



HAL
open science

Conception et caractérisation de capteurs plasmoniques et conductimétriques dédiés à la mesure de NO₂ et O₃ pour le contrôle de la qualité de l'air

Thiaka Gueye

► **To cite this version:**

Thiaka Gueye. Conception et caractérisation de capteurs plasmoniques et conductimétriques dédiés à la mesure de NO₂ et O₃ pour le contrôle de la qualité de l'air. Electronique. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0068 . tel-04448168

HAL Id: tel-04448168

<https://theses.hal.science/tel-04448168>

Submitted on 9 Feb 2024

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT FERRAND
UNITE DE RECHERCHE INSTITUT PASCAL

Thèse

Présentée Par

Thiaka Gueye

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Génie électrique, électronique et systèmes

**Conception et caractérisation de capteurs plasmoniques et
conductimétriques dédiés à la mesure de NO₂ et O₃ pour le contrôle de
la qualité de l'air**

Soutenue publiquement le 13 Juillet 2023, devant le jury :

Président du jury	Emmanuel CENTENO	PR	UCA, Clermont-Ferrand
Rapporteurs	Christine VAUTRIN	PR	Université d'Orléans
	Régis OROBTCHOUK	MCF	INSA Lyon
Examineurs	Sandrine BERNARDINI	MCF	Université Aix-Marseille
	Isabelle VERRIER	CR	UJM, St-Etienne
	Alain PAULY	PR	UCA, Clermont-Ferrand
Directeur de thèse	Jérôme BRUNET	MCF	UCA, Clermont-Ferrand
Co-directeur	Yves JOURLIN	PR	UJM, St-Etienne
Invités	Brice BERTHELOT	Ingénieur R&D	INERIS
	Rony AKIKI	CTO	ENVEA

A ma femme, Rama.
A mes parents, Fatou bintou et Souleymane.

« La science peut seulement affirmer ce qui est, mais non pas ce qui doit être »

Albert Einstein

Remerciements

À l'achèvement de ce manuscrit de thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué de manière significative à la réalisation de ce travail, inscrit au sein du projet "CAPTAIN" financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet multidisciplinaire, rassemblant les partenaires académiques de l'Institut Pascal – UCA et du Laboratoire Hubert Curien – UJM, ainsi que les partenaires industriels SILSEF et ENVEA, a constitué une expérience enrichissante et collaborative.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Jérôme Brunet de l'Institut Pascal – UCA et Yves Jourlin du Laboratoire Hubert Curien – UJM. Leur expertise complémentaire, leur guidance et leur engagement ont été essentiels à chaque étape de ce travail. Leurs conseils éclairés ont non seulement façonné cette thèse, mais ont également enrichi ma vision en tant que chercheur.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers nos partenaires industriels, SILSEF et ENVEA, pour leur contribution précieuse à ce projet ANR. Votre implication et votre connaissance du terrain ont apporté une dimension pratique cruciale à ma recherche. Vos perspectives industrielles ont été une source d'inspiration constante et ont renforcé la pertinence de ce travail.

Je remercie les permanents de notre équipe Minamat-Capteurs avec qui j'ai eu des discussions scientifiques ou courtoises durant ces trois années, je pense notamment à Monsieur Amadou Ndiaye, Ingénieur de Recherche au CNRS, Madame Christelle Varenne, Professeur des universités, Monsieur Alain Pauly, Professeur des universités pour leur soutien et leurs échanges fructueux. Leur esprit d'équipe a rendu ce voyage de recherche encore plus stimulant.

Merci à Marc Nivoix, technicien au CNRS. Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre contribution exceptionnelle dans la conception et l'usinage mécanique qui ont grandement enrichi notre installation du banc optique. Votre expertise technique, votre attention minutieuse aux détails et votre engagement inébranlable ont joué un rôle déterminant dans la réussite de ce projet. Votre capacité à transformer des concepts en réalité palpable a été une ressource inestimable pour notre équipe.

Je tiens également à remercier tous les membres du Laboratoire Hubert Curien, en particulier Yves Jourlin, Professeur des universités, Isabelle Verrier, Chargée de Recherche CNRS, Hugo Bruhier Doctorant, Collette Turbil ingénieur R&D. Et du côté SILSEF, Valentin Gaté, ingénieur R&D, et Daniel Turover, directeur de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux éminents membres du jury de ma thèse de doctorat. Leur expertise, leur engagement et leurs précieuses contributions ont grandement enrichi ce travail de recherche. Je tiens à remercier chaleureusement le Président du Jury, Emmanuel Centeno, Professeur à l'UCA, pour avoir présidé le jury avec professionnalisme et pour ses commentaires constructifs, qui ont permis d'améliorer la qualité de cette thèse. Les deux rapporteurs Madame Christine Vautrin, Professeur à l'Université d'Orléans et Monsieur Régis Orobtschouk. Les examinateurs Madame Sandrine Bernardini, Maître de conférences à l'Université d'Aix-Marseille, Madame Isabelle Verrier Chargée de recherche à l'UJM de St-Etienne, Monsieur Alain Pauly Professeur à l'UCA.

Un grand merci à ma collègue de bureau Elisa Ruiz. Je tiens à te faire part de ma sincère reconnaissance pour la chance et le privilège que j'ai eu de partager ce parcours de recherche passionnant à tes côtés. Ces trois années ont été bien plus que des simples années de travail ; elles ont été des années de collaboration, d'apprentissage mutuel et de souvenirs précieux.

Enfin, je n'oublie pas ma famille et mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours académique. Votre encouragement constant et votre amour ont été mes piliers dans les moments de doute et d'effort intense.

La complétion de ce manuscrit marque la fin d'une étape, mais aussi le début d'une nouvelle aventure. Chaque personne mentionnée ici a contribué à façonner cette thèse de manière unique, et pour cela, je leur suis profondément reconnaissant.

Merci à tous.

Table des matières

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I METROLOGIE DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES : QUELLE PLACE POUR LES MICRO-CAPTEURS ?.....	11
1. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	11
1.1. <i>Impacts sur la santé et les écosystèmes</i>	11
1.2. <i>Un phénomène « multi-source »</i>	12
2. LES PRINCIPAUX POLLUANTS ATMOSPHERIQUES ET LEURS IMPACTS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT.....	13
3. SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR : NORMES ET METHODES EN 2022	18
4. POTENTIALITES ET PERFORMANCES DES MICRO-CAPTEURS	22
4.1. <i>Définition technique</i>	22
4.2. <i>Performances attendues en métrologie environnementale</i>	23
5. ETAT DE L'ART DES CAPTEURS DE GAZ	26
6. AMBITIONS DU PROJET ANR CAPTAIN.....	44
7. BILAN.....	46
CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE	47
CHAPITRE II - LES MODES DE PLASMON A L'INTERFACE METAL/DIELECTRIQUE	54
1. LE PLASMON DE SURFACE	54
1.1. <i>Relation de dispersion des plasmons de surface</i>	55
1.2. <i>Profondeur de peau et distribution du champ électrique du plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique</i>	57
1.3. <i>Longueur de propagation du plasmon de surface</i>	59
1.4. <i>Excitation des plasmons</i>	60
2. TECHNIQUE OPTIQUE DE COUPLAGE	61
2.1. <i>Couplage par prisme</i>	62
2.2. <i>Couplage par guide d'ondes</i>	65
2.3. <i>Couplage par un réseau de diffraction</i>	66
3. INFLUENCE DE LA COUCHE METALLIQUE	70
4. L'EFFET DE BASCULE ENERGETIQUE OPTIQUE	71
5. BILAN PARTIEL.....	73
CHAPITRE II BIBLIOGRAPHIE	75
CHAPITRE III - DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX : PROTOCOLES DE MESURES ET PLATEFORMES DE TESTS	79
1. MATERIAUX FONCTIONNELS.....	79
1.1. <i>Les phtalocyanines</i>	80
1.2. <i>Pertinence des phtalocyanines pour la conception de micro-capteurs de NO₂</i>	82
1.3. <i>L'indigo pour la détection de l'ozone</i>	84
1.4. <i>Réalisation des couches minces</i>	86
2. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	86

2.1.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	86
2.2.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	87
2.3.	<i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	89
2.4.	<i>L'ellipsométrie</i>	89
2.5.	<i>Microscope à force atomique</i>	92
3.	CARACTERISATION DES COUCHES DE CUPC ET D'INDIGO	93
4.	MODES DE TRANSDUCTION	99
4.1.	<i>La transduction optique (SPR)</i>	99
4.2.	<i>Transduction conductimétrique</i>	100
5.	DEVELOPPEMENT DU CAPTEUR PLASMONIQUE	101
5.1.	<i>Réalisation des réseaux</i>	102
5.2.	<i>Dépôt des couches métalliques et fonctionnelles</i>	103
5.3.	<i>Caractérisations par microscopies AFM et MEB des structures fonctionnalisées.</i>	104
5.4.	<i>Développement d'un nouveau banc de test pour capteur optique</i>	107
6.	DEVELOPPEMENT DU MICRO-CAPTEUR CONDUCTIMETRIQUE	114
6.1.	<i>Dépôt des couches fonctionnelles</i>	114
6.2.	<i>Banc de mesure sous gaz des micro-capteurs conductimétriques</i>	115
6.3.	<i>Acquisition et mesures sous gaz</i>	117
CHAPITRE III BIBLIOGRAPHIE		118
CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DES POTENTIALITES DES CAPTEURS		
PLASMONIQUES POUR LA DETECTION DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES		123
1.	DETERMINATION EXPERIMENTALE DU POINT DE FONCTIONNEMENT	124
2.	CONTROLE FONCTIONNEL DE LA BASCULE ENERGETIQUE PAR VARIATION DE PRESSION. 126	
3.	ETUDE DES POTENTIALITES DE DETECTION DES MICRO-CAPTEURS PLASMONIQUES VIS-A-VIS DES GAZ CIBLES	132
3.1.	<i>Mesures sous ozone (O₃)</i>	132
3.2.	<i>Mesures sous dioxyde d'azote à fortes concentrations</i>	133
3.3.	<i>Influence de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur les réponses.</i>	138
3.4.	<i>Etude des réponses au monoxyde d'azote</i>	140
3.5.	<i>Etude des réponses à l'ammoniac.</i>	144
3.6.	<i>Etude des réponses au sulfure d'hydrogène</i>	150
3.7.	<i>Etude des réponses au monoxyde de carbone</i>	151
3.8.	<i>Inter-comparaison des réponses aux gaz</i>	152
3.9.	<i>Interprétation des mécanismes réactionnels mis en jeu</i>	153
3.10.	<i>Effet du traitement thermique de la couche sensible.</i>	154
4.	CONCLUSION PARTIELLE	157
CHAPITRE IV BIBLIOGRAPHIE		158
CHAPITRE V : CAPTEURS CONDUCTIMETRIQUES POUR LA DETECTION DES		
POLLUANTS ATMOSPHERIQUES		162
1.	PERFORMANCES METROLOGIQUES DES MICRO-CAPTEURS CONDUCTIMETRIQUES VIS-A-VIS DU DIOXYDE D'AZOTE.	163
1.1.	<i>Réponse standard</i>	164
1.2.	<i>Sensibilité et seuil de détection au NO₂</i>	165
1.3.	<i>Répétabilité et hystérésis</i>	168
1.4.	<i>Reproductibilité</i>	171

1.5. <i>Stabilité temporelle des performances.</i>	172
2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE MINCE SUR LA RÉPONSE AUX POLLUANTS. .	174
3. INFLUENCE L'HUMIDITÉ RELATIVE SUR LES PERFORMANCES DE DÉTECTION.....	177
4. RÉPONSES VIS-A-VIS DES POLLUANTS INTERFÉRENTS.	180
5. MICRO-CAPTEURS À PHTALOCYANINE DE CUIVRE : BILAN.	183
CHAPITRE V BIBLIOGRAPHIE	185
CONCLUSION	188
RESUME :	191
SUMMARY:.....	191

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pollution atmosphérique est l'un des problèmes environnementaux les plus importants auxquels notre planète est confrontée aujourd'hui. Elle est causée par la libération de substances nocives dans l'air, telles que les gaz d'échappement des véhicules, les émissions industrielles, les fumées des incendies de forêt, les émissions des centrales électriques et les produits chimiques utilisés dans les procédés industriels. La pollution atmosphérique peut avoir des effets graves sur la santé humaine, entraînant des maladies respiratoires, des cancers et des maladies cardiovasculaires et même des décès prématurés. Elle affecte également la qualité de l'air que nous respirons, réduisant la visibilité et contribuant à l'acidification des eaux de surface et des sols. La surveillance continue des polluants atmosphériques est essentielle pour comprendre les impacts de la pollution sur la santé humaine et l'environnement. Les gouvernements et les organisations environnementales du monde entier prennent conscience des mesures qu'ils doivent prendre pour réduire la pollution atmosphérique, en utilisant des technologies plus propres et en réglementant les émissions industrielles et les émissions des véhicules notamment. Des réglementations internationales et européennes sont établies pour définir les seuils d'exposition aux polluants recommandés et limite. En Europe, les directives (2004/107/CE et 2008/50/CE) définissent les normes sanitaires à respecter. Cela se traduit par l'obligation de surveiller de manière continue les polluants, d'informer la population sur la qualité de l'air, de faire respecter les normes sanitaires fixées et de mettre en place des plans d'action dans les zones où les normes sanitaires sont dépassées afin qu'elles soient respectées dans les meilleurs délais. Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont pour mission de surveiller la qualité de l'air ambiant pour les polluants réglementés. Plusieurs techniques normalisées de surveillance de la pollution atmosphérique sont mises en œuvre. L'utilisation d'analyseurs commerciaux qui présentent de bonnes caractéristiques métrologiques en conformité avec les exigences requises constitue la technique majoritaire. Cependant, les coûts d'investissement pour ce type d'équipement de mesure sont élevés, ces types d'équipements consomment beaucoup d'électricité, sont encombrants et doivent être installés dans des stations de mesure climatisés, protégés des intempéries et des sources de perturbations extérieures. En complément des analyseurs à technologies spectroscopiques, les AASQA mettent en œuvre également des méthodes de mesure ponctuelle, de moindres coûts. Il s'agit de cartouches contenant un agent chimique réactif ou adsorbant, capable de piéger spécifiquement le polluant à mesurer. Cependant, contrairement aux

analyseurs automatiques, ces échantillonneurs ne permettent pas d'évaluer les concentrations sur des intervalles de temps très courts et sont inenvisageables pour suivre les pics d'émission car ils nécessitent une titration chimique post-exposition.

Avec les progrès scientifiques et technologiques, les associations de surveillance de la qualité de l'air et les agences environnementales sont de plus en plus tentées d'avoir recours à d'autres moyens de mesure, facile à mettre en œuvre, moins encombrant et économiquement intéressant : les micro-capteurs chimiques peuvent répondre favorablement à cette demande. Les micro-capteurs chimiques actuellement développés sont des dispositifs miniaturisés pouvant être utilisés pour mesurer les concentrations de polluants dans l'air. Bien qu'ils offrent une solution à coût modéré, de faible encombrement et très mobile, leur précision moyenne, leur sélectivité imparfaite et leur faible fiabilité sont bien souvent des facteurs limitant leur utilisation. Parmi les performances métrologiques qu'ils doivent posséder, la sélectivité reste la plus dure à satisfaire. Ils peuvent être sensibles à d'autres gaz que ceux qu'ils sont censés détecter, ce qui peut entraîner des faux positifs, de fausses alarmes ou des résultats erronés. De plus, leurs performances peuvent être impactées par les conditions environnementales, comme la température ou l'humidité. Enfin, les micro-capteurs ne sont pas encore standardisés, ce qui pose des défis pour l'interopérabilité et la comparaison des données. En dépit des nombreux challenges technologiques et métrologiques à relever, les micro-capteurs chimiques peuvent intégrer le marché des instruments de surveillance environnementale et se positionner comme un produit complémentaire aux méthodes de surveillance conventionnelles pour fournir une couverture spatiale plus fine et pour surveiller les émissions dans des zones difficiles d'accès.

Notre stratégie de recherche s'inscrit dans le cadre d'un projet soutenu et financé par l'Agence Nationale de la Recherche, le projet CAPTAIN, dont l'objectif principal est de développer une nouvelle génération de micro-capteurs dédiés à la surveillance de polluants gazeux oxydants (NO_2 et O_3 principalement) en environnements intérieur et/ou extérieur. Les deux polluants ciblés ont été choisis en raison de leur écotoxicité, leurs conséquences sanitaires mais aussi de leurs impacts économiques et des frais de santé qu'ils engendrent. Parvenir à quantifier les très faibles concentrations de dioxyde d'azote NO_2 et d'ozone O_3 , avec un haut degré de sélectivité et de répétabilité, constitue les verrous scientifiques que le projet ambitionne de lever. La production de micro-capteurs bas coût, simples dans leur conception, robustes dans leur utilisation et économes en énergie dédiés à ces applications, constitue les enjeux techniques à relever. Dans le contexte de ces travaux de thèse, les micro-capteurs

développés exploitent deux modes de transduction : la transduction conductimétrique basée sur la modulation de la conductivité électronique d'un matériau sensible par les gaz adsorbés et la transduction plasmonique qui repose sur l'excitation des modes plasmons (SPR-Surface Plasmon Résonance) modulés par les gaz cibles. Si le transducteur constitue l'une des briques technologiques fondamentales des micro-capteurs de gaz, le matériau sensible est l'autre élément clé puisqu'en interaction directe avec la phase gazeuse. Les matériaux sensibles déposés en couches nanométriques, que l'on définira comme couches fonctionnelles, sur les transducteurs sont sélectionnés pour leurs interactions préférentielles avec les polluants ciblés. Une couche mince de phtalocyanine métallique (PcM) sera employée pour la détection du dioxyde d'azote tandis qu'une couche mince d'indigo sera étudiée pour la détection de l'ozone.

Le premier chapitre traitera de la pollution atmosphérique et de sa réglementation, en décrivant les différentes causes et conséquences, les normes et les méthodes de contrôle des polluants. Une présentation des différents capteurs de gaz pouvant répondre favorablement à cette problématique et de leur état de l'art, leurs atouts et insuffisances complètera ce chapitre.

Le deuxième chapitre décrira l'origine des plasmons de surface à l'interface métal-diélectrique ainsi que les conditions de résonance qui doivent être respectées pour permettre l'excitation et la propagation d'un mode de plasmon de surface à partir d'une onde incidente polarisée en TM.

Le troisième chapitre détaillera l'ensemble des développements expérimentaux mis en œuvre pour la conception, la caractérisation et les tests sous gaz des micro-capteurs développés dans le cadre de ces travaux.

Le quatrième chapitre présentera l'ensemble des résultats expérimentaux issus des mesures sous gaz de transducteurs plasmoniques fonctionnalisés basés sur l'excitation de modes plasmoniques. Une analyse fine des réponses obtenues lors de l'exposition à plusieurs polluants est présentée. Une discussion et une proposition de formalisation des mécanismes réactionnels justifiant les résultats observables clôturera ce chapitre.

Le cinquième et dernier chapitre présentera les résultats expérimentaux de mesures sous gaz de transducteurs conductimétriques fonctionnalisés par des couches nanométriques de phtalocyanine de cuivre. Les performances métrologiques telles que la sensibilité, la limite de détection, la résolution, la répétabilité, la reproductibilité et la sélectivité seront évalués et commentés. L'intérêt d'employer des couches nanométriques sera argumenté et illustré ainsi que le comportement vis-à-vis de l'humidité.

Le bilan général de ces travaux, les verrous technologiques et métrologiques qu'il reste à lever ainsi que les perspectives à court terme dans la continuité du projet CAPTAIN feront l'objet de la conclusion de ce manuscrit.

Chapitre I :

Métrologie des polluants atmosphériques : quelle place pour les micro-capteurs ?

TABLE DES MATIERES CHAPITRE I

CHAPITRE I - METROLOGIE DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES : QUELLE PLACE POUR LES MICRO-CAPTEURS ?	11
1. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	11
1.1. <i>Impacts sur la santé et les écosystèmes</i>	11
1.2. <i>Un phénomène « multi-source »</i>	12
2. LES PRINCIPAUX POLLUANTS ATMOSPHERIQUES ET LEURS IMPACTS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT	13
2.1. Focus sur le dioxyde d'azote et l'ozone	14
2.1.1. Le dioxyde d'azote	14
2.1.2. L'ozone	16
3. SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR : NORMES ET METHODES EN 2022	18
4. POTENTIALITES ET PERFORMANCES DES MICRO-CAPTEURS	22
4.1. <i>Définition technique</i>	22
4.2. <i>Performances attendues en métrologie environnementale</i>	23
4.2.1. Sensibilité	24
4.2.2. Résolution	24
4.2.3. Seuil de détection	24
4.2.4. Sélectivité	25
4.2.5. Stabilité	25
4.2.6. Temps de réponse, temps de recouvrement	25
4.2.7. Reproductibilité	26
4.2.8. Répétabilité	26
4.2.9. Autres spécifications	26
5. ETAT DE L'ART DES CAPTEURS DE GAZ	26
5.1. Les capteurs électrochimiques	28
5.2. Les capteurs à semi-conducteurs	30
5.3. Les capteurs acoustiques	33
5.4. Les capteurs optiques	35
6. AMBITIONS DU PROJET ANR CAPTAIN	44
6.1. Objectifs métrologiques	44
6.2. Stratégies scientifiques	45
7. BILAN	46
CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE	47

Chapitre I Métrologie des polluants atmosphériques : quelle place pour les micro-capteurs ?

1. La pollution atmosphérique

1.1. Impacts sur la santé et les écosystèmes

Selon la définition établie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution atmosphérique se définit comme la contamination de l'environnement intérieur ou extérieur par un agent chimique, physique ou biologique qui modifie les caractéristiques naturelles de l'atmosphère [1]. Il est important de noter que cette définition inclut les environnements intérieurs et extérieurs, mais aussi tous les "types" de pollution atmosphérique, que leur origine soit chimique ou biologique. La pollution atmosphérique est la première menace pour la santé humaine. Près de l'ensemble de la population mondiale (99 %) respire un air qui dépasse les limites fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour la qualité de l'air [1]. Un nombre record de plus de 6 000 villes dans 117 pays surveillent désormais la qualité de l'air. Toutefois, les habitants de ces villes y respirent toujours des niveaux dangereux de polluants atmosphériques [2]. Selon une étude récente de la pollution de l'air, 5,5 millions de personnes meurent prématurément chaque année à cause de la pollution atmosphérique provenant de toutes les sources anthropiques [3]. Cela comprend la pollution atmosphérique causée par l'agriculture, l'utilisation d'énergie résidentielle, les émissions industrielles non fossiles et la combustion de combustibles fossiles. Il s'agit de la somme de la pollution de l'air intérieur et de l'air extérieur provenant de sources anthropiques. Leur étude porte également sur l'impact de la combustion des combustibles fossiles. Ils constatent que la combustion de combustibles fossiles dans la production d'électricité, les transports et l'industrie est responsable de 3,6 millions de décès. Cela signifie que l'abandon progressif des combustibles fossiles et leur remplacement par des énergies propres permettraient d'éviter une surmortalité de 3,6 millions par an. La figure I-1 montre le nombre estimé de décès dus à la pollution atmosphérique par les combustibles fossiles.

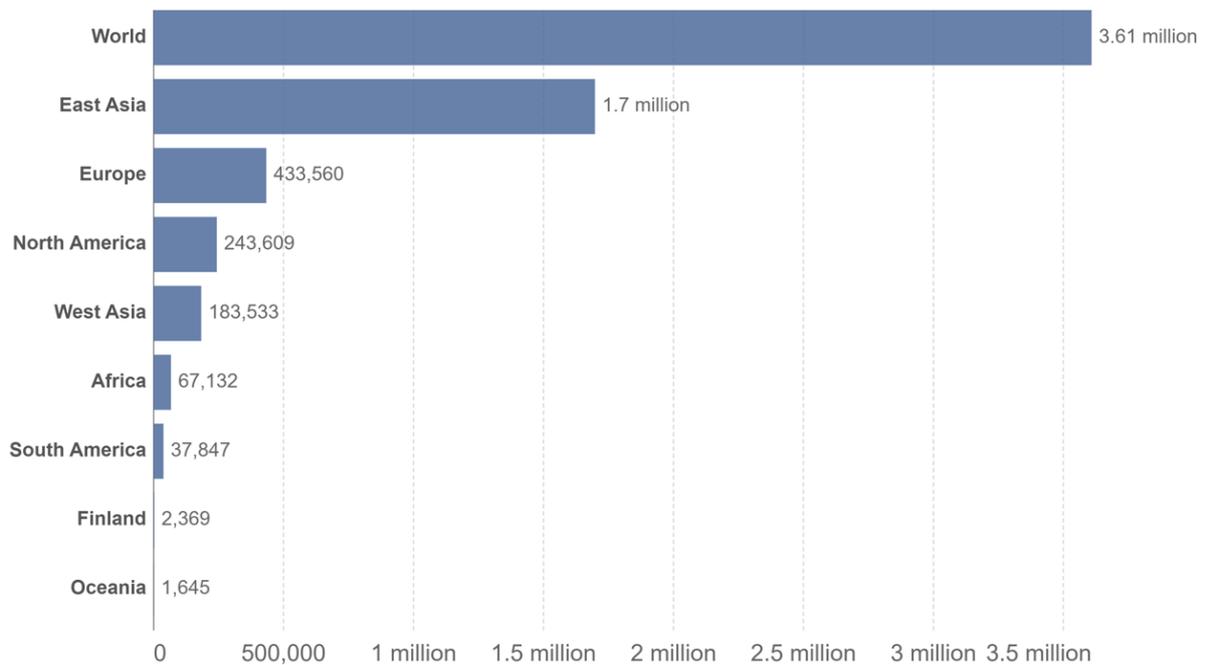


Figure I-1 *Surmortalité annuelle due aux effets sur la santé de la pollution atmosphérique due aux combustibles fossiles (2019) [3].*

Les données actualisées (2022) de la base de données sur la qualité de l'air de l'OMS introduisent pour la première fois des mesures au sol des concentrations moyennes annuelles de dioxyde d'azote (NO₂), un polluant urbain courant et un précurseur des particules et de l'ozone [2]. Dans le même temps, les données factuelles concernant les méfaits de la pollution de l'air sur l'organisme humain ont rapidement augmenté et mettent en évidence les préjudices importants résultant de niveaux même faibles de nombreux polluants atmosphériques. Les personnes vivant dans les pays à revenus faibles ou intermédiaires sont les plus exposées à la pollution de l'air. Elles sont également les moins couvertes en termes de mesure de la qualité de l'air.

1.2. Un phénomène « multi-source »

Connaître les sources d'émissions pour mieux les réguler est un enjeu important pour les pouvoirs publics afin, d'une part, identifier les secteurs responsables des émissions et les polluants émis dans l'atmosphère et, d'autre part, de mettre en œuvre les politiques de réduction des émissions les plus ciblées et les plus appropriées. L'air extérieur est un ensemble de gaz composé d'environ 78% d'azote, 21% d'oxygène, 0,9% d'argon et 0,1% d'autres gaz. Ces autres

gaz peuvent être très diversifiés car ils proviennent de sources multiples. Les sources peuvent être d'origine naturelle :

- les volcans, qui sont sans doute les plus grands pollueurs naturels, libèrent de gros nuages de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote,
- les incendies de forêt qui émettent beaucoup de CO₂,
- les émissions de composés organiques par les plantes,
- la production de gaz par la décomposition de bactéries,
- les pollens qui sont également considérés comme des polluants.

La pollution atmosphérique peut également avoir une origine anthropique (c'est-à-dire produite par les activités humaines). En effet, tous les secteurs de l'activité humaine sont susceptibles de rejeter des polluants dans l'atmosphère. Les principaux responsables sont les activités industrielles, les moyens de transport et notamment le trafic routier quotidien, le secteur domestique (chauffage, produits ménagers, etc.), les activités humaines liées à l'agriculture, etc.

2. Les principaux polluants atmosphériques et leurs impacts sur la santé et l'environnement

Un grand nombre de polluants gazeux sont émis dans l'atmosphère. Parmi ces gaz, certains, désignés comme gaz précurseurs, peuvent réagir entre eux pour former de nouveaux polluants appelés polluants secondaires, une fois dans l'atmosphère. Il faut donc compter deux grandes familles de polluants : les polluants primaires, issus d'une source, et les polluants secondaires, qui se forment dans l'air. Le tableau I-1 reprend les principaux polluants atmosphériques gazeux en fonction de leur origine, de leur impact et de leur toxicité.

Tableau I-1 : Liste non exhaustive des principaux polluants gazeux émis dans l'atmosphère

Gaz (polluant)	Origine ou provenance	Toxicité	Impact
Ammoniac (NH ₃)	Agriculture (engrais azotés)	Très irritant pour le système respiratoire, la peau, et les yeux. Mortel à très forte dose.	Affecte la vie aquatique Précurseurs de particules secondaires.
Monoxyde de carbone (CO)	Combustions de biomasse ou de combustibles fossiles	Réduction de l'oxygénation des tissus	Formation de l'ozone troposphérique, effet de serre
Dioxyde de carbone (CO ₂)	Combustions de biomasse ou de combustibles fossiles	Troubles visuels, perte de connaissance, arrêt respiratoire	Effet de serre
Dioxyde de soufre (SO ₂)	Combustibles fossiles, Volcanisme	Odeur piquante Irritant pour les voies respiratoires	Pluies acides, acidification et appauvrissement des milieux naturels
Dioxyde et monoxyde d'azote (NO ₂ et NO)	Processus de combustion	très irritant pour le système respiratoire et bronches	Acidification de l'environnement, appauvrissement de biodiversité, précurseur de l'ozone
Ozone (O ₃)	Transformation physico-chimique d'autres polluants (précurseurs)	Inflammatoire des voies respiratoires Irritations des yeux	Gaz à effet de serre, pertes de rendement agricole ou forestier, dégradation de matériaux
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	Activités industrielles, Les marais	Irritation des muqueuses oculaires et respiratoires	Effet corrosif
Composés organique volatiles (COVs)	Phénomènes de combustion, réactions biologiques ou évaporation de solvants	Gêne olfactive, Problèmes respiratoires Cancérogènes	Effet de serre Appauvrissement de la couche d'ozone

2.1. Focus sur le dioxyde d'azote et l'ozone

En nous référant aux dernières directives Européennes, Américaines (US EPA) et des Nations-Unies (Organisation Mondiale de la Santé-OMS) en matière de surveillance de la qualité de l'air, nous avons choisi de nous focaliser sur deux polluants judicieusement choisis en raison de leur écotoxicité, leurs conséquences sanitaires mais aussi de leurs impacts économiques (frais de santé engendrés) : le dioxyde d'azote NO₂ et l'ozone O₃

2.1.1. Le dioxyde d'azote

Le dioxyde d'azote (NO₂) est un polluant gazeux appartenant à la famille des oxydes d'azote (NO_x), qui inclut également le monoxyde d'azote (NO). Bien que le point d'ébullition du dioxyde d'azote se situe à 21,15°C, dans des conditions normales de température et de

pression, sa faible pression partielle dans l'atmosphère (908 mm Hg à 25°C) empêche sa condensation : il est donc présent dans l'air uniquement sous sa forme gazeuse. En phase gazeuse, il est caractérisé par une couleur rouge-brun, une odeur piquante et une forte réactivité chimique. C'est un oxydant puissant, corrosif et un précurseur de nombreux polluants secondaires nocifs. Il a un poids moléculaire de 46,01 g/mol, un point de fusion de -11,2°C, une température d'ébullition de 21,15°C et une densité de 1,59 (plus lourd que l'air = 1). Il réagit avec l'eau et est soluble dans les acides sulfurique et nitrique.

