractériser la dépendance en température de nos dispositifs ont montré une très bonne reproductibilité pour l'ensemble des capteurs à l'exception du capteur fonctionnalisé par une couche de palladium de 25 nm d'épaisseur.

Pour des essais en laboratoire durant lesquels il n'y a que de très faibles variations de température, la dépendance aux variations de température du capteur est négligeable devant l'effet de l'absorption d'hydrogène. Cependant, pour une utilisation au voisinage d'une pile à hydrogène dans une automobile par exemple, où les variations de température atteignent plusieurs dizaines de degrés celsius, l'influence de la température peut perturber la détection d'hydrogène. Un capteur fonctionnalisé avec une couche de 50 nm de palladium exposé à une atmosphère contenant 1 %vol d'hydrogène subira, par exemple, un décalage de sa fréquence de synchronisme de 1,3 kHz vers les hautes valeurs de fréquence. Une variation de température de 20 °C entraîne un décalage de fréquence de même ampleur vers les faibles valeurs de fréquence. La combinaison de ces deux

effets antagonistes, quelle que soit leur ampleur, peut donc mener à une réponse erronée du capteur. Il apparaît alors qu'une compensation des effets de température induits par la mise en place de la fonctionnalisation est nécessaire afin de préserver la sélectivité de la mesure vis à vis du gaz cible.

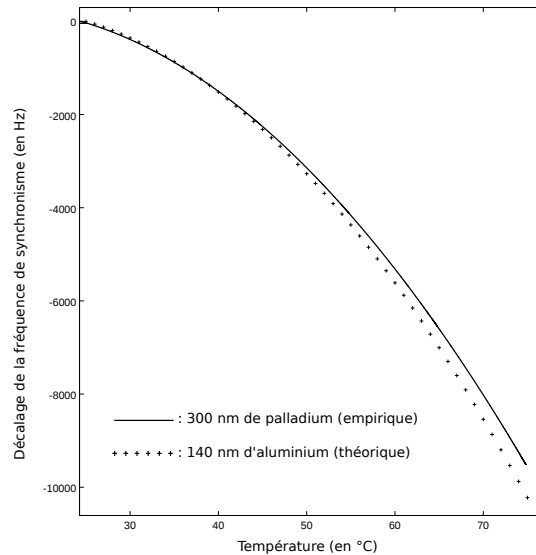


FIGURE 3.20 – Dérive thermique de la fréquence de synchronisme d'une ligne à retard à ondes de Rayleigh fonctionnalisée par une couche de 300 nm d'épaisseur de palladium comparée à la dérive thermique d'une ligne métallisée avec 140 nm d'épaisseur d'aluminium.

Dans cette optique a été développée une référence de température pour un dispositif de détection d'hydrogène utilisant une couche de fonctionnalisation de 300 nm d'épaisseur. Comme le montrent les simulations présentées en figure 3.20, la dérive de fréquence due à la variation de température subie par une ligne à retard équipée d'une couche d'aluminium de 140 nm d'épaisseur suit celle subie par une ligne fonctionnalisée par une couche de palladium de 300 nm d'épaisseur. L'aluminium étant inerte vis-à-vis de l'hydrogène, une telle ligne à retard constitue une référence de température adaptée à la détection de ce gaz.

Comme le montre la figure 3.21(a), les dispositifs de détection de monoxyde de carbone fabriqués sur substrats de quartz (YXlt)/36°/90°, caractérisés par un CTF du premier ordre proche de zéro et un CTF d'ordre deux de  $-55 \text{ ppb.K}^{-2}$  [69], acquièrent une sensibilité à la température au premier ordre non nulle suite à la mise en place du guide d'onde de Love. Cette sensibilité dépend, comme le montre la figure 3.21(a), de l'épaisseur du guide. Le décalage de la fréquence de synchronisme en fonction de la température tend à augmenter avec l'épaisseur du guide. En effet, les CTF du premier ordre valent respectivement  $2,6 \text{ ppm.K}^{-1}$ ,  $3,1 \text{ ppm.K}^{-1}$  et  $18 \text{ ppm.K}^{-1}$  pour des épaisseurs du guide de silice de 700 nm, 800 nm et 1,8  $\mu\text{m}$ . L'utilisation d'un guide de résine polymère de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur substrat de quartz (YXlt)/39°/90° engendre quant à elle un CTF du premier ordre de  $13,2 \text{ ppm.K}^{-1}$  cohérent avec les prévisions théoriques annonçant un  $\text{CTF}_1$  égale à  $11,5 \text{ ppm.K}^{-1}$ .

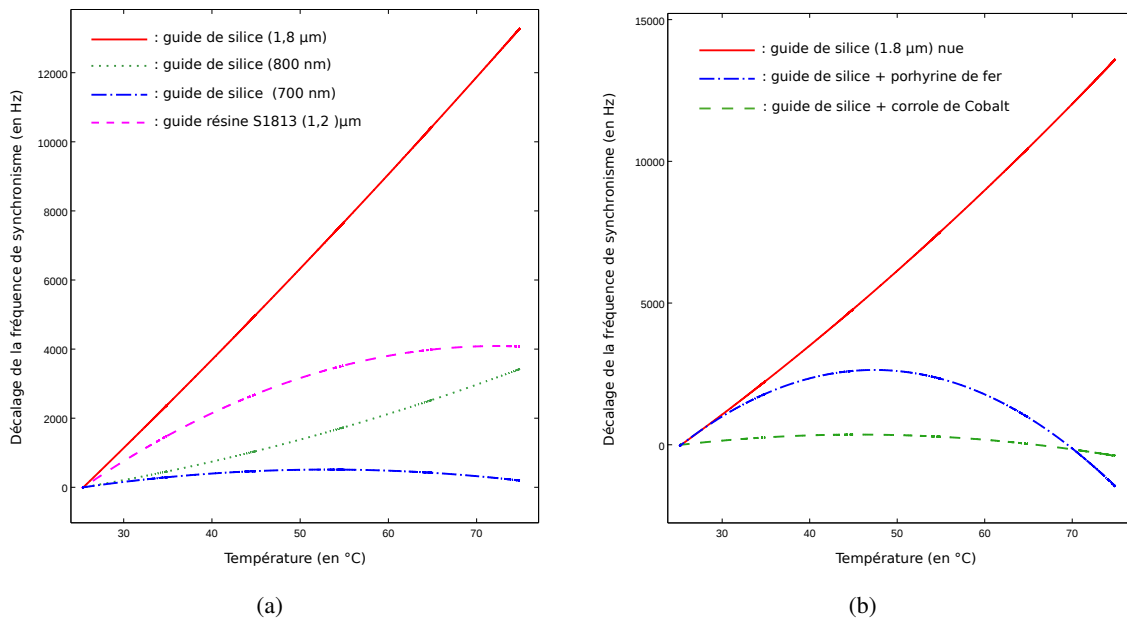


FIGURE 3.21 – (a) Dérive thermique de la fréquence de synchronisme de lignes à retard à ondes de Love utilisant des guides d'onde de différentes épaisseurs et natures.

$$-Qtz(YXlt)/39^\circ/90^\circ + \text{guide silice } (1,8 \mu\text{m}) : CTF_1 = 18 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = 32 \text{ ppb.K}^{-2}$$

$$-Qtz(YXlt)/36^\circ/90^\circ + \text{guide silice } 800 \text{ nm} : CTF_1 = 3,1 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = 38 \text{ ppb.K}^{-2}$$

$$-Qtz(YXlt)/36^\circ/90^\circ + \text{guide silice } 700 \text{ nm} : CTF_1 = 2,6 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -45,5 \text{ ppb.K}^{-2}$$

$$-Qtz(YXlt)/39^\circ/90^\circ + \text{guide résine S1813 } 1,2 \mu\text{m} : CTF_1 = 13,2 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -140 \text{ ppb.K}^{-2}$$

(b) Dérive thermique de ligne à retard utilisant un guide d'onde de silice de 1,8 µm de silice avec et sans fonctionnalisation chimique de surface.

$$-Qtz(YXlt)/39^\circ/90^\circ + \text{guide silice } (1,8 \mu\text{m}) : CTF_1 = 17 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = 47 \text{ ppb.K}^{-2}$$

$$-Qtz(YXlt)/39^\circ/90^\circ + \text{guide silice} + \text{porphyrine Fe} : CTF_1 = 1,9 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -47 \text{ ppb.K}^{-2}$$

$$-Qtz(YXlt)/39^\circ/90^\circ + \text{guide silice} + \text{corrole Co} : CTF_1 = 15 \text{ ppm.K}^{-1} / CTF_2 = -332 \text{ ppb.K}^{-2}$$

La mise en place d'une couche de fonctionnalisation organique en surface du guide d'onde modifie également la dépendance de la fréquence de synchronisme de la ligne à retard aux phénomènes thermiques. La figure 3.21(b), représentant cette dépendance, montre une modification drastique du comportement de la ligne face aux variations de température suite à la mise en place des dépôts organiques sur sa surface. Comme décrit sur la figure 3.21(b), le dépôt des composés organique de fonctionnalisation en surface d'un capteur passivé par une couche de silice de 1,8 µm d'épaisseur provoque une inversion de la loi de dépendance de la fréquence en fonction de la température se traduisant par un CTF du second ordre négatif.

Il apparaît alors que notre capteur de monoxyde de carbone doit prendre en compte la sensibilité thermique induite par le guide d'onde de Love d'une part, dont dépend la sensibilité gravimétrique du dispositif et par la fonctionnalisation chimique de surface d'autre part. Le développement d'une référence de température utilisée au sein d'un système d'acquisition différentiel



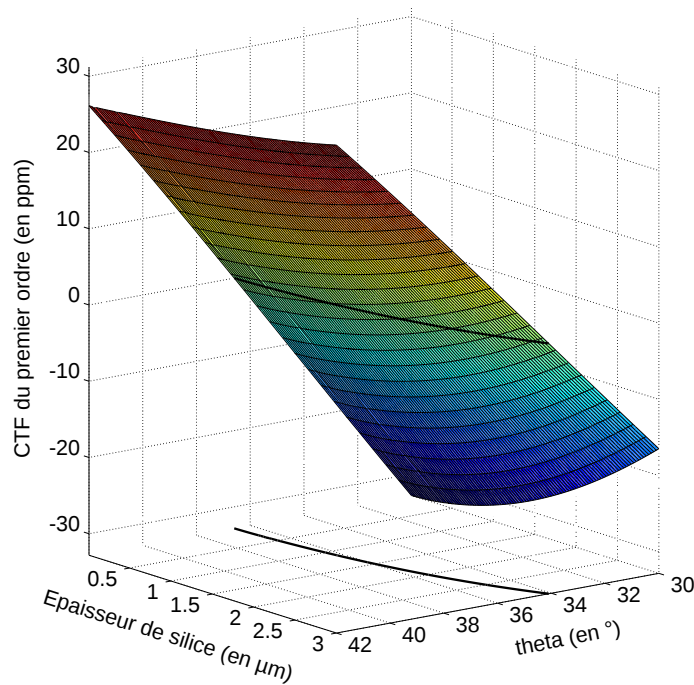


FIGURE 3.22 – Représentation du CTF d'un dispositif à ondes de Love en fonction de l'épaisseur du guide en silice et de l'orientation cristalline du substrat. La projection en noire montre la relation existante entre l'épaisseur du guide et l'angle  $\theta$  (rotation autour de l'axe cristallin  $l$ ) du substrat nécessaire à l'annulation du CTF.

représente une solution à cette problématique comme il a été évoqué précédemment dans le cas de notre capteur d'hydrogène. Une alternative à cette solution consiste à trouver un compromis entre les différents paramètres influant sur la sensibilité aux phénomènes thermiques. En effet, le CTF dépend de la coupe du substrat ainsi que de l'épaisseur de la couche de silice utilisée comme guide d'onde. La figure 3.22 offre une représentation de ce CTF au premier ordre en fonction de ces deux paramètres. Cette représentation met en lumière la possibilité de compenser les effets de température induit par la mise en place du guide de silice en recourant à une coupe du substrat adéquate permettant la mise au point d'un capteur intrinsèquement insensible aux effets thermiques. En effet, comme le montre la figure 3.22, un substrat de quartz nu de coupe  $(YXl)/36,6^\circ/90^\circ$  se trouve compensé en température alors que ce substrat surmonté d'une couche de silice de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur nécessite le recours à une coupe  $(YXl)/34^\circ/90^\circ$  pour bénéficier d'une compensation aux effets thermiques. En outre, une caractérisation du comportement en température de la couche de fonctionnalisation organique devra également faire l'objet d'une étude afin de reconcevoir le capteur pour maximiser sa stabilité vis-à-vis de la température.

### 3.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les choix faits concernant la structure de nos capteurs de gaz à base de ligne à retard à ondes de surface ont pu être justifiés et les séquences techniques mises en œuvre pour leur fabrication ont été exposées.

Le recours aux transducteurs interdigités à doigts doubles pour un fonctionnement hors de la condition de Bragg a été décrit et justifié dans ce chapitre de même que le choix de la découpe des bordures des capteurs selon une orientation inclinée de  $5^\circ$  par rapport à la direction de propagation des ondes élastiques pour minimiser les réflexions parasites en bordure de dispositifs. Le recours à ces techniques permet de minimiser les ondulations sur la fonction de transfert de la ligne à retard dans la bande de fréquence utile à son interrogation. En effet, ces ondulations caractérisées par une amplitude de quelques dB ont pu être réduite à un niveau inférieur au dB induisant une amélioration de la linéarité de la phase en fonction de la fréquence pour une précision de mesure accrue. Les séquences techniques de photolithographie utilisées, aussi bien pour la fabrication des transducteurs interdigités que pour les couches sensibles métalliques équipant nos capteurs d'hydrogène ont été détaillées. Une description de la fonctionnalisation chimique de nos capteurs de monoxyde de carbone par des composés organiques via la technique de nébulisation est également proposée dans ce chapitre.

La caractérisation électrique de nos dispositifs via un analyseur de réseau de marque *Rohde & Schwarz* a permis de mettre en lumière l'intérêt de l'adaptation des transducteurs à l'impédance de la source utilisée pour son interrogation. En effet, l'adaptation en impédance de nos capteurs a permis la réduction des pertes d'insertion à un niveau égal à 16 dB (contre 25 dB pour une ligne non-adaptée) sans donner lieu à un phénomène de triple transit incompatible avec l'interrogation du capteur.

La sensibilité aux phénomènes thermiques a également fait l'objet d'une caractérisation. Cette sensibilité aux variations de température constituant une limitation de la sélectivité de nos capteurs aux paramètres extérieurs, deux pistes sont proposées afin de pallier ce problème. La première consiste en un fonctionnement différentiel de nos capteurs recourant à une ligne de référence caractérisée par une sensibilité thermique identique à la ligne principale et une inertie vis-à-vis de la grandeur à mesurer. La seconde consiste à utiliser une coupe cristalline du substrat intrinsèquement compensée en température ou permettant de compenser la sensibilité thermique induite par la mise en place de guide d'onde élastique ou de fonctionnalisation chimique en surface du capteur.



# Chapitre 4

## Détection de gaz

### 4.1 Introduction

Nous présentons ici la cellule de mesure développée afin de réaliser des détections gazeuse dans des conditions de sécurité adaptées à la nocivité des composés testés. La stratégie d'interrogation des capteurs ainsi que l'électronique de mesure développée par David Rabus seront brièvement exposées. Les mesures de concentrations de monoxyde de carbone ainsi que d'hydrogène réalisées par le biais de nos capteurs seront aussi présentées, de même que les perturbations induites par la présence d'interférents. Il sera également fait état de l'intérêt du fonctionnement différentiel de nos capteurs pour minimiser la dérive à long terme et s'affranchir de certains paramètres extérieurs telles que les variations de pression ou de température. Des analyses complémentaires de type DRX et de perméation d'hydrogène à travers nos films minces de palladium et d'alliage palladium-yttrium seront également proposées dans ce chapitre afin de renforcer notre connaissance des phénomènes mis en jeu dans le fonctionnement de nos capteurs.

### 4.2 Banc de détection

La caractérisation complète des capacités de détection des capteurs que nous avons présentés dans les chapitres précédents nécessite de générer des atmosphères de tests maîtrisées en température, taux d'humidité, pression et composition chimique. Afin de garantir la sécurité de l'utilisateur et de prévenir la pollution de l'environnement de travail, une cellule de test hermétique et équipée d'organes de mesure adaptés a été mise au point. Le schéma présenté en figure 4.1 représente le banc de test.

La chambre d'analyse a été réalisée à partir de composants conçus pour l'instrumentation sous vide permettant une utilisation sous des conditions de pression allant du vide secondaire jusqu'à des pressions d'une dizaine de bars relatifs à la pression atmosphérique. Ce choix découle de la nécessité, d'une part, d'empêcher toute fuite de gaz dangereux, d'autre part, de permettre l'application d'un vide primaire en son sein pour favoriser la régénération de la couche sensible après

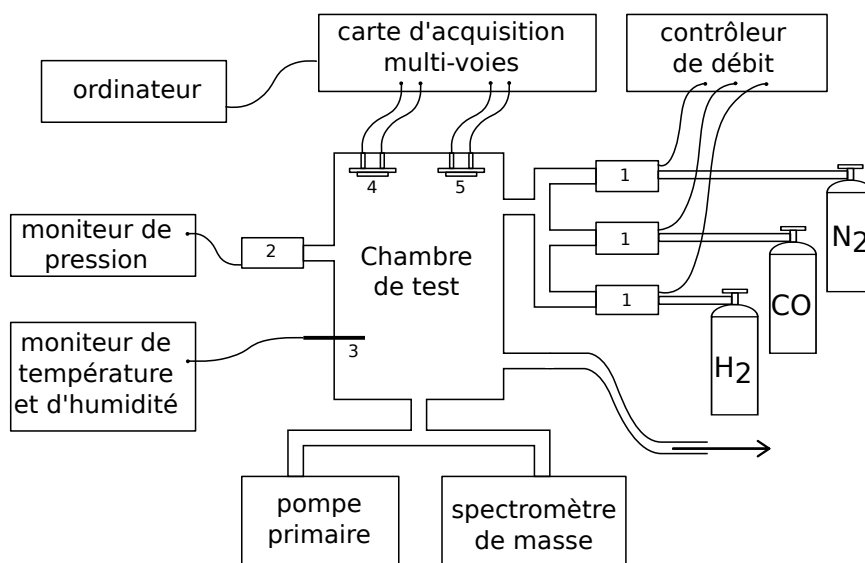


FIGURE 4.1 – Schéma descriptif du banc de détection de gaz.

1 : débitmètres massiques de gaz.

2 : jauge de vide.

3 : capteur de température et humidité relative.

4 et 5 : dispositifs SAW.

l'exposition au gaz. La génération d'atmosphères maîtrisées en concentration de gaz-cible s'effectue par le biais de 3 débitmètres massiques de gaz pilotés en tension, connectés à l'enceinte de test et commandés par un contrôleur de débit. Les capteurs testés sur ce banc de caractérisation étant intrinsèquement sensibles aux variations de température, un dispositif de suivi de ce paramètre a été mis en place au voisinage de notre capteur. La variation du taux d'humidité dans la chambre d'analyse induisant un effet de masse par condensation en surface du capteur, son suivi via un capteur d'humidité a également été mis en place. L'utilisation d'une croix «six voies», représentée en figure 4.2 comme chambre d'analyse permet le positionnement de huit lignes à retard de manière



FIGURE 4.2 – Modèle de croix à six brides utilisée ici comme chambre d'analyse de gaz.

symétrique par rapport au flux de gaz injecté en son sein. De cette manière, tous les capteurs sont exposés de façon identique au flux de gaz injecté dans la cellule. Afin d'éviter la contamination de cette chambre d'analyse par des gaz de l'atmosphère ambiante, un vide primaire est effectué préalablement à chaque mesure. La remontée jusqu'à une pression légèrement supérieure à une atmosphère est réalisée par le biais d'une injection d'azote pur à 99,999 %. La surpression d'azote est alors libérée par l'ouverture d'une fuite maîtrisée par laquelle s'évacuent les gaz à analyser au fur et à mesure de leur injection.

### 4.3 Stratégie d'interrogation des capteurs

Les différents dispositifs utilisés dans le cadre de ces travaux pour la détection de gaz utilisent les propriétés physiques d'ondes élastiques de surface. Pour la détection de monoxyde de carbone, des ondes de Love caractérisées par une polarisation transverse horizontale les rendant particulièrement sensibles à l'adsorption de masse en surface du dispositif ont été utilisées. La détection d'hydrogène exploite quant à elle, d'une part, la sensibilité à l'effet de masse (mass-loading) induit par l'absorption d'hydrogène dans la couche et d'autre part la sensibilité de l'onde de Rayleigh vis à vis des modifications des constantes élastiques du milieu au sein de laquelle elle se propage. Dans notre cas, ce milieu correspond à la couche sensible utile au piégeage de l'hydrogène en surface du capteur, constituée de palladium ou d'un alliage de palladium-yttrium. La résultante des phénomènes mis en jeu lors de l'absorption de gaz dans la couche sensible est la modification de la vitesse de phase de l'onde élastique. Un système d'acquisition embarqué équipé d'un logiciel de mesure a été mis au point au sein du département Temps-Fréquence dans le cadre de la thèse de doctorat de David Rabus [40] pour l'interrogation des capteurs SAW. Une stratégie d'interrogation en boucle ouverte délivrant des mesures avec une précision et une stabilité comparables à celles obtenues avec une approche en boucle fermée a été choisie. La figure 4.3 montre le schéma général de l'électronique de mesure et son aspect matériel en version «8 voies».