Le dioxyde d'azote présent dans l'atmosphère provient à la fois de sources naturelles et anthropiques. L'homme est responsable de la grande majorité des émissions (estimées à 65 %). Le dioxyde d'azote (NO₂) se forme en grande partie dans l'atmosphère à partir de l'oxyde nitrique (NO), qui est libéré par la combustion de combustibles fossiles. En effet, au cours de ces réactions de combustion, 90 à 95 % des oxydes d'azote (NO_x) sont généralement émis sous forme d'oxyde nitrique et seulement 5 à 10 % sous forme de dioxyde d'azote. Dans des conditions ambiantes, après quelques secondes dans l'atmosphère et en présence de composés tels que l'oxygène, l'ozone et les COVs, l'oxyde nitrique est rapidement oxydé dans l'air pour former du dioxyde d'azote. Cette réaction d'oxydation est à cinétique rapide, c'est pourquoi le dioxyde d'azote est considéré comme un polluant primaire.



Depuis les années 1990, les émissions de NO₂ affichent une légère tendance à la baisse en Europe et en Amérique du Nord [4]. Cette tendance est liée à la mise en œuvre de stratégies de réduction des émissions des centrales électriques au charbon et d'autres industries, ainsi qu'au renouvellement progressif du parc automobile avec des moteurs plus propres et l'utilisation généralisée de convertisseurs catalytiques. À l'échelle nationale, les émissions de NO_x dues au trafic routier ont diminué de 49 % depuis 2000. La figure 1-2 montre l'évolution des concentrations moyennes annuelles de NO₂ en France métropolitaine et dans les départements d'Outre-Mer (Geod'Air, juillet 2017). La concentration moyenne annuelle en NO₂ a progressivement diminué depuis 2000 dans tous les types de stations (fond urbain, fond rural, près des industries et près du trafic routier). En 2016, la moyenne annuelle en milieu urbain était de 19 µg/m³ contre 39 µg/m³ à proximité du trafic routier où la moyenne annuelle est deux fois plus élevée qu'en fond urbain. Néanmoins, malgré les prises de conscience des pouvoirs publics et les solutions technologiques mises en œuvre pour réduire sa présence dans l'atmosphère, les efforts de remédiation restent à portée très limitée. Les concentrations

moyennes mesurées ainsi que celles mesurables durant les pics de pollution restent trop élevées pour garantir un air sain, principalement en milieu urbain.

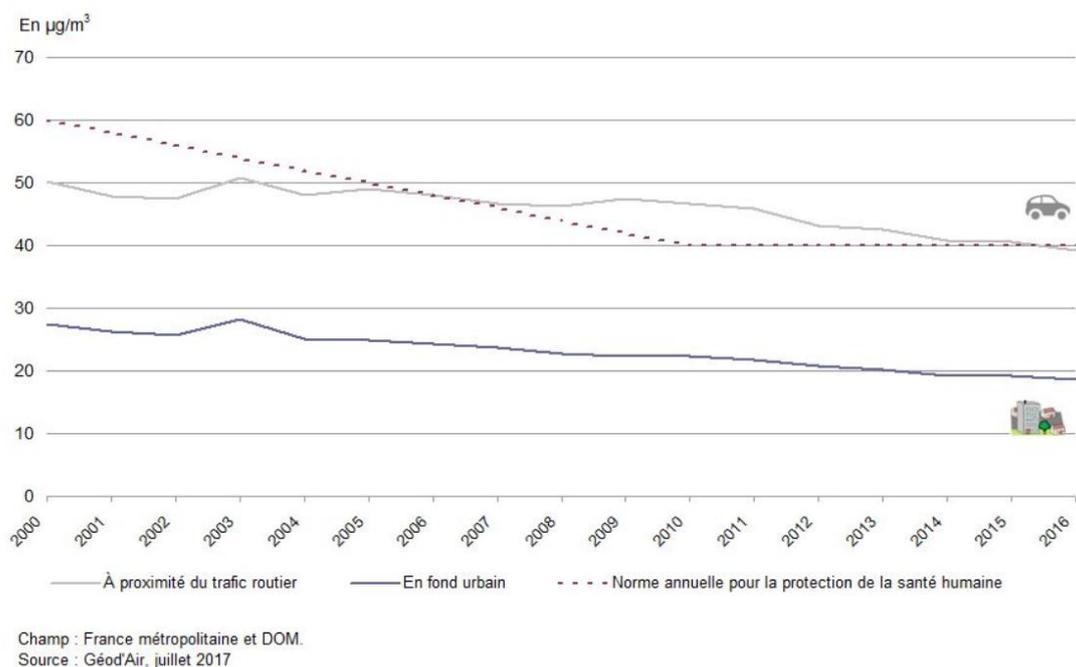


Figure I-2 : Évolution des concentrations moyennes annuelles de NO₂ en France métropolitaine et DOM (Geod'Air, juillet 2017)

Le NO₂ est une substance très nocive pour la santé humaine et ses émissions sont réglementées dans l'air ambiant. C'est un gaz toxique, suffocant et irritant qui peut pénétrer dans les poumons. Il provoque une inflammation des voies respiratoires et des poumons, et peut également réduire notre immunité aux infections pulmonaires. L'exposition chronique au NO₂ réduit la capacité pulmonaire et augmente la fréquence des crises d'asthme. En effet, les personnes souffrant de maladies respiratoires chroniques, les jeunes enfants et les personnes âgées sont les populations les plus vulnérables à l'exposition au NO₂. Une fois dans l'atmosphère, le NO₂ peut se transformer en acide nitrique qui va retomber sur le sol et notamment sur la végétation participant ainsi à l'acidification des milieux naturels. Le NO₂ est également responsable de la formation d'ozone sous l'effet du rayonnement solaire (UV) et contribue aussi à la formation de particules fines lorsqu'il se combine avec les COVs.

2.1.2. L'ozone

L'ozone est un gaz composé de trois atomes d'oxygène. Il existe deux types d'ozone, le bon et le mauvais, que l'on distingue en fonction de l'endroit où il se trouve. L'ozone se trouve à la fois dans la haute atmosphère (ozone stratosphérique) et au niveau du sol (ozone

troposphérique). Si l'ozone stratosphérique nous protège des rayons nocifs du soleil, au niveau du sol, il s'agit d'un polluant secondaire formé dans l'air ambiant qui porte préjudice aux personnes et aux plantes. L'ozone troposphérique est formé par photochimie dans l'atmosphère, à partir de l'oxygène :



La production d'ozone dans l'air est influencée par la présence de polluants primaires parmi lesquels les NO_x (oxydes d'azote) et les COVs (composés organiques volatils). Diverses réactions photochimiques de formation d'ozone ont lieu entre les polluants primaires ou précurseurs (par exemple, NO₂) et l'oxygène en présence du rayonnement UV. En revanche, la présence d'oxyde nitrique NO entraîne un processus de destruction de l'ozone. Il s'établit donc un équilibre dynamique entre la formation d'ozone (processus de plusieurs heures) et sa destruction (qui dure d'une à quelques minutes). Par conséquent, la mesure de la concentration d'ozone à un endroit donné sera toujours le résultat de ces deux processus opposés et implicitement, dépendra de la nature des sources de pollutions gazeuses à proximité du point de prélèvement. Les équations 1.3 à 1.5 décrivent les étapes de formation d'ozone à partir de NO₂ et sa décomposition en présence de NO :



Le NO a tendance à s'oxyder très rapidement en NO₂, ce qui perturbe l'équilibre dynamique (consommation et décomposition de l'ozone). Cela conduit à une diminution de la capacité du NO à "consommer" l'ozone. De plus, le NO₂ formé peut à son tour être transformé en ozone sous l'influence du rayonnement UV. Cette série de réactions peut conduire à une production excessive d'ozone, même à de faibles concentrations de précurseurs. Ceci est particulièrement observable en périphérie des villes, loin des sources d'émissions directes de NO. A contrario, en milieu urbain en présence d'un grand trafic, les sources de NO étant nombreuses et intenses, le NO₂ reste le polluant majoritaire et l'ozone minoritaire.

L'ozone a un impact considérable sur la santé et sur l'environnement. Ce gaz est capable de pénétrer profondément dans le système respiratoire et de déclencher une réaction inflammatoire bronchique au niveau cellulaire, provoquant une toux sèche et une gêne respiratoire. Sa toxicité dépend de sa concentration. A des concentrations très élevées, l'ozone

peut provoquer de graves problèmes de santé. En Europe, l'ozone est actuellement considéré comme l'un des polluants atmosphériques les plus préoccupants. Plusieurs études européennes ont montré une augmentation de la mortalité journalière de 0,3% et des maladies cardiaques de 0,4% pour chaque augmentation de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la concentration d'ozone. Sur le plan environnemental, l'ozone est un gaz à effet de serre qui contribue au changement climatique. Il a un effet négatif sur la végétation, notamment sur le mécanisme de photosynthèse, entraînant une diminution du rendement des cultures. Il a un effet nécrotique sur les feuilles. Et dans les bâtiments, l'ozone troposphérique dégrade les matériaux de construction.

3. Surveillance de la qualité de l'air : normes et méthodes en 2022

Les polluants atmosphériques émis peuvent parcourir de longues distances. De ce fait, des réglementations sont élaborées au niveau international et européen. En Europe, des directives (2004/107/CE et 2008/50/CE) définissent les normes sanitaires à respecter [5] [6]. Cela se traduit par l'obligation de surveiller de manière continue les polluants, d'informer la population sur la qualité de l'air, de faire respecter les normes sanitaires fixées et de mettre en place des plans d'action dans les zones où les normes sanitaires sont dépassées afin qu'elles soient respectées dans les meilleurs délais. Le tableau 1-2 énumère de façon non exhaustive les espèces gazeuses surveillées et les différentes normes adoptées par le Parlement européen [7].

Tableau I-2 : Normes de qualité de l'air pour quelques polluants gazeux (arrêté du ministre chargé de l'environnement)

Polluant	Dioxyde d'azote (NO ₂)	Dioxyde de soufre (SO ₂)	Ozone (O ₃)
Objectif de qualité	40 µg/ m ³ en moyenne annuelle civile	50 µg/ m ³ en moyenne annuelle civile	120 µg/ m ³ pour le maximum journalier de la moyenne sur huit heures, pendant une année civile
Seuil d'information et de recommandation	200 µg/ m ³ en moyenne horaire	300 µg/ m ³ en moyenne horaire	180 µg/ m ³ en moyenne horaire
Seuils d'alerte	400 µg/ m ³ en moyenne horaire	500 µg/ m ³ en moyenne horaire	240 µg/ m ³ en moyenne horaire

Polluant : toute substance présente dans l'air ambiant et pouvant avoir des effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble

Objectif de qualité : un niveau à atteindre à long terme et à maintenir, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble ;

Seuil d'information et de recommandation : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles au sein de la population et qui rend nécessaires l'émission d'informations immédiates et adéquates à destination de ces groupes et des recommandations pour réduire certaines émissions ;

Seuil d'alerte : un niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de l'ensemble de la population ou de dégradation de l'environnement, justifiant l'intervention de mesures d'urgence

En France, la surveillance de la qualité de l'air est obligatoire depuis 1996. Le ministère de l'Environnement définit la réglementation relative à la surveillance des polluants atmosphériques. Il coordonne la surveillance des polluants atmosphériques réglementés et publie chaque année un rapport national sur la qualité de l'air. Ce rapport est consacré à la pollution de l'air extérieur en France à travers les résultats de la surveillance d'un certain nombre de polluants réglementés par le code de l'environnement et les directives européennes de 2004 et 2008. Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) est chargé de la coordination technique de la surveillance de la qualité de l'air. Il est composé de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

(INERIS) et du Laboratoire National d'Essais (LNE). Il améliore la qualité des mesures et garantit le lien entre la recherche et l'application sur le terrain. Le LCSQA travaille en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) afin de constituer une véritable base d'expertise au niveau national, dans des conditions de surveillance optimisées sur l'ensemble du territoire. L'AASQA fonctionne en principe sur la base d'une association à but non lucratif et est agréée par le ministère de l'Environnement par arrêté ministériel. Elle est chargée, dans chaque région, de surveiller, d'évaluer et de prévoir la qualité de l'air ambiant pour les polluants réglementés. Au quotidien, elles gèrent 650 stations de mesure fixes équipées d'un ou plusieurs analyseurs commerciaux qui mesurent les polluants de manière continue et automatique.

Ces analyseurs sont en général automatiques et utilisent différentes techniques de mesure en fonction du polluant concerné. Ces techniques sont normalisées au niveau européen ou international et sont basées sur les propriétés chimiques ou physiques des polluants ciblés. À titre d'exemple, l'analyseur utilisé pour mesurer les concentrations de NO_x est basé sur la chimiluminescence, c'est-à-dire l'émission d'énergie lumineuse à la suite d'une réaction chimique. Concernant l'ozone, les analyseurs sont basés sur l'absorption UV (ultraviolets). L'ozone présent dans l'air ambiant possède une bande d'absorption ultraviolette dont le maximum d'absorption est localisé à 254nm. Dans l'analyseur, l'air ambiant est exposé à un rayonnement UV généré par une lampe à vapeur de mercure dont la raie principale d'émission est localisée à 253,7nm. De manière cyclique, l'échantillon d'air prélevé contenant de l'ozone est, dans un premier temps, filtré pour pouvoir mesurer la valeur d'absorption de l'air de référence (air dénué d'ozone) puis, dans un second temps, injecté sans prétraitement dans la chambre d'exposition et l'intensité de l'absorbance UV de l'air prélevé est mesurée. La concentration d'ozone est alors déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert, par mesure différentielle d'absorbance de l'air prélevé avec et sans filtration préalable. Pour la mesure du dioxyde de soufre (SO₂), les analyseurs de SO₂ utilisent généralement la méthode de fluorescence ultraviolette (UV). En effet, un rayonnement UV intense et constant excite les molécules de SO₂, qui se désexcitent ensuite très rapidement en émettant un rayonnement UV de longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement d'excitation. Et dans le cas du monoxyde de carbone (CO), l'analyseur utilisé est basé sur l'absorption infrarouge (IR).

Les analyseurs utilisés par l'AASQA pour surveiller la pollution atmosphérique présentent de bonnes caractéristiques métrologiques en conformité avec les exigences requises. Cependant, les coûts d'investissement pour ce type d'équipement de mesure sont élevés : un

analyseur peut valoir plusieurs dizaines de milliers d'euros. De plus, ils consomment beaucoup d'électricité puisqu'ils requièrent un raccordement au réseau électrique, sont encombrants et génèrent parfois des nuisances sonores lors de leur fonctionnement. Ils doivent être installés dans des stations de mesure climatisées, protégées des intempéries et des sources de perturbations.

En complément de ces analyseurs dont le principe repose sur des analyses spectroscopiques, les AASQA utilisent également des méthodes de mesure ponctuelle, à moindres coûts. Il s'agit de cartouches contenant un agent chimique réactif ou adsorbant, capable de piéger spécifiquement le polluant à mesurer. Après une exposition à l'air ambiant pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, ces échantillonneurs sont ramenés au laboratoire pour une analyse chimique du réactif ou du polluant choisi. Les échantillonneurs passifs sont couramment utilisés pour mesurer le dioxyde d'azote et l'ozone. Ils permettent de disposer d'un grand nombre de points de mesure sur une région donnée. Cependant, contrairement aux analyseurs automatiques, ces échantillonneurs ne permettent pas d'évaluer les concentrations sur des intervalles de temps très courts, sont inenvisageables pour suivre les pics d'émission et sont empreints d'une plus grande incertitude.

Avec les progrès scientifiques et technologiques, le développement de nouveaux matériaux fonctionnels et les avancées en terme d'intégration et de structures lab-on-chip, les associations sont de plus en plus tentées d'avoir recours à d'autres moyens de surveillance de la qualité de l'air, facile à mettre en œuvre, moins encombrant et économiquement intéressant : les micro-capteurs chimiques. L'utilisation de capteurs de gaz peut faciliter la transition vers la démocratisation de la surveillance de l'air pour un large public dans une grande variété d'environnements (intérieurs, extérieurs, industriels, domestiques, professionnels).

Si les pouvoirs publics, les acteurs de la surveillance de la qualité de l'air, les experts en métrologie et les développeurs de micro-capteurs, industriels ou académiques, veulent collaborer, il est important d'harmoniser les termes et les unités de mesure employées. En métrologie de la qualité de l'air, deux unités de concentrations sont communément employées : les $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et les ppb pour les faibles concentrations ou les mg/m^3 et les ppm pour les concentrations plus élevées. Si les réglementations nationales ou européennes expriment les concentrations de polluants en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, les concepteurs de micro-capteurs emploie majoritairement les ppb. Etablissons l'équation de conversion qui permet d'exprimer les concentrations dans les deux unités. Dans les conditions normales de température et de pression, l'équation générale pour convertir le $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en ppb est la suivante :

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = C(\text{ppb}) \cdot (12,187) \cdot (M) / (273,15 + T)$$

avec M : poids moléculaire du polluant gazeux considéré, une pression atmosphérique de l'atmosphère est supposée.

$C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$: concentration exprimée en microgrammes de polluant gazeux par mètre cube d'air ambiant,

$C(\text{ppb})$: concentration exprimée en parties par milliard en volume (c'est-à-dire le volume de polluant gazeux par 10^9 volumes d'air ambiant),

T : température exprimée en °C.

Exemples à 25°C :

$$\text{NO}_2 \quad \rightarrow \quad 1 \text{ ppb} = 1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\text{O}_3 \quad \rightarrow \quad 1 \text{ ppb} = 2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

4. Potentialités et performances des micro-capteurs

4.1. Définition technique

Un capteur de gaz (capteur chimique) est un composant dont l'une ou plusieurs de ses caractéristiques physiques est sensible à la nature de l'environnement gazeux auquel il est soumis. Une modification de la concentration de l'espèce chimique gazeuse (le mesurande) est alors en générale convertie en un signal transmissible, usuellement électrique ou optique. Les capteurs de gaz sont constitués d'un élément sensible (récepteur) et d'un système de transduction (Figure I-3). La réaction de l'espèce gazeuse sur le capteur a lieu sur l'élément sensible qui est le cœur du composant. Cette réaction a généralement comme conséquence la modification des propriétés physiques de l'élément sensible comme la variation de sa conductance, de sa viscoélasticité, de sa conductivité thermique, de sa masse etc... Le transducteur permet, quant à lui, de convertir la ou les propriétés physiques de l'élément sensible modulable par le gaz en présence en un signal facilement exploitable (électrique, optique) par une unité de traitement du signal.

Les capteurs de gaz peuvent être divisés en deux groupes :

- Les capteurs de gaz à mesure directe : ces capteurs sont simples, la réaction chimique affecte directement les propriétés électriques ou optiques de l'élément sensible facilement mesurables par caractérisation électrique ou optique [8].

- Les capteurs de gaz à mesure indirecte : ces capteurs sont complexes, la réaction chimique n’affecte pas les caractéristiques électriques ou optiques directement mesurables. Un transducteur est alors nécessaire pour ces types de capteurs pour convertir la réponse de la réaction entre le gaz à détecter et l’élément sensible en un signal mesurable [9].

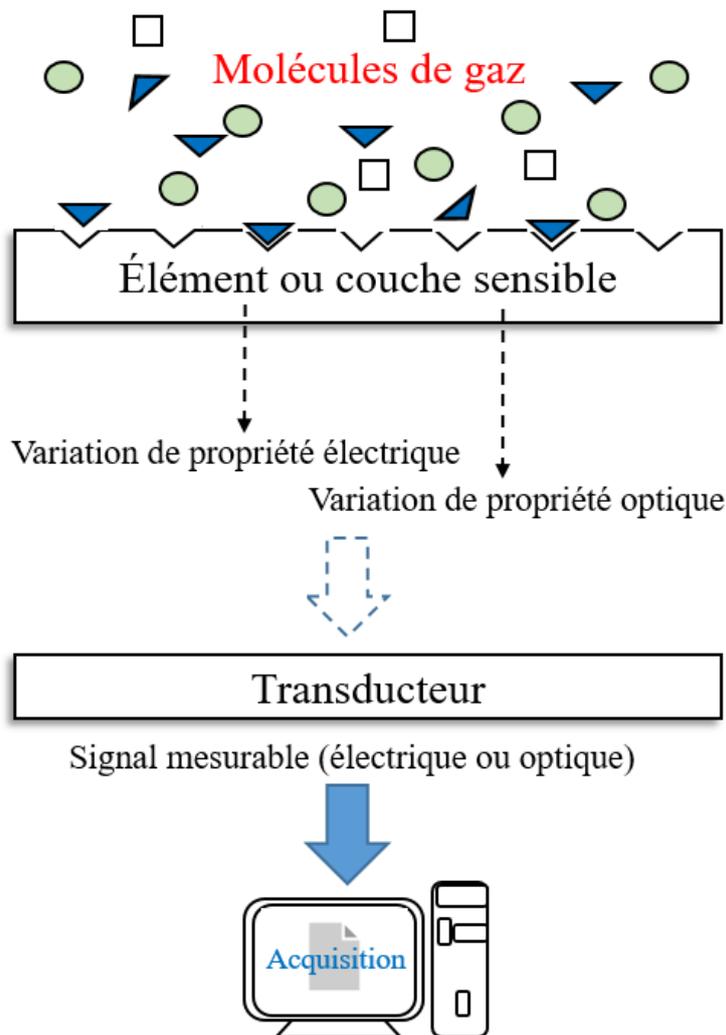


Figure I-3 : Schéma de principe d'un capteur de gaz.

4.2. Performances attendues en métrologie environnementale

Les performances des capteurs en métrologie environnementale peuvent être évaluées à partir de caractéristiques déterminées lors des expositions aux gaz cible. Il existe plusieurs caractéristiques à satisfaire pour atteindre un niveau de performances en accord avec les

exigences métrologiques de l'application visée. Dans le contexte de la surveillance de la pollution atmosphérique et de la qualité de l'air, les caractéristiques fondamentales qu'il convient de satisfaire sont une grande sensibilité, un haut degré de sélectivité, une grande stabilité pour bénéficier d'une bonne répétabilité et un seuil de détection bas.

4.2.1. Sensibilité

La sensibilité d'un capteur aux gaz est une caractéristique relativement importante puisqu'elle définit la variation quantitative du signal engendrée par une variation du mesurande, à savoir une variation de concentration dans le cas des micro-capteurs de gaz. Elle est donc définie comme étant le rapport entre la variation de la réponse du capteur et la variation de la concentration de l'espèce gazeuse (mesurande) à laquelle il est exposé et s'écrit :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta[X]} \quad \text{Équation I-6}$$

avec S : la sensibilité, R : la réponse du capteur et $[X]$: la concentration du gaz détecté. La sensibilité est une grandeur caractérisant le capteur. Elle nécessite que la réponse en fonction de la concentration du gaz soit linéaire. Mais, en général, la plupart des capteurs de gaz donnent une réponse non linéaire, la sensibilité est alors définie pour une gamme continue de concentrations. Bénéficier d'une grande sensibilité permettra aux micro-capteurs de développer des dispositifs haute résolution.

4.2.2. Résolution

Par définition, la résolution représente la plus petite variation de concentration mesurable, c'est-à-dire qui produit une variation perceptible du signal de sortie (supérieur à 3 fois le niveau de bruit). C'est une caractéristique de prime importance puisqu'elle définit l'aptitude du capteur à mesurer de faibles variations de concentrations en gaz. La résolution peut parfois dépendre de la grandeur de concentration mesurée ou du bruit de signal de sortie [10].

4.2.3. Seuil de détection

Le seuil de détection d'un capteur est défini comme la plus faible concentration d'espèce(s) gazeuse(s) ciblée(s) pouvant être détectée. Il est communément appelé « résolution à l'origine ».

4.2.4. Sélectivité

La sélectivité est l'aptitude d'un capteur à mesurer les variations de concentrations d'un gaz cible avec peu ou pas d'interférences générées par d'autres gaz non ciblés (gaz interférents). Elle est l'une des caractéristiques métrologiques les plus importantes à satisfaire pour éviter la production de faux-positifs. Cette performance est essentielle pour des micro-capteurs dédiés à la détection de produits stupéfiants ou d'explosifs mais également pour ceux développés pour assurer la surveillance environnementale afin d'isoler et quantifier finement la contribution du polluant ciblé sur la qualité de l'air ambiant. Très peu de micro-capteurs sont absolument sélectif et ne présentant qu'une sélectivité partielle. Parvenir à un haut degré de sélectivité reste le challenge métrologique le plus difficile à relever.

4.2.5. Stabilité

La performance d'un capteur à maintenir une réponse constante au cours du temps est définie comme étant la stabilité. Un capteur de gaz performant devrait assurer une exploitation sur le long terme. Les dérives des performances métrologiques dans le temps mesurables sur les micro-capteurs chimiques sont imputables à des problèmes d'instabilité dans des milieux corrosifs, d'empoisonnement ou à des perturbations des conditions de mesure telle que les variations d'humidité et de température [11].

4.2.6. Temps de réponse, temps de recouvrement

La durée nécessaire pour que le micro-capteur atteigne un signal stabilisé en réponse à une brusque variation du mesurande (la concentration dans le cas des micro-capteurs de gaz) est désigné par le temps de réponse. D'un point de vue normatif, cette durée correspond au temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de la variation maximale du signal engendrée par la modulation du mesurande. Lorsque le mesurande revient à son état initial et que le micro-capteur est parfaitement réversible, le signal doit également revenir à sa valeur initiale déterminée avant application de la variation du mesurande. La durée nécessaire pour atteindre la valeur initiale du signal à 10% près est alors désignée comme étant le temps de recouvrement. Ces temps de réponse et de recouvrement sont mesurables si et seulement si le signal issu du micro-capteur parvient à atteindre des valeurs stabilisées en réponse aux variations du mesurande. Les temps de réponse et de recouvrement jugés comme acceptables dépendent de la cinétique de variations du mesurande dans le milieu considéré, de la période

d'échantillonnage choisi et de la rapidité de l'action corrective que l'on veut appliquer. Le temps de réponse requis est un paramètre métrologique qui ne pourra être défini qu'en fonction de l'application ciblée. Dans le contexte du contrôle de la qualité de l'air, un temps de réponse de quelques dizaines de secondes reste acceptable.

4.2.7. Reproductibilité

La reproductibilité est définie comme l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures du même mesurande effectuées dans des conditions de mesure variables. La fiabilité d'une expression de la reproductibilité dépend de la spécification des conditions de mesure.

4.2.8. Répétabilité

La répétabilité est un paramètre important pour les capteurs de gaz. Elle se définit comme l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successives du même mesurande dans toutes les mêmes conditions de mesure.

4.2.9. Autres spécifications

Il existe encore d'autres spécifications permettant d'évaluer les performances d'un capteur [10].

On peut citer :

- La courbe d'étalonnage : expression de la relation entre la concentration de gaz et la valeur mesurée correspondante. Si celle-ci est linéaire, l'unité de traitement du signal pour convertir le signal en variation de concentrations correspondante sera simpliste.
- L'étendue de mesure : l'étendue de la gamme des concentrations en gaz mesurable par le capteur.
- Dérive instrumentale : variation continue ou incrémentale dans le temps du signal de sortie, due à des variations des caractéristiques métrologiques du capteur. En cas de dérive à court terme, un réétalonnage périodique deviendra indispensable.

5. Etat de l'art des capteurs de gaz

Il existe plusieurs méthodes de classification des capteurs de gaz. Les plus utilisés sont :

- la classification en fonction de la propriété physico-chimique et du transducteur utilisé
- la classification en fonction des interactions entre le gaz et l'élément sensible.

Le

Tableau I-3 répertorie les différentes familles de capteurs de gaz classées selon le principe de fonctionnement du transducteur.

Tableau I-3 : Classification des capteurs de gaz selon leur principe de détection [12].

Familles de Capteurs de gaz	Principes de fonctionnement	Exemples de capteurs
Optique	Changement de l'intensité, de phase d'un rayon lumineux suivi par: <ul style="list-style-type: none"> • Absorbance • Réflectance • Luminescence • Diffraction (Raman, Plasmonique) 	Capteurs spectroscopiques
		Capteurs à fibre optique
		Capteurs SPR
Electrochimique	Principe de fonctionnement basé sur les réactions d'oxydoréduction et mesures de la variation de : <ul style="list-style-type: none"> • de courant • de potentiel • de capacité • d'impédance 	Potentiométriques
		Voltamétriques
		ChemFET
Conductimétrique	Variations de conductivité de : <ul style="list-style-type: none"> • Matériaux organiques • Oxydes semiconducteurs • Electrolytes solides 	Capteurs à base d'oxyde métalliques
		Hétérojonctions (diodes, transistors)
Acoustique	Utilisation de substrat piézoélectrique et mesure de variations de la fréquence de résonance du matériau sensible	Microbalance à quartz
		Capteur SAW
Calorimétrique	Variation de température	Pellistor

5.1. Les capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques représentent un groupe prépondérant parmi les capteurs chimiques de gaz. Le principe de fonctionnement est basé sur l'exploitation de réactions d'oxydoréduction entre les espèces gazeuses et des électrolytes. Parmi les capteurs électrochimiques, on distingue deux catégories : les capteurs qui délivrent un courant (mode ampérométrique) et ceux qui délivrent une tension (mode potentiométrique), image de la concentration en gaz au voisinage de l'électrode dite « de travail ». Ces 2 types de micro-capteurs mettent en œuvre un jeu d'électrodes spécifiques, dont l'une est le lieu des interactions avec le milieu gazeux à sonder.