Un générateur numérique de fréquence (DDS<sup>47</sup>) de type AD9954 fournit un signal RF pour sonder les capteurs. La mesure de phase se fait alors suivant deux étapes. La première consiste en une caractérisation du capteur via un démodulateur I/Q fournissant des informations semblables au paramètre  $S_{21}$  délivrées par un analyseur de réseau. Cette caractérisation préalable à la détection est systématiquement effectuée en amont de l'interrogation de chaque capteur afin de définir son point de fonctionnement optimal. Comme indiqué en figure 4.4, le point de fonctionnement correspond à une fréquence sélectionnée au voisinage du maximum de transmission, centrée entre deux sauts de phase et autour de laquelle la variation de phase est quasi linéaire avec la fréquence. De cette manière, la plage de phase sur laquelle la mesure est effectuée se trouve optimisée. La seconde étape, rendue possible par l'ajout d'un démodulateur à bande étroite associé à un amplificateur à faible bruit, consiste en une mesure précise de la phase en sortie du capteur. Le démodulateur à

---

47. Direct Digital Synthesizer

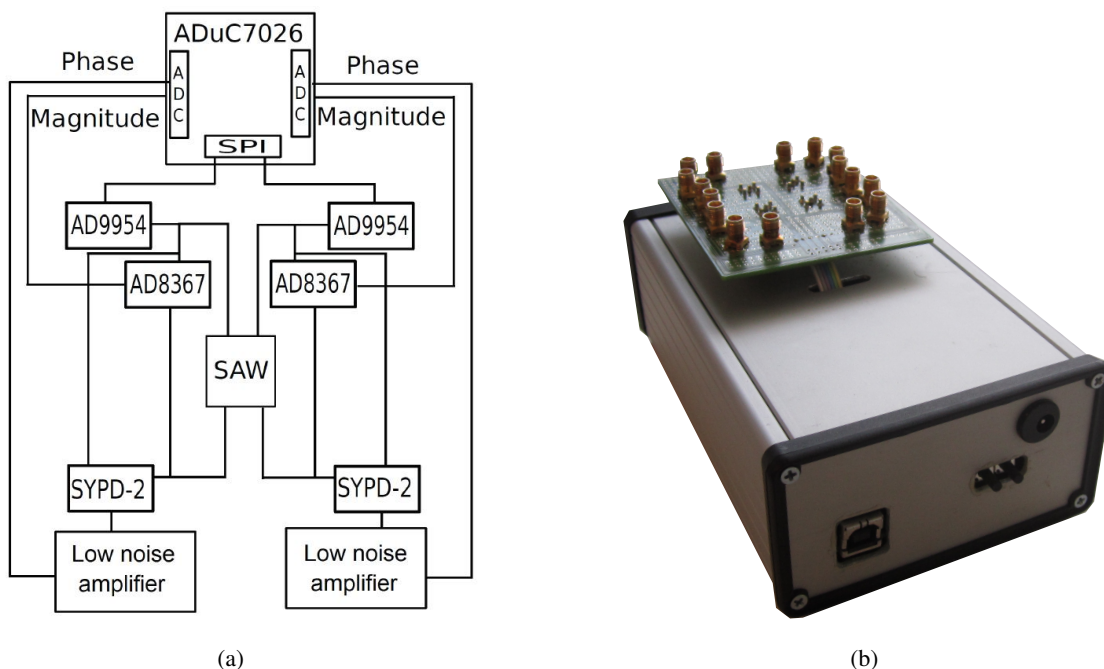


FIGURE 4.3 – Schéma (a) et photographie (b) de l'électronique d'interrogation permettant la mesure simultanée de huit capteurs.

bande étroite délivre un signal de phase avec une précision faible mais avec un niveau de bruit permettant l'amplification sans dégradation du signal. En effet, le niveau de bruit ne dépend que de l'étape de conversion analogique/numérique du signal. L'amélioration de la résolution du système de mesure de phase est ainsi obtenue par l'augmentation du gain. La plage de phase accessible se trouve alors limitée par la gamme de tension du convertisseur. Afin de pallier ce problème, lorsque la phase mesurée arrive en limite de gamme du convertisseur, le micro-contrôleur pilote le générateur de fréquence de manière à ce que la phase à mesurer corresponde à une tension dans cette gamme. Un tel système permet une mesure de la phase avec une résolution de quelques dizaines de millidegrés. L'électronique d'acquisition utilisée lors des travaux présentés ici est équipée de huit voies permettant l'interrogation quasiment simultanée de huit dispositifs SAW. Dans la mesure où les capteurs développés dans cette étude reposent sur un fonctionnement différentiel, pour lequel un dispositif vierge de fonctionnalisation est utilisé en tant que référence d'un second dispositif équipé quant à lui d'une fonctionnalisation chimique, l'interrogation de quatre capteurs différentiels de gaz est possible.

#### 4.4 Détection de monoxyde de carbone

Avec une centaine de décès en moyenne par an, le monoxyde de carbone représente la première cause de mortalité accidentelle par intoxication en France. Ses propriétés physico-chimiques

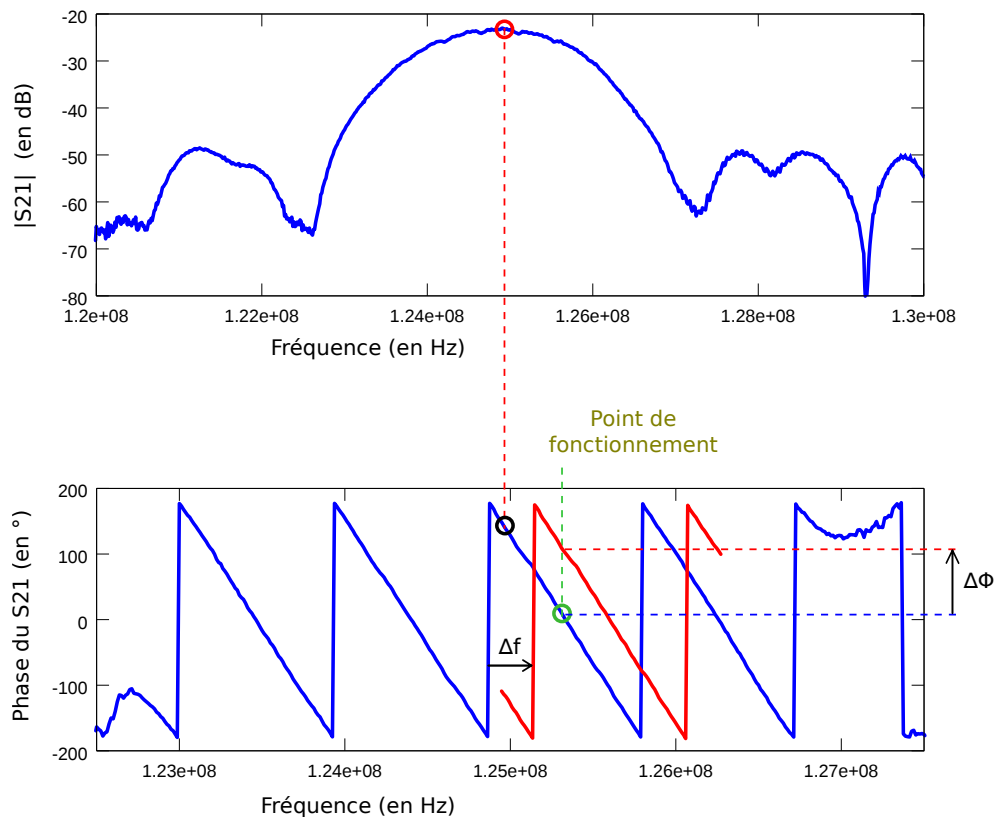


FIGURE 4.4 – Méthode de détermination du point optimal de fonctionnement de la ligne à retard.

rendent le monoxyde de carbone indétectable par l'organisme humain. L'absence d'odeur, de couleur et de saveur associée à une toxicité avérée en font un composé notablement dangereux. La figure 4.5 montre l'impact de l'exposition au monoxyde de carbone sur l'organisme d'un individu en fonction du temps d'exposition et de la concentration. La carboxyhémoglobine (COHB) constitue un complexe stable de monoxyde de carbone et d'hémoglobine se formant dans les globules rouges lors de l'inhalation de monoxyde de carbone et inhibant la délivrance d'oxygène aux différents organes. D'après l'INSERM<sup>48</sup>-CépiDc<sup>49</sup>, près de 300 cas de décès par année par intoxication au monoxyde de carbone (hors incendies et suicides) étaient à déplorer à la fin des années 1970 en France. Ce chiffre a été réduit à une centaine de cas entre 2000 et 2004, correspondant à une diminution des taux de mortalité annuels de plus de 75 % en 20 ans. En 2009, dernière année pour laquelle ces statistiques sont disponibles, 92 décès par intoxication au monoxyde de carbone ont été dénombrés. D'après le ministère de la santé, entre le 1er septembre et le 31 mars 2012, 3277 personnes ont été exposées à des émanations de monoxyde de carbone. Chaque année dès le début de la période de mise en route des chauffages collectifs et surtout individuels, la persistance des intoxications dues à ce gaz montre combien les efforts déployés pour lutter contre ces intoxications nécessitent d'être encore intensifiés. Le développement et la mise en place, à grande échelle, de

48. Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale

49. Centre d'épidémiologie sur les causes médicales de décès



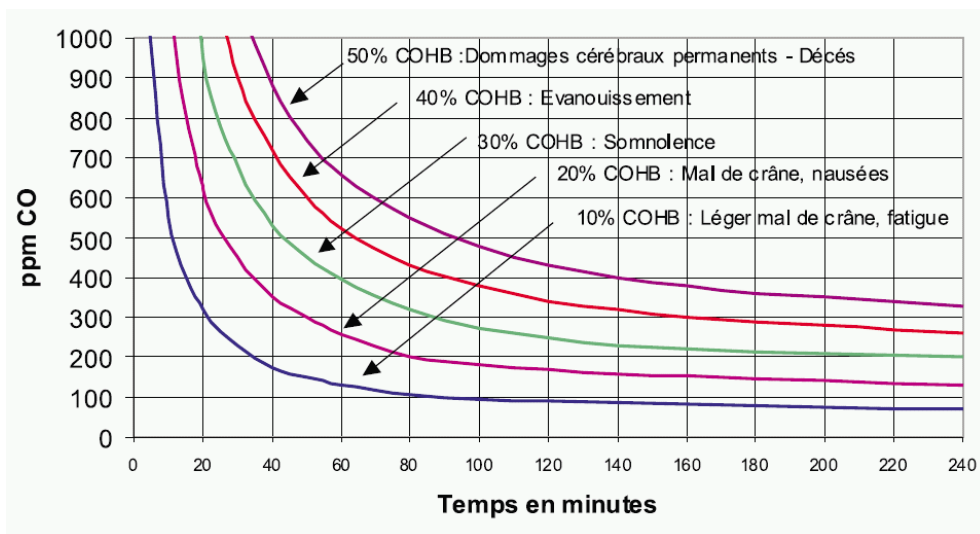


FIGURE 4.5 – Effets sur l'organisme humain de l'exposition au monoxyde de carbone en fonction de la concentration et du temps d'exposition.

dispositifs de détection de ce gaz apparaissent donc comme un enjeu de santé publique d'actualité. Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés de nos capteurs de monoxyde de carbone. Plus particulièrement, nous montrerons la capacité de ces derniers à discriminer différentes concentrations en l'absence et en présence de gaz interférant tel que l'oxygène ainsi que l'existence d'un seuil de détection inférieur au ppm. Au vue de la figure 4.5, nous attirons l'attention du lecteur sur la sensibilité de notre capteur face aux concentrations en gaz à détecter avant l'apparition de symptômes sur l'organisme humain. En effet, des effets néfastes se déclarent dès une durée d'exposition de deux minutes pour une concentration en monoxyde de carbone de 1000 ppm. Pour un temps d'exposition de 1,5 heure, ceux-ci apparaissent pour une concentration de 100 ppm. Ces concentrations sont supérieures à la limite de détection de notre capteur de plusieurs ordres de grandeur. Nonobstant ces considérations, la détection de monoxyde de carbone à des concentrations de l'ordre du ppm reste pertinente dans le cadre d'une analyse de l'air dans des volumes de plusieurs mètres cubes comme c'est le cas dans une habitation, un laboratoire ou un bureau. En effet, en raison de la présence d'air contaminé dans la pièce, un gradient de concentration s'établit entre le point d'émission du gaz toxique et le capteur. Il n'est de ce fait pas possible de rendre compte de la concentration effective en monoxyde de carbone au niveau du point d'émission par le biais d'un capteur situé à plus d'un mètre (par exemple) de ce point dans le volume de diffusion. La capacité de notre capteur à détecter une concentration cent fois inférieure à la concentration limite affectant l'organisme humain prend alors tout son sens. En outre, avec une limite de détection sub-ppm, notre capteur permettrait de répondre à la problématique de contrôle de la pollution, par le monoxyde de carbone, de l'hydrogène destiné à une applications de pile à combustible à membrane échangeuse de protons pour les véhicules routiers. En effet, la concentration maximum en monoxyde de carbone dans l'hydrogène proposée par l'ISO/TC 197 pour une telle application

est évaluée à 0,2 ppm.

#### 4.4.1 Détection de monoxyde de carbone à pression de l'ordre de $10^{-5}$ bar

Comme présenté au chapitre 1, les propriétés d'adsorption du monoxyde de carbone sur le corrole de cobalt sont optimales pour des pressions inférieures à 5 Torr ( $6,67 \cdot 10^{-3}$  bar) [53]. Afin de valider les capacités de notre dispositif à ondes élastiques guidées à sonder les propriétés de la couche de fonctionnalisation, une série de mesures a été effectuée sous un vide primaire de l'ordre de  $10^{-5}$  bar.

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux mettant en évidence les capacités de détection de notre capteur fonctionnalisé pour le monoxyde de carbone. L'affinité du corrole de cobalt pour ce gaz est maximisée pour des pressions de travail inférieures à 5 Torr [53]. Les mesures présentées en figure 4.6 ont donc, dans un premier temps, été réalisées à  $10^{-5}$  bar afin de valider la capacité du dépôt organique de fonctionnalisation à piéger le monoxyde de carbone en l'absence de gaz potentiellement interférant tel que l'oxygène. Nous avons maintenu le débit d'injection de gaz constant à 100 sccm<sup>50</sup> tout au long de l'expérience.

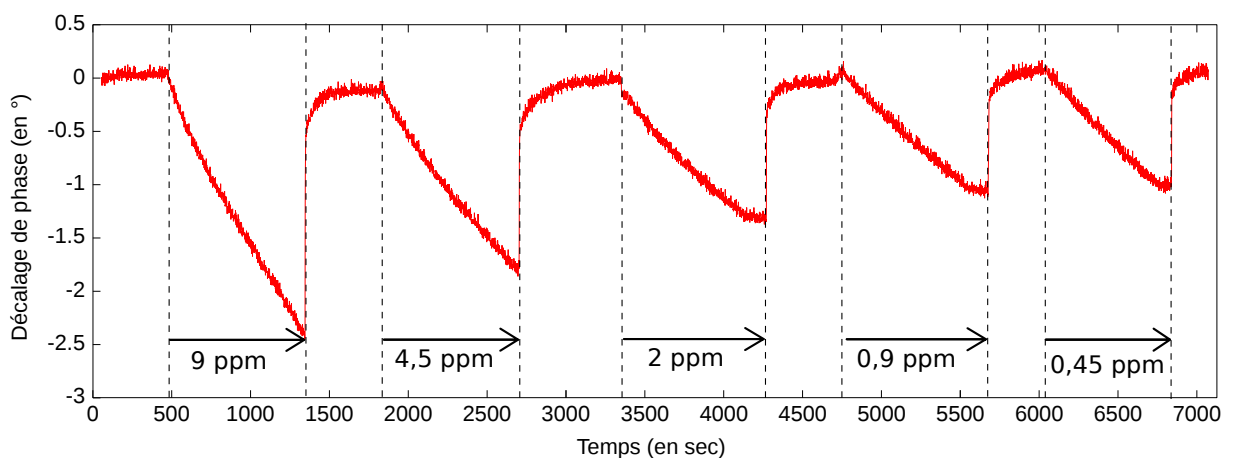


FIGURE 4.6 – Décalage de phase mesuré pour différentes concentrations de monoxyde de carbone pour une pression de travail de  $10^{-5}$  bar via un capteur SAW à ondes de Love fonctionnant à 125 MHz.

La figure 4.6 représente le signal typiquement obtenu lors de l'exposition du capteur à différentes concentrations de monoxyde de carbone. Chaque décalage de phase vers les valeurs basses correspond à l'exposition au gaz cible et représente l'effet de masse induit par l'adsorption de monoxyde de carbone dans la couche organique. Afin de caractériser ce décalage de phase, nous avons utilisé deux paramètres décrits en figure 4.7 que sont l'ampleur du décalage global jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre (noté « $\Delta\Phi$ » en figure 4.7) et la vitesse avec laquelle s'effectue ce

50. Standard Cubic Centimetre per Minute

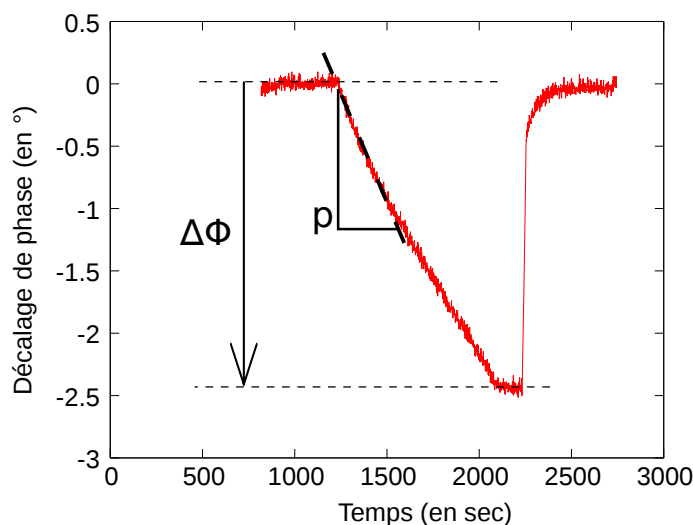


FIGURE 4.7 – Caractérisation du décalage de phase induit lors de l'exposition au gaz cible.

décalage de phase appelée «vitesse de variation de phase» dans la suite de ce manuscrit et notée «p» en figure 4.7.

Nous avons testé ici des capteurs fonctionnalisés par les deux composés organiques présentés dans le chapitre 1 que sont les corroles de cobalt et les porphyrines de fer. Les amplitudes des décalages subis par la phase de l'onde de Love ainsi que les vitesses de variations de phase sont représentées respectivement en figures 4.8(a) et (b) pour des concentrations allant de 0,45 ppm à 9 ppm. Nous constatons que ces deux paramètres permettent de caractériser la relation entre le décalage de phase et la concentration en gaz cible. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées permettant de valider les propriétés adsorbantes des composés de fonctionnalisation. Il apparaît que les deux paramètres varient de façon linéaire avec la concentration en gaz cible. De plus, comme le montre la figure 4.8, nous avons constaté que le comportement des deux types de capteurs était sensiblement identique lors d'une utilisation sous vide ; les coefficients de linéarité  $\alpha$  et  $\beta$  liant respectivement la vitesse de variation de phase  $p$  à la concentration en gaz et l'ampleur du décalage  $\Delta\Phi$  à la concentration sont comparables :

- $\alpha = -0,14 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  et  $\alpha = -0,16 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur utilisant la porphyrine de fer et  $\alpha = -0,16 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur exploitant les propriétés du corrole de cobalt.
- $\beta = -0,20 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  et  $\beta = -0,17 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur utilisant la porphyrine de fer et  $\beta = -0,23 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour la capteur fondé sur les propriétés du corrole de cobalt.

#### 4.4.2 Détection de monoxyde de carbone sous pression atmosphérique d'azote

Le but in fine des capteurs développés dans le cadre de ces travaux consiste en la détection de monoxyde de carbone atmosphérique en environnement domestique afin de garantir la sécurité

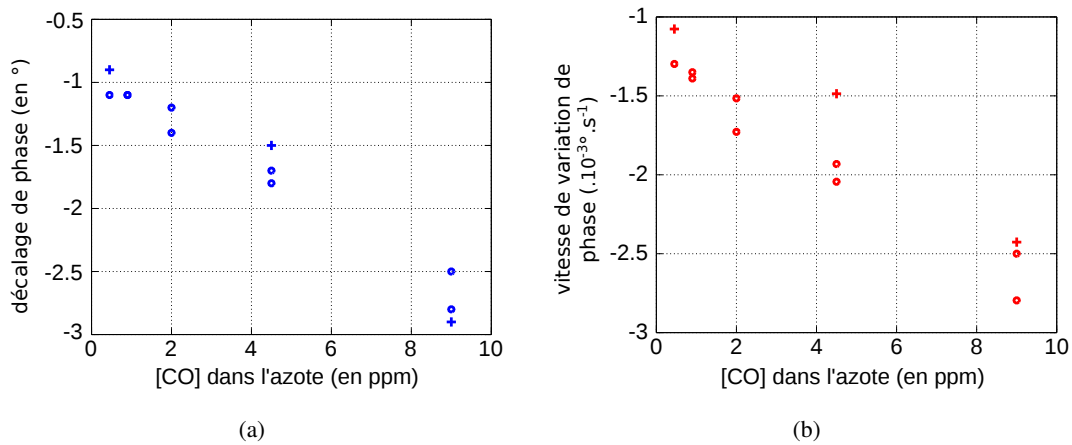


FIGURE 4.8 – Ampleur  $\Delta\Phi$  (a) et vitesse  $p$  (b) du décalage de phase du capteur en fonction de la concentration en monoxyde de carbone dans la chambre de test pour les deux fonctionnalisations testées (porphyrine de fer (symboles circulaires) et corrole de cobalt (symboles cruciformes)) à  $10^{-5}$  bars.

des personnes. Dans cette optique, une série de tests à pression atmosphérique a été engagée. Dans un premier temps, nous avons mené cette expérience avec de l'azote pur comme gaz vecteur afin de s'affranchir de l'interaction du dioxygène de l'air avec les composés organiques de fonctionnalisation. Les figures 4.9 et 4.10 montrent les résultats de détection à pression atmosphérique. Nous observons une relation de linéarité de la vitesse de variation de la phase de l'onde avec la concentration en monoxyde de carbone au voisinage du capteur. De plus, la reproductibilité des manipulations est meilleure que pour une détection sous  $10^{-5}$  bar. En effet, la figure 4.10 montre que le coefficient de linéarité entre vitesse de variation de phase et concentration reste quasiment constant pour toutes les séries de tests. En revanche, comme le prévoient les données techniques du corrole [53], la sensibilité du capteur se trouve réduite de moitié à pression atmosphérique par rapport à une expérimentation sous vide primaire.

Comme indiqué en figure 4.9, le protocole expérimental est différent de celui mis en œuvre pour les expériences sous vide présentées précédemment. Dans le cas présent, chaque injection de monoxyde de carbone est précédée d'un protocole en trois étapes permettant d'éviter la contamination du volume de la chambre de test par des gaz de l'atmosphère ambiante du laboratoire. La première consiste en une mise sous vide primaire de l'enceinte de test afin de s'assurer de l'absence de tout gaz en son sein et pour la régénération de la couche sensible équipant le capteur. La seconde consiste en l'injection, dans l'enceinte sous vide, d'un flux d'azote pur à 99.999 % jusqu'à l'obtention d'une pression d'azote dans l'enceinte supérieure, de quelques millibars, à la pression atmosphérique assurant la non contamination de l'enceinte par des gaz extérieurs à la cellule lors de la troisième étape. Cette troisième et dernière étape consiste en l'ouverture d'une fuite contrôlée permettant l'échappement de l'excédent d'azote hors de l'enceinte pour atteindre la pression atmosphérique puis celui des gaz à tester au cours de la manipulation.

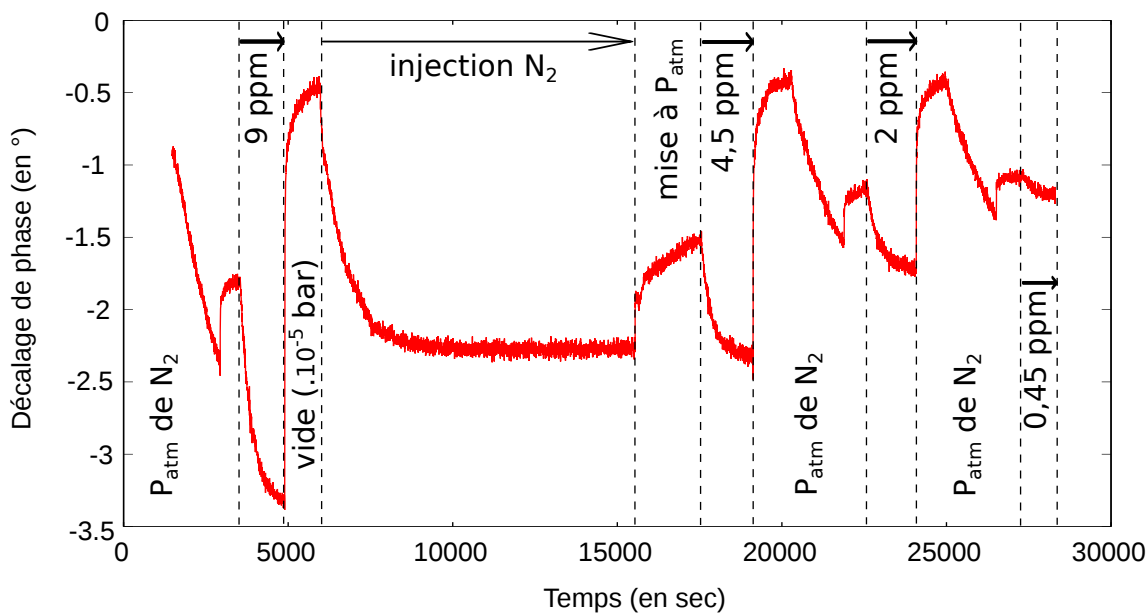


FIGURE 4.9 – Décalage de phase mesuré pour différentes concentrations de monoxyde de carbone dilué dans l’azote à pression atmosphérique via un capteur SAW à ondes de Love fonctionnant à 125 MHz.

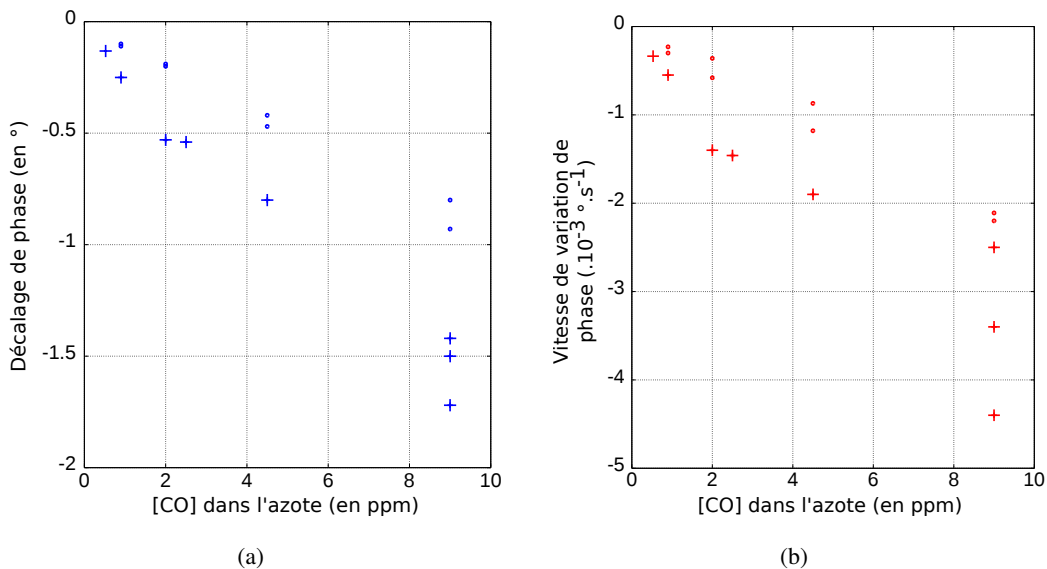


FIGURE 4.10 – Amplitude (a) et vitesse (b) du décalage de phase en fonction de la concentrations en monoxyde de carbone dans l’atmosphère du capteur fonctionnalisé avec des porphyrines de fer (symboles circulaires) et des corroles de cobalt (symboles cruciformes) sous pression atmosphérique d’azote.

Les figures 4.10(a) et (b) montrent que l’amplitude du décalage de phase induit sur un capteur fonctionnalisé par les corroles de cobalt dépasse celui d’un capteur fonctionnalisé par les porphyrines de fer. De la même manière, la vitesse de variation de la phase est plus grande en valeur

absolue pour toutes les concentrations en monoxyde de carbone étudiées avec le capteur utilisant les corroles de cobalt par rapport à celui s'appuyant sur les propriétés des porphyrines de fer. Il apparaît alors que l'affinité du corrole de cobalt pour le monoxyde de carbone est plus grande que celle de la porphyrine de fer. Les coefficients de linéarité  $\alpha$  et  $\beta$  liant respectivement la vitesse de variation de phase  $p$  à la concentration en gaz et l'ampleur du décalage  $\Delta\Phi$  à la concentration sont sensiblement différents selon le type de fonctionnalisation utilisé dans le cadre d'une mesure à pression atmosphérique :

- $\alpha = -0,23 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  et  $\alpha = -0,24 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur utilisant la porphyrine de fer.  $\alpha = -0,34 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  et  $\alpha = -0,34 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour la capteur fondé sur les propriétés du corrole de cobalt.
- $\beta = -0,09 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  et  $\beta = -0,10 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur utilisant la porphyrine de fer.  $\beta = -0,15 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  et  $\beta = -0,16 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour la capteur fondé sur les propriétés du corrole de cobalt.

#### 4.4.3 Détection de monoxyde de carbone sous pression atmosphérique d'air

Afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation de nos capteurs, des tests visant à caractériser leur comportement lors d'une exposition au monoxyde de carbone dilué dans l'air à pression atmosphérique ont été réalisés. Pour ce faire, un flux d'air synthétisé à partir d'oxygène (19 %) et d'azote (81 %) purs à 99,999 % a été injecté au sein de la chambre de test préalablement à l'injection de monoxyde de carbone. Comme le montre la figure 4.11, le protocole expérimental suit les mêmes règles que précédemment dans le cadre de la dilution dans l'azote, à la différence près qu'une injection d'air «synthétique» est réalisée suite à l'obtention de l'atmosphère azotée à pression atmosphérique et préalablement à l'injection de monoxyde de carbone. Nous avons alors constaté l'effet de la présence d'oxygène sur la réponse du capteur ainsi que les conséquences sur la détection de monoxyde de carbone.

Il apparaît en figure 4.11 que l'exposition à l'air synthétique engendre un décalage vers les basses valeurs de phase symptomatique de l'effet gravimétrique induit par l'adsorption d'oxygène dans la couche sensible. Comme le montrent les figures 4.12(a) et (b), ce décalage ne constitue pas une entrave à la détection de monoxyde de carbone puisque que l'amplitude du décalage de phase induit ainsi que la vitesse avec laquelle il s'effectue sont identiques à ce qui a pu être observé dans le cas d'une dilution du monoxyde de carbone dans l'azote pur (cf figure 4.10(a) et (b)). Les coefficients de linéarité  $\alpha$  et  $\beta$  liant respectivement la vitesse de variation de phase  $p$  à la concentration en gaz et l'ampleur du décalage  $\Delta\Phi$  à la concentration, la linéarité de la relation entre la concentration de monoxyde de carbone et la vitesse de variation de phase  $p$  ainsi que celle existant entre la concentration et l'amplitude du décalage de phase  $\Delta\Phi$  sont respectivement caractérisées par les coefficients de linéarité  $\alpha$  et  $\beta$  ;

- $\alpha = -0,19 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur utilisant la porphyrine de fer et  $\alpha = -0,48 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour la capteur fondé sur les propriétés du corrole de cobalt.

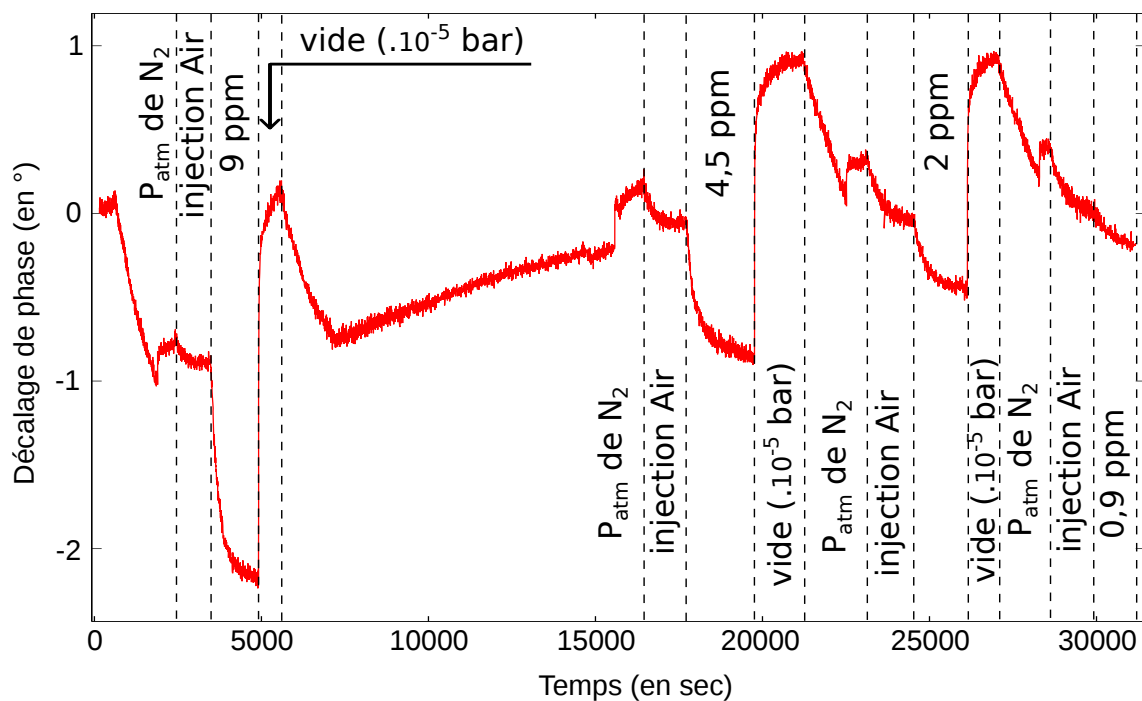


FIGURE 4.11 – Décalage de phase d'un capteur SAW à ondes de Love fonctionnant à 125 MHz mesuré pour différentes concentrations de monoxyde de carbone dilué dans de l'air synthétique à pression atmosphérique.

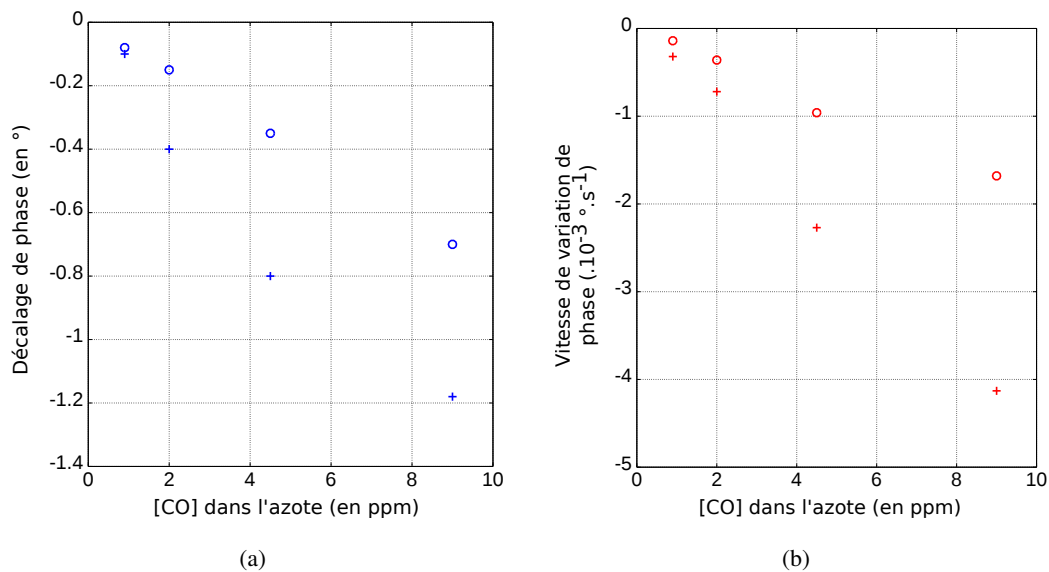


FIGURE 4.12 – Amplitude  $\Delta\Phi$  (a) et vitesse  $p$  (b) du décalage de phase du capteur fonctionnalisé avec des porphyrines de fer (symboles circulaires) et des corroles de cobalt (symboles cruciformes) en fonction de la concentration en monoxyde de carbone à pression atmosphérique d'air.

–  $\beta = -0,08 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour le capteur utilisant la porphyrine de fer et  $\beta = -0,13 \text{ } ^\circ \cdot \text{ppm}^{-1}$  pour la capteur exploitant les propriétés du corrole de cobalt.

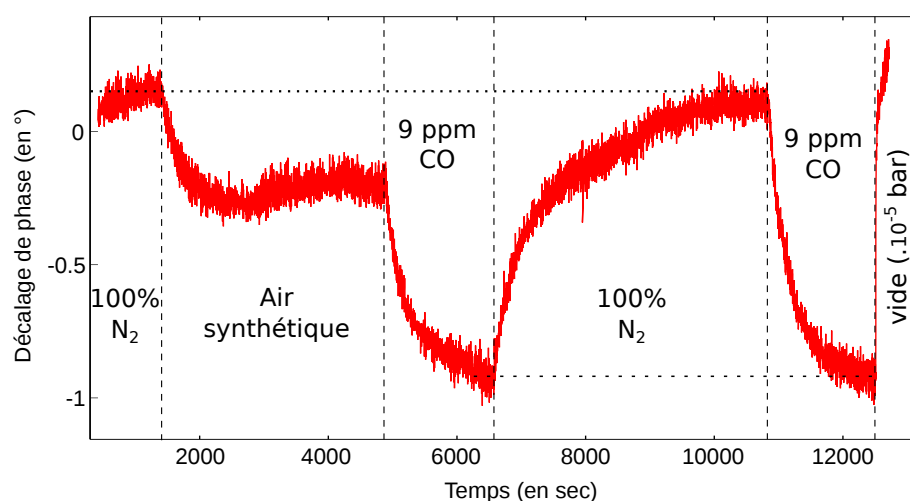


FIGURE 4.13 – Comparaison du décalage de phase d'un capteur fonctionnalisé par des corrolles de cobalt induit par l'injection consécutive d'air et de monoxyde de carbone à 9 ppm par rapport à une injection unique de monoxyde de carbone à 9 ppm.

Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques du corrole [53] qui, malgré sa sélectivité vis-à-vis du monoxyde de carbone, prévoit une réactivité non nulle vis-à-vis de l'oxygène.

La figure 4.13 permet de comparer les décalages de phase induits d'une part par l'exposition consécutive à l'air puis au monoxyde de carbone à 9 ppm et d'autre part par l'exposition au monoxyde de carbone à 9 ppm uniquement. Comme le symbolisent les traits pointillés horizontaux en figure 4.13, il apparaît que l'exposition consécutive à l'air puis au monoxyde de carbone à 9 ppm induit un décalage d'amplitude quasiment égale à celle observée dans le cas de l'exposition au monoxyde de carbone uniquement. Les masses molaires du dioxygène ( $M=32 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et du monoxyde de carbone ( $M=28 \text{ g.mol}^{-1}$ ) étant proches, il n'est a priori pas possible de déterminer si le monoxyde de carbone remplace le dioxygène adsorbé dans les sites de fixation ou s'il s'adsorbe dans les sites laissés vacants par ce dernier. Ces observations ne permettent donc pas de conclure quant à la sélectivité effective du corrole de cobalt. En revanche, nous constatons que la présence de dioxygène à 21 % dans le gaz injecté induit un décalage de phase 2,2 fois moindre que celui induit lors de l'injection de monoxyde de carbone à 9 ppm. De plus, les vitesses de variations de phase représentatives de la dynamique d'adsorption des gaz sur le composé organique est 4,5 fois moindre dans le premier cas (air synthétique) que dans le second (azote pur). La concentration en monoxyde de carbone utilisée ici étant de cinq ordres de grandeur moindre que la concentration en dioxygène, il apparaît que l'affinité du corrole de cobalt pour le dioxygène est très inférieure à celle pour le monoxyde de carbone. Malgré cet état de fait, l'interaction entre le dioxygène et le corrole de cobalt modifie les conditions opératoires du capteur et ne peut, à ce titre, pas être ignorée.



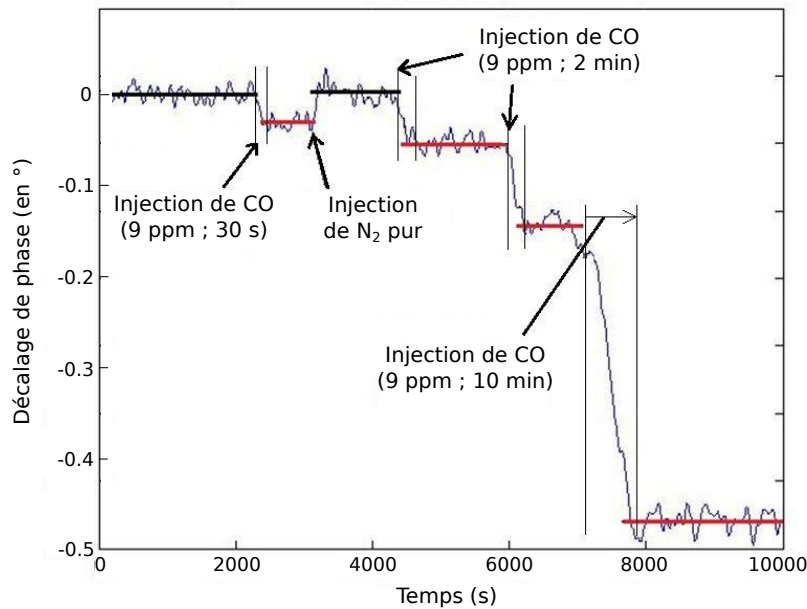


FIGURE 4.14 – Détection d'une accumulation de monoxyde de carbone dans une atmosphère confinée par le biais d'un capteur SAW fonctionnalisé par des corrolles de cobalt.

#### 4.4.4 Détection d'une accumulation de monoxyde de carbone en atmosphère confinée

L'expérience dont les résultats sont représentés en figure 4.14 diffère de celle présentée précédemment dans le sens où les injections de gaz ne s'effectuent pas de manière continue mais discrète tout au long de la manipulation. Dans les premières minutes de l'expérience, le capteur est placé au sein de la chambre de test dans une atmosphère stagnante constituée d'azote à pression atmosphérique. On réalise ensuite une injection de monoxyde de carbone concentré à 9 ppm dans l'azote durant 30 secondes. Nous constatons alors un décalage de phase de  $36.10^{-3}$  degré vers les valeurs basses traduisant l'adsorption de gaz au sein de la couche sensible. Il est intéressant de noter que le niveau de phase atteint est maintenu après la fin de l'exposition au gaz. L'injection d'azote pure qui suit a pour effet le retour au niveau de phase initial, montrant la désorption du gaz de la couche sensible. Ce comportement met en lumière la sensibilité du capteur aux variations de la pression partielle du gaz cible. Dans un second temps, le capteur se trouve consécutivement exposé au gaz toxique pendant des durées de quelques minutes entrecoupées de temps de repos allant de dix à vingt minutes. Cette expérience démontre la capacité du capteur à détecter une concentration en gaz non constante au cours du temps, contrairement à ce qui était étudié jusque là dans les différentes expériences présentées précédemment dans ce chapitre. Ce comportement renforce notre conviction que ce type de capteur présente un réel potentiel pour une application en condition réelle.

#### 4.4.5 Intérêt du fonctionnement en mode différentiel

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les dispositifs de mesure présentés dans ce manuscrit ont été prévus pour un fonctionnement en mode différentiel permettant de minimiser, voire de s'affranchir, de l'influence de certains paramètres extérieurs tels que les variations de température, de pression et d'humidité au voisinage du capteur. La figure 4.15 décrit l'évolution, au cours de deux cycles de mesure, des signaux issus du capteur (en rouge), de la ligne de référence (en vert) et du résultat de leur comparaison ("Différentiel") (en noir). Nous montrons ainsi que le recours à l'acquisition différentielle permet de limiter l'influence des variations de pression telles qu'observées lors de l'injection d'azote réalisée préalablement aux deux injections de monoxyde de carbone, pour passer du vide primaire à une surpression d'azote de quelques millibars au sein de la chambre d'analyse. En effet, même si dans les premiers instants de cette injection d'azote, la ligne «capteur» subit un décalage de phase plus rapide que la ligne de référence, induisant un décalage sur le signal différentiel, les comportements des deux lignes convergent pour produire un signal différentiel constant représentatif d'une quasi insensibilité à la variation de pression. Celle-ci est confirmée au moment de la mise à pression atmosphérique. En effet, les décalages de phase induits sur les lignes «capteur» et «référence» par le passage d'une légère surpression d'azote à la pression atmosphérique sont identiques et aboutissent à un signal différentiel constant. Nous constatons sur cette même figure l'insensibilité de la ligne de référence à l'injection de monoxyde de carbone à 2 ppm et 0,45 ppm, validant le bien-fondé de son utilisation en tant que référence. En revanche, il apparaît que le système différentiel ne permet pas de compenser parfaitement la mise sous vide primaire suivant la détection de monoxyde de carbone. Nous constatons en effet, en figure 4.15, une différence des niveaux de phase sous vide entre le début du premier et du second cycle de détection. Nous ne pouvons donc fonder nos interprétations des résultats uniquement sur le signal différentiel. La détection des variations de phases corrélées et non corrélées reste nécessaire à une interprétation en post-traitement pour fournir une valeur pertinente de mesure de concentration.

La stabilité du signal à long terme constitue un autre avantage apporté par l'utilisation du système différentiel. Comme le montre la figure 4.16, la mesure du signal «capteur» sous un flux neutre d'azote présente des fluctuations d'une ampleur allant jusqu'à deux degrés de phase sur une durée de quatorze heures avec un écart-type de 0,72783 degré. Ces fluctuations sont identiques pour les lignes «référence» et «capteur». Le recours à l'acquisition différentielle permet donc d'obtenir un signal (en noir) stable présentant un décalage de phase minimum sur une durée de quatorze heures avec un écart-type de seulement 0,072868 °, soit dix fois moins important que dans le cas d'une acquisition classique.

Sur la base de ces observations, nous établissons que l'utilisation du système différentiel pour la mesure de monoxyde de carbone par le biais de notre capteur apporte un gain en termes de stabilité du signal à long terme (> dix heures) comme à court terme (sur un cycle de détection de

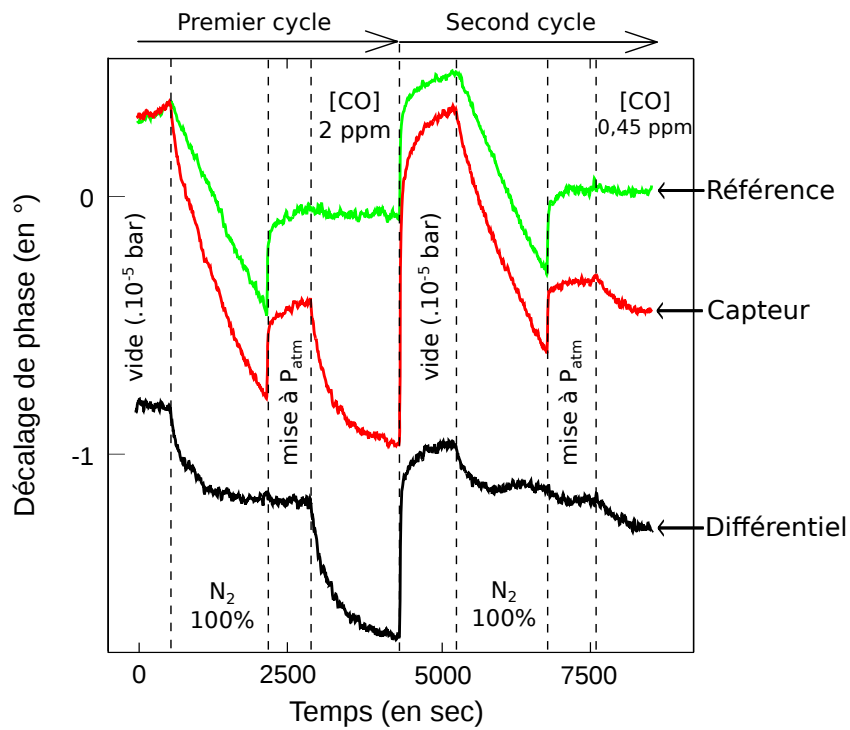


FIGURE 4.15 – Influence de l'utilisation d'une acquisition différentielle sur le signal de mesure au cours d'un cycle de détection de gaz.

gaz cible).