En générale, les électrodes sont immergées dans un même électrolyte, spécifiquement sélectionnés en fonction du gaz à détecter et sont conçus pour avoir une grande surface spécifique afin de créer des interactions avec une grande densité de molécules de gaz cibles. L'électrode de travail est l'élément où les réactions d'oxydation ou de réduction ont lieu. Le signal électrique est mesuré par rapport à une « contre-électrode ». Pour les systèmes fonctionnant avec trois électrodes, une autre électrode appelé « électrode de référence » est utilisée pour mesurer et corriger les potentiels électrochimiques générés entre les autres électrodes et l'électrolyte [9]. Un électrolyte est une substance conductrice qui comporte une grande quantité d'espèces ioniques mobiles, ces ions assurant la mobilité des charges électroniques sous l'effet d'un champ électrique ou d'une inhomogénéité de la distribution dans ions en son sein. La figure I-4 représente la structure d'une cellule électrochimique employée comme capteur de gaz.

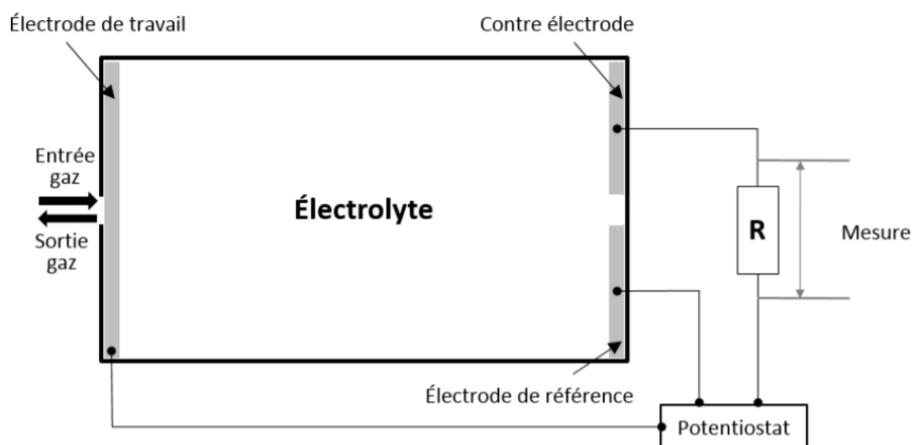
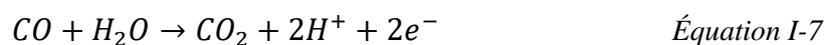


Figure I-4 : Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique [13]

La nouvelle génération de capteurs électrochimiques utilise des électrodes imprimées avec un film épais pour rendre la fabrication plus simple et plus robuste. La structure d'un capteur électrochimique la plus simple comprend deux électrodes immergées dans une solution d'électrolyte. Afin de comprendre son fonctionnement, prenons comme exemple un capteur électrochimique destiné à la mesure du monoxyde de carbone CO. Comme le montre l'équation, l'oxydation du CO au niveau de l'électrode de travail donne lieu à la production de CO₂ qui se diffuse ensuite dans l'air et des ions chargés positifs (proton) migrent vers la contre-électrode. Au niveau de la contre électrode, en présence de dioxygène, de l'eau est produite en (équation 1-8) [14].



La migration des protons dans l'électrolyte, de l'électrode de travail vers la contre-électrode, va se traduire par la création d'un courant ionique. Si la contre-électrode est connectées en série à une résistance, alors la chute de potentiel mesurable aux bornes de la résistance sera proportionnelle au courant ionique circulant dans la cellule électrochimique. Le courant dépendant de la densité de proton donc de la concentration en CO, la tension mesurable sera donc l'image de la concentration en CO dans la phase gazeuse. Récemment, des travaux pertinents ont été rapportés sur la détection électrochimique des gaz NO₂ et O₃ [15] [16] [17] [18] [19]. Ces études démontrent l'avantage des capteurs électrochimiques disponibles sur le marché : une bonne sensibilité, un temps de réponse assez rapide (entre 30 et 200s) et une limite de détection proche de 20ppb. Cependant, les capteurs électrochimiques sont fortement influencés par les conditions ambiantes (pression, humidité et température). Ils peuvent être sujets à des interférences en présence de molécules de même nature que le gaz testé. Par exemple, les capteurs électrochimiques commerciaux existants pour mesurer l'ozone répondent simultanément à l'O₃ et au NO₂, sans discrimination, parce que le NO₂ et l'O₃ sont réductibles à des potentiels similaires sur des électrodes de carbone ou d'or. Par conséquent, les réponses de ces capteurs sont proportionnelles à la concentration combinée de O₃ et de NO₂. Ce manque de sélectivité des capteurs constitue un obstacle majeur pour les applications destinées à la surveillance de la pollution de l'air où NO₂ et O₃ sont présents simultanément avec des concentrations du même ordre de grandeur.

5.2. Les capteurs à semi-conducteurs

Le développement des capteurs de gaz à semi-conducteur pour la surveillance de la pollution de l'air est en constante progression en partie en raison de leur miniaturisation aisée et implicitement de leur intégration dans les systèmes électroniques. Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique se situe entre celle d'un matériau isolant et celle d'un conducteur. Les capteurs à semi-conducteurs exploitent le changement de la chimie de ces matériaux à travers leur structure électronique et de ses surfaces suite à l'adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) d'un gaz cible. En effet, les interactions entre les espèces gazeuses et le semi-conducteur se traduisent par des réactions d'oxydoréduction localisées sur les sites d'adsorption du matériau. Cette réactivité chimique génère des échanges d'électrons, donc un transfert de charges entre le gaz et le matériau sensible ou avec des espèces pré-adsorbées à la surface de la couche (comme les oxydes, à titre d'exemple).

La sorption a généralement lieu en des points de la surface du semi-conducteur où une molécule peut se " fixer " dans des conditions thermodynamiques favorables, ces points étant appelés " sites d'adsorption " [20]. Pour mesurer les changements définis précédemment dans la couche de semi-conducteur comme la variation de la conductivité ou de la résistance, on utilise un transducteur dont la fonction est de convertir la variation de la propriété électrique modulée par la variation du mesurande en signal électrique.

La majorité des micro-capteurs à semi-conducteurs ont une structure composée des éléments suivants (Figure I-5):

- Une couche sensible, constituant l'interface ou surface d'échange avec l'environnement gazeux ;
- Des électrodes pour la mesure des propriétés électriques de cette couche sensible et leur modulation par les gaz ;
- Un substrat électriquement isolant mais possédant une bonne conductivité thermique ;
- Un élément chauffant dont la fonction est de fournir l'énergie thermique requise pour catalyser les interactions gaz/semi-conducteur ;

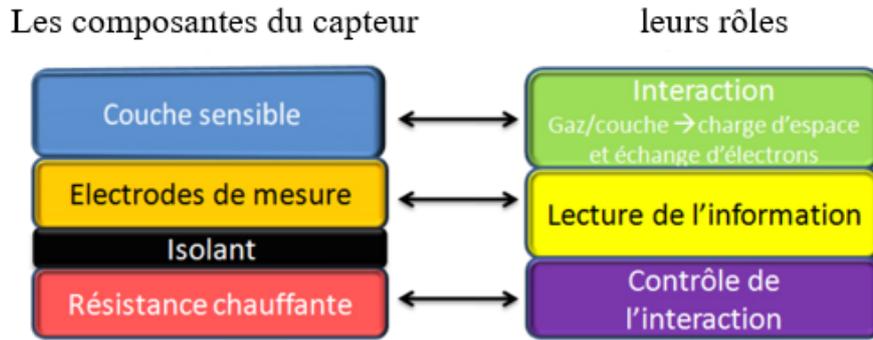


Figure I-5 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz à semi-conducteur.

Le choix du matériau sensible doit être guidé par la nature du gaz adsorbé et, si possible, de manière à ce que la réaction entre le gaz cible et le matériau soit spécifique pour conférer au micro-capteur un degré de sélectivité. Les semi-conducteurs utilisés peuvent être de type n (porteurs majoritaires = électrons) ou de type p (porteurs majoritaires = trous). Si le gaz est oxydant, il pourra être réduit en acceptant des électrons tandis que si le gaz est réducteur, il pourra s'oxyder et céder des électrons. Les matériaux semi-conducteurs les plus couramment employés comme éléments sensibles pour le développement de capteurs de gaz sont les matériaux moléculaires comme les phthalocyanines, les oxydes métalliques, et les polymères organiques conducteurs. De tels micro-capteurs exploiteront les variations de la résistivité ou de la conductivité de ces semi-conducteurs modulées par les gaz.

Les capteurs à semi-conducteurs sont les plus étudiés et dominant actuellement le marché commercial des capteurs de gaz. Les capteurs à oxydes métalliques (MOXs), tels que SnO₂, ZnO, WO₃ et Fe₂O₃, ont montré des potentialités particulières pour la détection de NO₂ dans l'air [21-26]. Les premiers brevets pour ces matériaux ont été déposés en 1962 au Japon par Seiyama (ZnO) et Tagushi (SnO₂). La Figure I-6 illustre la première version de micro-capteur, proposée par Taguchi (capteur Figaro série TGS8xx). La couche sensible est déposée sur un tube céramique poreux de 1 mm de diamètre et de 3 mm de longueur. Les électrodes de chauffage sont constituées d'un fil enroulé à l'intérieur du tube. Une colle conductrice est utilisée ensuite pour fixer les contacts électriques de la couche sensible aux deux extrémités du tube.

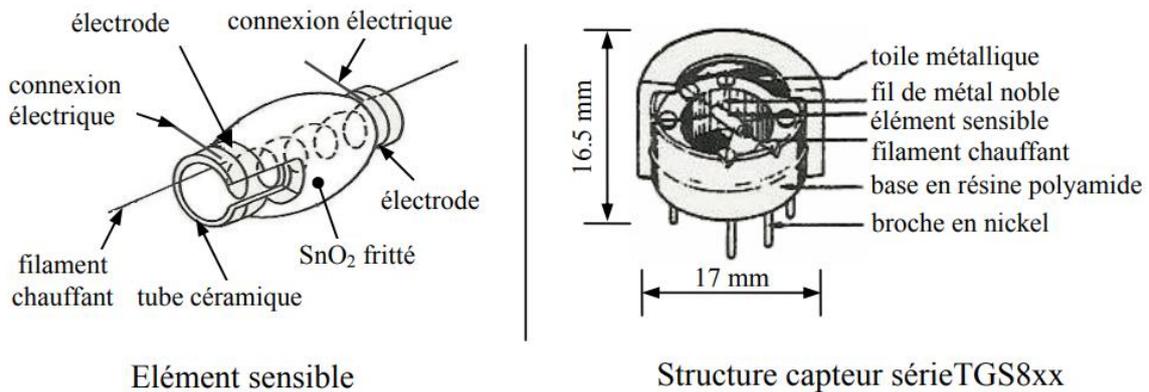


Figure I-6 : Structure d'un capteur Figaro (série TGS8xx)

Aujourd'hui, avec le développement du micro-usinage, la miniaturisation des capteurs de gaz est en forte progression. La société Microsens a développé des micro-capteurs de gaz à semi-conducteurs intégrés MSGS-3000i à l'aide de la technologie microélectronique et du micro-usinage du silicium pour la détection de gaz réducteurs tels que le monoxyde de carbone (CO) et les Composés Organiques Volatils (COVs) (voir Figure I-7). Un film mince dense de WO₃ incluant des nanoparticules de PdO dispersées de manière homogène a été utilisé par Shu Zhu et al [27] pour développer un microcapteur de H₂ fonctionnant à 160 °C.

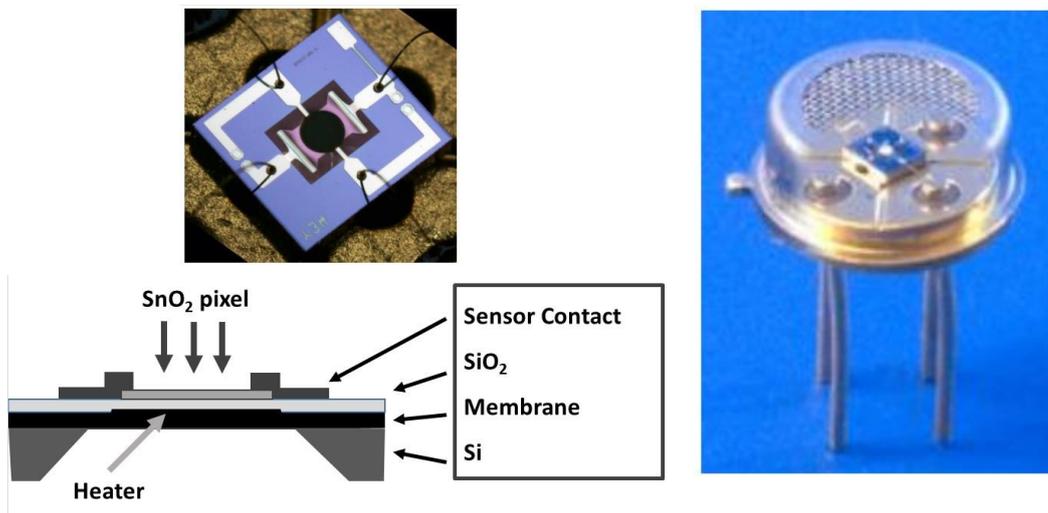


Figure I-7 : Capteur de gaz MICROSENS (MSGS-3000i) avec semi-conducteur intégré

Afin d'augmenter la cinétique de réponse et compte tenu de la nature des mécanismes réactionnels se produisant à la surface, les capteurs à semi-conducteurs fonctionnent

généralement à des températures assez élevées, comprises entre 100 et 500°C, voire au-delà. Les interactions entre le gaz et la surface du semi-conducteur sont en effet faibles et peu efficaces en dessous de 100°C. La plupart des capteurs sur le marché sont donc maintenus à des températures de fonctionnement élevées afin de mettre en évidence de réelles interactions chimiques avec échange de charges entre le gaz et le semi-conducteur. Ces capteurs sont donc généralement très consommateurs d'énergie, ce qui constitue souvent un point limitant dans leur utilisation. Des performances encourageantes ont été réalisées sur des films minces basés sur des semi-conducteurs organiques moléculaires, en particulier la phtalocyanine libre (H₂Pc) et ses complexes métalliques (MPcs) en raison de leurs propriétés électriques et optiques particulières [28-32]. Leur comportement de semi-conducteur de type P présente un grand intérêt pour la détection du NO₂ en raison de leur réactivité particulière avec les espèces oxydantes et de leur insensibilité aux espèces réductrices. Leur synthèse bon marché, leur processus de dépôt facile et la grande diversité des molécules disponibles (diversité de l'atome métallique central ainsi que des groupes de greffage périphériques) les rendent attrayants pour le développement de dispositifs peu coûteux et adaptables.

5.3. Les capteurs acoustiques

Il existe deux familles de capteurs acoustiques : les capteurs à onde acoustique de surface (SAW) et les capteurs à onde acoustique de volume (BAW) [33]. Parmi les capteurs à ondes de volume, les plus développés sont les microbalances à quartz (QCM). Les capteurs microbalances à quartz (QCM) exploitent les propriétés piézoélectriques des cristaux de quartz. Le quartz est un matériau naturel qui sous l'effet d'une contrainte mécanique (pression, déformation, torsion) donne naissance à un champ électrique. On peut alors mesurer entre deux surfaces d'un cristal de quartz taillé selon une orientation cristallographique, une tension électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, si l'on soumet un cristal de quartz à une polarisation électrique alternative via deux électrodes disposées de part et d'autre de ce cristal, alors une onde acoustique est générée et se propage dans tout le volume du matériau. C'est l'effet piézoélectrique inverse. Intégré au sein d'un oscillateur électronique, le cristal entre en vibration avec une fréquence de résonance propre dépendante de la géométrie du cristal, de la coupe par rapport aux plans cristallographiques du quartz et est proportionnelle à la masse du cristal. Ainsi, une variation de masse du cristal engendrée par le dépôt ou la dégradation d'un matériau, une quantité d'espèces adsorbées ou désorbées, se traduira par une variation de la fréquence de résonance

proportionnelle à cette variation de masse. La Figure I-8 représente un capteur de type QCM. Il est constitué d'un substrat de quartz qui supporte sur ses deux faces deux électrodes métallique (d'or, de platine ou de chrome) par lesquelles sera appliqué la polarisation alternative. Lorsque l'une des faces est revêtue par une couche de matériau sensible aux espèces cibles, un polymère par exemple, les espèces qui s'adsorbent réversiblement à la surface de cette couche induiront une modulation de la masse du cristal de quartz et donc de sa fréquence de résonance fondamentale. Ceci est le principe de détection des capteurs microbalances à quartz. Des travaux aboutis ont été rapportés sur des capteurs type QCM pour la détection efficace du NO₂ [34-36]. Ces capteurs QCM sont peu coûteux, leur durée de vie est d'environ un an, la limite de détection est de l'ordre du ppm et dépend du matériau sensible utilisé. Cependant, l'application des capteurs QCM à la surveillance de la pollution atmosphérique présente certains problèmes bien connus : faible sélectivité, réponse lente, reproductibilité, dérive, etc...

Dans le cas des dispositifs à onde acoustique de surface SAW, une couche mince sensible est déposée sur un substrat piézoélectrique comprenant 2 jeux d'électrodes interdigitées. Une onde acoustique générée par la première paire d'électrodes interdigitées va se propager à la surface du substrat via la zone sur laquelle a été déposée la couche sensible jusqu'à la deuxième paire d'électrodes. Lorsque la couche sensible est en présence du gaz cible, l'adsorption réversible du gaz sur cette couche induit une modification des caractéristiques de propagation des ondes acoustiques de surface (variation de la vitesse de propagation, retard de phase, pertes de gain) qui sera directement corrélée à la concentration du gaz à détecter [37].

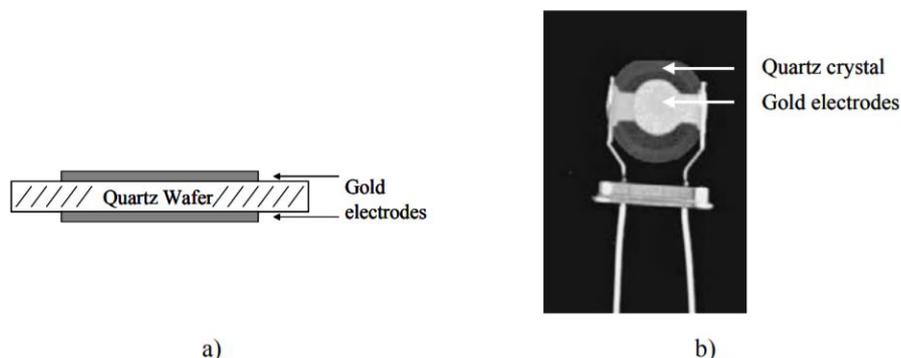


Figure I-8 : Capteur microbalance à quartz QCM a) schéma vue de côté b) photo du capteur [33]

En raison de leur petite taille et de leur faible coût, les capteurs SAW à base de film sont devenus un axe de recherche important pour les capteurs de gaz SAW portables. En 2000, C. Muller et al ont mis au point un capteur SAW pour le NO₂ avec un film sensible de β -CuPc de 15 nm d'épaisseur [38]. Le NO₂ a été détecté en utilisant une technique de mesure cyclique à des concentrations de NO₂ inférieures à 10 ppb à 100°C. En 2005, S.J. Ippolito et al [39] ont déposé de l'InOx sur des dispositifs SAW en tant que matériau de détection du NO₂. Les capteurs ont été testés sur une gamme de températures de fonctionnement comprises entre 100 et 273 °C. Des temps de réponse et de recouvrement rapides a été mesurés avec des décalages de fréquence positifs de 91 kHz pour 2 ppm de NO₂. La plupart des capteurs SAW de NO₂ rapportés fonctionnent à des températures élevées, généralement supérieures à 100 °C. Pour les applications de surveillance de la pollution de l'air, un fonctionnement prolongé à des températures élevées non seulement augmente la consommation d'énergie du capteur, mais accélère également le vieillissement de la membrane de détection, ce qui réduit considérablement leur durée de vie.

5.4. Les capteurs optiques

La modulation des propriétés électriques des matériaux par les gaz n'est pas le seul phénomène exploitable pour développer des micro-capteurs chimiques. Il est également possible d'exploiter les modulations des propriétés optiques des matériaux ou de rayonnements incidents par les espèces gazeuses. Ainsi, la seconde grande famille de capteurs de gaz regroupe les capteurs à transduction optique. Les capteurs optiques sont basés sur les interactions de la lumière avec la phase gazeuse considérée ou avec la matière elle-même en interaction avec les gaz. Ces interactions provoquent la modulation de certaines propriétés des rayons lumineux comme des variations de signal, de polarisation, et de vitesse de propagation de la lumière. L'intérêt de l'utilisation des méthodes optiques pour la surveillance de la pollution environnementale ou industrielle provient du fait que nombreux gaz polluants absorbent le rayonnement infrarouge ou ultraviolet. Les capteurs optiques de gaz se répartissent en plusieurs catégories et il y a une diversité croissante sur le mode de mesure, par exemple onde évanescente, réflectance de surface et technologies émergentes telles que la résonance plasmonique de surface (SPR) [33]. Ils présentent plusieurs avantages par rapport aux autres types de capteurs : ils ont généralement une sensibilité, une sélectivité et une stabilité plus élevées que les autres.

5.4.1. Méthodes de détection par méthode spectroscopique

Les méthodes spectroscopiques sont actuellement les plus utilisées pour le développement de capteurs optiques de gaz. Elles sont basées sur la mesure de l'absorbance, de la réflectance ou de la fluorescence. Afin de quantifier les concentrations des différents polluants atmosphériques, ces capteurs mesurent en générale les variations de signal lumineuse d'un faisceau laser entre le point d'émission et le point de détection. Ils évaluent le rapport de l'absorbance ou de fluorescence sur tout le chemin optique. Le signal ainsi mesuré est en relation avec la concentration du gaz ciblé. La Figure I-9 représente les principes de mesure de l'absorbance et de la fluorescence. La détection absorptiométrique est basée sur la loi de Beer-Lambert c'est-à-dire la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu. La lumière transmise est mesurée dans la direction du faisceau incident. La détection par fluorométrie, quant à elle, est basée sur l'émission lumineuse provoqué par l'excitation des électrons d'une molécule après absorption de photon. Le photon libéré est moins énergétique que le photon incident et est généralement mesuré à angle droit par rapport au rayonnement incident. Si les deux méthodes de détection sont disponibles pour un composé particulier, la fluorescence serait préférable en raison de sa meilleure sensibilité car elle est en général mesurée par rapport à un bruit de fond proche de zéro [33]. Cependant, la détection par absorption est de plus en plus utilisée aujourd'hui grâce à la miniaturisation des spectromètres rendue possible par les outils des micro-technologies.

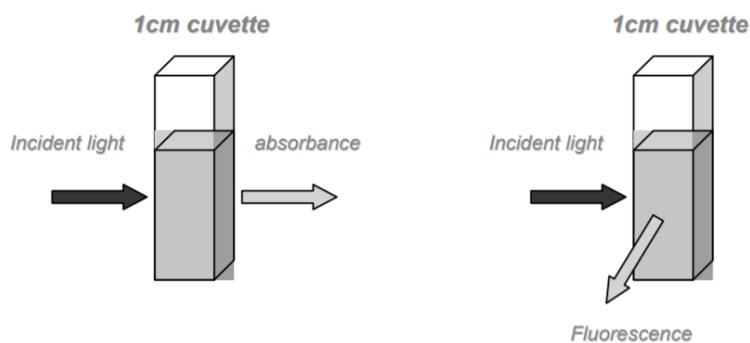


Figure I-9 : Principes de mesure de l'absorbance et de la fluorescence [33].

De nombreux capteurs spectroscopiques actuellement utilisés pour surveiller les polluants atmosphériques fonctionnent dans l'infrarouge proche car c'est le domaine d'absorption de la plupart des gaz. Le CEA Iramis a d'ailleurs développé et breveté un détecteur de CO₂ tout optique, qui fonctionne en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules de CO₂ (Figure I-10). Avec une fibre de chalcogénure (Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅), dopée

avec des ions de terres rares (dysprosium Dy^{3+}) et pompée par une diode laser à fibre, on obtient un signal dans le domaine de l'infrarouge moyen, autour de $4,35 \mu m$. Ce signal traverse la cellule où il est absorbé aux énergies de vibration des molécules à analyser. Il est ensuite converti en une fréquence à 800 nm et acheminé via une fibre optique commerciale avant d'être mesuré. Des essais pratiques ont permis de démontrer les performances du capteur, y compris sa sensibilité [40].

Le brevet d'un capteur optique à CO_2 employant la technique de mesure non-dispersive (NDIR-Non Dispersive Infrared) a été déposé par Texas Instrument [28]. Ce capteur est conçu pour s'installer dans les systèmes automatiques des bâtiments pour un contrôle efficace de la ventilation. La plage de mesure du dispositif est de 0 à 2000 ppm pour un mode de fonctionnement standard, la sensibilité est de $\pm 75 \text{ ppm}$ pour une concentration gazeuse inférieure à 1500 ppm avec une répétabilité de $\pm 8 \text{ ppm}$.

L'entreprise chinoise « Winsen Electronics Technology Co., Ltd. » a développé un capteur de gaz infrarouge intelligent, universel et miniature [41]. Largement utilisé pour la surveillance de la qualité de l'air intérieur, ce capteur adopte la théorie NDIR pour détecter la concentration de CO_2 avec une bonne sélectivité (indépendant de l'oxygène). La sensibilité est de $\pm 50 \text{ ppm}$ pour une concentration inférieure à 2000 ppm et le temps de réponse est sensiblement égal à 30s.

La gamme de capteurs de gaz infrarouges (Guardian NG) de Edinburgh Sensors offre une détection et une mesure de haute précision des gaz CO , CO_2 ou CH_4 à des plages de mesure comprises entre 0 et 3000 ppm. Adapté à une grande variété d'applications, le Guardian NG est logé dans un boîtier robuste en plastique pour empêcher la pénétration de particules et d'eau et peut détecter les gaz à des points d'échantillonnage situés jusqu'à 30 mètres du capteur [29].

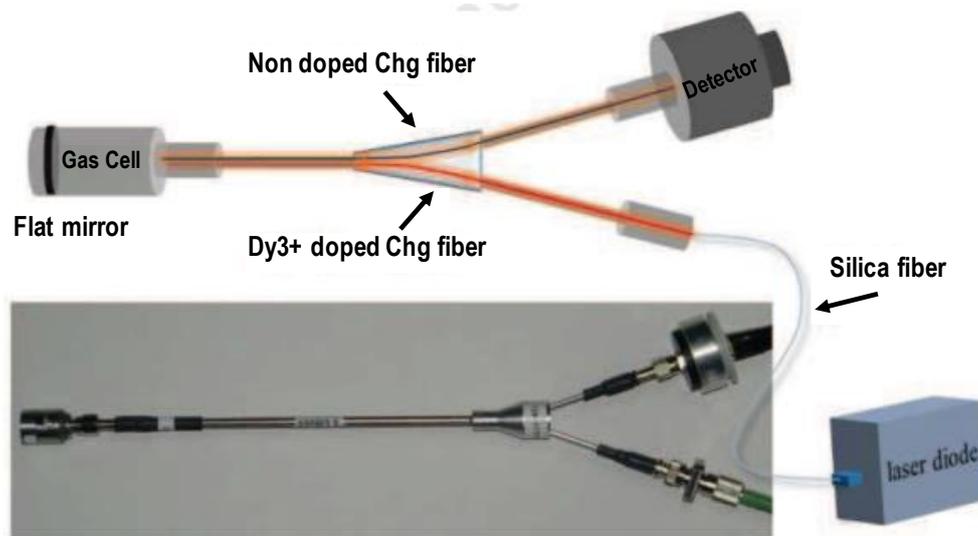


Figure I-10 : détecteur CO₂ tout optique développé par CEA Iramis, basé sur la mesure de l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules de CO₂

5.4.2. Méthodes de détection par champ évanescent

Les fibres optiques assurent le guidage de la lumière par le phénomène bien connu de la réflexion interne totale : les rayons arrivant à l'interface d'un milieu d'indice de réfraction élevé (cœur du fibre) et d'un milieu d'indice plus faible (gaine optique) sont totalement réfléchis sous certaines incidences. Cependant, une fraction du rayonnement arrive à franchir l'interface et pénétrer, sur une courte distance, dans le milieu de plus faible indice (gaine optique). Cette partie du rayonnement est appelé champ évanescent. Son amplitude diminue exponentiellement avec la distance à la source. Le champ évanescent peut interagir directement avec des espèces moléculaires à proximité du cœur de la fibre (par exemples dans la gaine). Le mode de fonctionnement d'un capteur fibre optique à champ évanescent est représenté sur la Figure I-11. La gaine protectrice entourant la fibre a été retirée et dans le but d'augmenter la sensibilité, la gaine optique est généralement réduit soit par polissage, soit par attaque chimique. Lorsqu'on envoie un signal lumineux à travers la fibre, la présence de gaz cible se traduira par l'absorption de l'onde évanescent à une longueur d'onde du signal envoyé. L'interaction entre le champ évanescent et le mesurande (gaz cible) module donc l'intensité lumineuse, cette interaction est sensible à la concentration du gaz [42].