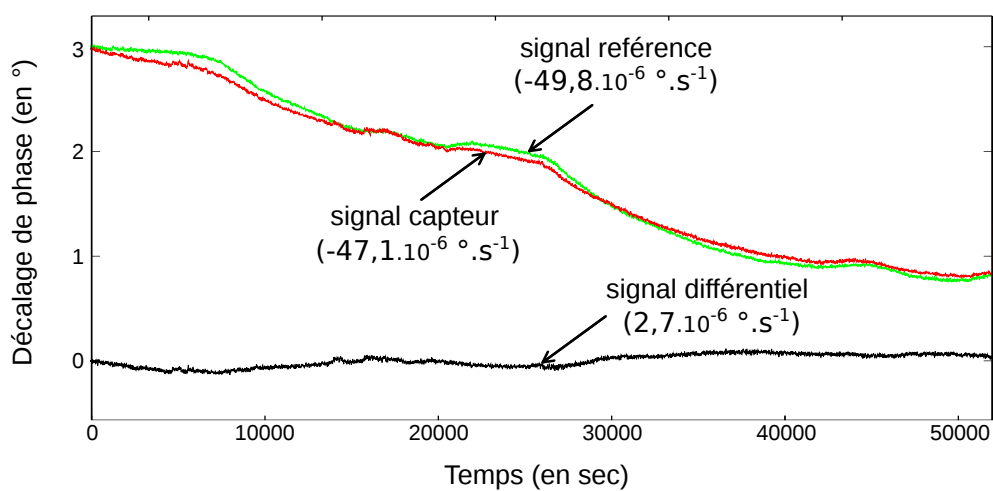


FIGURE 4.16 – Influence de l'utilisation d'une acquisition différentielle sur la stabilité à long terme du signal de mesure.

## 4.5 Détection de H<sub>2</sub>

Dans le cadre du développement de notre capteur, nous cherchons à exploiter les capacités bien connues du palladium à absorber l'hydrogène [85]. Cette absorption engendre successivement la formation de différentes phases volumiques appelées «alpha» et «béta» au cours de l'hydrogénation de la maille. Le rapport  $X = \frac{n_H}{n_{Metal}}$  permet de décrire l'état d'hydrogénation du métal. La phase «alpha» constitue une solution solide d'insertion apparaissant durant les premiers stades de l'hydrogénation et présentant la même structure cristallographique que le métal avant l'hydrogénation. La phase «béta» correspond quant à elle à une phase d'hydrure ayant des propriétés cristallographiques différentes du réseau originel. Les travaux de Maeland en 1968 [57] ont mis en évidence d'une part la présence d'hydrogène dans les sites octaédriques du réseau CFC dans le cas de ces deux phases et d'autre part l'isotropie de la dilatation induite par l'insertion du gaz dans la maille. La transition entre ces deux phases se faisant de manière très progressive, il existe une large gamme de valeurs de  $X$  pour lesquelles les deux phases coexistent.

Dans cette section, nous montrons de quelle manière l'intégration d'une couche de palladium au sein d'une ligne à retard à ondes élastiques permet la détection d'hydrogène en phase gazeuse dans des conditions standards de pression et de température. À l'instar de D'Amico qui publia en 1983 [86] une étude préliminaire sur le sujet, nous avons réalisé la détection d'hydrogène en phase gazeuse via une ligne à retard ainsi fonctionnalisée [87]. Le capteur alors utilisé consistait en une ligne à retard fabriquée sur niobate de lithium avec une fréquence de synchronisme de 75 MHz et un chemin de propagation de 1,3 cm couvert d'une couche de palladium de 300 nm d'épaisseur. La capacité de détection de l'hydrogène d'un tel dispositif avait alors été établie et le seuil de détection estimé à 50 ppm. Dans le cadre de nos travaux, nous avons focalisé nos efforts sur l'étude des mécanismes mis en jeu dans l'interaction entre hydrogène et palladium ainsi qu'entre le palladium et l'onde élastique utilisée pour sonder les propriétés de la couche absorbante. Nous avons corrélé pour ce faire les résultats de simulation montrés au chapitre 2 de ce manuscrit aux résultats expérimentaux présentés dans cette section. En particulier, nous avons réalisé une analyse structurale par diffraction de rayons X d'une couche de palladium de manière simultanée avec l'acquisition de la variation de vitesse de l'onde de Rayleigh se propageant en son sein. Nous avons de plus évalué l'intérêt du recours à un alliage métallique de palladium et d'yttrium pour maximiser la sensibilité du capteur ainsi que sa durée de vie. Nous reportons également les résultats de ces tests au sein de ce chapitre.

### 4.5.1 Détection d'hydrogène à pression atmosphérique et température ambiante

Nous exposons dans cette section la capacité du capteur à détecter des concentrations en hydrogène de l'ordre du pourcent dans des conditions normales de pression et de température. La figure 4.17 représente un test préliminaire validant la capacité de notre capteur à détecter des concentrations d'hydrogène proche de la saturation. Comme illustré en figure 4.17, nous avons réalisé la

détection d'hydrogène à 95 % dans un air dont l'humidité relative s'élève à 35 % RH<sup>51</sup> et 20 °C en une vingtaine de secondes ; même si le temps nécessaire pour atteindre un état d'hydrogénation stable est de l'ordre de 80 min. Notons que ce temps est conditionné par l'épaisseur de fonctionnalisation et que le recours à des couches de quelques dizaines de nanomètres permet de réduire ce délai à une durée de l'ordre de la minute pour une concentration en hydrogène de 2 % (figure 4.19 page 118).

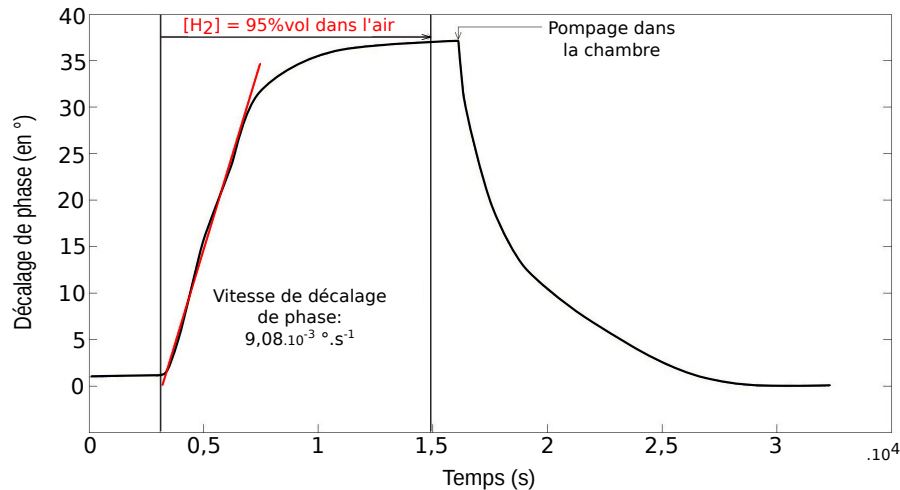


FIGURE 4.17 – Détection d'hydrogène à 95 % dans l'air ambiant via un dispositif SAW fonctionnalisé par une couche de palladium de 300 nm d'épaisseur.

La figure 4.18 montre les résultats expérimentaux de détection obtenus après l'exposition du capteur à des concentrations de l'ordre du pourcent utilisant de l'azote en tant que gaz porteur. Nous mettons ici en évidence la sensibilité de notre capteur à la pression partielle de H<sub>2</sub> et l'équilibre d'adsorption-désorption s'établissant entre la couche sensible et l'atmosphère. Cet équilibre dépend directement de la concentration en hydrogène dans l'atmosphère au voisinage du capteur, conditionnant la quantité de gaz présent dans la couche et, par voie de conséquence, l'amplitude du décalage de phase de la signature de l'onde de Rayleigh utilisée pour sonder les propriétés de celle-ci. En outre, l'évolution non-linéaire du décalage de phase avec la concentration de H<sub>2</sub> révèle un phénomène de dispersion modale. En effet, si les effets gravimétriques et élastiques mis en jeu dans la variation de vitesse de l'onde sont des phénomènes purement linéaires, le guidage sous la couche absorbante induit des effets de dispersion modifiant la relation habituelle de proportionnalité entre fréquence et nombre d'onde, caractéristique des ondes dites de Rayleigh en surface libre.

**Influence de l'épaisseur de fonctionnalisation** Comme le montre la figure 4.19(a), l'épaisseur de fonctionnalisation métallique constitue un paramètre dont l'influence sur la réponse du capteur

51. Relative Humidity

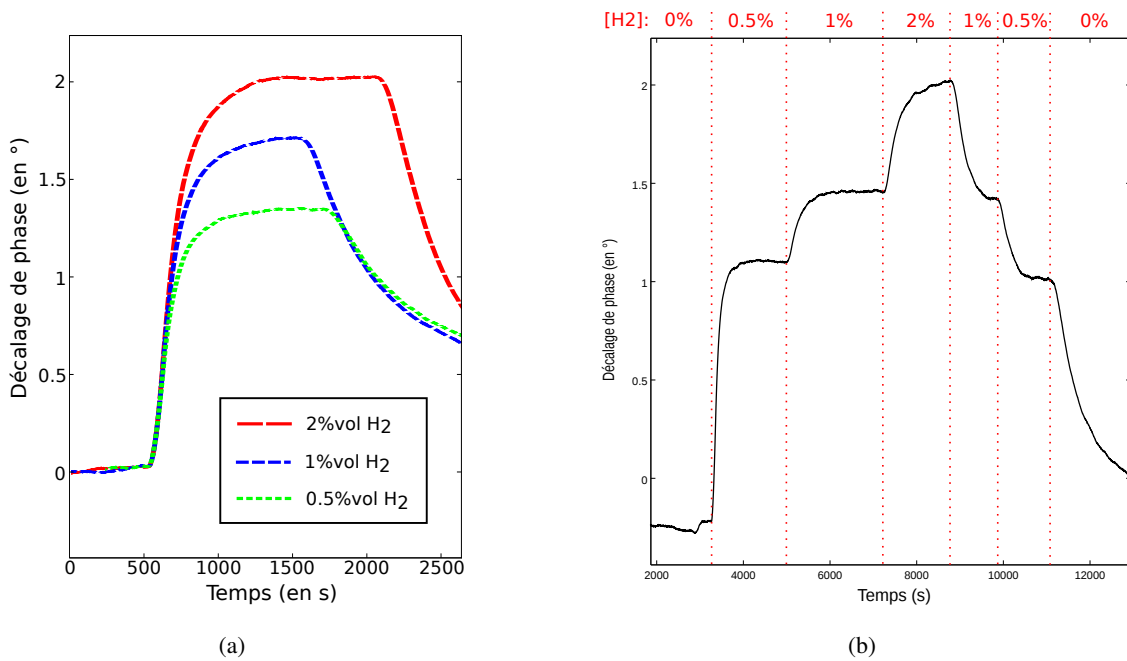


FIGURE 4.18 – Décalage de phase mesurés lors de la détection d’hydrogène entre 0,5 %vol et 2 %vol dilué dans l’azote par le biais d’un dispositif SAW équipé d’une couche sensible de palladium de 47 nm d’épaisseur recuite 2 h à 200 °C.

(a) Une étape de mise sous vide primaire pour désorption des gaz de la couche de fonctionnalisation est réalisée préalablement à chaque injection d’hydrogène.

(b) Expositions successives à différentes concentrations de H<sub>2</sub> sans étape intermédiaire de désorption sous vide.

est prépondérante [88]. Comme nous l’avons présenté dans l’étude théorique des capteurs d’hydrogène (chapitre 2), les contributions des effets gravimétriques et élastiques sur la propagation de l’onde sont modulées par l’épaisseur de fonctionnalisation. Les résultats expérimentaux présentés ici montrent bien la coexistence des deux phénomènes. Il apparaît en outre que pour une certaine épaisseur de métallisation, voisine de 25 nm, les deux phénomènes se concurrencent mutuellement. Nous constatons par conséquent pour cette épaisseur de métallisation une indétermination sur la prépondérance de l’un ou l’autre de ces deux phénomènes antagonistes (symboles triangulaires en figure 4.19). Il convient donc de se positionner loin de ce point de fonctionnement afin d’éviter ce comportement ambigu, source d’erreur sur la lecture du signal capteur.

**Utilisation de l’alliage palladium-yttrium** Afin d’améliorer la réactivité du capteur, nous avons tenté de maximiser la dynamique d’absorption de l’hydrogène dans la couche sensible. À partir des travaux réalisés par L. Yi et al. [60], nous avons entrepris l’ajout d’yttrium dans la couche de palladium. Cet élément ayant un rayon atomique plus important que le palladium, sa substitution dans la maille CFC du palladium doit permettre un élargissement du paramètre de maille condui-

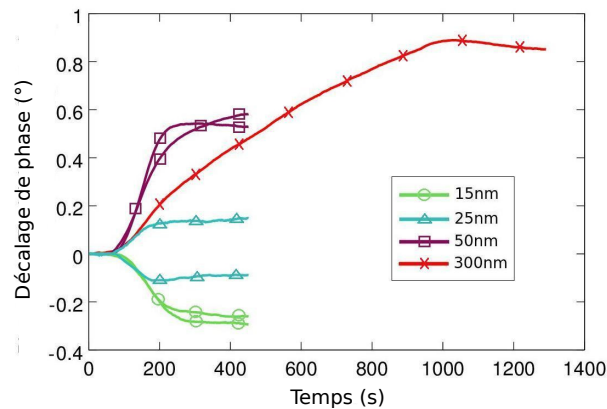


FIGURE 4.19 – Signal de phase de capteurs fonctionnalisés avec des couches de palladium de différentes épaisseurs suite à leur exposition à l'hydrogène à 2 %vol dilué dans l'azote.

sant à une plus grande perméabilité de la couche vis-à-vis de l'hydrogène que le palladium seul. En revanche, ce composé étant un catalyseur de la dissociation de l'eau en hydrogène, une couche de protection de quelques nanomètres de palladium a été mise en place en surface de la couche sensible.

Les résultats expérimentaux montrés en figure 4.21 (symboles circulaires rouge) révèlent une prépondérance de l'effet de masse par rapport aux effets liés aux modifications d'élasticité de la couche pour les capteurs équipés d'une couche d'alliage Pd-Y. En effet, le dispositif fonctionnalisé avec une couche de palladium pure subit un décalage de phase vers les hautes fréquences alors que le dispositif fonctionnalisé avec une couche d'alliage présente un décalage de phase vers les basses fréquences, représentatif d'un effet gravimétrique prédominant. Nous attribuons cette prépondérance de l'effet gravimétrique sur l'effet élastique aux contraintes existantes au sein de la couche d'alliage après son dépôt en surface du capteur. Ces contraintes, mises en lumière par les analyses DRX présentées en figure 3.15(b) au chapitre 3, entravent la modification des constantes élastiques au cours de l'hydrogénation de la couche. De ce fait, seul l'effet gravimétrique est observé. La réalisation d'un recuit à 200°C durant deux heures permet de relaxer ces contraintes comme le montre la figure 3.15(b) au chapitre 3. Suite à cette relaxation, la modification des constantes élastiques induite par l'hydrogénation s'exprime comme dans le cas du palladium pur. On constate alors, comme le montre la figure 4.20, une augmentation de la vitesse de phase pour chaque concentration testées. Il apparaît en outre que le décalage induit par l'hydrogénation est 1,7 fois plus important dans le cas de l'utilisation d'une couche de fonctionnalisation en alliage de palladium-yttrium recuit que dans le cas d'une couche de palladium pur. Les décalages de phase induits sur les capteurs fonctionnalisés par des couches de différentes natures et épaisseurs et ayant subi ou non un recuit sont synthétisés en figure 4.21.

Afin de valider et de quantifier l'évolution des propriétés d'absorption de la couche de fonctionnalisation en palladium suite à l'ajout d'yttrium, des mesures de perméation d'hydrogène à

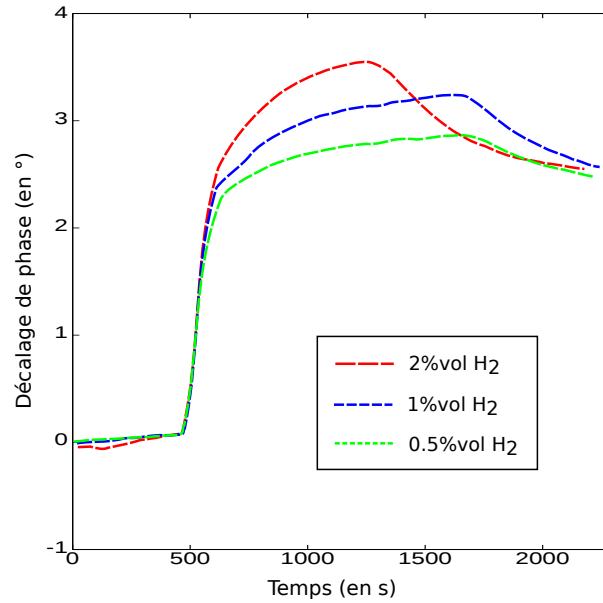


FIGURE 4.20 – Détection d'hydrogène entre 0,5 %vol et 2 %vol dans l'azote par le biais d'un dispositif SAW équipé d'une couche sensible d'alliage de palladium et d'yttrium de 60 nm d'épaisseur recuite 2 h à 200 °C.

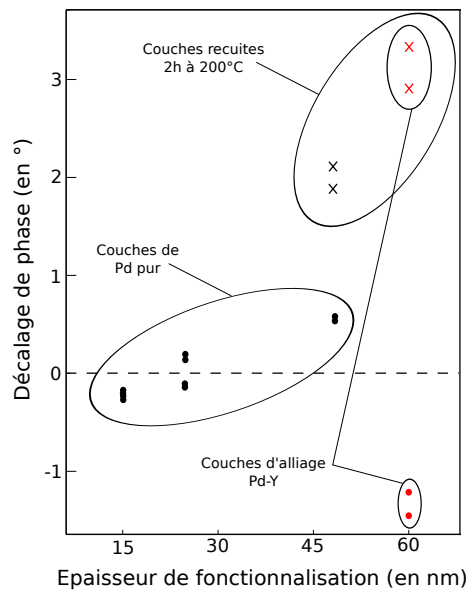


FIGURE 4.21 – Décalage de phase induit par l'exposition à 2%vol d'hydrogène dilué dans l'azote sur des capteurs équipés de couche sensible de palladium pur (symboles noir) et d'alliage palladium-yttrium (symboles rouge). Les symboles circulaires correspondent à des couches non recuites et les symboles cruciformes à des couches recuites 2 heures à 200 °C.



travers les couches minces de palladium et d'alliage palladium-yttrium ont été réalisées. Une série d'expériences utilisant des membranes polymères couvertes d'une couche de métal a été réalisée afin de caractériser l'influence du dépôt métallique sur la perméation d'hydrogène. La figure 4.22(a) représente la cellule de test utilisée pour ces expériences. L'application d'une pression constante égale à 5 bars d'hydrogène en amont de la membrane, via un régulateur de pression de type *Brooks 5866*, permet d'obtenir un débit à travers celle-ci suffisant pour réaliser l'acquisition d'une courbe caractéristique sur quelques dizaines d'heures. Le suivi de la pression en aval de la membrane par le biais d'une jauge de pression *Baumer* permet d'attester du phénomène de perméation et de quantifier le volume STP<sup>52</sup> de gaz traversant la membrane [89].

Les figures 4.22(a) et (b) représentent respectivement le schéma de la cellule de mesure de perméation utilisée dans le cadre de ces mesures et une courbe caractéristique traduisant le phénomène. Des membranes de PET<sup>53</sup> de 1 mm d'épaisseur et 50 mm de diamètre, dont la perméabilité vis-à-vis de l'hydrogène a été préalablement déterminée, ont été utilisées comme support des couches minces métalliques à tester. Ces dernières ont été réalisées par évaporation sous vide selon le même protocole que celui mis en œuvre pour la fonctionnalisation de la surface des SAW. Dans le cas du palladium comme de l'alliage de palladium-yttrium, l'épaisseur de métallisation mesure 120 nm. La perméation de gaz à travers une membrane est un phénomène bien connu pouvant se décomposer en trois phases [90]. L'exposition au gaz de l'une des deux faces de la membrane (face A en figure 4.22) constitue la première phase. La seconde phase consiste en la migration de l'hydrogène de la face exposée au gaz (face A) vers l'autre face de la membrane (face B en figure 4.22). Cette migration est un phénomène gouverné par l'établissement d'un gradient de concentration au sein de la membrane. Enfin, la troisième et dernière phase consiste en la sortie du gaz de la membrane au niveau de la face B.

Durant la période précédant le régime continu, le flux de gaz ainsi que sa concentration varient avec le temps en tout point de l'épaisseur de la membrane. Considérons le coefficient de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane constant, la membrane vierge de gaz préalablement à son exposition et enfin l'extraction de ce dernier de la membrane du côté noté B en figure 4.22(a). La quantité de gaz  $Q(t)$  traversant la membrane d'épaisseur  $e$  au cours du temps est donnée par l'équation (4.1) [91],

$$\frac{Q(t)}{e.C} = \frac{D.t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{e^2}\right) \quad (4.1)$$

où  $C$  représente la concentration du gaz en surface et  $D$  le coefficient de diffusion constituant le paramètre cinétique du transport global du gaz à travers la membrane. Ce dernier décrit la mobilité de l'hydrogène dans la membrane et dépend principalement de la taille de cet atome, des mouvements des segments de chaîne du polymère (PET) et du volume libre de celui-ci.

52. Standard Pressure and Temperature

53. Poly Ethylene Terephthalate

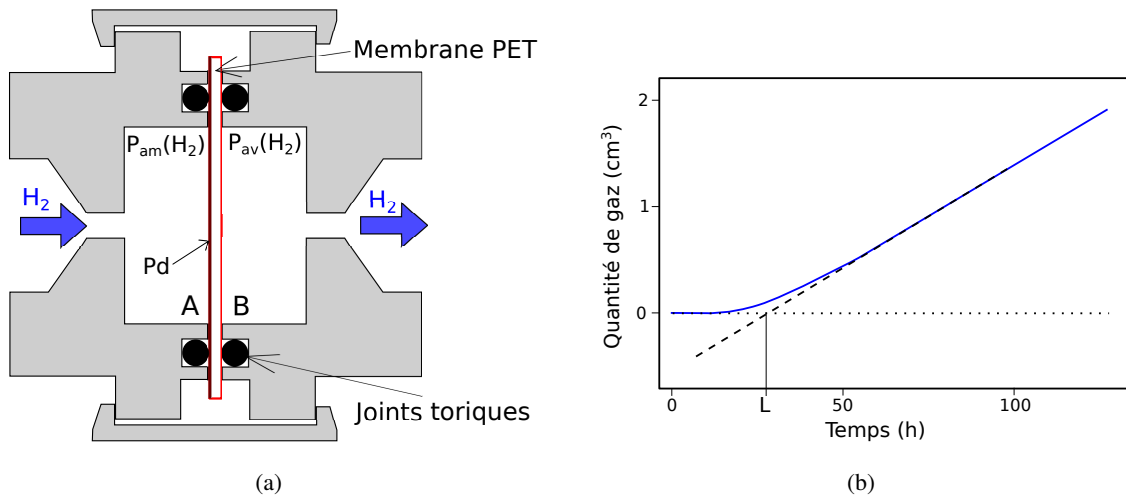


FIGURE 4.22 – (a) Schéma de la cellule de perméation de gaz à travers une membrane. (b) Courbe caractéristique du phénomène de perméation. Le volume de gaz est défini selon les standards STP.

Une fois le régime continu atteint ( $t \rightarrow \infty$ ), le terme exponentiel devient négligeable et la relation (4.1) devient (4.2) :

$$Q(t) = \frac{D \cdot C}{e} \cdot \left( t - \frac{e^2}{6D} \right) \quad (4.2)$$

Par ailleurs, si l'on considère une relation linéaire entre la pression  $p$  du gaz et sa concentration  $C$  à l'interface avec la membrane, il est possible de déterminer le coefficient de solubilité du gaz dans la membrane via la loi de Henry (4.3) [92] :

$$S = \frac{C}{p} \quad (4.3)$$

Le coefficient de solubilité constitue la grandeur thermodynamique du transport global. Il représente la quantité de molécules de gaz dissoutes dans la membrane dans les conditions d'équilibre. Il est lié aux interactions gaz/polymère et au volume libre de la membrane. Le coefficient de perméabilité  $P$  est quant à lui défini comme le produit du coefficient de diffusion par le coefficient de solubilité [91] :

$$P = D \cdot S \quad (4.4)$$

Ce coefficient de perméabilité constitue une propriété intrinsèque du matériau constituant la membrane. Il est indépendant de l'épaisseur du film et de la différence de pression entre les volumes A et B représentés en figure 4.22(a). Cette relation liant les coefficients de solubilité et de diffusion a été mise en évidence à la fin des années 1970 par Stefan et Exner [93].

Définissons maintenant la notion de «time-lag» introduite par Daynes [94] en 1920. Après avoir démontré l'impossibilité d'estimer les coefficient de diffusion et de solubilité via l'analyse du régime de perméation continue uniquement, ce dernier présenta une solution mathématique de la seconde loi de diffusion de Fick [95] pour la détermination du coefficient de diffusion. La méthode

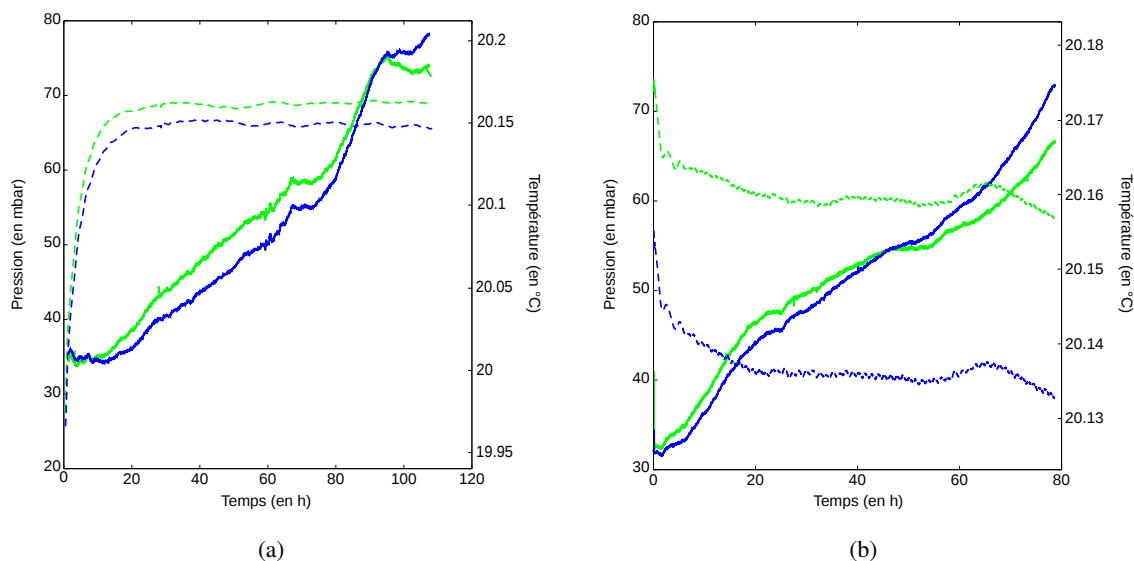


FIGURE 4.23 – Courbe expérimentales de perméation

du «time-lag» reste à ce jour la méthode la plus communément utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion.

$$L = \frac{e^2}{6D} \quad (4.5)$$

où L représente le «time-lag» déterminé par l'intersection de l'axe du temps et de la droite caractéristique du régime de perméation continu représentée en figure 4.22(b).

L'évaluation du time-lag ainsi que de la pente de la courbe de perméation en régime continu ont été réalisées pour trois types d'échantillons à partir des diagrammes présentés en figure 4.23. Les équations (4.2), (4.3), (4.4) et (4.5) introduites précédemment ont alors permis de caractériser la concentration en hydrogène de surface ainsi que les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'hydrogène dans les échantillons étudiés. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

Les estimations présentées dans ce tableau récapitulatif ne permettent pas d'établir clairement une conclusion à propos de l'efficacité de l'ajout d'yttrium dans la couche de fonctionnalisation en palladium. En effet, les courbes de perméation sont difficilement exploitables. L'estimation des grandeurs qui les caractérisent (pente en régime linéaire et «time-lag») se trouve entachée d'une incertitude menant à des estimations sujettes à caution. Les courbes de perméation récoltées au cours de cette analyse sont peu exploitables en raison de la structure du dépôt métallique. En effet, le recours à une dépôt par évaporation sous vide entraîne une couverture incomplète de la surface polymère. De plus, l'établissement d'une pression d'hydrogène égale à 5 bars en amont de la membrane entraîne une déformation de cette dernière à l'origine de craquelures. Ces détériorations des couches métalliques mènent à des courbes de perméation non représentatives du comportement normal de ces dernières. La mise au point d'un protocole de dépôt de ces couches métalliques

	L h	D $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	C $\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3}$	S $\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{bar.cm}^3}$	P $\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{bar.cm}^3.\text{s}}$
PET (1mm)	4,80	$9,64.10^{-8}$	4,32	0,70	$8,77.10^{-8}$
PET (1mm) + Pd (120 nm)	8,90	$5,20.10^{-8}$	4,39	0,96	$5,02.10^{-8}$
	14,12	$3,28.10^{-8}$	6,68	1,58	$5,18.10^{-8}$
	7,47	$6,20.10^{-8}$	3,41	0,78	$4,82.10^{-8}$
	8,39	$5,51.10^{-8}$	2,64	0,67	$3,69.10^{-8}$
PET (1mm) + Pd-Y (120 nm)	6,10	$7,59.10^{-8}$	3,43	0,73	$5,56.10^{-8}$
	9,22	$5,01.10^{-8}$	2,51	0,66	$3,29.10^{-8}$

Tableau 4.1 – Estimation empirique des différentes constantes caractéristiques de la perméation de l'hydrogène à travers des membranes de PET vierge ou équipées de couches de palladium (Pd) ou d'alliage palladium-yttrium (Pd-Y) de 120 nm d'épaisseur.

compatible avec le substrat de PET et son utilisation au sein d'une enceinte de perméation devront ainsi être réalisées. Les grandeurs caractéristiques de la perméation pourront alors être déterminées, permettant de conclure sur l'influence de l'utilisation d'alliages métalliques de palladium et d'yttrium pour la détection d'hydrogène.

#### 4.5.2 Influence de la température et de l'humidité sur la détection d'hydrogène

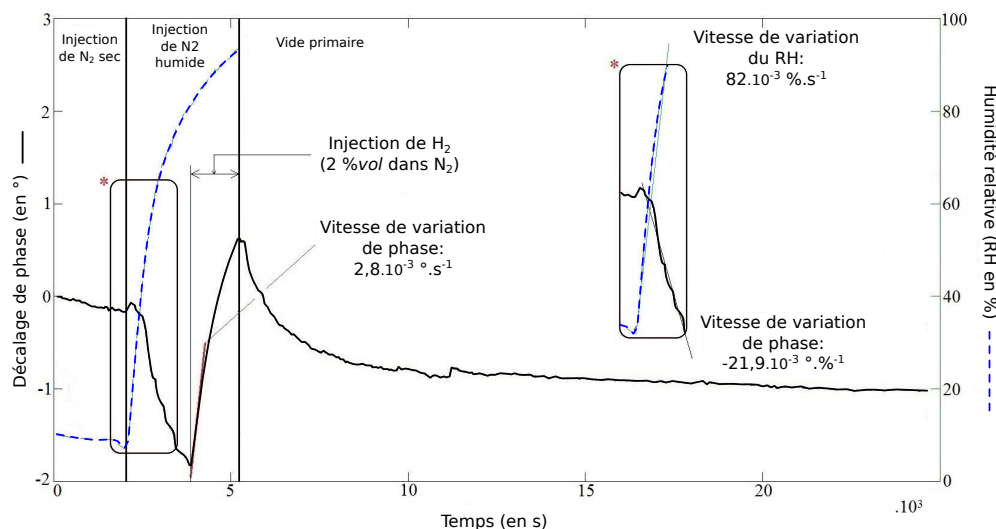


FIGURE 4.24 – Influence du taux d'humidité relative sur la détection d'hydrogène à température ambiante ( $19,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ).

Les capteurs SAW sont réputés sensibles aux interférences dues à l'humidité et aux variations de température. Nous avons étudié l'impact de ces paramètres expérimentaux sur la réponse de

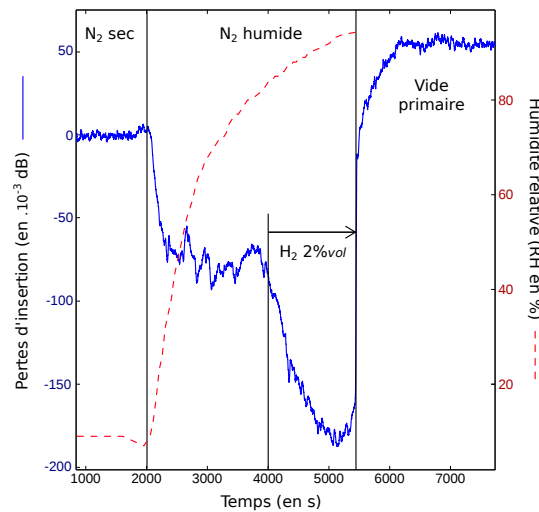


FIGURE 4.25 – Suivi de l'amortissement de la fonction de transfert en amplitude suite à l'augmentation du taux d'humidité dans la chambre de test de 10 % à 94 % entre  $t=2000$  s et  $t=5400$  s.

notre capteur et nous présentons les résultats correspondants dans cette section. Les observations exposées dans cette partie seront utilisées pour le développement d'un futur système différentiel efficace pour la mesure de concentrations d'hydrogène dans l'air ambiant. La figure 4.24 montre qu'une augmentation du taux d'humidité relative (RH) entraîne une diminution de la vitesse de phase. Cette observation, corroborée par les simulations (cf. chapitre 2), est cohérent avec un effet gravimétrique cohérent avec la condensation d'une couche d'eau de quelques nanomètres d'épaisseur en surface du capteur.

En outre, nous avons mesuré les pertes d'insertion de la ligne à retard au voisinage du maximum de la fonction de transfert au cours de l'exposition à l'azote humide. La figure 4.25 représente le suivi de ces pertes. Nous mettons ici en évidence un amortissement de la fonction de transfert en amplitude caractéristique d'un effet de type gravimétrique. Nous pouvons dès lors attribuer la diminution de la vitesse de phase induite par l'augmentation du taux d'humidité à la condensation d'eau en surface du capteur. Cet amortissement dû à la condensation d'eau est suivi d'un second amortissement dû à l'absorption d'hydrogène au sein de la couche de palladium. Le suivi des pertes d'insertion, insensibles aux perturbations élastiques, nous permet alors d'observer la contribution de l'effet gravimétrique malgré la prédominance de l'effet élastique constaté en figure 4.24 sur la variation de phase.

La figure 4.26 met en lumière l'influence des variations de température sur le capteur fonctionnalisé avec une couche de palladium. La capacité du dispositif à effectuer la détection d'hydrogène est perturbée par l'augmentation de la température dans la cellule. En effet, une telle modification induit un décalage de la fonction de transfert vers les basses fréquences caractérisé par une sensibilité de  $-219.10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . On constate en figure 4.26 que le décalage en fréquence induit par la variation de température compense celui dû à l'absorption d'hydrogène rendant la détection du

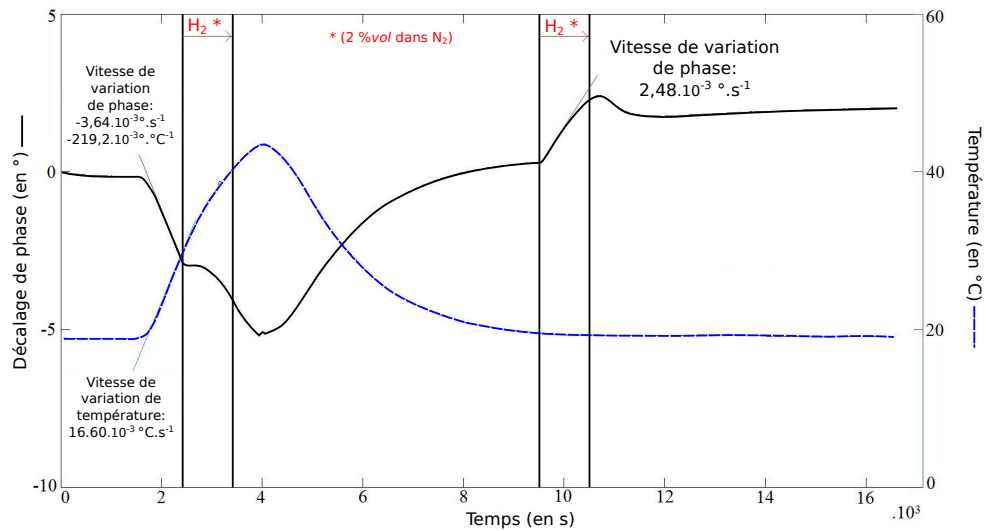


FIGURE 4.26 – Influence de la température sur la détection d'hydrogène à humidité relative constante (3-8 %RH).

gaz cible impossible. On note, en outre, que la ligne de référence ne subit pas de décalage suite à la variation de température étant donné que le substrat de quartz utilisé pour la conception de ces capteurs est caractérisé par un CTF proche de zéro. La fonctionnalisation métallique déposée en surface de la ligne de détection diminue le CTF global du dispositif (substrat + couche de fonctionnalisation) rendant le dispositif sensible à la température.

Les observations réalisées dans cette partie confirment qu'un certain nombre de paramètres tels que l'humidité ambiante, la température et évidemment la présence d'hydrogène influent sur la réponse de notre dispositif. Par ailleurs, l'influence de ces paramètres varie selon l'épaisseur de la couche métallique de fonctionnalisation comme on peut le voir en figure 4.19. Cette différence de comportement des capteurs en fonction de l'épaisseur de palladium peut être mise à profit pour l'élaboration d'un système sur-défini permettant, sur la base d'un ensemble de signal provenant des différents capteurs, de déterminer une concentration de gaz cible. Un tel système peut être décrit comme suit :

$$\begin{pmatrix} \Delta\varphi_{15} \\ \Delta\varphi_{25} \\ \Delta\varphi_{50} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{15} & \beta_{15} & \gamma_{15} \\ \alpha_{25} & \beta_{25} & \gamma_{25} \\ \alpha_{50} & \beta_{50} & \gamma_{50} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta[H_2] \\ \Delta RH \\ \Delta T^\circ \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

où les  $\Delta\varphi_i$  sont les décalages de phase induits sur les différents capteurs fonctionnalisés avec des couches de palladium d'épaisseur  $i$ . Les  $\Delta[H_2]$ ,  $\Delta RH$  et  $\Delta T^\circ$  représentent respectivement les variations de concentration de H<sub>2</sub>, de taux d'humidité et de température. Pour finir, les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  définissent la dépendance du décalage de phase en fonction des grandeurs environnementales précitées. De plus, dans l'hypothèse d'une dépendance de ces paramètres aux conditions environnementales, il convient de les exprimer comme suit :

$$\begin{aligned}
\alpha_i &= \left| \begin{array}{ccc} \alpha_{[H_2]i} & \alpha_{RH_i} & \alpha_{T^\circ i} \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} 1 \\ \Delta RH \\ \Delta T^\circ \end{array} \right| \\
\beta_i &= \left| \begin{array}{ccc} \beta_{[H_2]i} & \beta_{RH_i} & \beta_{T^\circ i} \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} \Delta[H_2] \\ 1 \\ \Delta T^\circ \end{array} \right| \\
\gamma_i &= \left| \begin{array}{ccc} TCF_{[H_2]i} & TCF_{RH_i} & TCF_{T^\circ i} \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} \Delta[H_2] \\ \Delta RH \\ 1 \end{array} \right|
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Une caractérisation complète de la dépendance des coefficients de sensibilité aux paramètres extérieurs permettra de déterminer quels sont les éléments négligeables et quels sont ceux qui gouvernent le fonctionnement du système.

### 4.5.3 Analyse de l'interaction gaz/matière dans le système H<sub>2</sub>/Pd

Comme nous l'avons introduit au chapitre 1 section 1.6.2.1, il est possible de constituer une solution solide de substitution caractérisée par une perméabilité accrue vis à vis de l'hydrogène via un dopage chimique de la couche sensible de palladium par l'yttrium. En effet, avec un rayon de covalence de 139 nm pour le palladium contre 190 nm pour l'yttrium, ce dernier présente un rayon 36,7 % plus grand que le palladium. Son insertion dans la maille CFC du palladium entraîne une dilatation de cette dernière dont résulte une augmentation de sa perméabilité vis-à-vis de l'hydrogène. L'élargissement du paramètre de maille a également pour effet d'éviter la transition de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  connue pour induire une contrainte mécanique sur la couche de palladium pouvant occasionner sa détérioration [60]. Afin de connaître le comportement réel des couches minces de palladium et d'alliage palladium-yttrium utilisées comme éléments sensibles du capteur, nous avons entrepris une analyse de la couche métallique au cours de l'hydrogénation via un diffractomètre de rayon X de modèle *D8 Advance BRUKER*.

$$a = a_{min} \xrightarrow{\alpha} 3,894\text{\AA} \xrightarrow{\alpha+\beta} 4,025\text{\AA} \xrightarrow{\beta} a_{max}.$$

Pour nos conditions opératoires, nous avons pu observer expérimentalement que le paramètre de maille des couches de palladium équipant nos capteurs évolue uniquement dans la gamme de la phase alpha. La figure 4.27 représente les spectres DRX de la surface d'un capteur avant et après le dépôt de la couche sensible de palladium ainsi que la configuration utilisée pour l'acquisition simultanée des spectres DRX et du signal issu du capteur SAW. On notera que l'intensité des pics caractéristiques du palladium est directement liée à l'épaisseur du dépôt (ici 25 nm).

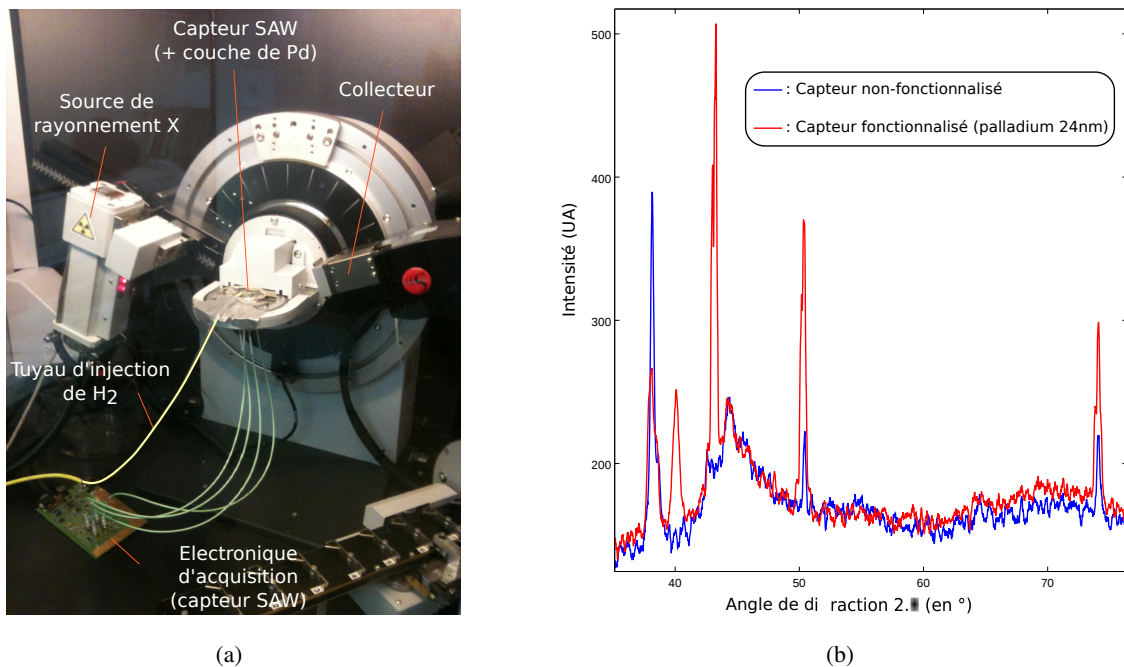


FIGURE 4.27 – (a) Diffractomètre de rayon X équipé d'une injection d'hydrogène (2 %vol) ainsi que d'un capteur SAW fonctionnalisé par une couche de Pd et sondé par une électronique d'acquisition adaptée. (b) Spectre DRX de la surface d'un capteur sans et avec fonctionnalisation par une couche de palladium de 25 nm d'épaisseur.