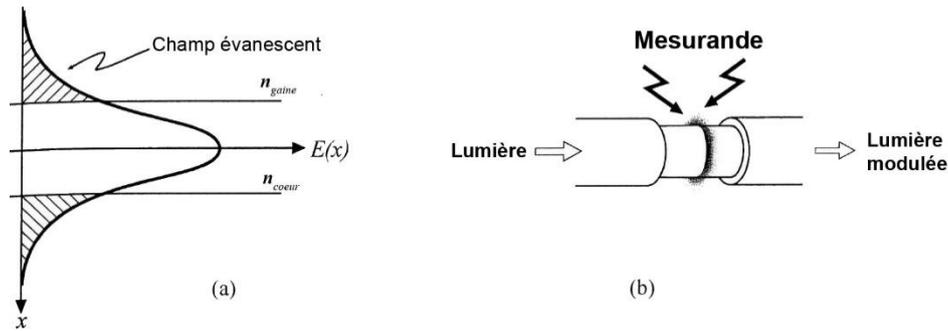


Figure I-11 : (a) Champ évanescent dans une fibre optique ; (b) Principe du transducteur à champs évanescent [42]

Il existe deux types de capteurs à fibre optique. On parle de capteurs extrinsèques si la fibre optique n'est utilisée que pour transmettre la lumière. Dans ce cas, la source lumineuse et le système de détection sont distants et la longueur d'onde de travail est celle qui correspond à une bande d'absorption du gaz à détecter. La configuration extrinsèque ne fait plus l'objet de la plupart des recherches sur les capteurs à fibre, elle est très peu avantageuse. Si la fibre optique constitue elle-même l'élément de détection ou fait partie intégrante du système de détection, il s'agira d'un capteur intrinsèque. Cette dernière est la configuration la plus utilisée aujourd'hui. Candido B et al. ont réalisé un capteur de COVs à fibre optique basé sur un matériau vapochromique. Ce matériau est déposé sur l'extrémité clivée d'une fibre optique. Le comportement du capteur a été étudié pour différentes longueurs d'onde et concentrations de COVs (8,6 à 87.5 mmol/l). Des variations jusqu'à 2,5 dB de la puissance optique réfléchiée ont été détectées. Le capteur présente une bonne répétabilité mais manque de sensibilité [43].

L'Institut national indien de technologie de Tamil Nadu a récemment réalisé un capteur de gaz à fibres optiques recouvertes d'oxyde de samarium nanocristallin (Sm_2O_3). Ils ont étudié les caractéristiques de détection du capteur pour les gaz d'ammoniac, des vapeurs de méthanol, d'éthanol et d'acétone avec ou sans gaz vecteur (air) dans les modes de rayonnement et de transmission. Le capteur montre en mode rayonnement, une grande sensibilité au gaz et en mode transmission, une sensibilité au gaz faible en moyenne de $0,07 \mu\text{W} / \text{kPa}$. Le temps de réponse du capteur est d'environ 2,5 min [44].

Une équipe de recherche Coréenne a proposé un système de détection de COVs [45]. Ce système utilise le couplage du champ évanescent entre une fibre optique polie latéralement et un guide d'onde planaire en polymère. Le rouge du Nil, dont les caractéristiques optiques changent au fur et à mesure qu'il réagit avec les COVs, a été utilisé comme matériau pour la détection. La plage dynamique des COVs étudiés varie de 0 ppm à 5 ppm, la sensibilité pour

l'acide acétique et le toluène gazeux est d'environ 0,49 μs / ppm et 0,05 μs / ppm, respectivement.

5.4.3. Méthodes de détection par Résonance de Plasmons de Surface (SPR)

Les plasmons de surface ont été observés pour la première fois par R.M. Wood en 1902 [46]. Au cours d'une expérience de diffraction d'une source blanche par un réseau, il a observé de fines bandes sombres qui n'ont été interprétées que plusieurs années plus tard, en partie par Pines et Bohm, comme une oscillation du plasma créée par l'excitation des électrons de conduction du métal [47]. La première méthode d'excitation des plasmons basée sur un prisme a été proposée par A. Otto et E. Kretschmann en 1968 [48]. Les capteurs SPR utilisent plusieurs méthodes différentes d'excitation optique des plasmons de surface. Parmi ces méthodes figurent la réflexion totale atténuée (couplage avec un prisme) [49] [50] et la diffraction sur des réseaux métalliques périodiques (couplage avec un réseau) [51] [52]. Pour une description complète des plasmons de surface et de leur excitation, nous invitons le lecteur à se reporter au chapitre 2 de ce manuscrit.

La résonance plasmonique de surface (SPR) a été appliquée pour la première fois à la biodétection dans les années 1980 [53]. Un schéma du système optique d'un capteur SPR est présenté à la figure I-12(a). Il se compose d'une source lumineuse, d'un coupleur SPR (prisme ou réseau) et d'un détecteur. La source lumineuse fournit un faisceau de lumière. Celui-ci est introduit dans le coupleur SPR pour exciter un plasmon de surface. Le détecteur analyse ensuite la lumière (réfléchi ou diffracté). Selon l'approche de modulation utilisée, le détecteur enregistre l'intensité de la lumière (réfléchi ou diffracté), sa longueur d'onde ou son spectre angulaire. Toute modification de l'indice de réfraction peut être mesurée par des modifications de l'intensité, du spectre angulaire ou de la longueur d'onde de la lumière couplée au plasmon de surface, étant donné qu'une modification de l'indice de réfraction à l'interface métal/diélectrique entraîne une modification de l'indice effectif du plasmon de surface. La figure I-12(b) montre une longueur d'onde ou un spectre angulaire typique de la lumière couplée à un plasmon de surface. Elle montre également un changement dans le spectre de la lumière lorsque l'indice de réfraction n du diélectrique varie.

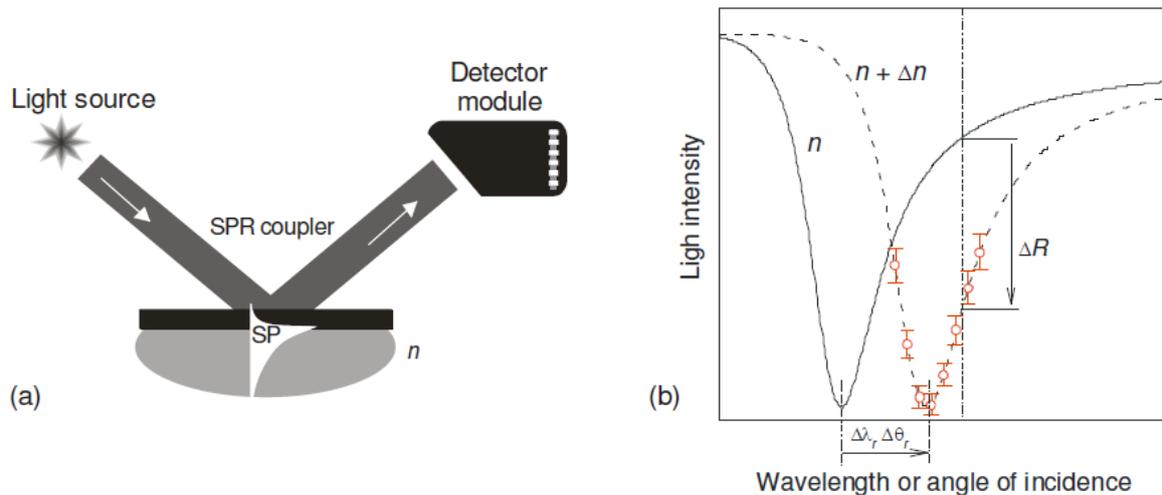


Figure I-12 : (a) Schéma du système optique de détection SPR. (b) Spectres typiques de longueur d'onde ou d'angle de la lumière couplée à un plasmon de surface. La variation de l'indice de réfraction n entraîne le déplacement de la longueur d'onde de résonance λ_r , de l'angle θ_r et la modification de l'amplitude de la lumière réfléchi R [54].

Depuis peu, le développement et l'utilisation de capteurs SPR pour la détection de gaz suscitent un intérêt considérable. Ashwell et Roberts [55] ont utilisé comme transducteur un film d'or de 45 nm d'épaisseur, évaporé thermiquement sur une face d'un prisme en verre BK7 pour détecter le dioxyde d'azote (NO_2). Le capteur est très sélectif, d'autres gaz comme le NH_3 , H_2 , CO , CO_2 , et H_2S , n'ont que peu ou pas d'effet notable sur la SPR à des concentrations de 100 ppm. Vukusik et Samples [56] ont étudié la réponse d'un capteur SPR au NO_2 , la configuration expérimentale utilisée est illustrée à la figure I-13. Un film d'or d'une épaisseur approximative de 48nm a été évaporé sur la base d'un prisme en verre. Une couche de CoPc a ensuite été déposée sur cette surface d'or par dépôt sous vide d'une épaisseur d'environ 11 nm. À température ambiante, la plus faible concentration de NO_2 qui a donné lieu à une réponse SPR mesurable de la part de la CoPc est de l'ordre de 100ppm. Paliwal et al. [57] ont mis au point un système SPR optimisé (WO_3 /Au/prisme) pour la détection de gaz NO_2 de concentration variable (0,5 à 50 ppm) à température ambiante. Le système s'est avéré adapté à la détection efficace et sélective de faibles concentrations de gaz NO_2 (concentration minimale = 0,5 ppm) avec une sensibilité élevée à température ambiante.

Les capteurs de gaz SPR développés jusqu'à présent ne sont pas exploitables pour la surveillance de la pollution en raison de leur limite de détection très élevée (quelques dizaines

de ppm). Il est donc impératif de faire avancer la recherche afin d'abaisser cette limite de détection. En effet, ces capteurs SPR ont l'avantage d'être peu encombrants, bon marché et sûrs pour une utilisation sur le terrain et en laboratoire, et ne nécessitent pas d'alimentation électrique dans la zone de détection.

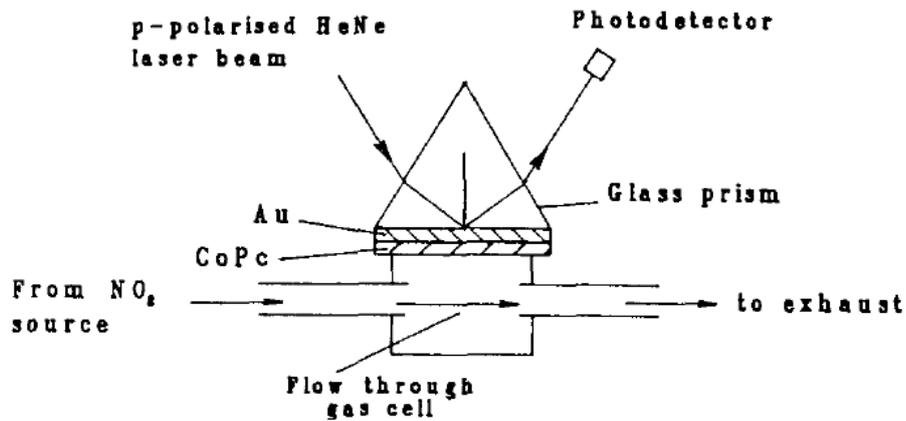


Figure I-13 : configuration du système de mesure SPR utilisé par VukisiK et Samples [56]

Le tableau I-4 présente quelques capteurs disponibles sur le marché pour trois gaz : NO₂, O₃ et NH₃), leurs fabricants, leurs gammes de mesure et les domaines concernés. Les possibilités d'utilisation et les domaines d'application sont nombreux et le nombre d'entreprises impliquées ne cesse de croître, compte tenu du vif intérêt que suscitent la détection, le contrôle et la mesure des gaz environnementaux.

Tableau I-4 : Quelques applications industrielles de trois types de capteurs de gaz pour la détection de NO₂, O₃ et NH₃

Type de capteur	Gaz cible	Gamme de mesure	Sociétés	Applications
Semiconducteur	NO ₂	0 - 5 ppm	Dekist	Surveillance de la qualité de l'air urbain, intérieur et extérieur
	O ₃	10 - 120ppb	Cemil Has Medical	Surveillance de la qualité de l'air, contrôle industriel
	NH ₃	5 - 500ppm	Mixsen	Surveillance de l'ammoniac dans l'agriculture, la réfrigération, l'industrie
Infrarouge (IR)	NO ₂	-	KEMET	Surveillance de la qualité de l'air
	O ₃	-	-	Surveillance de la qualité de l'air, contrôle de l'ozone troposphérique
	NH ₃	0 - 300 ppm	Dräger	Surveillance de l'ammoniac dans l'agriculture, Contrôle industriel
Électrochimique	NO ₂	0 - 20ppm	Amphénol SGX	Surveillance de la qualité de l'air urbain, intérieur et extérieur
		0 - 50ppm	Sensortech	
		0 - 50ppm	SLG Instruments	
0 - 50ppm		Prana air		
O ₃	0 - 3ppm	SLG Instruments	Pour environnement intérieur (habitations, bureaux, ateliers)	
	0- 50 ppm	Prana air		
NH ₃	0-50ppm	SLG Instruments Prana air	Pour environnement intérieur (habitations, bureaux, ateliers)	

6. Ambitions du projet ANR CAPTAIN

Inscrit dans l'axe de recherche « *Innovations scientifiques et technologiques pour accompagner la transition écologique* », le projet CAPTAIN : *Capteurs Optiques pour la Surveillance de la qualité de l'air*, est un projet soutenu et financé par l'Agence Nationale de la Recherche pour une durée de 52 mois. Le consortium est constitué de 2 partenaires académiques (Institut Pascal – UCA & Laboratoire Hubert Curien – UJM) et de 2 partenaires industriels (SILSEF & ENVEA) comme schématisé par la figure I-14.

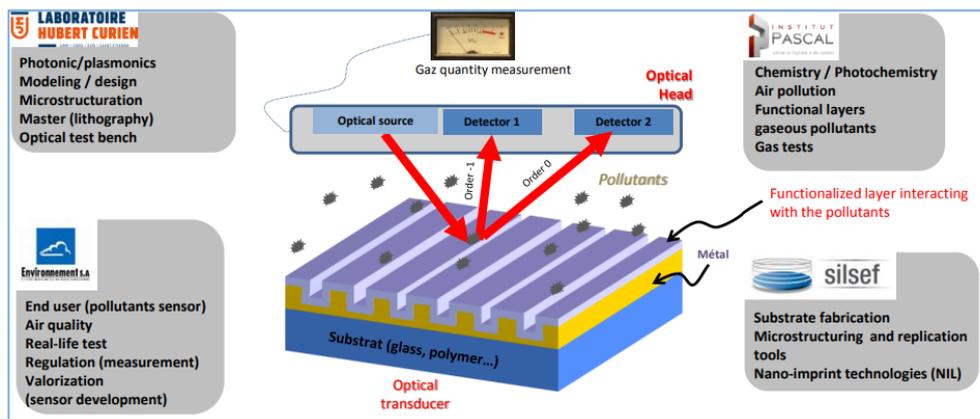


Figure I-14 : Présentation du consortium et des champs de compétence des partenaires impliqués dans le projet ANR-18-CE04-0008 « CAPTAIN »

6.1. Objectifs métrologiques

Le projet CAPTAIN a pour objectif de développer une nouvelle génération de micro-capteurs optiques de grande sensibilité, sélectifs au polluant ciblé, robustes, miniatures, bas coûts et économes en énergie, dédiés à la surveillance de polluants gazeux (NO_2 et O_3 principalement) pour le contrôle de la qualité de l'air, intérieur et/ou extérieur. En dépit de nombreux travaux de recherches académiques et industriels, la quantification sélective de NO_2 et d' O_3 reste un réel défi dans la thématique des capteurs chimiques. A l'heure actuelle, aucun micro-capteur présentant les performances métrologiques requises pour assurer une telle fonction n'est disponible sur le marché.

Parvenir à quantifier les très faibles concentrations de dioxyde d'azote NO_2 et d'ozone O_3 , avec un haut degré de sélectivité et de répétabilité, constitue les verrous scientifiques que le projet ambitionne de lever. La production de micro-capteurs bas coût, simples dans leur conception, robustes dans leur utilisation et économes en énergie dédiés à ces applications, constitue les enjeux techniques à relever. Parvenir à un tel niveau de performances ouvrira la

perspective d'un déploiement en grand nombre de capteurs pour obtenir une cartographie grande résolution de la pollution sur une zone déterminée (zone urbaine, site industriel, infrastructure routière, zone confinée) et d'établir une base de données de l'exposition continue des personnes à de faibles doses de polluants.

6.2. Stratégies scientifiques

En nous référant aux dernières directives Européennes, Américaines (US EPA) et des Nations-Unies (Organisation Mondiale de la Santé-OMS) en matière de surveillance de la qualité de l'air, les deux polluants ciblés ont été choisis en raison de leur écotoxicité, leurs conséquences sanitaires mais aussi de leurs impacts économiques (frais de santé engendrés).

Les micro-capteurs développés dans le contexte de ces travaux reposent sur deux modes de transduction : la transduction conductimétrique et la transduction plasmonique. La stratégie de mesure consiste donc à sonder les propriétés électriques et optiques des matériaux sensibles sélectionnés et leurs modulations sous l'influence des polluants ciblés. Si la transduction conductimétrique est bien connue pour la conception de micro-capteurs chimiques, la transduction plasmonique reste quant à elle plus original vis-à-vis de l'application finale donc force d'innovation. Les micro-capteurs plasmoniques repose sur l'excitation des modes plasmons (SPR-Surface Plasmon Résonance), qui ont largement démontré leur potentiel de sensibilité de détection dans les capteurs chimiques, biologiques ou gazeux [58]. Si le transducteur constitue l'une des briques technologiques fondamentales des micro-capteurs de gaz, le matériau sensible est l'autre élément clé puisqu'en interaction directe avec la phase gazeuse. Les matériaux sensibles déposés en couches nanométriques, que l'on définira comme couches fonctionnelles, sur les transducteurs seront sélectionnés pour leurs interactions préférentielles avec les polluants ciblés. Ainsi, en se référant aux travaux antérieurs de l'équipe Système et Micro-Systèmes Capteurs Chimiques de l'Institut Pascal, une couche mince de phtalocyanine métallique (PcM) sera employée pour la détection du NO_2 tandis qu'une couche mince d'indigo sera destinée à la détection de l' O_3 . En effet, il a été démontré que le NO_2 s'adsorbe en grande quantité et de manière réversible sur des couches de phtalocyanine alors que l'indigo est un matériau pertinent vis-à-vis de l'ozone puisqu'il participe à une réaction spécifique avec ce polluant. Une sélectivité très forte est alors attendue. Les matériaux choisis étant conformables en couches minces par des procédés de dépôts simples et ne nécessitant pas de précaution ou de sécurité particulière pour leur manipulation, la technologie est donc aisément transférable vers des partenaires industriels comme ceux impliqués dans le projet. L'organisation ainsi que les tâches scientifiques du projet sont décrites par la figure I-15.

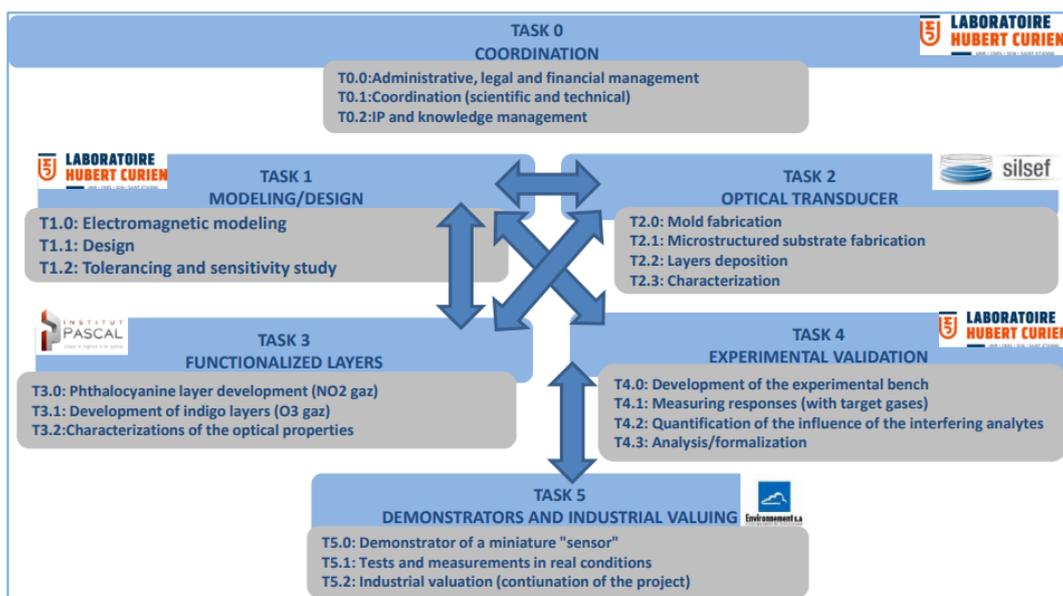


Figure I-15 : Stratégies scientifiques, articulation et actions scientifiques du projet ANR-18-CE04-0008 « CAPTAIN »

7. Bilan

Dans ce chapitre, nous avons abordé en détail la pollution atmosphérique, en décrivant les différentes causes et conséquences, y compris les impacts de la pollution sur la santé et l'environnement. La pollution atmosphérique est la première menace pour la santé humaine et ses effets sont néfastes pour l'environnement. Nous avons également abordé les normes et les méthodes de contrôle de la pollution. En Europe, des directives (2004/107/CE et 2008/50/CE) définissent les normes sanitaires à respecter. En France, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) est chargé de la coordination technique de la surveillance de la qualité de l'air et travaille en collaboration avec les AASQA. Les différents moyens utilisés par les AASQA pour mesurer la pollution ont également été présentés : analyseurs, tubes à diffusion et capteurs de gaz. Les capteurs de gaz sont faciles à mettre en œuvre, moins encombrants et économiquement intéressants. Enfin, une présentation des différents capteurs de gaz et de l'état de l'art a été faite. Il existe différentes familles de capteurs de gaz et ces capteurs peuvent être classés en fonction de la propriété physico-chimique et du transducteur utilisé ou en fonction des interactions entre le gaz et l'élément sensible. Enfin, les objectifs et la stratégie scientifique du projet ANR CAPTAIN ont été présentés en justifiant le choix des matériaux sensibles mis en œuvre et des transducteurs.

Chapitre I Bibliographie

- [1] WHO. [En ligne]. Available: https://www.who.int/fr/health-topics/air-pollution#tab=tab_1.
- [2] WHO, «Air quality Database,» Avril 2022. [En ligne]. Available: <https://www.who.int/publications/m/item/who-air-quality-database-2022>.
- [3] Lelieveld et al., «Effects of fossil fuel and total anthropogenic emission removal on public health and climate,» *PNAS*, 2019.
- [4] Nations Unies, 2022. [En ligne]. Available: https://unece.org/sites/default/files/2022-08/ECE_EB.AIR_GE.1_2022_3-2210472F.pdf.
- [5] «Directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant».
- [6] «Directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. Journal officiel de l'Union européenne.».
- [7] «Article R. 221-1 du Code de l'environnement. Livre II : Milieux Physiques - Titre II : Air et Atmosphère - Chapitre Ier : Surveillance de la qualité de l'air et information du public - Section 1 : Surveillance de la qualité de l'air ambiant.».
- [8] J. FRADEN, *Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications*, 3rd Edition Springer , 2004.
- [9] J. FRADEN, *Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications*, 3rd Edition Springer, 2004.
- [10] JCGM, *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)*, 3rd edition (2008)..
- [11] G. Korotcenkov, «Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?,» *Materials Science and Engineering* , pp. B:1-23., 2007.
- [12] J. Hulanicki et al., «Chemical Sensors Definitions And Classification,» *Pure & Applied Chemistry* 63, pp. 1247-1250, 1991.
- [13] G. Bailly, *Développement de la transduction microonde appliquée à la détection d'ammoniac.*, PhD thesis, UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE, 20017.
- [14] Z. Yunusa et al, «Gas Sensors : A Review, *Sensors & Transducers*, 168,» pp. 61-75, 20014.
- [15] Rai, A. C; Kumar, P; Pilla, F et al, «End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring,» *Science of The Total Environment*, pp. 607, 691-705., 2017.

- [16] Mead, M. I., Popoola, O. A. M., et al, « The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks,» *Atmospheric Environment*, pp. 70, 186-203, 2013.
- [17] Penza, M., Suriano, D., Cassano, G et al, «Portable chemical sensor-system for urban air-pollution monitoring,» *In Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors*, pp. pp. 20-23, 2012.
- [18] Aleixandre, M., & Gerboles, M, «Review of small commercial sensors for indicative monitoring of ambient gas,» *Chem. Eng. Trans.*, pp. 30, 169-174., 2012.
- [19] Castell, N., Dauge, F. R., Schneider, P et al, «Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?,» *Environment international*, pp. 99, 293-302., 2017.
- [20] D.E.Williams, «Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide,» *J Chem Soc, Faraday Trans.*, pp. 94: 3493-3500., 1998.
- [21] S. Saukko, V. Lantto, «Influence of electrode material on properties of SnO₂-based gas sensor,» *Thin Solid Films*, pp. 436, 137–140., 2003.
- [22] Z. Ling, C. Leach, R. Freer, «A time resolved study of the response of a WO₃ gas sensor to NO₂ using AC impedance spectroscopy,» *Sens. Actuators B 87*, p. 215–221, 2002.
- [23] Fine, G.F.; Cavanagh, L.M.; Afonja, «Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring,» *Sensors*, p. 5469–5502, 2010.
- [24] J. Bai, B. Zhou, «Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications,» *Chem. Rev.114*, p. 10131–10176, 2014.
- [25] D. Degler, U. Weimar, N. Barsan,, «Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials,» *ACS Sens. 4*, p. 2228–2249, 2019.
- [26] Eugene Oh, Ho-Yun Choi, et al , «High-performance NO₂ gas sensor based on ZnO nanorod grown by ultrasonic irradiation,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 239-243., 2009.
- [27] Shu Zhu, Qingyin Tian et al, «Highly sensitive and stable H₂ gas sensor based on p-PdO-n-WO₃-heterostructure-homogeneously-dispersing thin film,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 47(40), 17821-17834, 2022.
- [28] M. a. A. A. Texas Instruments, «Method and apparatus for infrared sensing of gas,» *European Patent Office*, <http://ep.espacenet.com/>, (Patent # US6067840), 2000.
- [29] «<https://edinburghsensors.com/products/gas-monitors/guardian-ng/>,» [En ligne].
- [30] A. Heilmann, V. Lantto, M. Müller, C. Hamann,, «NO₂ monitoring as an air pollutant using lead phthalocyanine thin film sensors,» *Sens. Actuators B 7*, p. 522–525, 1992.

- [31] Mead, M.I.; Popoola, O.A.M.; Stewart, G.B et al, «The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high density networks,» *Atmos. Environ.*, pp. 70, 186–203, 2013.
- [32] J. Brunet, J.P. Germain, A. Pauly, J.P. Blanc, «Comparisons between NO₂ and O₃ sensing properties of phthalocyanines and n-InP thin films in controlled and non-controlled atmosphere,» *IEEE Sens. J.* 4, p. 735–742, 2004.
- [33] Tipek, P Ripka et Alois, *Modern Sensors Handbook*,, 1st edition ISTE, 2007.
- [34] M. M. T. D. A. Chen P, «Study of quartz crystal microbalance NO₂ sensor coated with sputtered indium tin oxide film,» *Journal of Physics: Conference Series*, 558(), 012037–, 2014.
- [35] V. P. P. a. P. N. Vaishnav, «Preparation and Characterization of Indium Tin Oxide Thin Films for Their Application as Gas Sensors.,» *Thin Solid Films*, 487, pp. 277-282, 2005.
- [36] H. J. Q. Z. F. R. G. H. a. O. S. J. Zhang J, «Quartz Crystal Microbalance Coated with Sol-gel-derived Thin Films as Gas Sensor for NO Detection,» *Sensors*, 3(10), p. 404–414, 2003.
- [37] C. R. D. D. C. P. J. C. E. & P. R. Zimmermann, « A love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 76(1-3), 86–94, 2001.
- [38] C. Müller, T. Nirmaier, A. Rügemer, «Sensitive NO₂ detection with surface acoustic wave devices using a cyclic measuring technique,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 68,, pp. pp. 69-73, 2000.
- [39] S.J. Ippolito, S. Kandasamy, et al, «Highly sensitive layered ZnO/LiNbO₃ SAW device with InO_x selective layer for NO₂ and H₂ gas sensing,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 111-112, pp. pp. 207-212, 2005.
- [40] F. Starecki, F. Charpentier et al., «Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺:Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers,» *Sensors and Actuators*, 207, p. 518, 2015.
- [41] «<https://www.winsen-sensor.com/sensors/co2-sensor/mh-z19b.html>.,» [En ligne].
- [42] «http://www.optique ingénieur.org/en/courses/OPI_ang_M06_C04/co/Contenu_02.html.,» [En ligne].
- [43] Bariain, C., Matías, I. R., Fdez-Valdivielso et al, «Optical fibre sensors based on vapochromic gold complexes for environmental applications,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2),, p. 535–541, 2005.
- [44] Devendiran, S., & Sastikumar, D, «Fiber optic gas sensor based on light detection from the samarium oxide clad modified region.,» *Optical Fiber Technology*, pp. 46, 215–220. doi:10.1016/j.yofte.2018.10.014, 2018.

- [45] M. & K. S.-W. Khan, «A High Sensitivity and Wide Dynamic Range Fiber-Optic Sensor for Low-Concentration VOC Gas Detection,» *Sensors*, 14(12), p. 23321–23336. doi:10.3390/s141223321 , 2014.
- [46] R. W. Wood, «On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum,» *Proc. Phys. Soc. London*, p. pp. 269–275, 1902.
- [47] D. Pines and D. Bohm, «A Collective Description of Electron Interactions: II Collection vs Individual Particle Aspects of the Interactions,» *Phys. Rev.*, vol. 85, no. 2,, p. pp. 338–353, 1952.
- [48] A. Otto, «Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection,» *Zeitschrift für Phys.*, vol. 410,, pp. pp. 398–410,, 1968.
- [49] G. G. Nenninger, M. Piliarik, and J. Homola, «Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons,» *Meas. Sci. Technol.* 13(12),, p. 2038–2046, 2002.
- [50] A. F. R. Karlsson, «Experimental design for kinetic analysis of protein-protein interactions with surface plasmon resonance biosensors,» *J. Immunol. Methods* 200(1-2), , p. 121–133 , 1997.
- [51] E. K. Popov, N. Bonod, and S. Enoch, «Comparison of plasmon surface waves on shallow and deep metallic 1D and 2D gratings,» *Opt. Express* 15(7),, p. 4224–4237, 2007.
- [52] C. J. Alleyne, A. G. Kirk et al, «Enhanced SPR sensitivity using periodic metallic structures,» *Opt. Express* 15(13),, p. 8163–8169, 2007.
- [53] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, «Biosensing with surface plasmon resonance-how it all started,» *Biosens. Bioelectron.*, vol. 10,, p. pp. i–ix, Jan. 1995..
- [54] Homola, Marek Piliarik and Jiří, «Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits?,» *Optics Express Vol. 17, Issue 19*,, pp. pp. 16505-16517, 2009.
- [55] Ashwell, Geoffrey J, «HIGHLY SELECTIVE SURFACE PLASMON RESONANCE SENSOR FOR NO₂,» *Electronics Letters* 39, pp. 2089-2091, 1996.
- [56] Sambles, Vukusic and, «Cobalt phthalocyanine as a basis for the optical sensing of nitrogen dioxide using surface plasmon resonance,» *Thin Solid Films*, 221, pp. 311-317, 1992.
- [57] Ayushi Paliwal, Anjali Sharma et al, «Room temperature detection of NO₂ gas using optical sensor based on surface plasmon resonance technique,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, pp. 497-503,, 2015.
- [58] J. Homola, Book, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors Vol. 4 (2006)].
- [59] G. Korotcenkov, «Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?,» *Materials Science and Engineering*, pp. B:1-23, 2007.

Chapitre II :

Les modes de plasmon à l'interface métal/diélectrique

TABLE DES MATIERES CHAPITRE II

CHAPITRE II : LES MODES DE PLASMON A L'INTERFACE METAL/DIELECTRIQUE 54

1. LE PLASMON DE SURFACE	54
1.1. Relation de dispersion des plasmons de surface.....	55
1.2. Profondeur de peau et distribution du champ électrique du plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique	57
1.3. Longueur de propagation du plasmon de surface.....	59
1.4. Excitation des plasmons	60
2. TECHNIQUE OPTIQUE DE COUPLAGE	61
2.1. Couplage par prisme.....	62
2.2. Couplage par guide d'ondes.....	65
2.3. Couplage par un réseau de diffraction	66
3. INFLUENCE DE LA COUCHE METALLIQUE	70
4. L'EFFET DE BASCULE ENERGETIQUE OPTIQUE	71
5. BILAN PARTIEL.....	73
CHAPITRE II BIBLIOGRAPHIE.....	75

Chapitre II - Les modes de plasmon à l'interface métal/diélectrique

1. Le plasmon de surface

Un plasmon de surface est une onde électromagnétique se propageant à l'interface d'un milieu métallique, le plus souvent un métal noble avec peu de pertes (Or, Argent, Aluminium...), et d'un matériau diélectrique. Autrement dit, il se définit comme la variation de l'oscillation collective des électrons le long de cette interface à une fréquence bien déterminée (fréquence plasmon) qui ne peut être produite que lors d'une interaction avec une onde électromagnétique incidente. Le plasmon de surface est un exemple de mode électromagnétique se propageant à cette interface, qui ne rayonne pas dans l'espace. Tout comme les ondes qui se déplacent dans l'espace sont caractérisées par leur longueur d'onde et leur fréquence, nous pouvons également caractériser un plasmon de surface par sa longueur d'onde spatiale le long de la surface et sa fréquence d'oscillation. Dans le cas d'un plasmon de surface se propageant à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique sous la forme d'une onde de surface (ou mode), nous parlons d'un plasmon de surface non localisé (ou plasmon de surface polariton, SPP). Dans le cas de plasmons de surface comme les plasmons de surface dans les nanoparticules métalliques, nous parlons de plasmons de surface localisés [1] [2] [3]. Le plasmon de surface (SPP) ne peut pas être excité simplement par une onde incidente quelconque. Pour exciter un plasmon de surface, il convient de garantir l'accord de fréquence entre l'oscillation des électrons et l'onde excitatrice incidente. Un couplage aura alors lieu et l'énergie de l'onde excitatrice sera transférée en partie ou en totalité dans le plasmon de surface [4] [5]. L'oscillation collective correspondante des électrons coexiste avec le champ électromagnétique évanescent des deux côtés de l'interface. Ce couplage va se produire par accord de phase entre l'onde incidente et le mode de plasmon. Les oscillations des électrons seront cohérentes et vont générer une onde électromagnétique se propageant à l'interface métal/diélectrique. Ses propriétés spécifiques lui confèrent un intérêt considérable dans le développement des nouveaux matériaux optoélectroniques et dans le domaine des capteurs [6], puisque cette onde aura un maximum de son champ à l'interface et ce champ va être décroissant dans le milieu diélectrique et le métal. Ce champ peut ainsi être exploité comme senseur puisque toute variation de permittivité dans le champ évanescent de part et d'autre de l'interface, du mode de plasmon modifie les conditions de couplage.

1.1. Relation de dispersion des plasmons de surface

Les plasmons de surface sous forme d'un mode avec une constante de propagation font partie des solutions des équations de propagation des ondes électromagnétiques ou équations de Maxwell. Ce sont des solutions particulières à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique [7]. La théorie de Maxwell montre que les charges électroniques à l'interface d'un diélectrique et d'un métal peuvent réaliser une oscillation cohérente qui vont donner lieu à une onde électromagnétique cohérente (SPP). Pour un plasmon de surface, la longueur d'onde représente la distance sur laquelle les champs ainsi que la densité de charge sur la surface subissent une oscillation. La fréquence d'oscillation ω est associée à son vecteur d'onde β par une relation de dispersion $\omega(\beta)$. En considérant la configuration la plus simple d'une interface métallique plane semi-infinie de permittivité complexe $\varepsilon_m = \varepsilon_m' + i\varepsilon_m''$, et d'un milieu diélectrique de permittivité ε_d , comme représenté sur la figure II-1, les équations suivantes peuvent être obtenues en résolvant les équations de Maxwell avec des conditions aux limites,

$$\frac{\beta_{zm}}{\varepsilon_m} + \frac{\beta_{zd}}{\varepsilon_d} = 0 \quad \text{Équation II-1}$$

$$\beta_x^2 + \beta_{zm}^2 = \varepsilon_m k_0^2 \quad \text{Équation II-2}$$

$$\beta_x^2 + \beta_{zd}^2 = \varepsilon_d k_0^2 \quad \text{Équation II-3}$$

$$\text{D'où } \beta_{zi} = [\varepsilon_i k_0^2 - \beta_x^2]^{1/2}, \text{ où } (i = d, m) \quad \text{Équation II-4}$$

avec β_{zm} et β_{zd} les vecteurs d'onde parallèles à la direction z dans les milieux respectifs m (métal) et d (diélectrique), β_x est le vecteur d'onde de plasmon, $k_0 (= 2\pi/\lambda)$ le vecteur d'onde d'espace libre et c la vitesse de la lumière dans le vide.

A partir de ces équations, la relation de dispersion du plasmon de surface peut être obtenue comme suit :

$$\beta_x = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad \text{Équation II-5}$$

Si x est pris comme la direction le long de l'interface, alors le vecteur d'onde β_x se trouve dans la direction de propagation x, qui est complexe, s'écrivant $\beta_x = \beta_x' + i\beta_x''$

La partie réelle de β_x est définie par la relation:

$$\beta_x' = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II-6}$$

Pour obtenir un β_x réel, il faut $\varepsilon_m' < 0$ et $|\varepsilon_m'| > \varepsilon_d$, ce qui ne peut être satisfait qu'avec certains métaux, et selon les longueurs d'onde. On peut citer des métaux nobles comme l'or (Au) ou l'argent (Ag), l'Aluminium (Al) [8].

$$\beta_x' = n_e k_0 \quad \text{Équation II-7}$$

Avec $n_e = \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{1/2}$, l'indice effectif du plasmon

La partie imaginaire de β_x exprime l'absorption interne du plasmon lorsqu'il se propage le long de l'axe x. Elle est définie par la relation :

$$\beta_x'' = k_0 \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{\varepsilon_m''}{2\varepsilon_m'^2} \quad \text{Équation II-8}$$

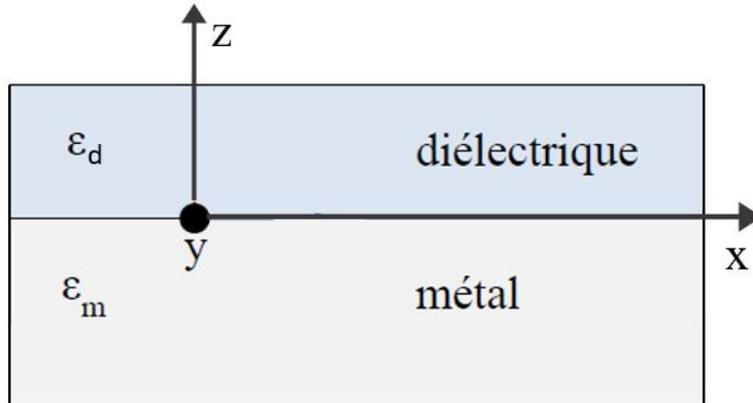


Figure II-1 : Interface métallique plane semi-infinie de permittivité complexe ε_m , et d'un milieu diélectrique de permittivité ε_d

Le plasmon de surface est ainsi caractérisé par son vecteur d'onde β et le fait que ce dernier dépende de la permittivité du diélectrique adjacent au métal est à la base de toutes les applications du plasmon de surface dans le domaine des capteurs.

1.2. Profondeur de peau et distribution du champ électrique du plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique

Le plasmon de surface est une onde évanescente : son amplitude décroît exponentiellement avec la distance à l'interface notée z (normale à l'interface) avec un facteur d'atténuation égal à $\exp(-|\beta z||z|)$ [9]. Ainsi, le plasmon reste localisé à l'interface, sur une épaisseur au-delà de laquelle son amplitude est très fortement atténuée. Cette épaisseur est appelée la profondeur de peau. La profondeur de peau est une mesure de la distance à partir de l'interface jusqu'à la limite de la zone où le champ électromagnétique ne peut plus pénétrer dans un matériau. Dans un matériau, elle correspond à la profondeur pour laquelle l'intensité du champ est atténué de $1/e$ de sa valeur maximale à l'interface, soit à 37% (voir figure II-2). Dans ce contexte, la profondeur de peau pour un champ électrique de longueur d'onde λ dans chacun des milieux est :

Pour le métal avec ϵ_m ,

$$\delta_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m{}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II-9}$$

Pour le diélectrique avec ϵ_d ,

$$\delta_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon_d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II-10}$$

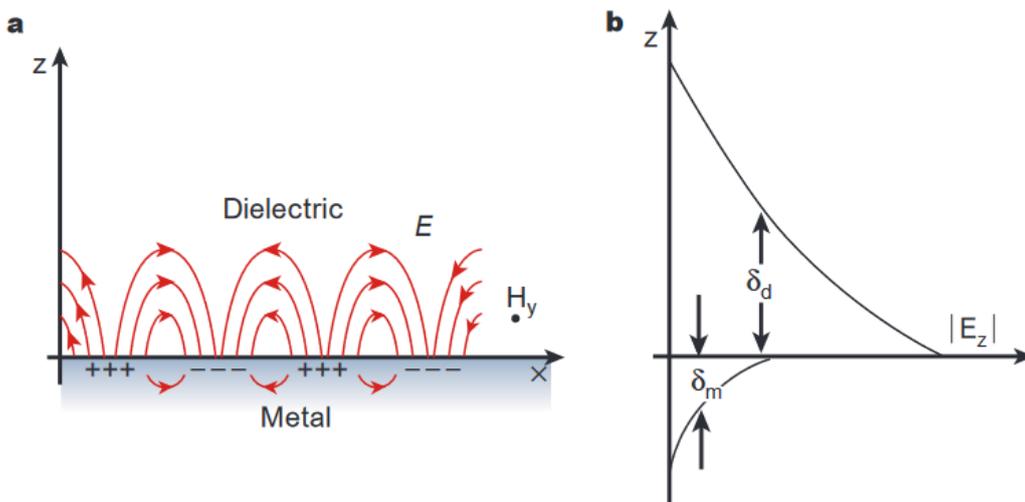


Figure II-2 : (a) Lignes du champ électrique et distribution des charges pour un plasmon de surface excités à une interface entre une couche diélectrique et une couche métallique ; (b) Norme de la composante E_z du champ électrique en fonction de la distance z à l'interface. δ_d et δ_m représentent la profondeur de peau du mode SPP dans le diélectrique et le métal respectivement. Figures extraites de la référence [2]

Si l'on observe la figure II-2, on constate qu'il existe ainsi une dissymétrie dans la distribution du champ E_z . En effet, la propagation du champ E_z dans le milieu métallique est beaucoup plus faible que dans le milieu diélectrique. A titre d'exemple, nous pouvons voir sur la figure II-3 la distribution du champ électrique E_z dans la direction perpendiculaire à l'interface (z) à l'interface d'une couche d'or et d'un diélectrique d'indice 1.32 pour une longueur d'onde 800nm. En effet, la partie réelle de la permittivité des métaux est généralement négative (selon la longueur d'onde considérée) avec une grande valeur par rapport à la valeur absolue de la permittivité des diélectriques. Cela explique pourquoi la propagation du champ est plus faible dans le milieu métallique (voir Éq. II-9 et II-10) et pourquoi les plasmons de surface sont possibles à l'interface entre un métal et un diélectrique. Cette propriété est fondamentale pour l'exploitation des plasmons de surface dans les transducteurs optiques puisqu'elle traduit leur dépendance aux perturbations du milieu (essentiellement le milieu diélectrique). Toute perturbation de la permittivité dans la zone de propagation du mode de plasmon pourra être détectée à travers les propriétés du mode de plasmons se propageant à cette interface.

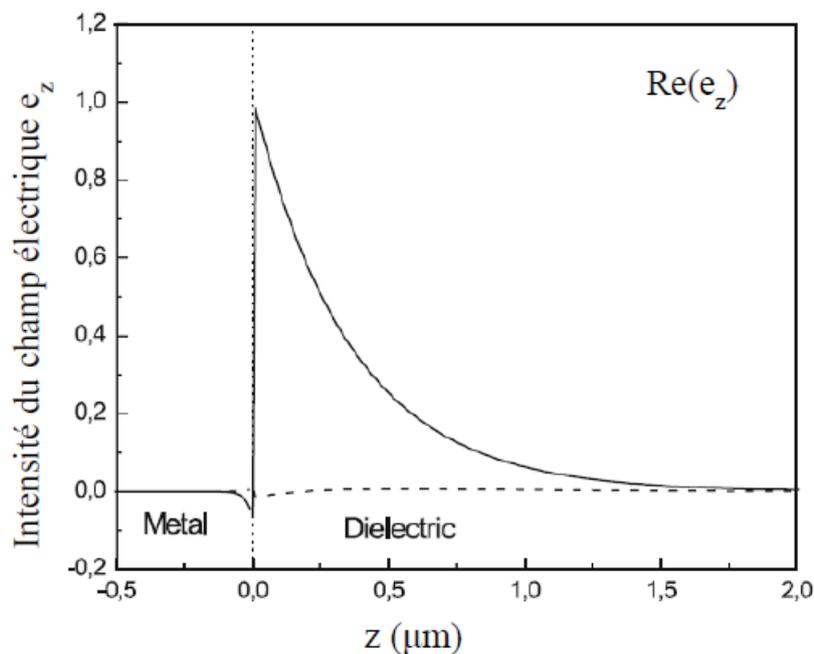


Figure II-3 : Exemple de distribution du champ électrique E_z dans la direction z perpendiculaire à l'interface d'une couche d'or et d'un diélectrique d'indice de 1,32 pour longueur d'onde de 800 nm [10].

1.3. Longueur de propagation du plasmon de surface

Lorsque l'onde plasmon de surface se propage le long de l'axe x (le long de l'interface métallique), son flux d'énergie sous la forme d'un champ électromagnétique présente une atténuation exponentielle, caractérisée par une longueur de propagation L_x . Cette atténuation est liée aux pertes métalliques qui sera donc dépendante de la permittivité (partie réelle et partie imaginaire) du métal. Cette longueur de propagation dépend de la longueur d'onde d'excitation, des constantes optiques du métal et du diélectrique (voir figure II-4) mais également de la qualité de fabrication et de la structure de la surface métallique (par exemple la rugosité). Elle se définit comme la distance sur laquelle l'onde plasmonique se propage le long de l'axe x correspondant à une atténuation d'un facteur à $1/e$.

$$L_x = \frac{1}{(2\beta_x'')} = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_m' + \epsilon_d}{\epsilon_m' \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{\epsilon_m'^2}{\epsilon_m''} \quad \text{Équation II-11}$$

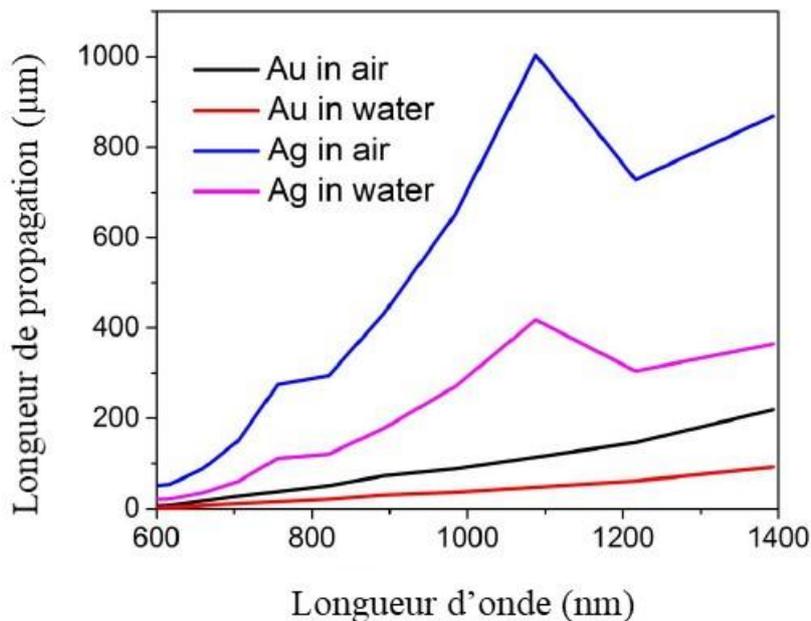


Figure II-4 : Longueur de propagation du plasmon de surface à l'interface d'un métal et d'un diélectrique en fonction de la longueur d'onde, de Au et Ag dans l'air et l'eau respectivement. [11]

Les deux propriétés, longueur de propagation et profondeur de peau (ou profondeur de pénétration)) sont étroitement liées puisqu'elles dépendent des constantes diélectriques des milieux à l'interface métallique/diélectrique. La profondeur de peau traduit l'extension du champ électrique dans le milieu diélectrique alors que la longueur de propagation du mode de plasmons traduira sa propagation le long de l'interface métal/diélectrique et sera directement liée aux pertes métalliques. L'atténuation du mode de plasmon sera d'autant plus grande que la partie imaginaire du métal (mais pas uniquement) sera grande, à la longueur d'onde considérée. Dans le cas d'un capteur plasmonique, cela se traduira par des résonances plasmoniques d'efficacité différentes.

1.4. Excitation des plasmons

Comme nous l'avons déjà mentionné, les plasmons de surface sont des ondes évanescentes causées par des oscillations collectives de la densité de charge à la surface métallique. Ces ondes peuvent être excitées par des électrons ou des photons. L'excitation des plasmons de surface par des électrons est obtenue en bombardant la couche métallique d'électrons, ce qui entraîne un transfert d'énergie et de quantité de mouvement vers les électrons du métal. Cependant, pour les applications de détection (développement de capteurs plasmoniques), il est préférable d'exciter les plasmons de surface par des photons par l'intermédiaire d'une onde incidente. Cette excitation est largement plus utilisée car sa mise en œuvre est plus simple pour le développement de capteurs ou d'analyseurs. En outre, cette excitation optique nécessite une source qui peut être monochromatique ou polychromatique selon le mode d'interrogation. Or, il n'est pas possible de coupler directement les plasmons de surface avec une onde lumineuse. La principale raison de cette impossibilité est que les plasmons sont des ondes évanescentes alors que la lumière est une onde propagative. Autrement dit, un faisceau lumineux incident ne peut pas fournir simultanément le vecteur d'onde et la fréquence angulaire en phase avec l'onde (mode) qui correspond aux plasmons de surface, à moins d'utiliser des techniques spéciales d'adaptation de phase.

En effet, les plasmons de surface peuvent être excités optiquement si la composante du vecteur d'onde incident k_0 le long de l'axe x de l'onde optique correspond à celle des plasmons de surface $n_e k_0(\beta)$ (Éq. II-5) désignée ici par sa constante de propagation :

$$\beta_{sp} = k_o \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} = n_d k_o \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} = k \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II-12}$$

avec β_{sp} vecteur d'onde des plasmons de surface et $n_d = \sqrt{\varepsilon_d}$, l'indice du milieu diélectrique.

Étant donné que la constante diélectrique du métal est négative $\varepsilon_m < 0$ et que $|\varepsilon_m| > \varepsilon_d$, le facteur entre parenthèses dans (l'Éq. II-12) est toujours supérieur à l'unité. Cela signifie que la composante du vecteur d'onde des plasmons de surface le long de l'interface métal-diélectrique est par nature plus grande que la composante du vecteur d'onde lumineuse dans le diélectrique ($k = n_d k_o$). Par conséquent, les plasmons de surface ne peuvent pas être excités directement par une onde lumineuse incidente sur l'interface.

Il apparaît donc indispensable de développer des techniques particulières pour coupler les plasmons de surface avec une onde lumineuse. Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler les principaux modes de couplage qui permettent l'excitation des plasmons de surface.

2. Technique optique de couplage

Les méthodes de couplage vont permettre "d'accorder" l'onde lumineuse incidente avec le mode de plasmon qui se propage à l'interface métal/diélectrique de manière à ce qu'il y ait un transfert d'énergie entre les deux. Diverses méthodes ont été utilisées pour coupler la lumière aux modes plasmoniques de surface. Les méthodes les plus courantes sont le couplage par prisme, le couplage par réseau et le couplage par guide d'ondes [8] [12].

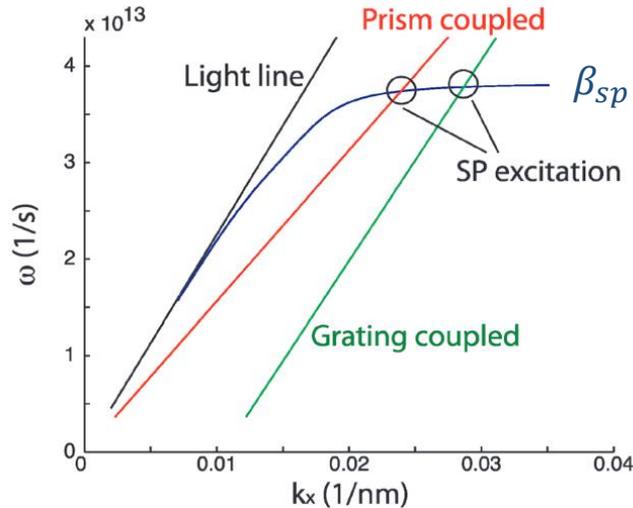


Figure II-5 : Relation de dispersion d'un mode plasmon de surface (SP) [13].

La figure ci-dessus montre la relation de dispersion d'un mode de plasmon de surface (SP). L'absence d'intersection entre la ligne lumineuse (ligne noire) et le vecteur d'onde de plasmon de surface β_{SP} (ligne bleue) interdit tout couplage ou résonance entre l'onde lumineuse dite du domaine optique et un mode de propagation de plasmon de surface. En d'autres termes, il est impossible d'exciter un mode de plasmon de surface par illumination directe du métal car l'accord de phase ne peut être satisfaite. Le couplage par réseau (ligne verte) ou par prisme (ligne rouge) permet de déplacer le point de fonctionnement du vecteur de l'onde lumineuse et de créer une intersection pour l'adaptation de phase entre l'onde lumineuse et le vecteur de l'onde du mode de plasmon de surface.

2.1. Couplage par prisme

Cette méthode consiste à créer une réflexion interne totale avec une onde lumineuse traversant un prisme à fort indice de réfraction et totalement réfléchi à la base du prisme pour générer une onde évanescente [14] comme l'illustre la figure II-6. Cette onde évanescente

pourra alors exciter les modes plasmon de surface à l'interface d'un métal et d'un diélectrique sous certaines configurations.

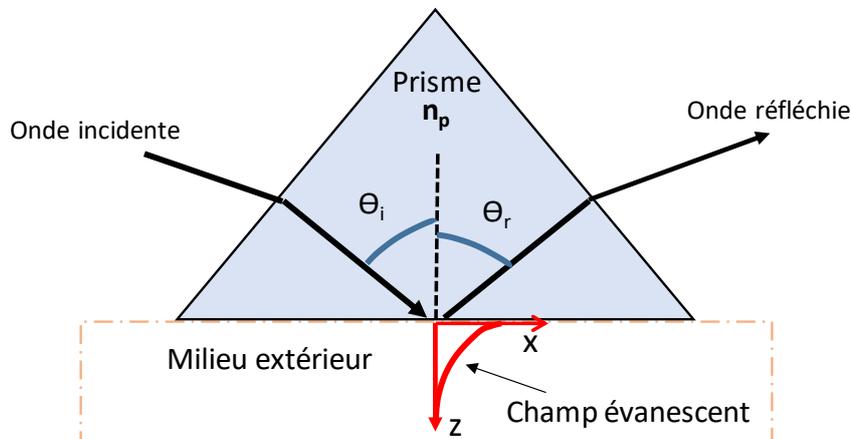


Figure II-6 : Création d'un champ évanescent par réflexion interne totale d'une onde lumineuse traversant un prisme à fort indice de réfraction.

En pratique, il existe deux types de configuration pour coupler l'onde incidente avec les modes plasmoniques par la technique dite du prisme. Dans les deux configurations, la composante tangentielle de l'onde incidente est augmentée par son passage dans le prisme, d'indice n_p . Dans la première configuration, appelée configuration de Kretschmann [14], la couche métallique est déposée sur la base du prisme et se trouve donc prise en sandwich entre le prisme et le diélectrique comme le montre la figure II-7-a. Si l'épaisseur du film métallique est suffisamment fine, cette onde évanescente peut alors traverser le film métallique par effet tunnel pour exciter des plasmons de surface à la seconde interface métal-diélectrique. La résonance des plasmons de surface se produit lorsque la composante longitudinale du vecteur d'onde du champ évanescent k_x est égale à la constante de propagation des plasmons de surface β_{sp} . Cette condition de résonance peut être exprimée comme suit :

$$k_x = k_0 n_p \sin \theta = \beta_{sp} \quad \text{Équation II-13}$$

avec n_p l'indice de réfraction du prisme, θ est l'angle d'incidence, k_0 est le vecteur d'onde dans le vide. A la résonance (accord de phase), il y a un transfert d'énergie de l'onde incidente au mode de plasmon. Il en résulte une chute de la réflectivité du film métallique en polarisation transverse magnétique (TM) pour atteindre presque zéro lorsque toute l'énergie de la lumière

incidente est transmise au mode de plasmon pouvant se propager à l'interface métal/diélectrique. En revanche, l'utilisation de cette configuration n'est possible que si le film métallique est suffisamment fin (généralement quelques dizaines de nm) pour que la lumière puisse se coupler efficacement avec l'interface métal-diélectrique.

La seconde configuration est connue sous le nom de configuration Otto [15]. Dans cette configuration, le diélectrique est pris en sandwich entre le prisme et le métal comme représenté sur la figure II-7-b. En pratique, une telle configuration peut occasionner des problèmes de reproductibilité liés au contrôle de l'épaisseur (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) et de l'uniformité de la couche diélectrique entre le prisme et le métal. A l'inverse, le dépôt uniforme d'un film mince de métal requis dans le motif de Kretschmann est plus facile à réaliser de manière reproductible. C'est pourquoi le modèle de Kretschmann est la méthode de couplage la plus utilisée pour le développement de capteurs plasmoniques.

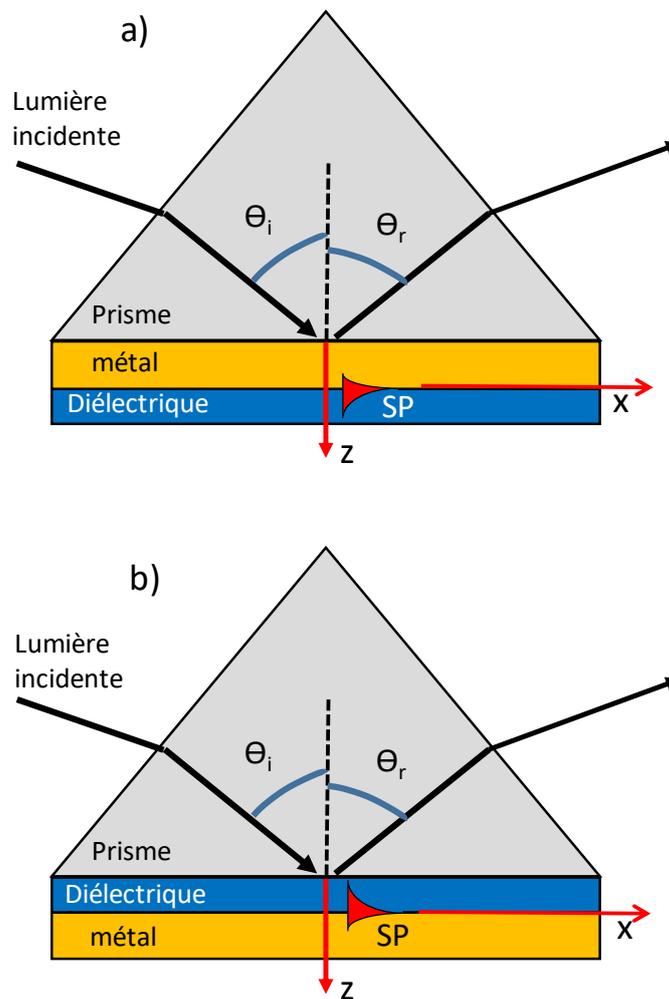


Figure II-7 : Couplage de plasmons de surface par prisme : Configuration de Kretschmann (a) et d'Otto (b).

Le couplage par prisme est la configuration SPR la plus simple à développer et présente généralement la meilleure limite de détection dans des applications de type capteur SPR. Cependant, le prisme est un élément encombrant et reste difficile à intégrer dans des configurations capteurs comme dans le cas de ces travaux de thèse.

2.2. Couplage par guide d'ondes

Le couplage par guide d'ondes offre une bonne alternative au prisme. C'est une méthode robuste et facile à intégrer à d'autres composants optiques et électriques. Dans un guide d'ondes, la lumière se propage par réflexion interne totale et lorsqu'elle atteint la zone sensible (voir figure II-8), un champ évanescent est généré à l'interface guide d'ondes / métal [16]. Une

excitation des plasmons de surface est provoquée de la même manière que dans la configuration du prisme. En effet, lorsqu'un mode guidé se propageant le long du guide d'ondes optique entre dans la région couverte par un film métallique mince, son champ peut diffuser à travers le film métallique. Il y a alors résonance si la constante de propagation du mode guidé, qui varie en fonction de la longueur d'onde, est égale à celles de l'onde de plasmons de surface à l'interface extérieure métal / diélectrique. Cette condition d'adaptation de phase n'est satisfaite que pour une gamme étroite de longueurs d'onde, ce qui constitue un facteur limitatif à l'utilisation des guides d'ondes comme moyen de couplage pour certaines applications.