Un montage de type Bragg-Brentano a été utilisé lors de ces analyses DRX dans la configuration dite  $\theta$ - $\theta$  («thêta-thêta»). L'échantillon à analyser (ici la surface du capteur SAW) est disposé horizontalement et reste immobile durant l'acquisition. La source ainsi que le collecteur de rayons X représenté en figure 4.27(a) bougent quant à eux de manière symétrique par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. On définit alors l'angle  $\theta$  formé d'une part par la surface à analyser et la direction de propagation des rayons X incidents et d'autre part par la surface à analyser et la direction de propagation des rayons X diffractés. La somme de ces deux angles constitue la déviation du faisceau, appelée  $2\theta$ . Les résultats ainsi obtenus ont été confrontés aux observations réalisées simultanément via notre capteur. Outre la corrélation observée entre les résultats de ces 2 approches, ces analyses permettent de connaître l'état de phase dans lequel se trouve l'hydrogène au sein de la maille. En effet, Wicke et al. [96] ont défini en 1978 les paramètres de maille  $a$  en limites de domaines  $\alpha$  et  $\beta$  comme suit ;

L'obtention d'un spectre DRX nécessitant plusieurs minutes d'acquisition, nous avons recouru à des capteurs équipés de couches de palladium de 300 nm d'épaisseur. En effet, comme il est représenté en figure 4.19 page 118, cette épaisseur de fonctionnalisation permet d'obtenir des cycles d'hydrogénation/désorption suffisamment longs pour réaliser plusieurs spectres avant l'obtention d'un état stable d'hydrogénation. En revanche, cette durée d'acquisition entraîne une légère dérive



des pics caractéristiques sur les spectres successivement acquis lors d'une même expérience, entraînant une erreur sur la détermination du paramètre de maille. Afin de pallier ce problème, les analyses DRX présentées ci-après ont été réalisées avec un balayage des valeurs de  $2\theta$  entre  $37^\circ$  et  $42^\circ$ . Cette gamme d'angle a été sélectionnée en raison de la présence d'un pic caractéristique du substrat de quartz ainsi que d'un pic caractéristique de la couche de palladium (raie (111) du palladium). Le premier, situé aux environs de  $2\theta = 38^\circ$ , s'avère insensible à l'hydrogène et sera donc utilisé comme référence pour recalibrer le second (situé entre  $40^\circ$  et  $41^\circ$ ). De plus, la proximité de ces deux pics au sein du spectre DRX permet de réaliser des acquisitions sur un panel d'angles réduit, raccourcissant d'autant la durée d'acquisition des spectres. Il est alors possible de récolter un plus grand nombre de spectres durant l'exposition à l'hydrogène et, ce faisant, de rendre

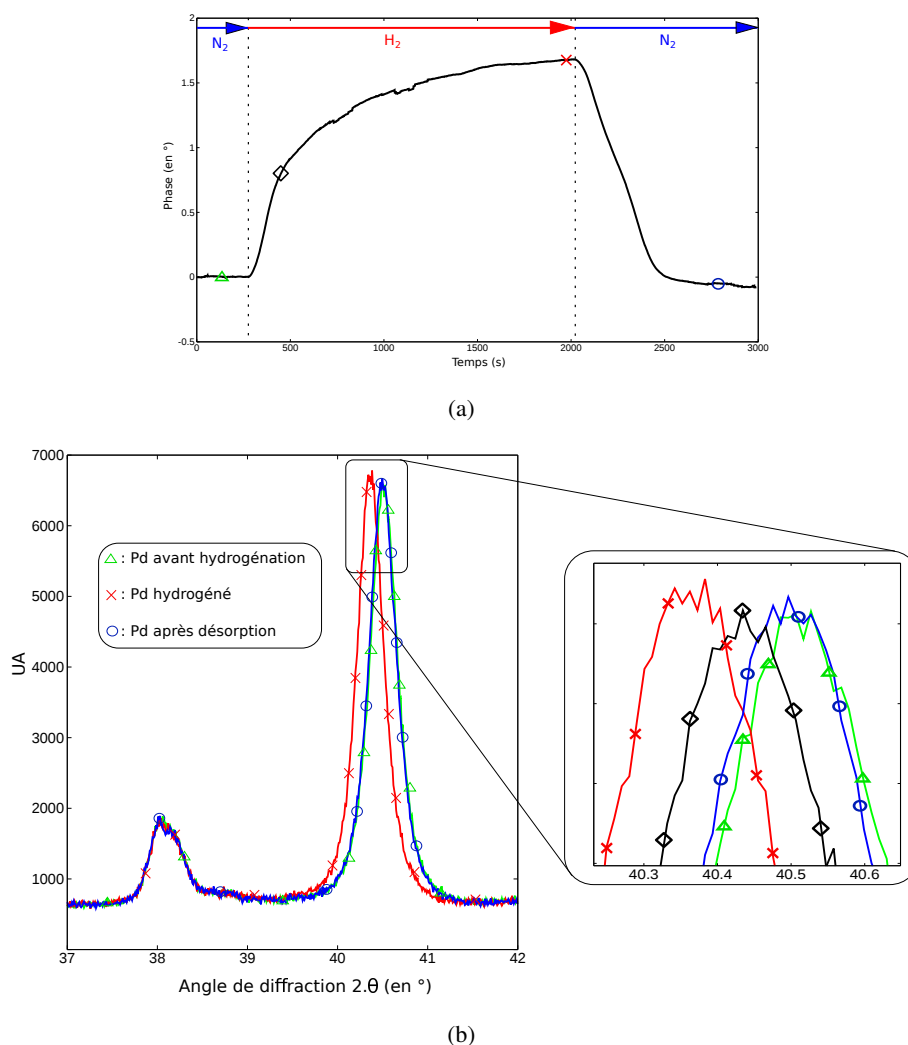


FIGURE 4.28 – (a) Signal de phase d'un capteur fonctionnalisé avec une couche de 300 nm de palladium hydrogénée avec 2 %vol. d' $H_2$  à pression atmosphérique et température ambiante. (b) Spectres DRX acquis aux instants indiqués par les symboles sur le signal capteur.

compte de l'état de la maille de palladium pour un plus grand nombre d'états d'hydrogénation que lorsqu'on acquiert des spectres larges regroupant tous les pics caractéristiques du matériau. Nous pouvons voir, en figure 4.28, le signal d'un capteur fonctionnalisé avec une couche de palladium de 300 nm d'épaisseur ainsi que les spectres DRX correspondant aux différents états d'hydrogénation de celle-ci. Nous observons sur la figure 4.28(b) un décalage du pic caractéristique du réseau CFC de palladium situé à  $2\theta=40,5^\circ$ . Ce décalage vers les valeurs d'angle basses traduit la dilatation de la maille suite à l'insertion d'hydrogène en son sein.

Le même type d'expérience a été réalisé sur des capteurs équipés de différentes couches sensibles. La figure 4.29 représente la variation relative du paramètre de maille au cours de l'hydrogénation (sous 2 % d'H<sub>2</sub>) pour des couches de palladium et d'alliage de palladium-yttrium d'épaisseurs allant de 25 nm à 300 nm. Pour la détermination du paramètre de maille, la méthode de Rietveld [97] a été utilisée par le biais du logiciel TOPAS. Cette technique d'analyse très fine des diagrammes de diffraction constitue la méthode la plus précise pour déterminer des paramètres de maille [98]. Cette dernière consiste à décrire complètement le diagramme obtenu, y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction à l'aide de modèles structuraux connus a priori. Elle nécessite, en effet, la connaissance des phases en présence ainsi que leurs structures. Un affinement progressif des paramètres des modèles par la technique des moindres carrés est appliqué jusqu'à l'obtention du meilleur accord possible entre les diagrammes observés et ceux calculés via les modèles.

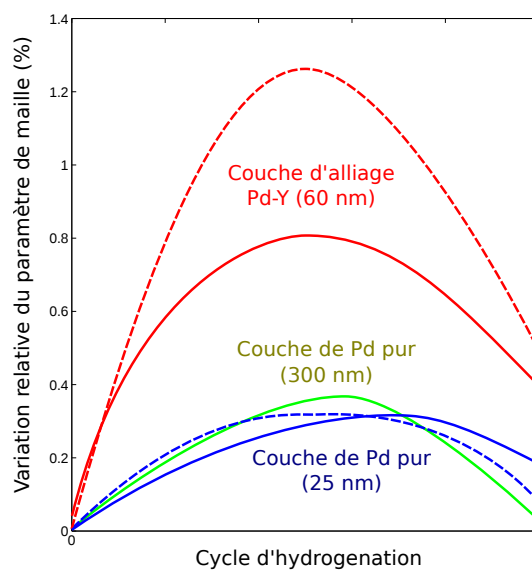


FIGURE 4.29 – Variation relative du paramètre de maille au cours d'un cycle d'absorption/désorption de H<sub>2</sub> sous atmosphère ambiante. Les courbes pleines représentent le premier cycle et les courbes en pointillées le second cycle.

Les courbes bleues et la courbe verte sont respectivement relatives à des couches de fonctionnalisation de palladium de 25 nm et 300 nm d'épaisseur. Les courbes rouges correspondent à une couche d'alliage Pd-Y (9 %mol.) de 60 nm d'épaisseur.

On constate que le pourcentage de dilatation de la maille est augmenté suite au dopage de la couche par l'yttrium. La perméabilité de la couche dopée s'en trouve elle aussi augmentée et la quantité maximum d'hydrogène absorbée dépasse celle d'une couche de palladium pure de même épaisseur. Ces constatations sont en accord avec les résultats expérimentaux présentés en figure 4.20 page 119 et 4.21 page 119 où nous constatons une amplification du signal issu du capteur utilisant une couche d'alliage par rapport à celui équipé d'une couche de palladium pur.

## 4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté le banc de mesure de gaz fabriqué pour la génération d'atmosphère gazeuse plus ou moins concentrée en espèces cibles afin de caractériser le comportement de nos capteurs. Le fonctionnement de l'électronique de mesure développée au sein du département Temps-Fréquence de l'institut FEMTO-ST a également été introduit au début de ce chapitre. Ce système d'acquisition embarqué équipé d'un logiciel de contrôle a permis l'interrogation de nos capteurs SAW selon une stratégie d'interrogation en boucle ouverte délivrant une mesure de phase avec une résolution de quelques dizaines de millidegrés.

Ces deux organes ont permis de caractériser la réponse effective de nos capteurs soumis à différentes concentrations de gaz ciblés dans notre projet. Ce chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus lors de la détection de monoxyde de carbone via nos capteurs gravimétriques fondés sur les ondes de Love et fonctionnalisés par des couches organiques de porphyrine de fer ou de corrole de cobalt. La sensibilité à la pression de travail de ces composés de fonctionnalisation étant connue, des séries de tests dans différentes conditions de pression ont été réalisées. De même, les perturbations induites par la présence d'oxygène, principal interférant dans la mesure de monoxyde de carbone, ont été étudiées, présentées et caractérisées dans ce chapitre. Les résultats de détection d'hydrogène via nos dispositifs à ondes de Rayleigh utilisés pour sonder les variations de masse et d'élasticité consécutives à l'hydrogénation d'une couche de fonctionnalisation en palladium déposée en surface du capteur sont également reportés dans ce chapitre. L'influence des paramètres extérieurs tels que la température, la pression et l'humidité sur la réponse de nos capteurs d'hydrogène a également été caractérisée et exposée dans ce chapitre. Des analyses DRX de leur surface sensible réalisées simultanément à la mesure de phase issue du capteur ont permis d'observer les modifications de la structure cristalline de la couche de palladium et de corrélérer ces dernières avec la réponse du capteur SAW. Le recours à des couches d'alliage métallique de palladium-yttrium pour l'amélioration de la sensibilité et de la réactivité de nos capteurs a également été testé et une analyse complémentaire de perméation a été réalisée afin de déterminer la pertinence de l'utilisation de cet alliage métallique.

# Conclusion générale

Durant ces trois années de thèse, nous avons eu l'occasion d'acquérir des compétences dans divers domaines et plus spécifiquement en micro-acoustique, aussi bien par le biais de la simulation d'ondes élastiques que par la fabrication et la caractérisation de dispositifs via les techniques de microfabrication en salle blanche et de l'électronique radiofréquence. La fonctionnalisation de surface par des composés organiques via la technique de dépôt par nébulisation ou à l'aide de couches minces métalliques via des méthodes de dépôt sous vide représente un axe de travail majeur de cette thèse. La conception d'un banc d'analyse de gaz et l'établissement des protocoles de mesure associés constituent également une partie de ce travail. La mise en œuvre des compétences ainsi acquises nous a permis la réalisation de capteurs de monoxyde de carbone à des concentrations inférieures au ppm et d'hydrogène à des concentrations inférieures au pourcent.

Nous avons utilisé les outils de calcul conçus par l'équipe CoSyMA du Département Temps-Fréquence de FEMTO-ST pour la modélisation du comportement de nos dispositifs électroacoustiques. Ces derniers nous ont permis de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation des ondes de Love et des ondes de Rayleigh pour la mesure des propriétés physiques des couches de fonctionnalisation organiques ou métalliques. Nous avons également exploité ces outils pour sélectionner les substrats et les structures nécessaires à la génération de ces ondes. Par la suite, nous avons pu modéliser le comportement des différentes couches sensibles équipant nos capteurs et ainsi estimer la sensibilité de ces derniers.

Nous avons eu recours à des techniques permettant de minimiser les ondulations sur la fonction de transfert de nos lignes à retard dans la bande de fréquence utile à leur interrogation. Ainsi, nous avons proposé une configuration des transducteurs interdigités à électrodes dédoublées pour un fonctionnement hors de la condition de Bragg ainsi que des caractérisations expérimentales justifiant son utilisation. De même, le procédé de découpe des bordures des capteurs permettant la diffusion des ondes parasites (réflexion interagissant de façon non cohérente) s'est révélé particulièrement efficace. En effet, nous avons démontré que ce procédé permettait d'annuler quasiment les ondulations sur la fonction de transfert dues à ces réflexions de bord pouvant interagir de façon cohérente avec des bords orthogonaux à la direction de propagation (réflexions en phase). Même si ces techniques ne constituent pas une innovation à proprement parler, elles nous ont permis d'améliorer les caractéristiques opératoires de nos capteurs. Leur mise en œuvre dans le cadre de la fabrication de ces derniers constitue à ce titre une avancée sur ce sujet.

La perspective du fonctionnement de nos capteurs en autonomie au sein d'un réseau soulève une problématique évidente de consommation énergétique. Cette problématique a éveillé notre intérêt pour la limitation des pertes d'insertion de nos dispositifs électroacoustiques. De plus, la fonctionnalisation de la surface du capteur augmente les pertes d'insertion de la ligne à retard, la rendant parfois inutilisable. La limitation du niveau de pertes avant la fonctionnalisation de la surface permet de compenser ces pertes induites rendant alors possible l'interrogation du capteur après la fonctionnalisation. Nous avons donc entrepris la conception de lignes à retard directionnelles à pertes optimisées de type DART. Les transducteurs directionnels que nous avons ainsi réalisés en salle blanche affichent des pertes d'insertion inférieures de 3 dB aux transducteurs classiques permettant d'atteindre un gain de 6 dB sur l'ensemble de la ligne à retard. L'optimisation de ces structures directionnelles constituera un axe de recherche à poursuivre pour le développement de nos dispositifs. Par ailleurs, l'adaptation aux impédances de sources et de charges ( $50 \Omega$ ) des transducteurs constituant nos lignes à retard a également fait l'objet d'une étude. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un gain sur les pertes d'insertion de nos lignes à retard de 7 dB permettant d'atteindre un niveau de pertes de 16 dB pour une ligne à retard sur quartz.

La sensibilité de nos capteurs aux variations de température constituant une limitation de leur sélectivité vis-à-vis des paramètres extérieurs, nous avons proposé une alternative visant à limiter cette sensibilité. La première option consiste à utiliser un substrat présentant une coupe cristalline intrinsèquement compensée des effets de température pour le mode exploité ou permettant de compenser la sensibilité thermique induite par la présence d'un guide d'ondes élastiques et d'une fonctionnalisation en surface du capteur. Le fonctionnement différentiel de nos capteurs constitue la seconde option. Cette approche nécessite une ligne de référence caractérisée par une sensibilité thermique identique à la ligne de mesure de gaz et, autant que possible, l'absence de réactivité vis-à-vis de la grandeur à mesurer. L'efficacité du fonctionnement différentiel pour pallier la dérive du signal à moyen terme ainsi que les variations de pression ayant été démontrées dans cette étude, le recours à cette option pour la compensation en température nous semble porteuse. On notera, en outre, que ces deux options ne sont pas incompatibles.

Les travaux présentés dans ce manuscrit représentent une première étape dans la mise au point de capteurs de polluants en phase gazeuse fondés sur les ondes élastiques guidées. Nos capteurs équipés de corrolles de cobalt ont permis de mesurer des concentrations de monoxyde de carbone dans une gamme de concentrations allant de la dizaine de ppm à une fraction de ppm avec des temps de réponse de l'ordre de la minute. Ces caractéristiques sont comparables à celles de certains capteurs commerciaux affichant des seuils de détection de 1,5 ppb avec des temps de réponse de 25 secondes.

Les capteurs d'hydrogène que nous avons développés à base d'ondes de Rayleigh ont été testés et se sont révélés opérationnels pour la détection de ce gaz à des concentrations allant de 0,5 % à 2 % avec un temps de réponse de l'ordre de quelques secondes. Toutefois, une acquisition de plusieurs minutes reste nécessaire à la détermination de la concentration. Ces caractéristiques sont

comparables à celles de certains dispositifs commerciaux optiques et potentiométriques annonçant des gammes de mesure allant du dixième de pour-cent à quelques pour-cents avec des temps de réponse allant de quelques secondes à quelques dizaines de secondes. Cependant certains capteurs fondés sur les transistors à effet de champs montrent des seuils de détection de l'ordre du ppm avec des temps de réponse inférieurs à dix secondes. De même, les travaux préliminaires de D'Amico font état de la détection d'hydrogène à 1% dans l'azote par le biais de ligne à retard sur niobate de lithium avec un temps de réponse de l'ordre de la dizaine de secondes. Nous attendons, des travaux complémentaires s'inscrivant dans la continuité de ceux présentés dans ce manuscrit, qu'ils permettent d'atteindre un seuil de détection et des temps de réponse et de relaxation compétitifs avec l'état de l'art.

Afin d'optimiser nos capteurs, la fonctionnalisation de surface constitue un axe de recherche primordial. La réalisation d'une couche sol-gel intégrant des corrolles de cobalt représente un moyen prometteur pour l'amélioration de nos capteurs de monoxyde de carbone. En effet, la fonctionnalisation de la surface de ces capteurs par ce biais permettrait d'augmenter leur longévité ainsi que leur robustesse par rapport à la technique de nébulisation utilisée au cours de cette étude. En outre, la structure des couches de palladium, à l'échelle nanométrique, conditionne la réponse du capteur lors de l'exposition à l'hydrogène. Une étude approfondie de l'influence des conditions opératoires lors du dépôt constitue un axe de recherche à suivre pour l'optimisation de nos capteurs d'hydrogène. Sur la base des résultats déjà obtenus, de nouvelles structures telles que des lignes à retard réfléchissantes interrogeables à une distance de quelques mètres ont été récemment réalisées et constituent une piste prometteuse pour le développement de nos capteurs en version téléopérable. Enfin, les résultats présentés dans ce manuscrit établissent la pertinence du recours aux ondes élastiques guidées pour sonder les propriétés de couches minces de fonctionnalisation. Sur la base de ces résultats, différents projets visant à réaliser la détection en phase gazeuse d'autres espèces polluantes telles que les aldéhydes et les microparticules (PM-10 et PM-2,5) en phase gazeuse ont d'ores et déjà été engagés.



# Annexe A

## Publications

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été présentés dans plusieurs conférences de portée internationale telles que *SENSORDEVICES 2011* et *2012*, *IEEE (SENSORS) 2011*, *EU-ROSENSORS 2012*, *IEEE (EFTF) 2013* et *IMCS 2014*. Ces derniers ont également fait l'objet de deux publications dans le journal international à comité de lecture *Sensors & Transducers* et sont disponibles sous les références qui suivent [59] et [87].

Les résultats les plus récents concernant l'utilisation d'un alliage métallique de palladium et d'yttrium comme couche sensible de nos capteurs d'hydrogène font l'objet d'un troisième article dans le journal *Sensors & Actuators : B. Chemical*. Ce dernier, récemment accepté pour publication, sera publié début 2015. Une version provisoire de cet article est proposée dans la suite de cette annexe.



# Analysis of Palladium and Yttrium-Palladium alloy layers used for Hydrogen detection with SAW device.

Meddy VANOTTI<sup>a</sup>, Virginie BLONDEAU-PATISSIER<sup>a</sup>, Virginie MOUTARLIER<sup>b</sup>, Sylvain BALLANDRAS<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*FEMTO-ST, Time and Frequency Department, Chemin de l'Épitaphe 27 - 25000 Besançon, France*

<sup>b</sup>*UTINAM Institute, UFR Sciences & Techniques, 16 route de Gray - 25000 Besançon, France*

<sup>c</sup>*freq|n|sys SASU, 18 rue Alain Savary - 25000 Besançon, France*

---

## Abstract

Because of its physicochemical properties, hydrogen appears as an efficient source of energy for powering devices. Its abundance on earth and the simplicity of the process needed for its extraction from water make this compound a promising solution for an increasing number of applications (energy production and storage, car industry, space, etc.). However, due to its unstable properties, a particular care must be dedicated to control gaseous leaks close to facilities using this resource. Surface Acoustic Wave (SAW) sensors consisting in Rayleigh-wave delay lines equipped with a sensitive overlay can be efficiently used to detect hydrogen. In this paper, we propose a SAW device exhibiting either pure palladium or palladium-yttrium alloy sensing area for the detection of hydrogen in standard environmental conditions. An X-ray diffraction analysis of these sensitive materials is also presented and correlated with the simultaneously acquired signal of our sensor. Measurements of hydrogen in the 0.5-2 % concentration range diluted in nitrogen are presented. The effect of combining yttrium and palladium as sensing layer on the sensor response is reported and its interest for improving our sensor's sensitivity is finally discussed.

*Keywords:* Hydrogen, Palladium, Yttrium, SAW sensor, Rayleigh waves, XRD

---

## 1. Introduction

The raising shortage of fossil energy resources along with the increasing concern towards environmental issues have led to consider H<sub>2</sub> as a promising way to store energy. This gas being explosive over 4 % in the air, the availability of an accurate detection system close to storing facilities is needed. A comprehensive

---

\*Corresponding author

*Email address:* `meddy.vanotti@femto-st.fr` (Meddy VANOTTI)

review of H<sub>2</sub> detection can be found in the literature [1] describing several methods developed in that purpose. Among these possibilities, Surface Acoustic Wave (SAW) sensors have been widely studied in the last decades because of their attractive capabilities. Since pioneer work made by D'Amico and al. [2],  
10 innovations concerning the selectivity and stability of sensitive layers versus external parameters have been proposed to improve H<sub>2</sub> detection using SAW devices [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10].

It has been shown that the use of palladium-yttrium alloy (Pd-Y) instead of pure palladium permits to promote the permeation of H<sub>2</sub> in the sensitive layer  
15 [11]. The addition of Y in Pd is also known to avoid  $\alpha$  to  $\beta$  transition during the hydrogenation which is known to induce cracking of the Pd layer [12].

In this paper, a SAW sensor functionalized with both Pd and Pd-Y alloy is proposed for detecting gaseous H<sub>2</sub> in standard environmental conditions (H<sub>2</sub> diluted in nitrogen under atmospheric pressure at room temperature). An experimental validation of detection using our dedicated setup is reported and  
20 an X-ray diffraction (XRD) study is exposed in order to investigate in-situ the hydrogen absorption into the sensitive layers.

Various behaviors of the sensor have been observed depending on the actual sensitive layer composition. A comparison of the use of yttrium-palladium alloy  
25 and pure palladium as sensing layers is specifically reported. Our observations highlight the enhancement of the phase shift when using the alloy compared to pure palladium. Based on our experimental results, the interest of Pd-Y layers in improving our sensor operation is discussed as a conclusion.

## 2. Experiments

*Sensors and monitoring system.* SAW delay lines exploiting Rayleigh waves on quartz substrates have been used here for selective detection of hydrogen. AT cut quartz has been selected as its first order Temperature Coefficient of Frequency (TCF) is close to zero, yielding frequency temperature compensation for standard room conditions. A double delay line configuration allowing a  
35 differential acquisition has been chosen. A sensitive track is obtained by depositing a Pd layer in between two inter-digitated transducers (IDTs) whereas the reference track surface is left free to detect outer parameter interferences. Along this approach, the sensitivity and the robustness of the measurements to correlated perturbations (temperature, vibration, non-specific adsorption) is  
40 improved. Both generation and detection IDTs of the sensor consist of 50 splitted finger pairs with a grating period of 10 $\mu$ m and a sensing area of 5 mm corresponding to the gas/surface interaction zone. The wavelength is 40  $\mu$ m, yielding a frequency operation in the vicinity of 78 MHz as the wave velocity approaches 3150  $m.s^{-1}$ . The Pd film was deposited by thermal evaporation in a single run  
45 and shaped by a lift-off technique and its length along the propagation path was 3 mm. The device configuration is shown in Fig.1(a).

The transfer function of the device can be easily measured using a network analyzer. Therefore the frequency shift induced by gas absorption has been first monitored that way. However, a dedicated electronics had been implemented

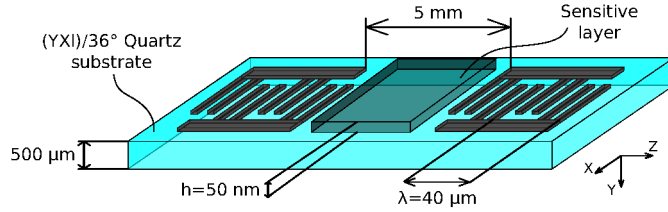


Figure 1: Scheme and dimensions of our SAW delay line using Rayleigh wave at 78 MHz.