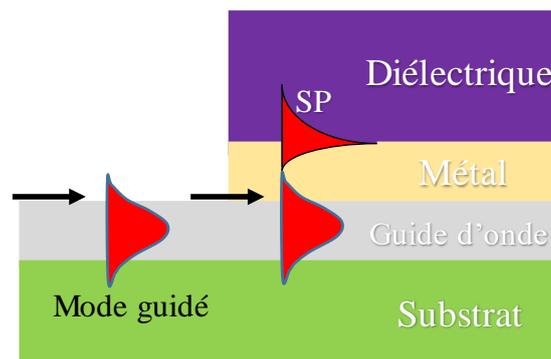


Figure II-8 : Principe du couplage par guide d'onde.

2.3. Couplage par un réseau de diffraction

Un réseau de diffraction peut être considéré comme un dispositif optique composé généralement de motifs périodiques (sillons périodiques en général) répartis sur une surface. Il s'agit d'une variation périodique de la topographie à la surface. La distance entre deux sillons est appelée période du réseau et sera notée Λ tout au long de ce manuscrit. C'est un paramètre qui varie entre quelques micromètres et quelques dizaines de nanomètres. La forme des motifs ou des sillons périodiques d'un réseau peut être carré, triangulaire ou sinusoïdale. Dans la forme carrée, on peut avoir jusqu'à 4 paramètres de réseaux, c'est-à-dire la hauteur h , la largeur l , l'espace qui est entre deux sillons s et le pas du réseau Λ comme décrit par la figure II-9-a. La figure II-9-b représente un réseau de diffraction de profil sinusoïdal de période Λ et de profondeur h . Ce sont les motifs couramment rencontrés en raison de l'utilisation de l'interférométrie optique comme méthode de fabrication. Cette méthode de fabrication qui consiste à faire interférer deux faisceaux cohérents sera expliquée dans le chapitre 3. Enfin, l'autre forme de réseau est le profil triangulaire ou blazé, représenté par la figure II-9 c. Pour

ce type de profil, l'asymétrie est exploitée pour favoriser un ordre de diffraction plutôt qu'un autre. La répartition d'intensité du signal entre les ordres diffractés peut être modulée par la géométrie du réseau, ce qui peut être souhaitable pour certaines applications (cellules solaires, spectroscopie) [17]. L'angle des triangles d'un réseau blazé de pas Λ , appelé l'angle blazé est un paramètre noté α et la hauteur est notée h .

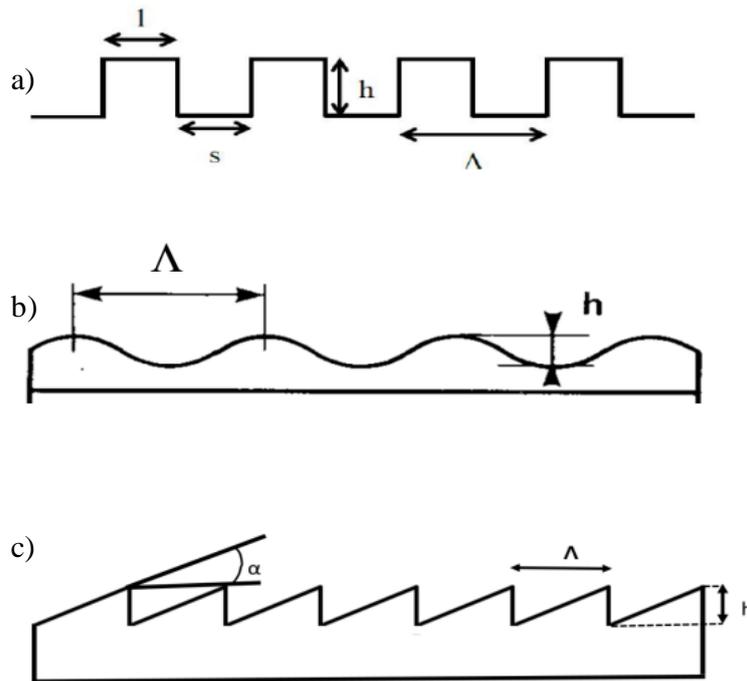


Figure II-9 : Réseaux de profils différents et paramètres associés, (a) carré, (b) sinusoïdale, (c) triangulaire [11]

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique est dirigé sur un réseau de diffraction, le faisceau est réfléchi et réfracté par le réseau selon les lois de Snell-Descartes si le réseau est constitué d'un matériau transparent. Cependant, dans le cas d'une interaction avec un réseau de diffraction, une partie de la lumière incidente va se propager dans différentes directions avec une distribution discrète, en réflexion et/ou en transmission comme illustré sur la figure II-10. Ces faisceaux sont appelés ordres de diffraction.

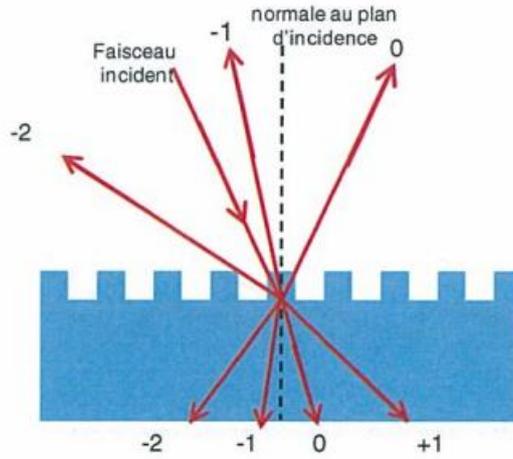


Figure II-10 : Représentation des ordres de diffraction générés par un réseau [11]

Pour l'application telle que définie dans le projet CAPTAIN, ces ordres de diffraction sont utilisés pour coupler une onde lumineuse à un plasmon de surface [18] [19]. Dans ce cas, l'ordre de diffraction n'est pas propagatif mais évanescent à l'interface métal/diélectrique et il permettra de coupler une partie de l'énergie incidente au mode de plasmon comme illustré sur la figure II-5 (droite verte). Ainsi, cet ordre de diffraction pourra être un moyen d'exciter le mode de plasmon lorsque l'accord de phase entre la constante de propagation de l'onde incidente $k_0 n_d \sin \theta$ et la constante de propagation du mode de plasmon (β_{sp}) sera obtenue, via un ordre (de rang m) de diffraction du réseau. On appelle cela la condition d'accord de phase, décrite par :

$$k_0 n_d \sin \theta + m \frac{2\pi}{\Lambda} = k_0 n_d \sin \theta + m K_G = \beta_{sp} \quad \text{Équation II-14}$$

où β_{sp} est la constante de propagation du mode plasmon, k_0 est le vecteur d'onde d'espace libre du faisceau polarisé TM incident sous l'angle θ provenant d'un milieu diélectrique d'indice de réfraction n_d , incident sur le réseau métallique de période Λ et de fréquence spatiale (vecteur réseau) $K_G = 2\pi / \Lambda$.

Une manière simple et schématique d'illustrer graphiquement la condition de concordance de phase, dans l'espace réciproque des vecteurs d'onde, consiste à utiliser une construction vectorielle dans l'espace réciproque (représentation des vecteurs d'onde) également appelée cercle d'Ewald. C'est un diagramme dans lequel les milieux au sein desquels

se propagent les vecteurs d'ondes sont représentés par des demi-cercles. Le rayon de ces demi-cercles est égal à la norme du vecteur k dans le milieu, soit le produit $n \cdot k_0$, où n représente l'indice de réfraction du milieu considéré (voir figure II-11). Cette construction géométrique dans l'espace réciproque (fréquence spatiale) permet de déterminer la relation entre le vecteur d'onde k_0 du faisceau incident avec le vecteur K_G du réseau et la constante β_{sp} du plasmon, qui se propage dans la direction perpendiculaire du réseau au niveau de l'interface.

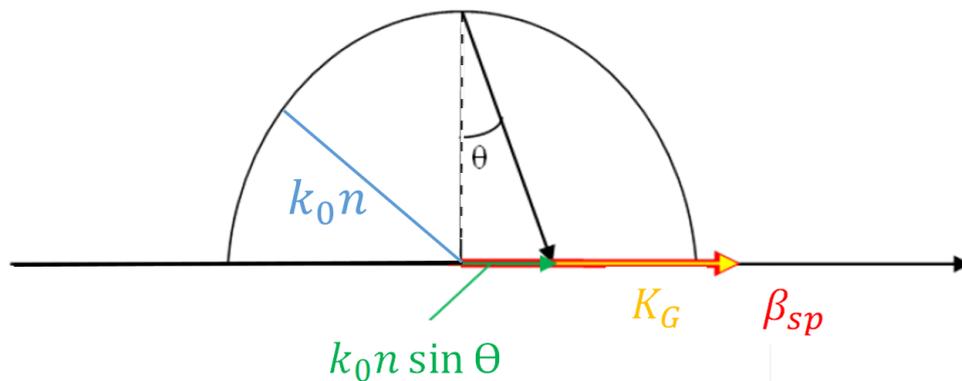


Figure II-11 : Sphère d'Ewald : représentation du couplage dans l'espace réciproque des vecteurs d'onde [20]

La figure II-12 montre une simulation des efficacités des ordres diffractés 0 et -1 par un réseau de diffraction sinusoïdal de pas $\Lambda = 422$ nm et de profondeur $d = 40$ nm à une interface Air/Aluminium en fonction de l'angle d'incidence d'une onde incidente polarisée TM. Pour un angle proche de 29° , on observe une nette chute de la réflectivité (ordre 0) du film métallique, atteignant presque zéro. Cela est la conséquence du couplage par l'ordre de diffraction -1 au mode plasmonique propagatif.

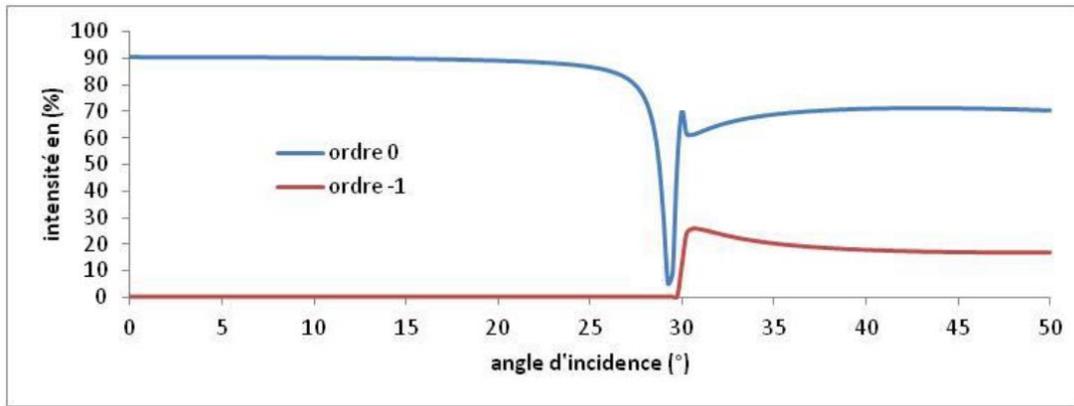


Figure II-12 : Courbes des ordres diffractés pour d'un réseau pour un angle d'incidence θ variant de 0° à 50° [21]

3. Influence de la couche métallique

Les couches métalliques ont des indices réels et imaginaires très différents, provoquant ainsi un décalage spectral de l'excitation plasmonique spécifique au matériau. De plus, la constante diélectrique pour un métal est influencée par la pulsation de l'onde incidente. Par conséquent, chaque métal aura une résonance plasmonique particulière à une longueur d'onde et un angle d'incidence (λ , θ) et ses propres caractéristiques de dispersion qui influenceront le couplage entre l'onde incidente et les plasmons de surface. Parmi les métaux les plus couramment utilisés en SPR, on trouve l'or et l'argent, parfois l'aluminium. Pour l'excitation dans le rouge, les meilleures propriétés sont celles de l'or et de l'argent. Les couches minces d'argent produisent des résonances plus intenses (efficacités plus grandes) et par conséquent la meilleure sensibilité, mais sont rarement utilisées car elles s'oxydent trop rapidement à l'air [16] [10]. Les gaz ciblés dans le projet CAPTAIN étant des polluants oxydants forts, l'argent ne sera donc pas sélectionné comme couche métallique. Quant à l'or, il est le plus stable et présente un pic SPR relativement fort. La chimie de surface de l'or est aussi une plus-value puisqu'elle permet de fixer facilement les molécules cibles dans les systèmes capteurs. Sa réactivité est très faible et il est très facile de le structurer en une couche mince [10]. Il convient de noter que des sous-couches de titane ou de chrome sont parfois utilisées pour augmenter l'adhérence du métal à la surface du substrat ou à la base du prisme.

4. L'effet de bascule énergétique optique

La partie suivante de l'étude se concentre sur un nouvel effet de commutation d'énergie, qui ne se produit qu'avec les réseaux de diffraction profonds [20] [22]. Il s'agit d'un transfert d'énergie entre des ordres diffractés propagatifs (généralement entre 0 et -1) qui repose sur le couplage de la lumière des ordres diffractés évanescents et des modes plasmons propagatifs. L'effet dit de commutation énergétique a été démontré expérimentalement avant d'être étudié théoriquement [23]. Il s'avère que le phénomène se produit lors d'une excitation plasmonique avec les ordres -2 ou +1 sur un réseau sinusoïdal métallique [20]. La figure II-13(a) illustre une section transversale de structure simple qui consiste en un réseau de diffraction sinusoïdal. La figure II-13(b) représente le cercle d'Ewald à longueur d'onde fixe avec les vecteurs d'onde impliqués, elle représente le couplage par le (-2ème) +1er ordre au mode plasmonique propagatif de constante β_{sp} , n_e représente l'indice effectif à l'interface métal-diélectrique. Les ordres 0 et -1 du réseau ont tous deux un caractère propagatif et on a $3K_G \geq \beta_{sp}$.

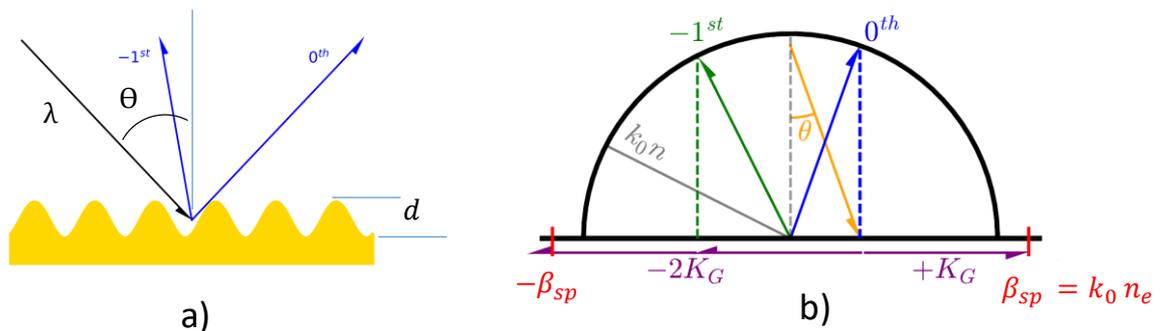


Figure II-13 : (a) Schéma du réseau sinusoïdal profond en or ($\Lambda = 890$ nm, $d = 215$ nm) sous un faisceau incident TM à $\lambda = 850$ nm ; (b) La sphère d'Ewald représente le couplage par le (-2ème) +1er ordre au mode plasmonique.

Dans la figure II-14, nous présentons une simulation de l'efficacité (énergie) des ordres réfléchis pour un réseau de période $\Lambda = 700$ nm avec une profondeur $d = 200$ nm à une interface air/or en fonction de l'angle d'incidence. Le plan d'incidence est perpendiculaire aux lignes du réseau et la polarisation de l'onde incidente est TM. Sur la figure, la position 1, qui est aussi identique à la position 3, représente l'excitation plasmonique de surface avec un ordre de diffraction +1 (ordre de diffraction -2 respectivement). La position 2 représente la configuration de Littrow pour l'ordre -1: le faisceau de diffraction est directement renvoyé vers le laser

puisque l'angle de diffraction de l'ordre -1 est égal à l'angle d'incidence. On observe très clairement sur la figure cet effet de bascule énergétique entre les deux ordres réfléchis et propagatifs (0 et -1) en fonction de l'angle d'incidence (de 0 à 60°). En effet, selon l'angle d'incidence de l'onde source, l'efficacité de diffraction des deux ordres commute et se traduit par cet effet de bascule énergétique : pour des angles d'incidence donnés (position 1 et 3, angle d'incidence 10° et 46° respectivement), on observe que toute l'énergie de l'onde d'incidence est transmise dans l'ordre propagatif 0 (réflexion de Fresnel) alors que c'est l'inverse pour l'angle de Littrow à 28° (position 2). Cet effet ne peut être obtenu que lorsque la corrugation de la surface (période, forme et profondeur du réseau) le permet avec une très faible absorption aux positions de résonance plasmonique [20]. Pour avoir cet effet, la profondeur du réseau de diffraction doit être suffisamment élevée, ce qui constitue une des conditions de cet effet.

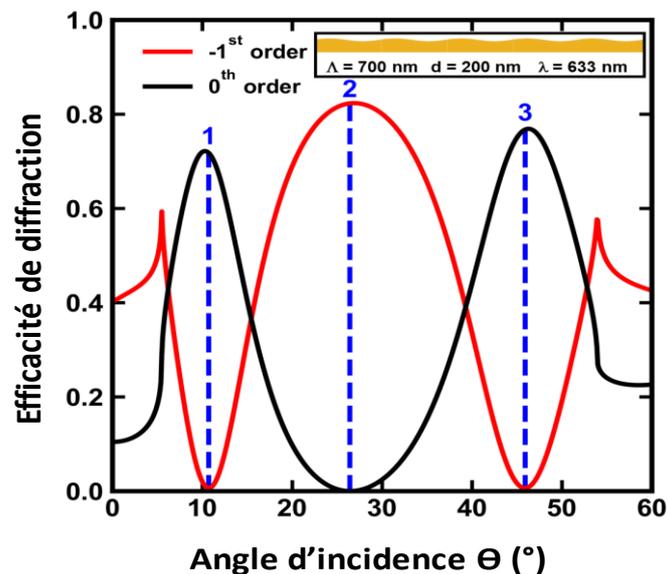


Figure II-14 : Courbes des ordres diffractés pour un réseau de pas 700 nm, de profondeur 200 nm à une interface air/or pour une longueur d'onde 633nm pour un angle d'incidence variant de 0° à 60°.

Ainsi, l'exploitation de cet effet peut encore augmenter la limite de détection dans les capteurs SPR comme nous allons le voir dans cette étude. La figure II-15 montre le zoom de la figure II-14 au point d'intersection (appelé point de fonctionnement pour la suite) des ordres 0 et -1, à environ 18° et 40°, qui correspondent aux angles dont l'efficacité (énergie) des ordres 0 et -1 sont égales.

Cet effet associé à la position singulière de ces points de croisement constitue la base de la configuration de ce capteur à plasmon de surface qui a été exploité dans ces travaux de thèse.

Une variation de l'indice de réfraction effectif du plasmon, causée par la présence du mesurande à l'interface métal-diélectrique, est susceptible d'entraîner une modification de la constante de propagation de l'onde plasmonique. Cela entraînera un déplacement du point de fonctionnement de $\Delta\theta$. Si la détection est effectuée à un angle d'incidence fixe et sans la présence du mesurande au point de fonctionnement, les deux signaux sont égaux. En revanche, en présence du mesurande, leur variation est linéairement opposée. Par conséquent, la simple acquisition du signal de différence ΔI entre les ordres 0 et -1 fournira une information réelle sur la présence ou l'absence du mesurande et sur la variation quantitative de ce mesurande. Dans le projet CAPTAIN, ce sont les polluants adsorbés dans les couches fonctionnelles qui doivent engendrer le déplacement du point de fonctionnement.

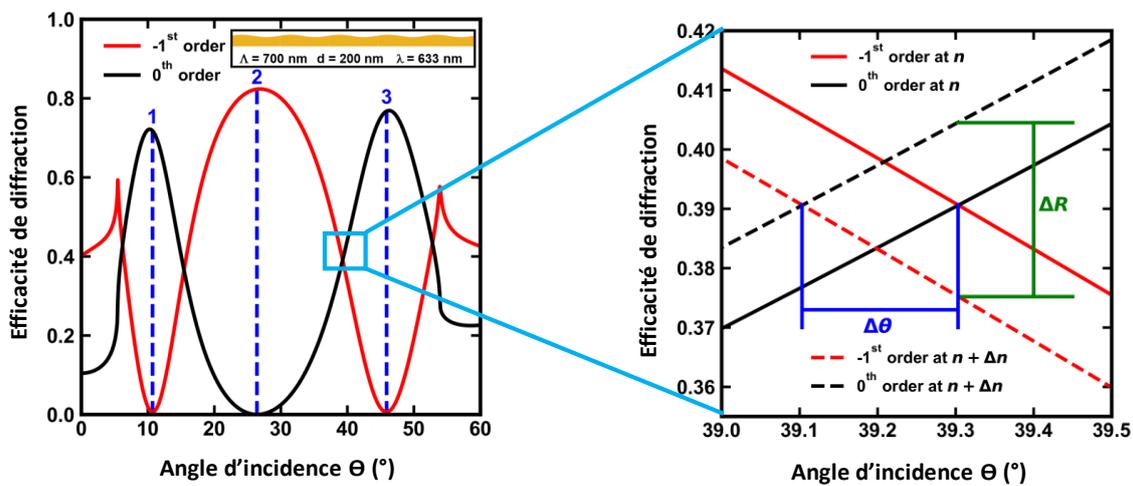


Figure II-15 : Déplacement du point de fonctionnement en fonction de la variation de l'indice de réfraction.

5. Bilan partiel

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'origine des plasmons de surface à l'interface métal-diélectrique ainsi que les conditions de résonance qui doivent être respectées pour permettre l'excitation et la propagation d'un mode de plasmon de surface à partir d'une onde incidente polarisée en TM. Tout d'abord, nous avons montré que ces plasmons, solutions des équations de Maxwell, sont des ondes de surface se propageant parallèlement à l'interface métal-diélectrique et que l'amplitude du champ électromagnétique associé décroît exponentiellement avec la distance à l'interface de part et d'autre de cette interface. Ensuite, des caractéristiques importantes telles que la profondeur de peau, l'extension du champ électrique et la longueur de

propagation sont à prendre en compte pour l'application visée qui dans notre cas concerne une transduction optique par plasmon de surface dont la constante de propagation est donnée par les permittivités des milieux environnants (métal et couche diélectrique). Ainsi, toute variation de permittivité pourra être observée et mesurée par les variations de la réponse plasmonique. Les conditions de couplage des plasmons de surface et des ondes lumineuses polarisées TM, ainsi que les techniques de couplage les plus courantes, notamment le couplage par prisme, guide d'ondes et réseau de diffraction ont été définis.

Pour les raisons qui ont été évoquées dans ce chapitre, nous avons établi l'intérêt d'exploiter un nouveau phénomène appelé l'effet de bascule d'énergie, qui se manifeste par un transfert d'énergie entre les ordres de propagation diffractés, typiquement entre l'ordre 0 et -1, pour la détection des polluants par transduction SPR.

En mettant en œuvre cette nouvelle configuration qui n'a jamais été exploitée auparavant, nous avons pu définir une configuration de capteur plasmonique basée sur une mesure du signal de différence des ordres propagatifs 0 et -1 aux points de croisement des efficacités de ces ordres. Cette configuration simplifie de manière significative la mise en œuvre du capteur puisqu'il sera basé sur un montage optoélectronique associant un transducteur plasmonique (surface métallique microstructurée), une source monochromatique (diode laser) et deux détecteurs (photodiodes). L'intégration de ces différents composants pour parvenir à une version industrialisable du micro-capteur est également très aisée.

Chapitre II Bibliographie

- [1] Ding, Song-Yuan; You, En-Ming et al, «Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy,» *Chem. Soc. Rev.*, 46(13), p. 4042–4076. doi:10.1039/C7CS00238F, 2017.
- [2] Barnes, William L.; Dereux, Alain; Ebbesen, Thomas, «Surface plasmon subwavelength optics.,» pp. 424(6950), 824–830. doi:10.1038/nature01937, 2003.
- [3] Raether H, «Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings,» *.Springer-Verlag.*, 1988.
- [4] Wood, R W., «On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum.,» *Proceedings of the Physical Society of London.*, pp. 18(1), 269–275. doi:10.1088/1478-7814/18/1/325, 1902.
- [5] K. Kurihara, K. Nakamura, K. Suzuki, «Asymmetric SPR sensor response curve-fitting equation for the accurate determination of SPR resonance angle,» *Sensors and Actuators B* 86, pp. 49-57, 2002.
- [6] Homola, Jiří; Yee, Sinclair S, «Surface plasmon resonance sensors: review,» *Günter Gauglitz*, pp. 54(1-2), 3–15., 1999.
- [7] I. I. S. a. A. A. M. A. V. Zayats, «Nano-optics of surface plasmon polaritons,» *Physics Reports* 408, pp. 131-314, 2005.
- [8] Bauch, M., Toma, K., Toma, M. et al., «Plasmon-Enhanced Fluorescence Biosensors: a Review.,» *Plasmonics* 9, p. 781–799., 2014.
- [9] JEAN-MARIE VIGOUREUX, «De l'onde évanescent de fresnel au champ proche optique,» *Annales de la Fondation Louis de Broglie, Volume 28.*, pp. no 3-4., 2003.
- [10] J. E. Homola, «Surface Plasmon Resonance Based Sensors,» *Springer, New York.*, 2006.
- [11] Y. BOURGIN, «Fabrication par masque de phase de reseaux de diffraction d'aire et de periode ultimes,» Université Jean MONNET, Saint-Etienne , 2011.
- [12] M. Couture, S. S. Zhao et J.-F. (. Masson, «Modern surface plasmon resonance for bioanalytics and biophysics.,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(27), p. 11190, 2013.
- [13] M. Couture, S. S. Zhao et J.-F. (. Masson, «Modern surface plasmon resonance for bioanalytics and biophysics.,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, , pp. 15(27), 11190–. doi:10.1039/c3cp50281c .
- [14] E. K. a. H. Raether, «Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light,» *ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG*, 1968.
- [15] A. Otto, «"Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,» *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 216, p. 398–410 , 1968.

- [16] J. Homola, S. Yee, G. Gauglitz, «Surface plasmon resonance sensors: review,», *Sensors and Actuators B* 54, pp. 3-15, 1999.
- [17] Gobrecht, R. Morf and J., «Optimized structures for light trapping,» *presented at 10th workshop on quantum and solar energy conversion, Bad Hofgastein (Autriche)*, 1998.
- [18] R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan, and R. , «Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction,» *Phys. Rev. Lett.* 21, p. 1530–1533, 1968.
- [19] Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer, 1988.
- [20] J. Sauvage-Vincent, Y. Jourlin, * V. Petiton et al, «Low-loss plasmon-triggered switching between reflected free-space diffraction orders,» *Optics Express*, 2014.
- [21] J. Sauvage-Vincent, «Les modes de plasmon sur film métallique ondulé, appliqués aux documents de sécurité,» Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 2013.
- [22] HUGO BRUHIER, ISABELLE VERRIER, THIAKA GUEYE et al, «Effect of roughness on surface plasmons propagation along deep and shallow metallic diffraction gratings,» *Optics Letters*, 2021.
- [23] Parriaux, A. V. Tishchenko and O., «Coupled-mode analysis of the low-loss plasmon-triggered switching between the 0th and -1st orders of a metal grating,» *IEEE Photonics J.* 7, 1, 2015.

Chapitre III

Développements expérimentaux : protocoles de mesures et plateformes de tests

TABLE DES MATIERES CHAPITRE III

CHAPITRE III - DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX : PROTOCOLES DE MESURES ET PLATEFORMES DE TESTS	79
1. MATERIAUX FONCTIONNELS	79
1.1. <i>Les phtalocyanines</i>	80
1.2. <i>Pertinence des phtalocyanines pour la conception de micro-capteurs de NO₂</i>	82
1.3. <i>L'indigo pour la détection de l'ozone</i>	84
1.4. <i>Réalisation des couches minces</i>	86
2. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	86
2.1. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	86
2.2. <i>Diffraction des rayons X (DRX).....</i>	87
2.3. <i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	89
2.4. <i>L'ellipsométrie</i>	89
2.5. <i>Microscope à force atomique</i>	92
3. CARACTERISATION DES COUCHES DE CU₂Pc ET D'INDIGO.....	93
4. MODES DE TRANSDUCTION.....	99
4.1. <i>La transduction optique (SPR).....</i>	99
4.2. <i>Transduction conductimétrique</i>	100
5. DEVELOPPEMENT DU CAPTEUR PLASMONIQUE	101
5.1. <i>Réalisation des réseaux</i>	102
5.2. <i>Dépôt des couches métalliques et fonctionnelles.....</i>	103
5.3. <i>Caractérisations par microscopies AFM et MEB des structures fonctionnalisées.</i>	104
5.4. <i>Développement d'un nouveau banc de test pour capteur optique</i>	107
5.5. Protocole de mesure optique.....	109
5.5.1. Détermination du point de fonctionnement ou angle d'incidence.....	109
5.5.2. Ajustement des positions du laser et des photodiodes.....	110
5.5.3. Vérification du point de fonctionnement par mesure pression	111
5.5.4. Acquisition et mesures sous gaz	113
6. DEVELOPPEMENT DU MICRO-CAPTEUR CONDUCTIMETRIQUE	114
6.1. <i>Dépôt des couches fonctionnelles</i>	114
6.2. <i>Banc de mesure sous gaz des micro-capteurs conductimétriques</i>	115
6.3. <i>Acquisition et mesures sous gaz.....</i>	117
CHAPITRE III BIBLIOGRAPHIE	118

Chapitre III - Développements expérimentaux : protocoles de mesures et plateformes de tests

Le présent chapitre détaille l'ensemble des développements expérimentaux mis en œuvre pour la conception, la caractérisation et les tests sous gaz de micro-capteurs pour la détection de NO₂ et d'O₃ dans le cadre du projet ANR CAPTAIN. Dans un premier temps, les techniques de caractérisation des couches fonctionnelles utilisées seront présentées, puis nous définirons les méthodes de dépôt incluant les conditions opératoires. Les matériaux fonctionnels en poudre et déposés en couches minces ont ensuite été caractérisés par MEB, FT-IR, DRX, AFM et ellipsométrie, afin de déterminer leur pureté chimique, les épaisseurs déposées, leurs structures cristallines ainsi que leurs morphologies. Dans un second temps, nous justifierons les deux moyens de transduction (plasmonique et conductimétrique) retenus et leurs développements. Deux bancs de test ont été développés et optimisés pour les mesures sous gaz des micro-capteurs à transduction plasmonique et à transduction conductimétrique. Leurs architectures, leurs installations et les protocoles de mesure spécifiques seront détaillés dans la dernière partie de ce chapitre.

1. Matériaux fonctionnels

Comme mentionné précédemment dans le chapitre 1 de ce manuscrit, les matériaux sensibles sélectionnés dans cette étude sont choisis en raison de leurs interactions préférentielles avec les gaz cibles. Ainsi, une couche mince de phtalocyanine métallique (PcM) sera utilisée pour la détection de NO₂ et une couche mince d'indigo sera utilisée pour la détection d'O₃. Il a en effet été démontré et validé expérimentalement que le NO₂ s'adsorbe en grande quantité et de manière réversible sur les couches de phtalocyanine [1] [2] [3] mettant en jeu un processus d'oxydo-réduction. Pour l'O₃, l'indigo est un matériau pertinent car il participe à une réaction spécifique avec ce polluant [4] appelée réaction d'ozonolyse.

1.1. Les phtalocyanines

Bon nombre de composés organiques ont des propriétés semi-conductrices et pourraient être utilisés comme matériau sensible pour la fabrication de micro-capteurs chimiques. Néanmoins, peu de composés sont exploitables en pratique car de grandes stabilités chimiques et thermiques des couches sensibles sont requises. A ce titre, une famille de molécules a particulièrement attiré l'attention des chercheurs pour des applications dans des environnements agressifs : les phtalocyanines. C'est en 1907 que la première synthèse de phtalocyanine a été réalisée. Dans leur laboratoire allemand, Braun et Tcherniac ont observé une impureté de couleur bleue obtenue accidentellement à partir de la molécule d'o-cyanobenzamide [5] : une phtalocyanine venait d'être synthétisée. En raison de leurs propriétés chimiques, biologiques, électriques et optiques exceptionnelles, les phtalocyanines constituent un groupe de matériaux moléculaires organiques qui a suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines de recherche. Linstead, qui par la suite a envisagé de nombreuses voies de synthèse [6], a donné à cette classe de molécules son nom commun. Le terme "cyanine" fait référence à la couleur bleue foncé à vert, et le terme "naphte" du grec ancien fait référence au caractère visqueux. Il a publié plusieurs dizaines d'articles sur le sujet [7] [8]. Un de ses contemporains, J.M. Robertson, s'est consacré à la détermination de leur structure par la diffraction des rayons X [9]. Les phtalocyanines sont des macrocycles aromatiques planaires formés par quatre groupes iso-indole assemblés en un cycle par le pontage des atomes diazoïques des fonctions imine. La délocalisation des électrons π est très importante, ce qui confère à cette molécule des propriétés physiques uniques [10]. Les phtalocyanines sont connues pour être chimiquement et thermiquement stables. Cette grande stabilité est l'un des principaux avantages pour ses applications technologiques. En effet, il est possible de chauffer certaines phtalocyanines jusqu'à 500°C sous vide poussé pour les sublimer sans qu'elles se décomposent : la conception de couches minces par voie thermique est donc possible. Elles sont également capables de résister à l'action d'acides et de bases non oxydantes, elles sont optiquement stables et supportent bien les radiations électromagnétiques de haute intensité. De plus, certaines phtalocyanines sont biocompatibles et peuvent être employées pour des applications médicales, notamment en cancérologie.

Les phtalocyanines existent sous plusieurs formes cristallines selon la méthode de synthèse. Les deux formes les plus courantes sont les formes α et β , qui sont les seules rencontrées dans le cas de films minces [11]. La forme β est thermodynamiquement la plus stable. Si l'organisation des macrocycles au sein des couches minces est semblable pour les

deux phases cristallines (empilement colonnaire suivant l'axe b), la distance inter-macrocyces suivant l'axe d'empilement est plus faible sous sa forme α , avec un angle plus faible des plans des macrocyces par rapport au plan du substrat mais avec des distances inter-colonnes plus grandes. Au sein des couches minces, les phases obtenues dépendent fortement des conditions de dépôts : nature et température des substrats, vitesse d'évaporation, température des traitements thermiques post-dépôt. Cependant, il a été de nombreuses fois montré expérimentalement que des couches minces déposées sur des substrats maintenus à température ambiante, sans recuit post-dépôt avaient une structure globalement amorphe, avec un faible degré d'organisation cristalline très localisé. De nombreuses études montrent également que le fort caractère amorphe des couches minces est un avantage lorsque celles-ci sont utilisées comme couches sensibles au sein de micro-capteurs chimiques induisant une meilleure sensibilité vis-à-vis des espèces à détecter. [12] [13] [14].

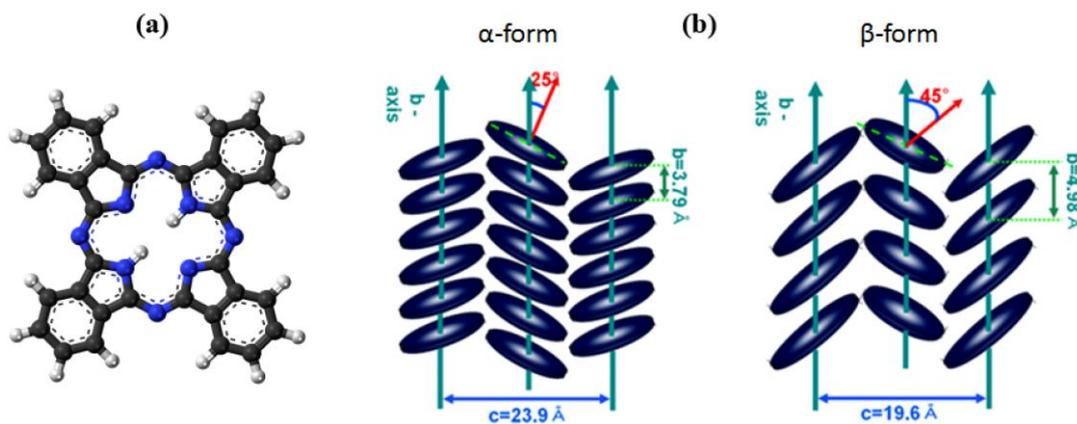


Figure III-1 : (a) Structure de la molécule de phtalocyanine libre et (b) organisation des macrocyces phtalocyanines dans des films minces [12].

La plus simple des phtalocyanines est la phtalocyanine libre notée H_2Pc ($C_{32}H_{18}N_8$, représentée sur la figure III-1(a). En remplaçant les deux atomes de dihydrogène au centre de la molécule par un atome métallique tel que Cu, Mg, Fe ou Mn, on synthétise des métallophtalocyanines dénommées MPc, représentées par la figure III-2. Si de nombreux éléments de la classification périodique peuvent complexer le macrocycle phtalocyanine, la substitution des atomes d'hydrogène localisés en périphérie du macrocycle par d'autres éléments atomiques ou moléculaires permet de modifier dans une large mesure les propriétés

compte tenu de la forte délocalisation électronique sur le macrocycle. L'adsorption d'espèces oxydantes va donc entraîner une forte variation de conductivité extrinsèque en raison du transfert de charges électroniques entre ces gaz et ce matériau. Cette variation de conductivité via un processus redox va pouvoir être exploitée pour développer des micro-capteurs conductimétriques présentant une grande sensibilité aux espèces oxydantes comme le NO₂. La phtalocyanine de cuivre (CuPc) a été largement utilisée pour la détection de polluants oxydants, en particulier le NO₂, avec un grand succès [15]. En raison de cette forte densité d'électrons délocalisés, elles sont donc peu sensibles aux espèces réductrices, ce qui confère aux micro-capteurs un premier degré de sélectivité : on parle alors de sélectivité catégorielle. D'autre part, compte tenu de la faible conductivité intrinsèque de la phtalocyanine de cuivre, les couches minces présentent une très grande résistivité et sont assimilables à des couches diélectriques, ce qui constitue un grand avantage pour la conception de micro-capteurs plasmoniques. La modulation de la conductivité de cette couche fonctionnelle par les gaz oxydants sera susceptible d'entraîner une variation de l'indice optique de la couche et donc une réponse plasmonique. La gamme de conductivité de ces phtalocyanines est un atout majeur pour le développement de ces types de micro-capteurs.

La phtalocyanine de cuivre est facilement sublimable à des températures modérées (de l'ordre de 400°C) et présente une bonne résistance thermique aux températures plus élevées (pas de déstructuration du matériau par chauffage). La mise en couches minces voire nanométriques par évaporation thermique est aisée et peut s'opérer sur différents types de support sans dénaturer le matériau, ni les substrats employés. Elle a une très faible solubilité dans les solvants courants, y compris dans l'eau. Néanmoins, elle peut être mise en suspension dans différents solvants. Plusieurs techniques de dépôts en phase humide peuvent être employées pour la production industrielle de microcapteurs: dip-coating, spin-coating, drop-casting, Langmuir-Blodgett. Elle présente également une très bonne résistance à la lumière, aux intempéries et aux attaques chimiques par les acides et les bases. Les couches minces seront donc robustes y compris dans des environnements agressifs comme les atmosphères industrielles.

Enfin, la phtalocyanine de cuivre est une molécule facilement synthétisable avec une grande pureté, communément commercialisée et relativement peu cher (183€/100gr ; 90€/100gr pour la poudre de SnO₂ ; source : Sigma Aldrich – Novembre 2022). La fabrication industrielle de micro-capteurs à bas coût est donc réaliste. D'autre part, elle est non toxique et

biodégradable, induisant un impact positif sur le problème actuel des déchets électroniques et de leur recyclage.

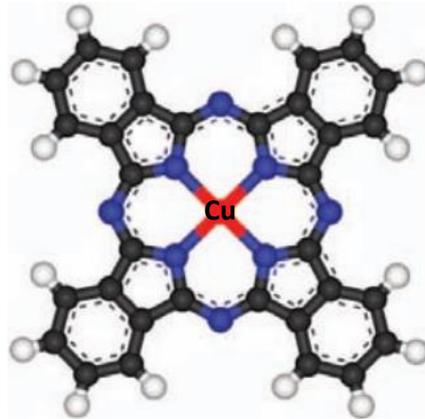


Figure III-3 : Représentation de la molécule de phtalocyanine de Cuivre (CuPc)

1.3. L'indigo pour la détection de l'ozone

L'indigo est une molécule organique de formule $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (voir figure III-4), de couleur vive entre le violet et le bleu. Au début, l'indigo était surtout utilisé pour son pouvoir colorant. Il fut très peu utilisé jusqu'au début du 19^{ème} siècle où il devint le principal colorant des uniformes de l'armée de Napoléon. Actuellement, l'indigo est utilisé pour de nouvelles applications car il est peu coûteux, biodégradable, biocompatible et facile à utiliser sur des substrats flexibles. L'indigo peut être utilisé comme élément actif dans les circuits intégrés organiques, les dispositifs optoélectroniques, les capteurs, etc. [16] [17]. C'est un isolant organique ambipolaire avec une bande interdite d'environ 1,7 eV. Il possède des propriétés diélectriques et est thermiquement stable pour les nouveaux dispositifs et technologies organiques. Sa température de sublimation se situe entre 280 et 295°. L'indigo peut être obtenu de deux manières différentes : par extraction naturelle ou par des procédés synthétiques. La première source naturelle de ce colorant est l'extraction à partir de la fermentation des feuilles d'indigo (*Indigofera tinctoria*). L'indigo peut également être obtenu de manière synthétique à partir de divers réactifs. La plus ancienne synthèse a été proposée par Adolf von Baeyer et Viggo Drewsen en 1882 [18].

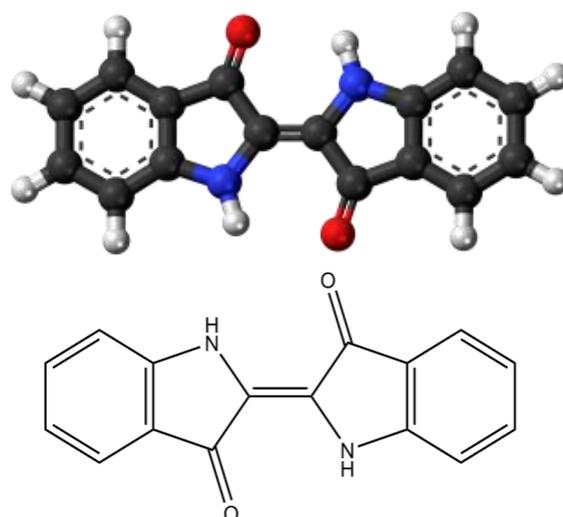


Figure III-4 : Structure de la molécule d'indigo.

Dans ce travail, nous avons voulu exploiter les propriétés optiques des films minces d'indigo associées à la résonance plasmonique de surface pour la détection de l'ozone. La première étude impliquant l'indigo et la molécule d'ozone remonte à 1852. Christian Friedrich Schönbein, le professeur allemand responsable de la découverte de la molécule d'ozone, a été le premier à rapporter la décoloration d'une solution d'indigo soumise à l'ozone [19]. La molécule d'indigo contient une double liaison carbone (C = C) qui réagit avec l'ozone (réaction d'ozonolyse) pour donner des produits de réaction presque incolores et la formation de l'isatine (figure III-5). Le mécanisme complet de la réaction a été décrit par Criegee [20] .

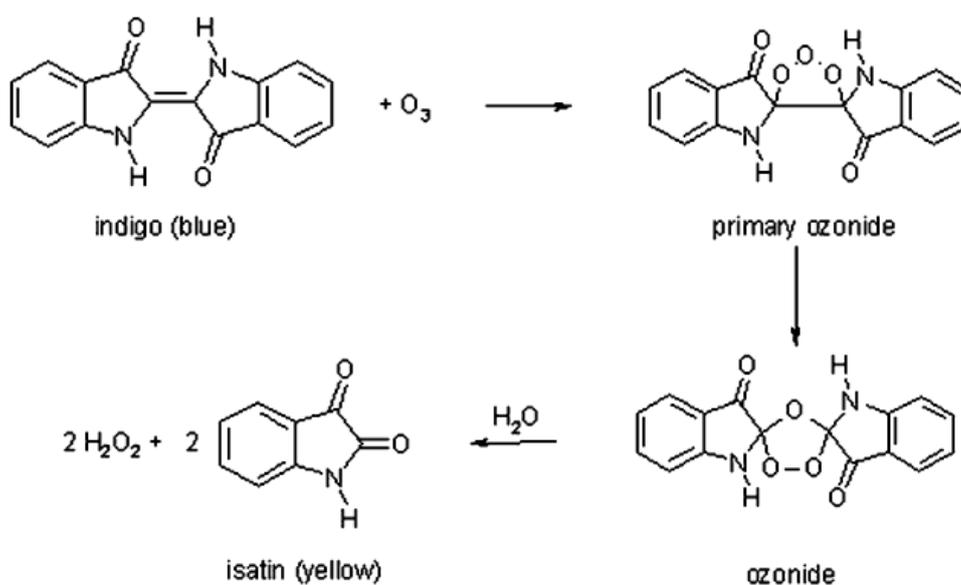


Figure III-5 : Mécanisme de l'ozonolyse de l'indigo.

1.4. Réalisation des couches minces

La β -phtalocyanine ($C_{32}H_{16}N_8Cu$) de cuivre (II) (n° cas 147-14-8) de 90% de pureté et l'indigo (n° cas 482-89-3) sous forme pulvérulente de 95% de pureté, commercialement disponibles chez Sigma-Aldrich, ont été utilisés pour réaliser les couches sensibles. Les couches ont été déposées par évaporation thermique sous vide secondaire. Les dépôts ont été réalisés grâce à un évaporateur commercial (VE-770, VEECO) comprenant une chambre spécifique maintenue sous vide secondaire (pression résiduelle proche de 5.10^{-6} mbar). Un système de contrôle automatique du dépôt (VEECO modèle ADS-220) associé à un oscillateur à quartz in-situ régule la vitesse de dépôt et contrôle en temps réel l'épaisseur déposée. Les températures de sublimation sont proches de $400^{\circ}C$ pour la phtalocyanine de cuivre et de $280^{\circ}C$ pour l'indigo. L'évaporation thermique reste une méthode simple et pertinente pour le dépôt de ces matériaux sous forme de couches minces puisqu'il est possible réguler la vitesse de dépôt à quelques angströms par seconde tout en contrôlant en continue l'épaisseur réelle déposée grâce à la microbalance placée in-situ la chambre de dépôt. Cette technique est la plus adaptée pour réaliser des couches d'épaisseurs nanométriques, très homogènes sur une grande diversité de substrats. Pour la caractérisation des matériaux sensibles sélectionnés pour cette étude, des épaisseurs de 50 nm ont été déposées sur des substrats de quartz revêtus d'or ou sur du silicium transparent pour la phtalocyanine et en verre et en silicium transparent pour l'indigo. Les substrats ont été maintenus à température ambiante durant toute la durée de l'opération. La vitesse de dépôt a été réglée à 0,2 nm/s pour obtenir des couches nanométriques bien homogènes sur l'ensemble de la surface et sur toute l'épaisseur.

2. Les techniques de caractérisations physico-chimiques

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie qui utilise des électrons au lieu des photons pour former des images avec une haute résolution, surpassant de loin celle de la microscopie optique du fait de la courte longueur d'onde des électrons. Elle repose principalement sur la détection d'électrons secondaires émergeant de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires. La surface à analyser est balayée par le faisceau et des images sont obtenues avec un pouvoir séparateur souvent inférieur

à 5 nm et une grande profondeur de champ. Des détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés), associés à des détecteurs de photons, donnent la possibilité de recueillir des signaux directement liés à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point et de former différentes images qui représentent la cartographie de la surface balayée. Le microscope électronique à balayage est équipé de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes qui permettent un meilleur contrôle et un grossissement accru (voir figure III-6). Cette technique d'analyse sera utilisée pour obtenir des informations sur l'organisation et la disposition des unités moléculaires à la surface des couches réalisées.

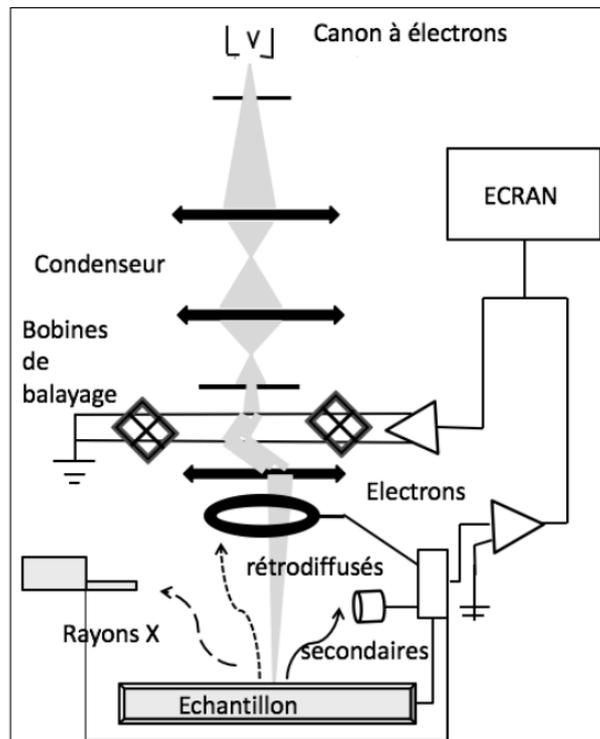


Figure III-6 : Les différents éléments du microscope électronique à balayage [21].

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X permet une étude cristallographique des films minces sur toute leur épaisseur. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Le principe général est basé sur l'interaction de l'échantillon avec les rayons X et l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de l'orientation dans l'espace. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité des rayonnements X réémis sera

observable et formera un faisceau diffracté. Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation III-1}$$

Cette loi fait le lien entre la longueur d'onde λ du rayonnement électromagnétique, l'angle de diffraction θ et l'espacement des réseaux « d » dans un échantillon cristallin. Cette technique est non-destructive, aucune préparation spéciale de l'échantillon n'est nécessaire.

Il existe plusieurs types de montage avec des configurations géométriques différentes. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment employée et est illustrée dans la Figure III-7.

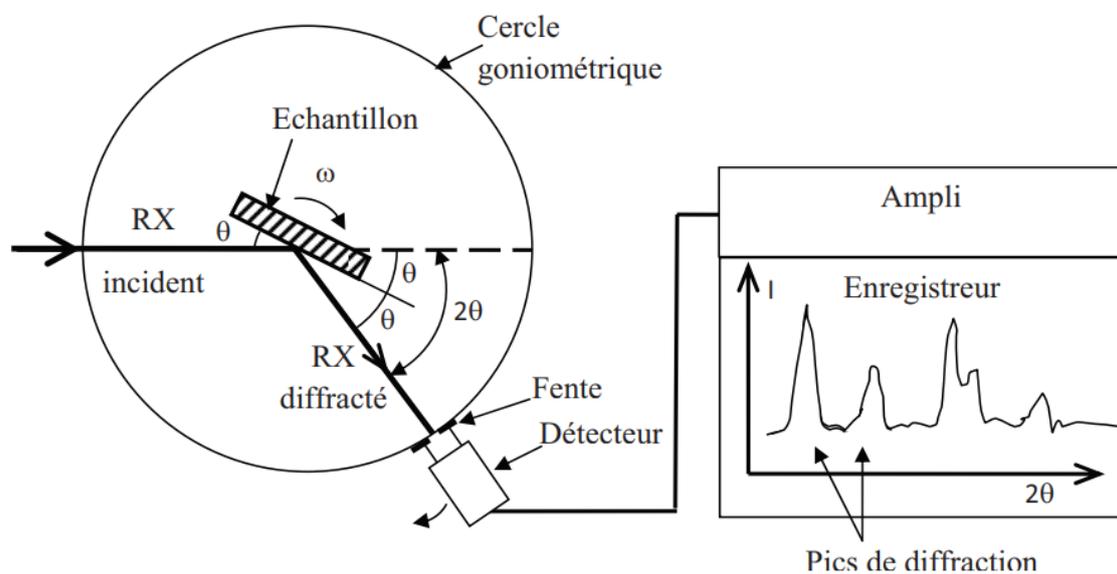


Figure III-7 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [22].

Ce montage est constitué d'un tube à rayons X monochromatique, d'un porte-échantillon, d'un détecteur de rayons X et d'un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des figures de diffraction appelées diffractogrammes qui représentent l'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ . Avec cette technique, nous voulons avoir une idée, à partir des diagrammes DRX, du degré de cristallinité, de la distance inter-plans, de la taille des grains et de la densité des couches sensibles déposées.

2.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de pointe pour l'analyse des matériaux en laboratoire depuis plus de soixante-dix ans. Cette méthode d'analyse non destructive est simple à mettre en œuvre. Elle consiste à faire passer un rayonnement infrarouge à travers un échantillon. Une partie du rayonnement infrarouge est absorbée par l'échantillon et une autre est transmise. Un spectre infrarouge représente l'empreinte digitale d'un échantillon avec des pics d'absorption qui correspondent aux fréquences de vibration entre les liaisons des atomes qui composent le matériau. Ainsi, deux structures moléculaires différentes ne produisent pas le même spectre infrarouge. L'IRTF peut être utilisé pour identifier et étudier la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule, identifier des matériaux inconnus, déterminer la qualité ou la régularité de chaque type de matériau. En outre, la taille des pics du spectre est une indication directe de la quantité de matière présente. Il existe deux modes d'analyse par IRTF, soit par transmission pour les matériaux déposés sur un substrat transparent à l'infrarouge, soit par réflexion totale atténuée (RTA) pour les matériaux déposés sur un substrat non transparent à l'infrarouge.

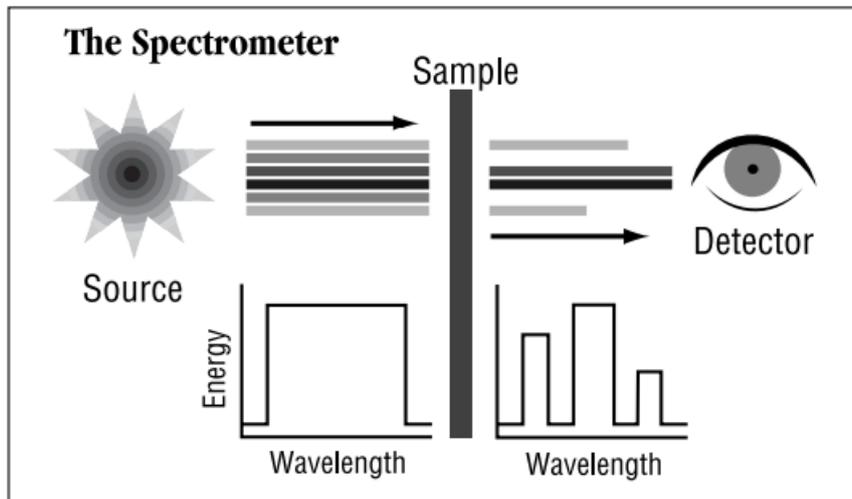


Figure III-8 : Principe de l'IRTF [23].

2.4. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique précise et très sensible, basée sur l'analyse de l'état de polarisation (souvent elliptique) d'une lumière initialement polarisée après sa réflexion sur une surface. C'est une technique d'analyse optique non destructive

couramment utilisée pour déterminer l'épaisseur et les constantes optiques (n, k) des couches minces. ...). Les domaines d'application de l'ellipsométrie sont de plus en plus larges, nous pouvons citer notamment l'optoélectronique, les semi-conducteurs, le photovoltaïque, la chimie de surface, les biotechnologies ou encore les nanotechnologies.

Pour expliquer le principe de l'ellipsométrie, il faut considérer une onde électromagnétique plane polarisée arrivant sur l'interface à caractériser, supposée plane, entre deux milieux (0) et (1) (voir figure III-9). Une partie de l'onde est transmise ou « réfractée », et une autre partie est réfléchi. Le plan de la figure III-9 est appelé plan d'incidence. Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être écrit comme la somme de deux composantes orthogonales : la première, appelée polarisation p, d'amplitude complexe E_{pi} , est dans le plan d'incidence et la seconde, appelée polarisation s, d'amplitude complexe E_{si} , est orthogonale au plan d'incidence [24]. On peut décomposer de la même façon le champ électrique E_r .

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ [25] :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad \text{Équation III-2}$$

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad \text{Équation III-3}$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leur module $|r_p|$, $|r_s|$ représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase, δ_p et δ_s , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j\Delta) = \rho \quad \text{Équation III-4}$$

Avec $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ rapport des modules, Δ différence de phase introduite par la réflexion. Ils sont appelés les angles ellipsométriques.

Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction φ_1 est régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \varphi_0 = N_1 \sin \varphi_1 \quad \text{Équation III-5}$$

avec : N_0 indice du milieu 0 (milieu extérieur), $N_1 = n_1 + jk_1$, n_1 indice (réel) de réfraction et k_1 coefficient d'extinction du milieu 1, φ_0 angle d'incidence, φ_1 angle de réfraction.

Pratiquement, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités (ψ et Δ , ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon (les indices n et k , l'épaisseur e ...).

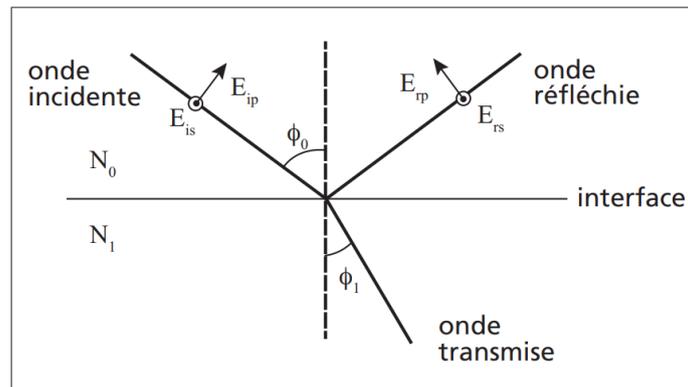


Figure III-9 Principe de l'ellipsométrie : Réflexion sur une interface de Fresnel [25]

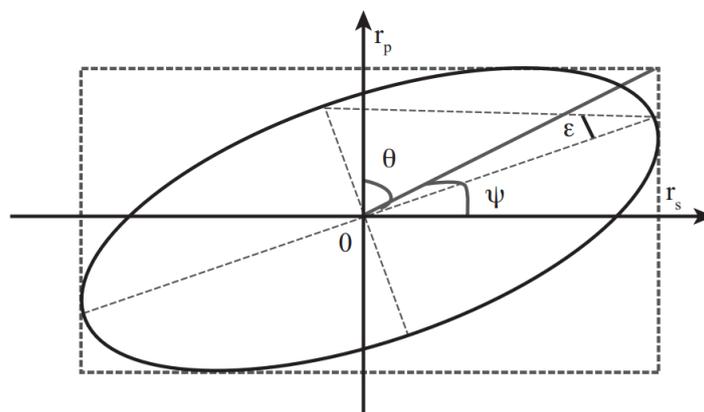


Figure III-10 Polarisation elliptique de la lumière réfléchie [25]

2.5. Microscope à force atomique

La technique A.F.M., inventée en 1986 par les chercheurs d'IBM Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber [26], exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes d'une pointe et les atomes de la surface d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones avec une très haute résolution, allant de quelques nanomètres à quelques microns de côté, et de mesurer des forces de l'ordre du nano-Newton. L'AFM permet d'analyser une surface point par point à l'aide d'une sonde constituée d'une fine pointe positionnée à l'extrémité d'un microlevier flexible, qui peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure de l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes de surface d'un échantillon. A l'approche d'une surface, les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon provoquent une déviation du levier qui obéit à la loi de Hooke. La mesure de la déflexion du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer la trajectoire exacte de la pointe et de mesurer les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon.