50 and delivers similar information. This system, presented in Fig.1(b), includes two separated phase measurement schemes: a rough characterization stage using the AD8302 phase and magnitude detector, and a high sensitivity phase measurement stage using dedicated phase detectors with variable gain and low noise operational amplifiers as presented in another work [13].

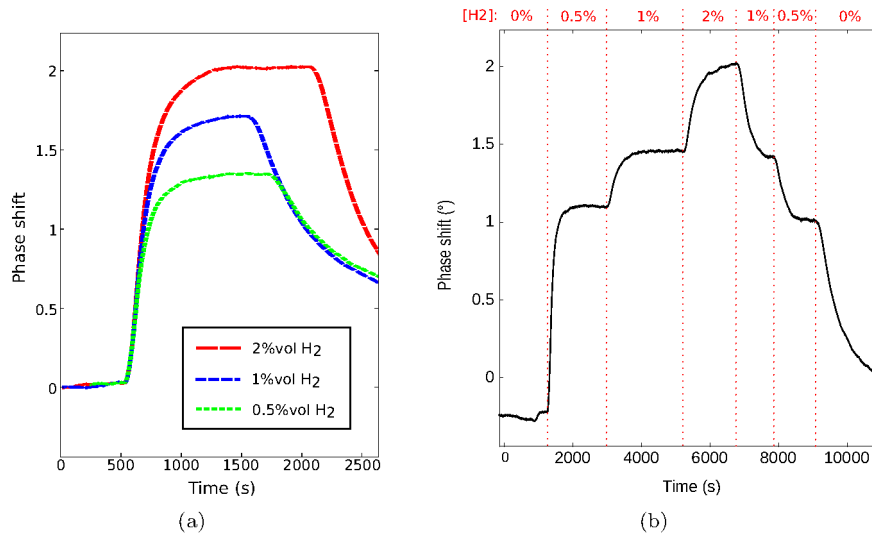


Figure 2: (a) Monitoring of hydrogen concentration in the percent range by mean of a SAW delay line functionalized with a 50 nm thick palladium layer. An initializing step consisting of applying vacuum condition was achieved before any exposure to the gas. (b) Monitoring of hydrogen concentration in the percent range by means of a SAW delay line functionalized with a 50nm thick palladium layer. In this case, exposures to increasing and decreasing concentrations of H<sub>2</sub> were made without intermediate desorption under vacuum.

55 *Hydrogen detection using Pd and Pd-Y alloy layers.* The sensors presented here have been used to detect and measure hydrogen in the 0.5-2 % concentration range diluted in nitrogen as carrier gas. Two kinds of sensing layers have been

used in our study, namely pure Pd and Pd-Y alloy composed of 9 %mol of yt-  
 trium in pure palladium based on [11]. Sensing layers have been shaped with a  
 60 thickness approaching 50 nm. The capability of our delay line to probe modi-  
 fications of the palladium layer physical properties is evidenced here. One can  
 notice that the absorption of H<sub>2</sub> into the palladium layer results in an increase  
 of the phase velocity of the Rayleigh wave. This behavior is conditioned by the  
 thickness of the sensitive layer as it has been shown in a previous study [14].  
 65 Monitoring the phase of the Rayleigh wave during the exposure enables the de-  
 tection of hydrogen detection with a response time of a few seconds. However,  
 ten minutes are needed to reach a steady state determining a phase shift from  
 which we can deduce the hydrogen concentration. The experiments presented  
 in Fig.2(a) were achieved using an initializing step before any exposure to the  
 70 gas. Vacuum conditions were applied to the sensors in order to desorb residual  
 hydrogen and any potential interfering gas from the sensitive layer. The results  
 obtained with this process reveal a clear correlation with the results presented  
 in Fig.2(b). In this case, the sensor was successively exposed to different con-  
 centrations of H<sub>2</sub> in the percent range in a single run. From this experiment,  
 75 it appears that the sensor is sensitive to the partial pressure of H<sub>2</sub> in the sur-  
 rounding atmosphere. Moreover, the reversibility of the absorption is assessed  
 even if the total desorption need tens minutes as no vacuum was used to desorb  
 the gas from the sensing layer. One can notice the non-linear evolution of the  
 phase shift with the hydrogen concentration. This behavior reveals a modal  
 80 dispersion phenomenon. Indeed, mass- and elastic-loading effects involved in  
 the phase velocity variations are both linear. However, the guiding of the elas-  
 tic wave underneath the metallic sensitive layer induces dispersion effects that  
 are characteristic of the propagation of the Rayleigh waves on a non-metallized  
 surface. These dispersion effects modify the linear relation between frequency  
 85 and wave number inducing the non linear response of our sensor.

The use of Pd-Y alloy instead of pure Pd for the sensitive layer amplifies the  
 sensor's response. That is linked to the larger lattice expansion shown in the  
 next part of this work. As described in equation (1), the sensor principle may  
 rely either on mass-loading or elastic-loading. In this equation  $A_i$  represent  
 90 the normalized mechanical displacement components along the different axis,  
 $C_{ij}$  the elastic constants,  $\nu$  the phase velocity,  $h$  the sensitive layer thickness,  
 $\lambda$  the Rayleigh wave wavelength and  $\hat{\rho}$  the density of the sensitive layer. The  
 first tends to slow the wave down when the mass increases at the surface of  
 the propagation path (in our case, when H<sub>2</sub> is absorbed into the Pd layer),  
 95 decreasing therefore the wave's phase velocity. The second derives from the  
 modifications of the elastic constants  $C_{ij}$  of the palladium layer consecutive to

its hydrogenation and tends to increase the phase velocity  $\nu$  of the elastic wave.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\nu}{\nu} = & \left(\frac{\pi h}{2\lambda}\right) \left[ -\frac{\Delta\hat{\rho}}{\hat{\rho}} \{(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)\hat{\rho}\nu_0^2\} \text{ mass-loading term} \right. \\ & \left. + \frac{\Delta\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{44}} \{(4A_z^2 + A_x^2)\hat{C}_{44}\} \text{ elastic-loading term} \right. \\ & \left. + \left\{ \frac{\left(1 - \frac{\Delta\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{44}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Delta\hat{C}_{11}}{\hat{C}_{11}}\right)} - 1 \right\} \left(4A_z^2 \frac{\hat{C}_{44}^2}{\hat{C}_{11}}\right) \right] \text{ elastic-loading term} \end{aligned} \quad (1)$$

Experiments shown on Fig.3(a) reveal that the phase velocity of delay lines based on a pure Pd sensitive layer clearly increases, corresponding to a dominant elastic-loading. We demonstrate here that in the case of Pd-Y alloy layer, the sensors response depends on the annealing of the layer. Indeed, sensors based on non annealed Pd-Y alloy layer are mainly affected by mass-loading as revealed by the downshift phase velocity shown on Fig.3(a), while elastic-loading prevails after an annealing step of the sensitive layer at 200°C during two hours.

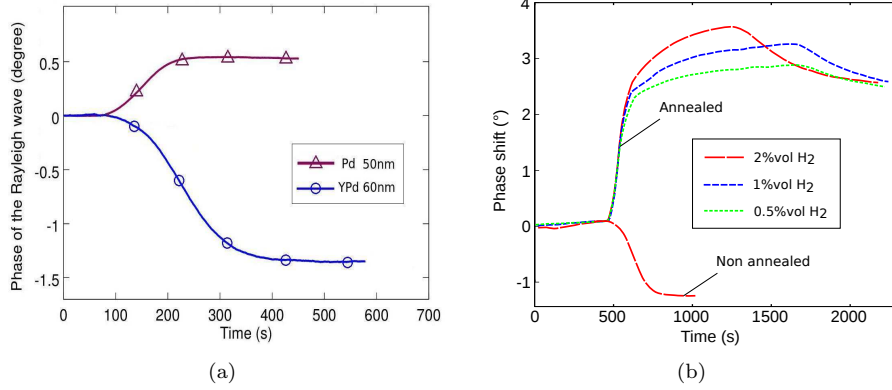


Figure 3: (a) Phase shift undergone by a Rayleigh wave when propagating either in pure palladium layer or palladium-yttrium alloy layer. (b) Phase shift undergone by a Rayleigh wave when propagating in annealed palladium-yttrium alloy layer for hydrogen concentrations in the 0.5-2 % range.

In the case of annealed palladium layer, it appears that the elastic loading tends to be the main effect. This behavior can be explained by the relaxation of the residual stress in the sensitive layer inherent in the metal deposition. Indeed, this stress prevents the modification of the layer's stiffness for a non annealed layer. Annealing the metallic layer induces relaxation of the stress revealing the elastic-loading effect. XRD analysis exposed in the next section highlight this phenomenon. One can notice that the use of Pd-Y alloy (Fig.3(b)) instead of pure Pd (Fig.2) enhanced the phase shift observed for each concentrations in

the 0.5-2 % range. Indeed the phase shifts are 1.7 times greater when using annealed Pd-Y alloy compared to pure Pd.

### 115 3. X-Ray diffraction analysis

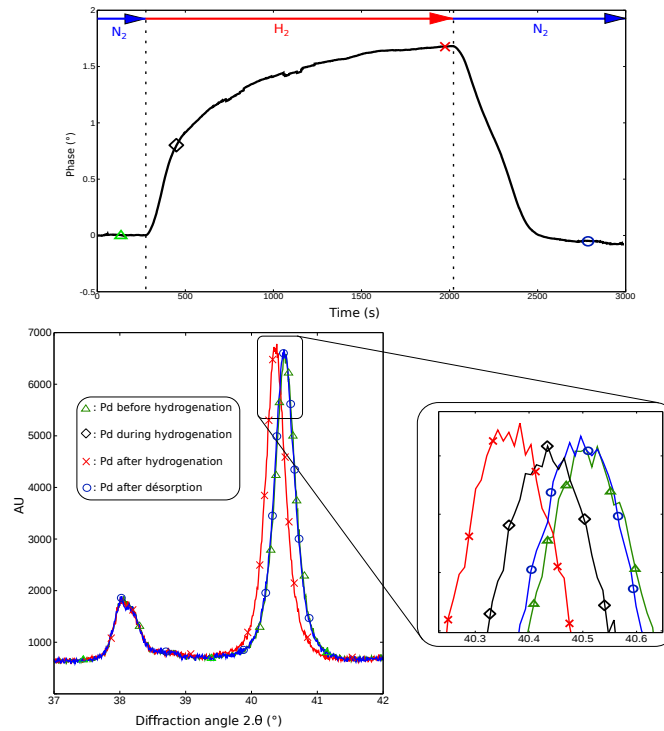


Figure 4: Sensor signal during XRD analysis of the sensitive layer during hydrogenation (upper side). XRD spectra during the exposure to H<sub>2</sub> (down side). This analysis allows for monitoring the lattice expansion of a 300nm thick palladium layer under 2%vol H<sub>2</sub>.

The operation characteristics of our sensor and especially its time reactivity is directly conditioned by the capability of the sensitive layer to trap the targeted compounds. The insertion of Y atoms in the sensitive layer, characterized by a larger radius than Pd atoms, into the Pd lattice leads to its expansion. As shown by [12], this method allows for improving the reactivity of the sensing layer to gaseous hydrogen exposition. Lattice parameters of both Pd and Pd-Y layer have been monitored during the exposure to 2%vol. H<sub>2</sub> by mean of XRD analysis in Bragg-Brentano configuration. XRD data and our sensor's signal have been simultaneously acquired during the exposition. Fig.4 exhibits a clear correlation between the two signals. One can notice the actual reversibility of the lattice expansion despite of the residual shift that remains between the

primary and the final stage of the hydrogenation symbolized respectively by the green (triangle) and the blue (circles) peaks on figure 4. Indeed, the desorption of  $H_2$  has been here made by exposing the sensor to a nitrogen flux which is not a completely efficient way to desorb.

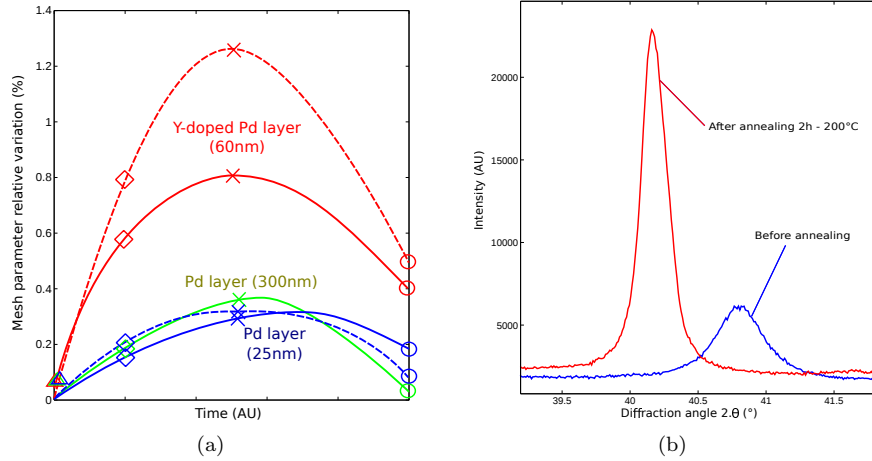


Figure 5: (a) Evolution of lattice parameter of the sensitive Pd or Pd-Y alloy layers. Symbols on the graph refer to those used in Fig.4. Continuous and dotted lines are respectively related to the first and second exposure of the device to  $H_2$ . The blue and green curves represent the behavior of a Pd layer that thickness are respectively 25nm and 300nm. The red curves correspond to a 60nm thick Pd-Y alloy layer. (b) XRD spectrum of Pd-Y alloy before and after annealing at 200°C during two hours.

Layers of different thicknesses have also been studied, showing that the lattice expansion depends mainly on the composition of the sensitive layer. The lattice expansion is actually comparable when using either 25 nm or 300 nm palladium layers. One can see on Fig.5(a) that the expansion of the Pd-Y layer lattice is larger than those of Pd layer as expected from [12]. Fig.5(b) shows XRD spectra of the Pd-Y layer before and after an annealing at 200 °C during two hours. The shift of the Pd-Y peak toward the low values of  $2\theta$  consecutive to annealing shows the relaxation of the stress in the layer. The intensity growth can be attributed to a rearrangement of the lattice. This behavior is likely to explain the rising of the elastic-effect after the annealing. Indeed, elastic-loading loading effect is prevented by the residual stress induced by the metal deposition. After the annealing, initial stress is reduced so that the elastic-loading is no more hampered and overcome the mass loading effect. We can also notice the partial reversibility of the lattice expansion at the end of the hydrogenation cycle that can be correlated to those observed in Fig.4 and attributed to the desorption at atmospheric pressure.

*Discussion.* The lack of XRD spectra acquired during the hydrogenation is due to the time needed for its acquisition. In that purpose, we have limited the angle panel used for the analysis from  $2\theta=37$  to  $2\theta=42$  around the palladium peak in order to reduce the acquisition time at 4 minutes compared to the 20 minutes needed for a full spectrum acquisition. This panel was also selected so as to include an aluminum peak (from the interdigitated transducers) used as a reference to offset parasitic drift occurring during the experiment. The annealing temperature used here is  $200^{\circ}\text{C}$ . The fusion temperature of the Pd-Y alloy being about  $1500^{\circ}\text{C}$ , we may infer that the alloy layer is not fully cristallized in the CFC lattice and so exhibits a polycrystalline structure. From here the determination of the elastic constants  $C_{ij}$  used in (1) has not been made. The determination of these constants is of interest for the comparison of the mathematical model and the experimental observations and as such, that issu will draw our attention in further work.

#### 4. Conclusion

The capability of our SAW delay line using Rayleigh waves at 78 MHz equipped with Pd sensitive layers to detect hydrogen in the 0.5-2 %vol. range has been demonstrated in this paper. The response of our sensor has been simultaneously acquired with in-situ XRD analysis. These experiments enabled to evidence correlation between the sensor reponse and the lattice parameter variation in the palladium layer. It also shown the reversibility of the lattice expansion linked to the reversible reponse of our sensor. A new way of improving the sensor's operation which consists in using palladium-yttrium alloy instead of pure palladium layer has been investigated. XRD analysis presneted in this study has shown that using Pd-Y alloy as sensing material induces stress in the sensitive layer. These stress hampered the elestic variations induce by the hydrogenation and results in a dominant mass loading effect. Annealing these layers permits to lower the stress and reveal the elastic loading effect resulting in greater phase velocity shift of the Rayleigh wave. The use of this alloy consequently appears as an improvement of our sensors. Furthermore, as this thickness has a critical influence on the sensor's response [15], studying this parameter will draw our attention. The annealing temperature used here is about seven time less than the fusion temperature of the Pd-Y alloy. From here, we may infer that the stress in the alloy layer is not fully canceled. Further works will consist in studying the influence of the annealing temperature and duration on the mechanical material properties.

#### Acknowledgment

This work was partly supported by the french RENATECH network and its FEMTO-ST technological facility.



## References

- [1] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, Hydrogen sensors a review, *Sensors and Actuators B: Chemical* 157 (2) (2011) 329 – 352.
- [2] A. D'Amico, A. Palma, E. Verona, Palladium surface acoustic wave interaction for hydrogen detection, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 300.
- [3] W. P. Jakubik, Hydrogen gas-sensing with bilayer structures of WO<sub>3</sub> and Pd in SAW and electric systems, *Thin Solid Films* 517 (22) (2009) 6188 – 6191.
- [4] W. P. Jakubik, M. W. Urbaczyk, S. Kochowski, J. Bodzenta, Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system, *Sensors and Actuators B: Chemical* 82 (23) (2002) 265 – 271.
- [5] D.-T. Phan, G.-S. Chung, Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst, *Sensors and Actuators B: Chemical* 161 (1) (2012) 341 – 348.
- [6] D. Phan, G. Chung, Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications, *Sensors and Actuators B: Chemical* 161 (1) (2012) 341 – 348.
- [7] S. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski, Layered SAW hydrogen sensor with modified tungsten trioxide selective layer, *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (12) (2005) 553 – 557.
- [8] A. Sadek, W. Wlodarski, K. Shin, R. Kaner, K. Kalantar-zadeh, A polyaniline/WO<sub>3</sub> nanofiber composite-based ZnO/64°YX LiNbO<sub>3</sub> SAW hydrogen gas sensor, *Synthetic Metals* 158 (12) (2008) 29 – 32.
- [9] N. Dewan, S. Singh, K. Sreenivas, V. Gupta, Influence of temperature stability on the sensing properties of SAW NO<sub>x</sub> sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* 124 (2) (2007) 329 – 335.
- [10] S. Fardindoost, A. Zad, F. Rahimi, R. Ghasempour, Pd doped WO<sub>3</sub> films prepared by solgel process for hydrogen sensing, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2) (2010) 854 – 860.
- [11] L. Yi, C. You-ping, S. Han, Z. Gang, Hydrogen gas sensor based on palladium and yttrium alloy ultrathin film, *Review of Scientific Instruments* 83 (12) (2012) 125003.
- [12] A. Knapton, Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes, *Platinum Metals Rev.* 21 (1977) 44.
- [13] D. Rabus, J. Friedt, S. Ballandras, G. Martin, E. Carry, V. Blondeau-Patissier, A high sensitivity open loop electronics for gravimetric acousticwave based sensors, *EFTF Proceeding*.

- [14] M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, J. Rauch, D. Rabus, B. Mazal, S. Ballandras, SAW sensor exploiting palladium layer properties for selective detection of hydrogen, IEEE Proceeding, 225
- [15] M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, J.-Y. Rauch, D. Rabus, B. Mazal, S. Ballandras, Saw sensor exploiting palladium layer properties for selective detection of hydrogen, in: European Frequency and Time Forum & International Frequency Control Symposium (EFTF/IFC), 2013 Joint, IEEE, 230, 2013, pp. 775–778.

## **Annexe B**

# **Tableau comparatif des capteurs commerciaux**

Constructeur	Appareil	Gamme de concentration	Principe de mesure	Résolution	incertitude de mesure	Temps de rep.	Dimension (mm)	Poids (g)	operation température (°C)	operation humidité (%RH)	Durée de vie	Interférents	Prix
<b>Capteur CO</b>													
Honeywell	H450EN	50ppm- 300ppm	Cellule électrochimique	non renseigné	non renseigné	De 3 min à 60 min	110x76x34	100	10 - 40	30 - 90	6 ans garantis	tous solvants	42 €
KIDDE	7CO	50ppm- 300ppm	Cellule électrochimique	non renseigné	non précisé	De 3 min à 60 min	118x70x40	160	15 - 39	37 -43	10 ans	tous solvants	38 €
KIDDE	9CO	0ppm - 999ppm	Cellule électrochimique	non renseigné	15ppm	De 3 min à 60 min	140 (diamètre) - 35,5 (profondeur)	300	4,4 - 37,8	37 -43	5 ans	tous solvants	40 €
CO Mètre	9912C	0ppm - 999ppm	Semi-conducteur SnO2	1ppm	10,00%	non renseigné	60x85x29	80g sans piles	-10 - 60	30 - 90	théoriquement sans limite	non renseigné	130 €
Fluke	CO-220	0ppm - 1000ppm	Cellule électrochimique	1ppm (de 0 à 200ppm) - 5ppm (de 500 à 1000ppm)	±3%	10 sec	178 x 51 x 40	150	0 - 50	0 - 99 (sans condensation)	3 ans	non renseigné	400 €
testo	315-3	0ppm - 100ppm	Cellule électrochimique	0.5 ppm	±3ppm (de 0 à 20ppm) ±5ppm (>20ppm)	non renseigné	190x65x40	200	0 - 40	0 - 95	1 an	non renseigné	1 165 €
testo	317-5	0ppm - 1999ppm	Cellule électrochimique	non renseigné	±3ppm (de 0 à 29ppm) et ±10% (>30ppm)	non renseigné	190x65x40	200	non renseigné	non renseigné	4 ans	non renseigné	189 €
<b>Capteur H2</b>													
BlueSens	BCEP-H2	0% -10% ou 0% - 50% ou 0% - 100%	Conductivité thermique	non renseigné	±3%	non renseigné	131x 118x100	750	-30 - 55 ou 15 - 40 ou 30 - 55	non renseigné	3 ans	non renseigné	3200 €
NTM	SenseH2	0,2% - 4%	Résistance électrique	non renseigné	non renseigné	T90=5s	74x71x24	non renseigné	-20 - 80	5 - 95	non renseigné	CH <sub>4</sub> , VOCs	355 €
H2scan	HY-ALERTA 500	15ppm - 100%	Résistance électrique	non renseigné	non renseigné	>10s	68x34x14 + sonde	975	0 - 40	0 - 95	10 ans	non renseigné	2 222 €
H2scan	HY-OPTIMA 700	0,5% - 100%	Résistance électrique	non renseigné	±0,3% (de 0,50 à 10%) et ±1% (>10%)	<30s	330x150x80	0,8	-20 - 40	0 - 95	10 ans	CO, H <sub>2</sub> S	2 437 €



# Bibliographie

- [1] K. Lundström, M. Shivaraman, and C. Svensson, "A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 9, pp. 3876–3881, 1975.
- [2] M. Gauthier and A. Chamberland, "Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides I. measurement in air," *Journal of the electrochemical society*, vol. 124, no. 10, pp. 1579–1583, 1977.
- [3] H. Dueker, K. Friese, and W. Haecker, "Ceramic aspects of the bosch lambda-sensor," tech. rep., SAE Technical Paper, 1975.
- [4] M. Kleitz, E. Siebert, P. Fabry, and J. Fouletier, "Solid-state electrochemical sensors," *Sensors Set : A Comprehensive Survey*, pp. 341–428, 1991.
- [5] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, "Oxide semiconductor gas sensors," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 63–75, 2003.
- [6] K. Steiner, U. Hofer, G. Sulz, E. Wagner, *et al.*, "Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors for CO and CO<sub>2</sub> detection," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 25, no. 1, pp. 529–531, 1995.
- [7] P. Moseley and B. Tofield, *Solid-state gas sensors*. A. Hilger, 1987.
- [8] N. Taguchi, "Published patent application in japan," S37-47677, October, 1962.
- [9] A. Grisel and V. Demarne, "Micro-capteur à technologie intégrée pour la détection de la présence de certains gaz," 1988.
- [10] C. Wilmsen, H. Temkin, and L. Coldren, "Vertical-cavity surface-emitting lasers : Design, fabrication, characterization, and applications," *Cambridge University Press*, 1999.
- [11] E. Kretschmann and H. Reather, "Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light," *Zeitschrift für Naturforschung*, vol. 23A, pp. 2135–2136, 1968.
- [12] E. Kretschmann, "Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächenplasmaschwingungen," *Zeitschrift für Physik*, vol. 241, pp. 313–324, 1971.
- [13] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik*, vol. 216, pp. 398–410, 1968.
- [14] C. Nylander *et al.*, "Gas detection by means of surface plasmons resonance," *Sensors and Actuators B*, vol. 3, pp. 79–88, 1982.

- [15] B. Rothenhäusler and W. Knoll, "Surface plasmon microscopy," 1988.
- [16] T. Zhang, H. Morgan, A. Curtis, and M. Riehle, "Measuring particle-substrate distance with surface plasmon resonance microscopy," *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 3, no. 5, p. 333, 2001.
- [17] B. Liedberg *et al.*, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing," *Lab.Sensors Actuat*, vol. 4, pp. 299–304, 1983.
- [18] C. Perrotton, R. Westerwaal, N. Javahiraly, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam, and P. Meyrueis, "A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance," *Optics express*, vol. 21, no. 1, pp. 382–390, 2013.
- [19] Z. Shanying, C. Youping, Z. Gang, and S. Jiming, "A near-infrared optical fiber sensor for carbon monoxide concentration monitoring," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 52, no. 10, pp. 2192–2195, 2010.
- [20] B. Francois, D. Richter, H. Fritze, Z. Davis, C. Droit, B. Guichardaz, V. Petrini, G. Martin, J. Friedt, and S. Ballandras, "Wireless and passive sensors for high temperature measurements," in *Sensordevices 2012, The Third International Conference on Sensor Device Technologies and Applications*, pp. 46–51, 2012.
- [21] R. Turner, P. Fuierer, R. Newnham, and T. Shrout, "Materials for high temperature acoustic and vibration sensors : a review," *Applied Acoustics*, vol. 41, no. 4, pp. 299–324, 1994.
- [22] G. Lippmann, "Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques," *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 10, no. 1, pp. 381–394, 1881.
- [23] J. Curie and P. Curie, "Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées," *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 93, pp. 1137–1140, 1881.
- [24] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, vol. 3. Elsevier, 2012.
- [25] D. Royer and E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides : propagation libre et guidée*. Masson, 1996.
- [26] G. Sauerbrey, "Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung," *Zeitschrift für Physik*, vol. 155, pp. 206–222, 1959.
- [27] T. Meeker, "Publication and proposed revision of ansi/ieee standard 176-1987 "ansi/ieee standard on piezoelectricity"," *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 43, no. 5, pp. 717–772, 1996.
- [28] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [29] D. Royer and E. Dieulesaint, "Ondes élastiques dans les solides, tome 2 : Génération, interaction acousto-optique, applications," 1999.

- [30] S. Martin, A. Ricco, T. Niemczyk, and G. Frye, "Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 20, no. 3, pp. 253–268, 1989.
- [31] D. Chang, R. Kubena, and P. Patterson, "Method of fabricating an ultra thin quartz resonator component," 2010.
- [32] "UHF composite bulk wave resonators, author=K.M. Lakin and J.S. Wang, booktitle=1980 Ultrasonics Symposium, pages=834–837, year=1980, organization=IEEE,"
- [33] K. Lakin and J. Wang, "Acoustic bulk wave composite resonators," *Applied Physics Letters*, vol. 38, no. 3, pp. 125–127, 1981.
- [34] T. Grudkowski, J. Black, T. Reeder, D. Cullen, and R. Wagner, "Fundamental-mode VHF/UHF miniature acoustic resonators and filters on silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 37, no. 11, pp. 993–995, 1980.
- [35] H. Campanella, *Thin-film bulk acoustic wave resonators (FBAR) : Fabrication heterogeneous integration with CMOS technologies and sensor applications*. PhD thesis, Phd Thesis, Montpellier, 2007.
- [36] N. Emanetoglu, S. Muthukumar, P. Wu, R. Wittstruck, Y. Chen, and Y. Lu, " $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  : a new piezoelectric material," *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 50, no. 5, pp. 537–543, 2003.
- [37] H. Fritze and H. Tuller, "Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 7, pp. 976–977, 2001.
- [38] R. Aigner, "Volume manufacturing of BAW-filters in a CMOS fab," in *Acoustic Wave Device Symposium*, pp. 129–34, 2004.
- [39] G. Wingqvist, V. Yantchev, and I. Katardjiev, "Mass sensitivity of multilayer thin film resonant BAW sensors," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 148, no. 1, pp. 88–95, 2008.
- [40] D. Rabus, "Résonateur à ondes élastiques de volume à modes harmoniques élevés (HBARs) pour mesures gravimétriques : Application à la détection de gaz," 2013.
- [41] J. Friedt, L. Francis, K. Choi, F. Frederix, and A. Campitelli, "Combined atomic force microscope and acoustic wave devices : Application to electrodeposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, no. 4, pp. 1500–1505, 2003.
- [42] R. White and F. Voltmer, "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves," *Applied Physics Letters*, vol. 7, pp. 314–316, 1965.
- [43] L. B. , "Seismic waves and the slinky : A guide for teachers," *Informal Publication*, 2000.
- [44] H. Wohltjen and R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 51, pp. 1458–1464, 1979.
- [45] S. Martin and A. Ricco, "Effective utilization of acoustic wave sensor responses : simultaneous measurement of velocity and attenuation," *Ultrasonics Symposium Proceedings, Institute of Electrical and Electronics Engineers*, vol. 1, pp. 621–625, 1989.



- [46] W. Bowers, R. Chuan, and T. Duong, "A 200 MHz surface acoustic wave resonator mass microbalance," *Review of scientific instruments*, vol. 62, pp. 1624–1629, 1991.
- [47] E. Gizeli, N. Goddard, C. Lowe, *et al.*, "A love plate biosensor utilizing a polymer layer," *Sensors and Actuators B*, vol. 6, pp. 131–137, 1992.
- [48] Z. Wang, J. Cheeke, and C. Jen, "Sensitivity analysis for love mode acoustic gravimetric sensors," *Applied Physics Letter*, vol. 64-22, pp. 2940–2942, 1994.
- [49] G. Kovacs, M. Vellekoop, R. Haueis, G. Lubking, and A. Venema, "A love wave sensor for (bio) chemical sensing in liquids," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 43, no. 1, pp. 38–43, 1994.
- [50] J. Lennard-Jones, "Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces," *Transactions Faraday Society*, vol. 28, pp. 333–359, 1932.
- [51] J. Collman and L. Fu, "Synthetic models for hemoglobin and myoglobin," *Accounts of chemical research*, vol. 32, no. 6, pp. 455–463, 1999.
- [52] J. Collman, "Functional analogs of heme protein active sites," *Inorganic Chemistry*, vol. 36, no. 23, pp. 5145–5155, 1997.
- [53] F. Jerome, G. Dubois, S. Brandes, G. Canard, J. Barbe, R. Guillard, B. Roux-Fouillet, and H. Ledon, "Materiaux pour le piégeage selectif du monoxyde de carbone," 2007.
- [54] M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, and S. Ballandras, "Love wave sensors functionalized with cobalt corroles or metalloporphyrines applied to the detection of carbon monoxide," in *SENSORDEVICES 2011, The Second International Conference on Sensor Device Technologies and Applications*, pp. 54–57, 2011.
- [55] Y. Fukai, "The metal-hydrogen system, vol. 21 of springer series in material science," 1993.
- [56] C. Wagner, "Uber die kinetik der reaktion  $H_2$  (gas)  $2H$  (gelost in Pd)," *Z. Physik. Chem. A*, vol. 159, p. 459, 1932.
- [57] A. Maeland, "A neutron-diffraction study of the alpha phase in the palladium-gold-hydrogen and palladium-gold-deuterium systems," *Canadian J. Phys*, vol. 46, pp. 121–124, 1968.
- [58] A. Knapton, "Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes," *Platinum Metals Rev*, vol. 21, pp. 44–50, 1977.
- [59] M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, D. Rabus, J. Rauch, J. Barbe, S. Ballandras, *et al.*, "Development of acoustic devices functionalized with cobalt corroles or metalloporphyrines for the detection of carbon monoxide at low concentration," *Sensors and Transducers*, pp. 197–211, 2012.
- [60] L. Yi, C. You-ping, S. Han, and Z. Gang, "Hydrogen gas sensor based on palladium and yttrium alloy ultrathin film," *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, 2012.
- [61] A. Reinhardt, *Simulation, conception et réalisation de filtres à ondes de volume dans des couches minces piézoélectriques*. PhD thesis, 2005.

- [62] G. Tobolka, "Mixed matrix representation of SAW transducers," *Sonics and Ultrasonics, IEEE Transactions on*, vol. 26, no. 6, pp. 426–427, 1979.
- [63] J. Hodé, J. Desbois, P. Difilie, M. Solal, and P. Ventura, "SPUDT-based filters : design principles and optimization," in *Ultrasonics Symposium*, vol. 1, pp. 39–50, IEEE, 1995.
- [64] P. Wright, "Analysis and design of low-loss SAW devices with internal reflections using coupling-of-modes theory," in *Ultrasonics Symposium, 1989. Proceedings., IEEE 1989*, pp. 141–152, IEEE, 1989.
- [65] "IEEE standard on piezoelectricity," *ANSI/IEEE Std*, p. 176, 1987.
- [66] S. Mikhlin and T. Boddington, *Variational methods in mathematical physics*, vol. 1. Pergamon Press Oxford, 1964.
- [67] W. Deer, R. Howie, J. Zussman, *et al.*, *An introduction to the rock-forming minerals*, vol. 2. Longman Scientific & Technical Hong Kong, 1992.
- [68] A. Fahmy and E. Adler, "Propagation of acoustic surface waves in multilayers : A matrix description," *Applied Physics Letters*, vol. 22, no. 10, pp. 495–497, 1973.
- [69] W. Steichen and S. Ballandras, *Composants acoustiques utilisés pour le filtrage*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [70] D. Morgan, "Surface-wave devices for signal processing, 1985."
- [71] K. Ingebrigtsen, "Surface waves in piezoelectrics," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 7, pp. 2681–2686, 1969.
- [72] C. Greebe, P. V. Dalen, T. Swanenburg, and J. Wolter, "Electric coupling properties of acoustic and electric surface waves," *Physics Reports*, vol. 1, no. 5, pp. 235–268, 1971.
- [73] R. Milsom and H. Reilly, "Analysis of generation and detection of surface and bulk acoustic waves by interdigital transducers," *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 1977.
- [74] P. Smith, "Dyadic green's functions for multi-layer SAW substrates," *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 48, no. 1, pp. 171–179, 2001.
- [75] V. Anisimkin, I. Kotelyanskii, P. Verardi, and E. Verona, "Elastic properties of thin-film palladium for surface acoustic wave (SAW) sensors," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 23, no. 2–3, pp. 203–208, 1995.
- [76] B. Auld, "Acoustic fields and waves in solids," *Wiley*, pp. 271–332, 1973.
- [77] A. Slobodnik, E. Conway, and R. Delmonico, "Microwave acoustic handbook," *Air Force Cambridge Research Laboratories (distr. NTIS)*, vol. 1A, no. Report AFCRL-TR-73-0597, 1973.
- [78] A. Reinhardt, T. Pastureauud, V. Laude, and S. Ballandras, "Scattering matrix method for acoustic waves in piezoelectric, fluid, and metallic multilayers," *J. Appl. Phys*, vol. 94, pp. 6923–6931, 2003.

- [79] T. Pastureaud, V. Laude, and S. Ballandras, "Stable scattering-matrix method for acoustic waves in piezoelectric multilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 2544–2546, 2002.
- [80] C. Campbell, "Surface acoustic wave devices and their signal processing applications," *Academic Press San Diego*, vol. 70277, 1989.
- [81] La Surface, "X-ray photoelectron spectroscopy." <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.
- [82] R. Dinnebier and S. Billinge, *Powder diffraction : theory and practice*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [83] I. Noyan and J. Cohen, "Residual stress : Measurement by diffraction and interpretation," 1987.
- [84] E. Briot, *Nouveaux matériaux et nouvelles orientations pour application aux ondes de surface*. PhD thesis, Atelier national de reproduction des thèses, 2005.
- [85] F. Manchester, A. San-Martin, and J. Pitre, "The H-Pd (hydrogen-palladium) system," *Journal of phase equilibria*, vol. 15, no. 1, pp. 62–83, 1994.
- [86] A. D'Amico, A. Palma, and E. Verona, "Surface acoustic wave hydrogen sensor," *Sensors and Actuators*, vol. 3, pp. 31–39, 1983.
- [87] M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, D. Rabus, J. Rauch, and S. Ballandras, "Selective detection of hydrogen with surface acoustic wave devices using palladium layer properties," *Sensors & Transducers Journal*, vol. 18, pp. 84–91, 2013.
- [88] M. Vanotti, V. Blondeau-Patissier, J. Rauch, D. Rabus, B. Mazal, and S. Ballandras, "SAW sensor exploiting palladium layer properties for selective detection of hydrogen," in *European Frequency and Time Forum & International Frequency Control Symposium (EFTF/IFC)*, pp. 775–778, IEEE, 2013.
- [89] D. Chapelle, L. Feng, P. Nardin, and J. Rauch, "Assessment of the gas permeation through thin coated polymeric membranes ; improvement of the gas barrier ability for hydrogen storage," in *Defect and Diffusion Forum*, vol. 323, pp. 393–399, Trans Tech Publ, 2012.
- [90] J. Crank *et al.*, "The mathematics of diffusion," 1975.
- [91] G. Park and J. Crank, "Diffusion in polymers," 1968.
- [92] V. Stannett, "The transport of gases in synthetic polymeric membranes—an historic perspective," *Journal of Membrane Science*, vol. 3, no. 2, pp. 97–115, 1978.
- [93] F. Exner, "Über den durchgang der gase durch flüssigkeitslamellen," *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, vol. 231, p. 321, 1875.
- [94] H. Daynes, "The process of diffusion through a rubber membrane," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 97, no. 685, pp. 286–307, 1920.
- [95] B. Bokstein, D. Srolovitz, and M. Mendeleev, *Thermodynamics and kinetics in materials science*. Oxford Univ. Press, 2005.

- [96] E. Wicke, H. Brodowsky, G. Alefeld, and J. Völkl, "Hydrogen in metals II," *Topics in applied physics*, vol. 29, p. 73, 1978.
- [97] H. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica*, vol. 22, pp. 151–152, 1967.
- [98] D. Bish and S. Howard, "Quantitative phase analysis using the rietveld method," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, pp. 86–91, 1988.

# REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse Sylvain Ballandras pour m'avoir fait partager ses compétences scientifiques et technologiques. Pour s'être rendu disponible, même durant la création de sa société *freqn|sys*, je lui fais part de toute ma gratitude. Je voudrais également remercier ma co-encadrante, Virginie Blondeau-Patissier qui a su tout au long de ma thèse me prodiguer des conseils avisés et avec qui j'ai pu confronter mes idées pour faire avancer mes travaux. Enfin, pour le climat de confiance et de bonne humeur qu'ils ont su instaurer durant toute la période de ma thèse, je les remercie tout deux chaleureusement.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon Jury de thèse pour leur disponibilité. En particulier mes deux rapporteurs, les professeurs Laurent Francis et Corinne Dejous pour leur relecture attentive et la pertinence de leurs remarques. Merci également au professeur Bernard Dulmet pour avoir présidé mon jury et à Mme. Delphine Faye pour sa venue à Besançon en qualité d'examinatrice.

La diversité des domaines que j'ai abordée au cours de cette thèse m'a amené à collaborer avec bon nombre de mes collègues qui m'ont fait profiter de leur compétences respectives. Pour cela, je voudrais remercier Virginie Moutarlier pour ses analyses DRX, David Chapelle pour ses mesures de perméation d'hydrogène, Laurent Robert pour avoir partagé son expertise en photolithographie, Valerie Pétrini qui m'a initié au wire-bonding et Virginie Blondeau-Patissier pour ses analyses XPS. J'aimerais remercier plus généralement toute l'équipe technique de la salle blanche sans qui je n'aurais pu mener mes travaux à bien. Merci en particulier à Jean-Yves Rauch qui m'a formé aux dépôts métalliques sous vide et qui m'a souvent fait profiter de ses compétences, tous domaines confondus, quand j'ai du faire face aux petits problèmes comme aux plus ardues.

Je souhaite également remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées quotidiennement et lors des rencontres scientifiques auxquelles j'ai pris part. Je pense en particulier à David Rabus, Fabien Henrot, Bruno François, Loïc Braun, Marc Lamothe, Alexandre Clairret, Nicolas Chrétien, Christophe Droit, Lyes Djoumi, Florent Bassignot, Minerva Gonzalez, Jean-Michel Friedt, Gilles Martin, William Daniau, Sébastien Alzuaga, Frédéric Chérioux, Jean-Baptiste Sanchez, Franck Berger et Nicolas Martin. Merci à tous pour l'ambiance de travail agréable et positive dans laquelle j'ai pu évoluer durant ces quelques années de thèse.

À titre plus personnel, j'adresse un grand merci à mes amis pour leur soutien et pour les moments inoubliables passés ensemble. Un immense merci donc à Boris, Alban, Loïc, Lucie N., Guillaume, Yohan, Adrien, Hugues, Sarah, Stéphanie, Paul, Alice, Romain, Anne, Julien, Benjamin, Melody, Samira, Lucie M. et à tous ceux que j'oublie de citer. Je remercie particulièrement Benjamin Wetzel et Antoine Marion, amis et scientifiques chevronnés avec qui j'ai partagé la plupart de mes années universitaires. Je pense également à Grégoire, binôme de travail et ami avec qui j'ai passé d'excellents moments durant ma licence. Je réserve une mention spéciale pour Clémence avec qui je partage des moments de bonheur immense depuis le commencement de cette thèse. Pour m'avoir supporté et encouragé quand il le fallait et pour simplement avoir été à mes côtés, je la remercie tendrement. Je ferais tout mon possible pour l'accompagner et la soutenir au cours de sa thèse comme elle a si bien su le faire pour moi.

Pour terminer, je veux remercier ma famille. Notamment ma tante, Franca, qui m'a toujours soutenu et Agnès qui, même si nos rencontres se font rares, a toujours été présente pour moi. Je ne remercierai jamais assez mon père et mon frère pour leur soutien et leur confiance qui m'ont permis d'en arriver ici aujourd'hui. Enfin je pense à ma mère qui, j'en suis sûr, aurait été très fière de moi.



## Résumé :

La détection de gaz potentiellement dangereux représente une problématique d'actualité pour la protection des personnes mais aussi un enjeu d'avenir pour le stockage des énergies renouvelables. Les outils de simulations développés au sein du Département Temps-Fréquence de l'Institut FEMTO-ST, associés aux outils technologiques proposés par la centrale MIMENTO ont permis la mise au point de capteurs SAW apportant des réponses à ces problématiques. Ces derniers fondés sur les propriétés des ondes de Love ont ainsi permis la détection du monoxyde de carbone dans la gamme du ppm. De même, la mesure de concentration d'hydrogène de l'ordre du pourcent a pu être réalisée par le biais de dispositifs s'appuyant sur les ondes Rayleigh. Les efforts fournis pour l'optimisation des dispositifs électro-acoustiques ont aboutis à la réalisation de lignes à retard sur quartz affichant des pertes d'insertion de 16 dB. La limitation de ces pertes, généralement de l'ordre de 25 dB à 30 dB sur quartz, augmente les potentialités de nos capteurs en terme d'autonomie et de fonctionnalisation de surface. La connaissance des phénomènes physiques gouvernant leur fonctionnement représente, à notre sens, la base de leur développement futur. De cette idée découle notre démarche d'identification et de compréhension de ces derniers par le biais des différentes techniques de caractérisations et d'analyses disponible au sein de notre l'institut. Des pistes, telles que le recours à un alliage métallique pour la fonctionnalisation des surfaces sensibles et la mise en œuvre d'une méthode de séparation des puces limitant les perturbations du signal direct des dispositifs électro-acoustiques, ont été explorées et ont permis d'améliorer la réponse des capteurs. Le potentiel des composants à ondes élastiques guidée pour la détection de grandeurs chimiques en phase gazeuse a pu être établi sur la base des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Dans la continuité de cette dernière, deux projets de recherche (P-AIR et SMARTY) visant le contrôle de la qualité de l'air en milieu urbain ont d'ors et déjà été engagés.

**Mots-clés :** ondes élastiques guidées, monoxyde de carbone, hydrogène, ondes de Love, ondes de Rayleigh

## Abstract:

The detection of hazardous gas is a topical issue for the protection of persons. Besides, it represents a challenge linked to the storage of renewable energy. Simulation tools developed within the Time and Frequency Department attached to the FEMTO-ST Institute together with technological facilities available at MIMENTO center have enabled the development of SAW sensors providing answers to these issues. These Love wave's based sensors properties have enabled the detection of carbon monoxide in the ppm range. Similarly, hydrogen concentrations of the percent order has been measured by mean of Rayleigh wave's based sensors. The efforts to optimize electro-acoustic devices have led to achieve delay lines built on quartz with insertion losses of 16 dB. Usually around 25 dB to 30 dB, the reduction of the insertion losses improves the potential of these sensors in terms of autonomy and surface functionalization. Knowledge of the physical phenomena governing the operation of these sensors represent the basis of their future development. Thus, different characterization and analysis techniques available in our institute have been carried out to reveal these phenomena. From there, the functionalization of sensor's sensitives surfaces with metallic alloys and implementation of a chip separation method limiting the disturbance of the direct signal of the electro-acoustic devices, have been explored to improve the performance of the sensors. Based on the experimental results obtained in this thesis, the potential of elastic guided wave's sensors applied to the detection of chemical quantities in gas phase can be established. In continuation of this study, two projects (P-AIR and SMARTY) dedicated to the control of the urban air quality have already been engaged.

**Keywords:** elastic guided waves, carbon monoxide, hydrogen, Love waves, Rayleigh waves

The logo for the SPIM doctoral school, featuring the letters 'S', 'P', 'I', and 'M' in a stylized, white, sans-serif font. The 'S' is a continuous loop, and the other letters are solid. The logo is positioned on a white background with a yellow horizontal bar to its left.

■ École doctorale SPIM 16 route de Gray F - 25030 Besançon cedex

■ tél. +33 (0)3 81 66 66 02 ■ [ed-spim@univ-fcomte.fr](mailto:ed-spim@univ-fcomte.fr) ■ [www.ed-spim.univ-fcomte.fr](http://www.ed-spim.univ-fcomte.fr)

The logo for the University of Franche-Comté (UFC), featuring the letters 'U', 'F', and 'C' in a bold, black, sans-serif font. The 'U' and 'F' are connected, and the 'C' is separate. Below the letters, the text 'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ' is written in a smaller, black, sans-serif font. The logo is positioned on a white background with a yellow vertical bar to its left.