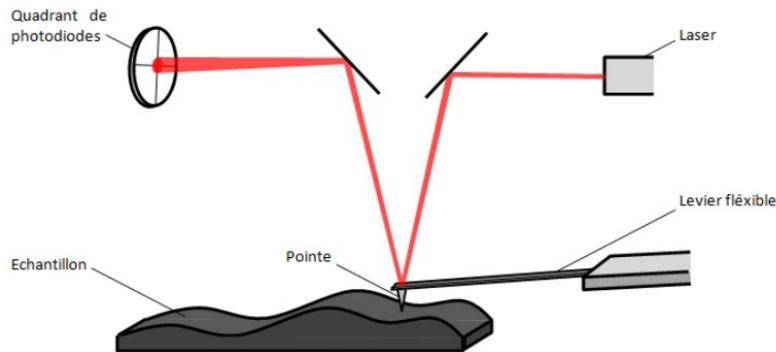


Figure III-11 : Les principaux éléments d'un microscope à force atomique [27].

On utilise cette technique pour faire une analyse sur les réseaux de diffraction afin de quantifier et garantir la profondeur « d » souhaitée sur différentes zones du réseau. Les analyses AFM nous permettent également de vérifier la forme du réseau et la rugosité avant et après le dépôt des couches métalliques et fonctionnelles.

3. Caractérisation des couches de CuPc et d'Indigo

Afin de caractériser la morphologie ainsi que l'organisation moléculaire surfacique des couches de CuPc et d'indigo, des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés. Ces images ont été obtenus grâce à un MEB model Carl Zeiss Supra avec une tension d'accélération de 3 kV pour la caractérisation des couches de CuPc et grâce à un MEB model Cambridge Scan 360 fonctionnant à 1,00 kV pour l'indigo. Les images montrent que les couches nanométriques réalisées (CuPc et indigo) par évaporation thermique sous vide sont peu rugueuses à l'échelle micrométrique. L'image MEB de CuPc (figure III-12) révèle des tailles de grain ou de cristallites faibles (de l'ordre de 10 à 30 nm) avec une distribution très homogène en surface de la couche. Pour l'indigo (figure III-13), l'image montre une couche très lisse homogène et de grande densité.

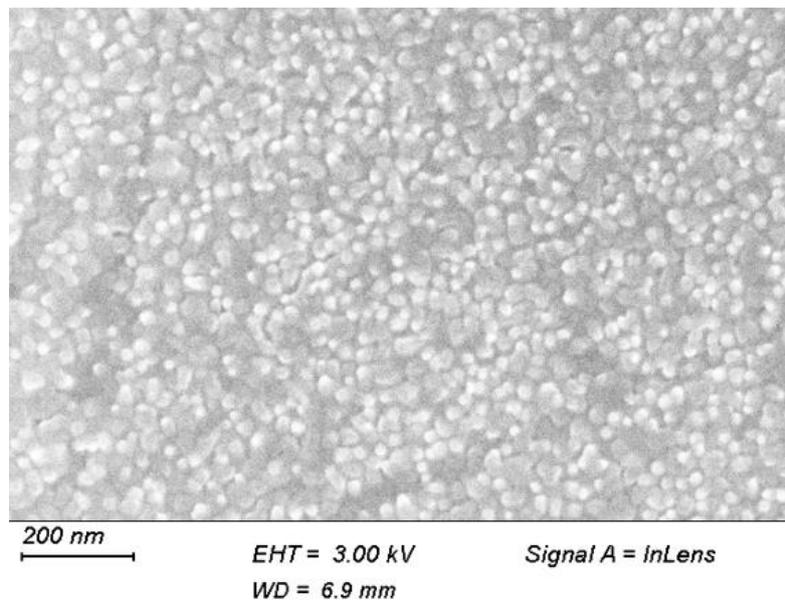


Figure III-12 : Images MEB de la couche de CuPc (50nm).

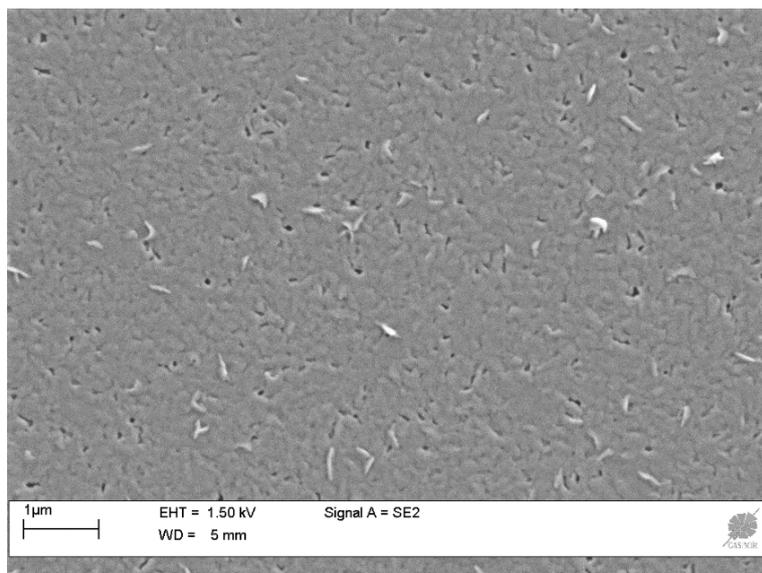


Figure III-13 . Image MEB de la couche d'Indigo (50nm).

Pour vérifier l'intégrité des matériaux ou leurs éventuels déstructurations suite à leur dépôt par évaporation thermique sous vide, les couches minces ont été analysées par spectroscopie à Infra-Rouge par transformée de Fourier dénommée IR-TF et comparées aux spectres obtenus par la même technique de spectroscopie, pour les matériaux pulvérulents. La comparaison des spectres des matériaux en poudre et en couches minces est une méthode efficace puisqu'elle compare les positions et les signaux des pics de vibration de chaque liaison chimique du matériau, permettant ainsi d'évaluer la stabilité structurale des unités moléculaires pendant le processus de dépôt des couches. Bien que la méthode d'évaporation thermique soit facile et polyvalente pour réaliser des couches homogènes, les températures d'évaporation élevées peuvent être destructrices pour les matériaux moléculaires tels que les phtalocyanines et l'indigo. Les spectres FT-IR, réalisés avec un spectromètre Thermo Nicolet 5700 en mode transmission dans une gamme de $400-4000\text{ cm}^{-1}$, de la poudre de CuPc et d'une couche mince de CuPc de 50nm d'épaisseur sont représentés sur la figure III-14 tandis que ceux de la poudre d'indigo et d'une couche d'indigo de 50nm d'épaisseur sont reportés sur la figure III-15. D'après l'analyse de ces spectres, aucun pic vibratoire supplémentaire ou manquant n'est discernable entre la poudre et le film nanométrique pour les deux matériaux. L'évaporation thermique sous vide est donc un procédé de dépôt doux pour les matériaux à base de phtalocyanine et d'indigo, n'engendrant aucune déstructuration moléculaire dans nos conditions de dépôt. Il s'agit donc d'un procédé de dépôt facile et doux, adapté au développement de capteurs à base de phtalocyanine ou d'indigo, qui permet d'obtenir des couches sensibles aux caractéristiques bien contrôlées.

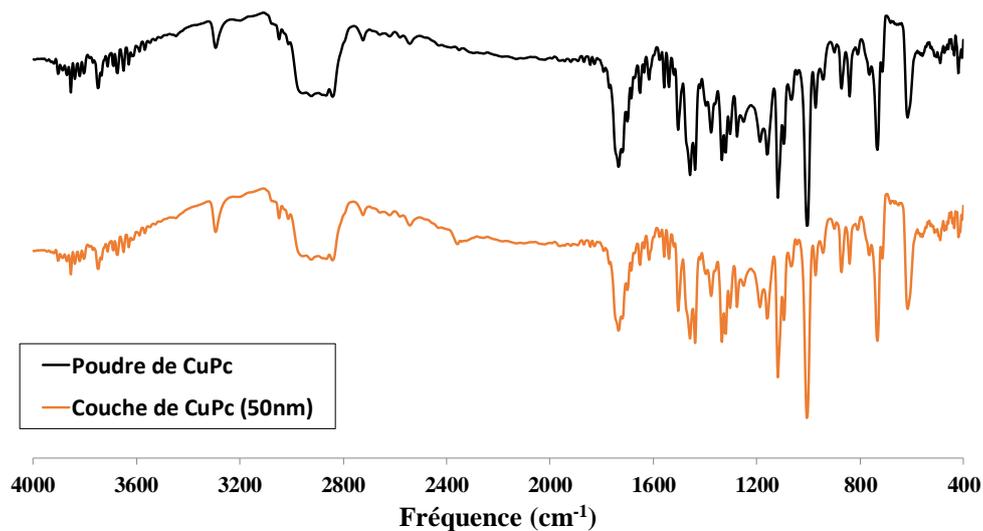


Figure III-14 : Spectres IRTF de la poudre et de la couche de CuPc obtenue par évaporation thermique sous vide.

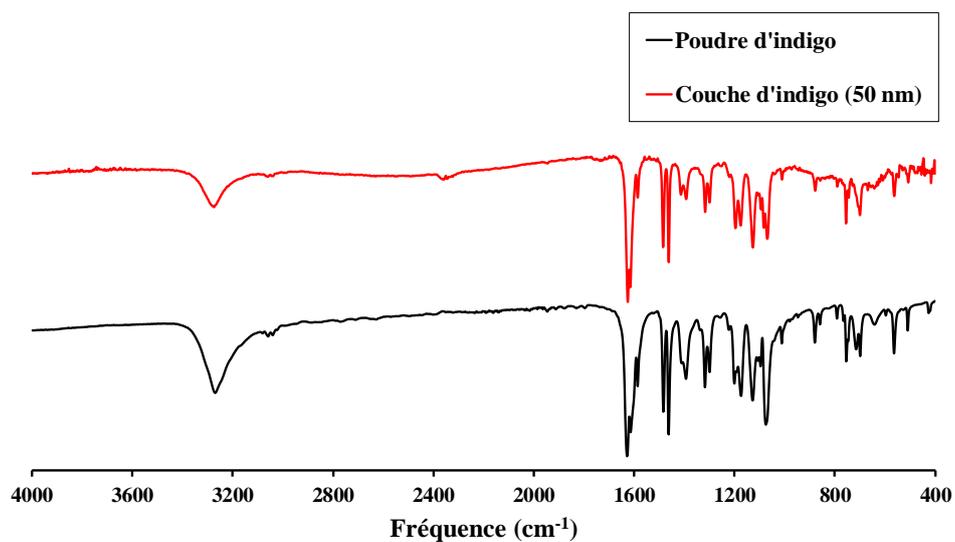


Figure III-15 : Spectres IRTF de la poudre et de la couche d'indigo obtenue par évaporation thermique sous vide.

Afin d'analyser leur structure cristalline, les couches de CuPc et d'indigo ont été caractérisées par diffraction des rayons X, dénommé DRX en utilisant un diffractomètre (Siemens D501) avec une radiation Cu(K α) (la longueur d'onde était de 1,5418Å) à température ambiante. La plage de balayage était comprise entre 5 et 40° pour le CuPc et 5 à 65° pour

l'indigo, la vitesse de balayage est de $0,2^{\circ} \text{ min}^{-1}$. La figure III-16 montre les spectres DRX du substrat de silicium et de l'indigo déposé sur ce même substrat de silicium. On peut remarquer que la majorité des pics du spectres DRX de l'indigo appartiennent au substrat nu de silicium, seul deux pics (entre 10 et 15°) sont propres à l'indigo. Sur la figure III-17 représentant le spectre DRX de la couche de CuPc, on observe un pic unique à $2\Theta = 6,9^{\circ}$ (le deuxième pic à $2\Theta = 33^{\circ}$ est attribué au silicium, voir figure III-16). Ce pic unique est caractéristique des couches de phtalocyanine métallique peu cristalline, il est le résultat de la diffraction des plans (2 0 0) du réseau. Ces spectres nous révèlent que les couches minces de CuPc et d'indigo, réalisées par évaporation thermique sur des substrats de silicium sont très homogènes, ont un faible niveau de cristallinité et très majoritairement amorphes.

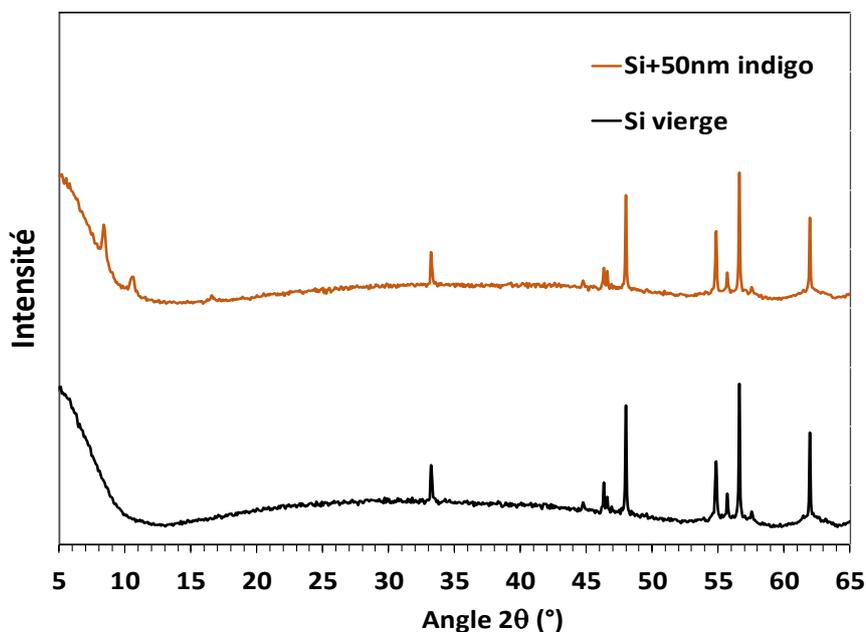


Figure III-16 : Diffractogrammes de la couche de 50nm d'indigo déposée sur substrat de Silicium.

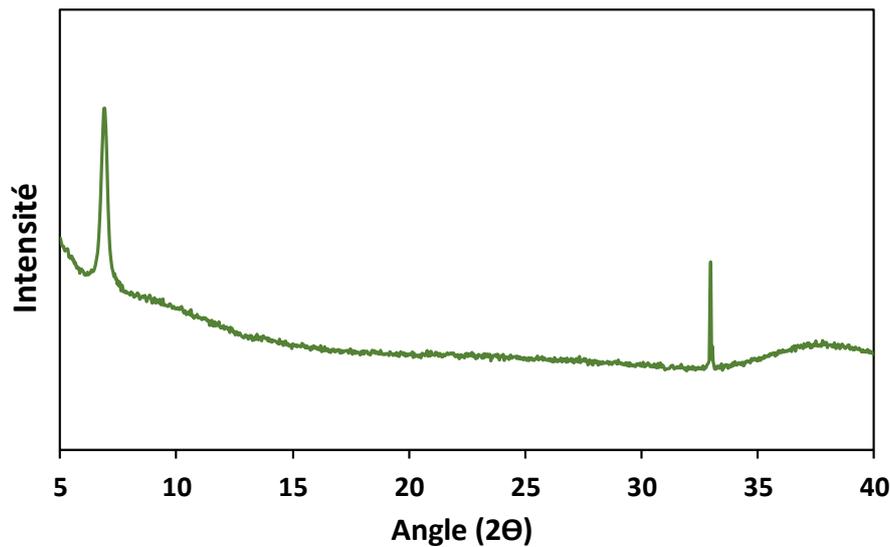


Figure III-17 : Diffractogramme de la couche de 35nm de CuPc déposée sur substrat de Silicium.

Enfin, des couches de CuPc et d'indigo de différentes épaisseurs ont été déposées sur des substrats de silicium afin de déterminer leurs propriétés optiques, principalement leurs indices optiques (n , k) par ellipsométrie (au Laboratoire Hubert Curien). L'appareil de mesure qui a été utilisé est un ellipsomètre UVISEL de Horiba Jobin Yvon optimisé avec le logiciel DeltaPsi2. Les mesures sont effectuées en incidence rasante à 60° à température ambiante, la lumière arrive en polychromatique et la réflexion est analysée via un analyseur tournant. Pour les mesures des indices (n et k), l'épaisseur déposée est considérée, à quelques nanomètres près, pour chaque couche. Pendant le processus d'optimisation, toutes les couches sont considérées comme identiques en termes d'indices pour effectuer une optimisation globale sur plus de données en tenant compte des différences d'épaisseur.

Les figures III-18 et III-19 montrent les caractéristiques de dispersion des indices optiques n et k , réalisées par ellipsométrie, sur une couche de CuPc (35nm) et une couche d'indigo (20nm) respectivement. On note un faible coefficient d'extinction k à 850nm pour le CuPc et l'indigo. Ceci est important pour l'utilisation de ces deux matériaux comme milieu diélectrique pour le développement de capteur plasmonique. Un faible coefficient d'extinction du milieu diélectrique limite les pertes par absorption et permet une meilleure excitation des plasmon.

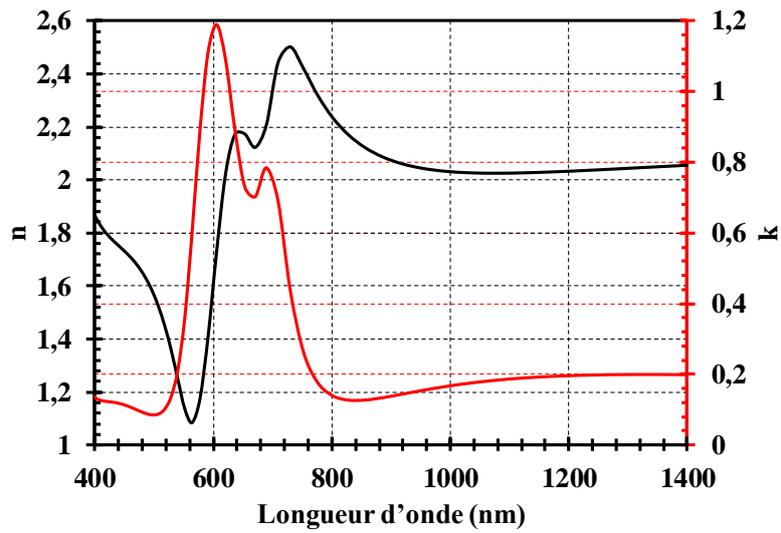


Figure III-18 : Caractéristiques dispersives de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction K d'une couche de CuPc, d'une épaisseur de 35nm.

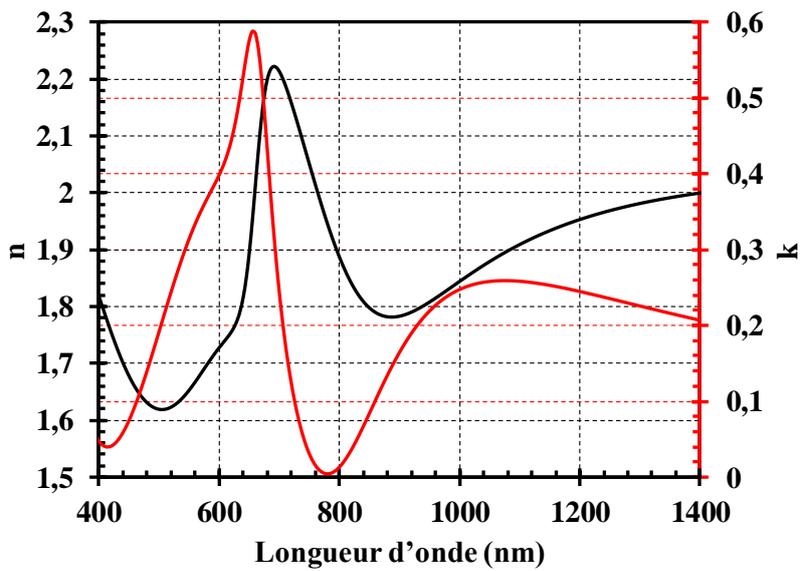


Figure III-19 : Caractéristiques dispersives de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k d'une couche d'indigo, d'une épaisseur de 20nm, dans l'air atmosphérique.

4. Modes de transduction

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 1, les micro-capteurs développés dans le contexte de ces travaux reposent sur l'association de ces deux matériaux avec deux modes de transduction : une transduction optique (plasmonique) et une transduction électrique (conductimétrique).

4.1. La transduction optique (SPR)

Le transducteur est constitué d'un support de verre ou de polymère dont la surface est microstructurée, sur lequel est déposée une couche métallique nanométrique pour créer un réseau de diffraction. Ce réseau dont la géométrie est optimisée pour permettre la propagation de modes de plasmons est ensuite recouverte par des couches sensibles, appelées aussi couches fonctionnelles, sélectives aux polluants visés (CuPc pour la détection de NO₂ et Indigo pour la détection de l'ozone). Le transducteur comporte également une tête optique simplifiée constituée d'une source monochromatique (diode laser) et 2 détecteurs optiques type photodiodes, communicantes et fournissant une information différentielle, fonction de la variation du mesurande (concentration en polluant cible). La figure III-20 (a) donne une vue schématique du système de transduction. L'approche innovante de ce mode de transduction protégé par un brevet [28] et implémentée dans le projet CAPTAIN repose sur l'excitation de modes de plasmons mais exploite un nouvel effet de bascule énergétique ou de commutation d'énergie entre ordres réfléchis et propagatifs (entre ordre 0 et -1) sous l'effet du couplage de modes de plasmons excité par l'onde incidente générée par la diode Laser. L'exploitation des signaux optiques issus de ces ordres de diffraction (faisceaux optiques) constitue la base du micro-capteur optique. Sans présence du mesurande et par des réglages optiques et géométriques fins, il existe un point de fonctionnement pour lequel ces signaux sont égaux en amplitude. La mesure différentielle de l'amplitude du signal des 2 ordres est nulle en ce point. Si le mesurande varie tout en étant susceptible de moduler les propriétés optiques de la couche fonctionnelle, alors on observe un déplacement de ce point de fonctionnement. Les signaux des 2 ordres vont alors changer avec un sens de variation linéairement opposé : l'une croît tandis que l'autre décroît. Le signal différentiel va alors augmenter avec la concentration en gaz adsorbée sur la couche fonctionnelle. La figure III-20 (b) illustre le principe de détection mis en œuvre. La simple acquisition du signal de différence constitue une véritable information sur

les variations d'indice à la surface du transducteur et par conséquent révèle la présence du polluant. A noter que cet effet ne peut être obtenu que dans le cas où la corrugation de surface (période du réseau de diffraction, forme et profondeur) permet cet effet de bascule énergétique avec très peu de pertes. La géométrie du réseau de diffraction est donc un élément déterminant et doit être optimale.

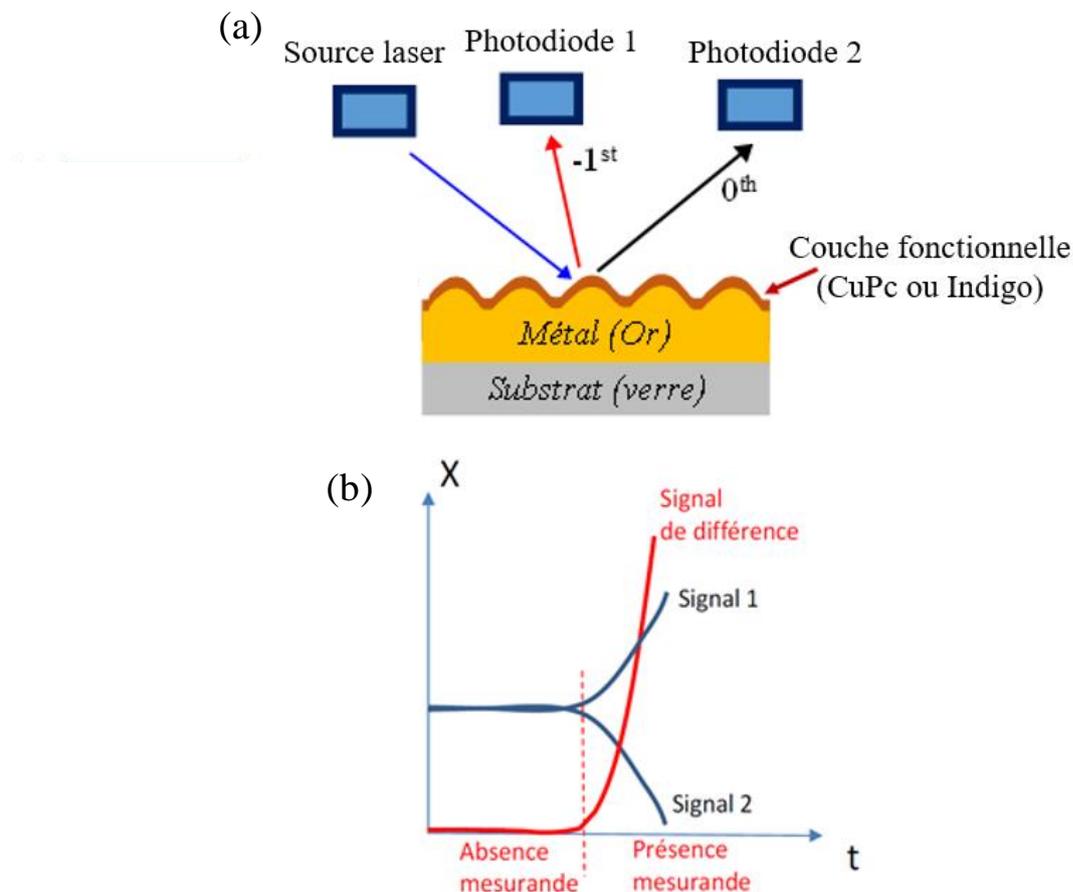


Figure III-20 : (a) Architecture du transducteur SPR ; (b) Représentation schématique de l'effet de bascule d'énergétique.

4.2. Transduction conductimétrique

Le transducteur conductimétrique est constitué d'un jeu de deux électrodes métalliques formant des peignes interdigités, sur la face supérieure d'un substrat d'alumine. La surface du substrat est de 12 mm² et l'épaisseur de 0,3 mm. La longueur développée équivalente des peignes est environ 25 mm, la distance inter-dents ainsi que la largeur des dents est de 125 μm. Sur la face postérieure, une résistance de platine sérigraphiée permet la régulation en température de la structure. Une représentation schématique du transducteur est donnée par la

figure III-21. Les couches fonctionnelles de CuPc sont déposées sur la face supérieure (face avec électrodes interdigitées) par évaporation thermique sous vide, pour des substrats maintenus à température ambiante durant la phase de dépôt et sans traitement thermique post-évaporation. Les micro-capteurs ainsi constitués sont ensuite placés dans une cellule en téflon permettant leurs expositions aux différentes espèces gazeuses d'intérêt. Grâce à une polarisation continue des micro-capteurs via les électrodes interdigitées, les variations de conductivité de la couche fonctionnelle sont mesurables via le courant circulant à travers le capteur, image de la concentration en gaz dans son environnement.

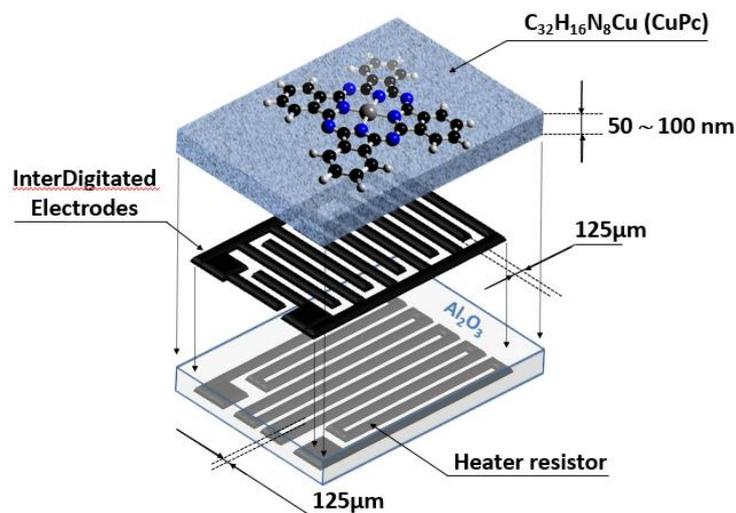


Figure III-21 : Schéma d'un capteur de gaz conductimétrique à base de phtalocyanine.

5. Développement du capteur plasmonique

Durant la première phase du projet, les travaux se sont essentiellement focalisés sur le design des transducteurs en tenant compte des caractéristiques opto-géométriques (indices, épaisseurs, profondeurs des réseaux, tolérance...) des différentes couches et des matériaux utilisés. Une fois les premières couches réalisées et caractérisées par les techniques décrites précédemment, les résultats et observations de ces analyses ont été intégrés dans des modèles pour simuler le comportement plasmonique de ces structures et les optimiser. Ces premières simulations ont conduit à la fabrication des premiers réseaux dénommés « masters ». A partir de ces masters, des duplications sont réalisées par la technique de l'embossage : ces duplications sont dénommées répliques. En effet, en utilisant les résultats de la caractérisation des couches

exposés dans les pages précédentes, des travaux de simulation ont été entrepris au LabHC pour étudier les structures diffractives présentant les meilleures sensibilités quand elles sont associées aux couches fonctionnelles. Ainsi, les configurations du transducteur les plus performantes ont été déterminées. Une période de réseau égale à 850nm et une profondeur de réseau environ 220nm ont été retenus suite aux modélisations. Si, grâce à cette étude préalable, le LabHC a fabriqué des premières structures diffractives, la réplique a été exécutée par l'entreprise SILSEF, partenaire du projet CAPTAIN. En particulier, la qualité, l'homogénéité et la robustesse des répliques ont été évaluées, permettant ainsi d'améliorer le processus de fabrication et d'augmenter la reproductibilité de la production.

5.1. Réalisation des réseaux

Une fois la longueur d'onde fixée à $\lambda = 850\text{nm}$, conditionnée par les valeurs de l'absorption et de l'indice de réfraction des couches fonctionnelles ainsi que les simulations de la sensibilité du capteur effectuées (voir chapitre II), la microstructure diffractive peut être fabriquée. Nous avons choisi des réseaux de diffraction sinusoïdaux profonds comme microstructures diffractives. Les moules-maitre (Master) ont été préférentiellement réalisés par lithographie interférentielle (LI) au LabHC sur substrats de verre en trois étapes décrites par la figure III-22 : le dépôt d'une résine photosensible sur substrats (substrats en verre pour notre cas), l'exposition de la résine sous lumière UV par interférence (la lumière absorbée modifie la structure chimique de la résine) et la dissolution de la résine exposée pendant le processus de développement (les zones exposées de la résine sont plus solubles pour le révélateur).

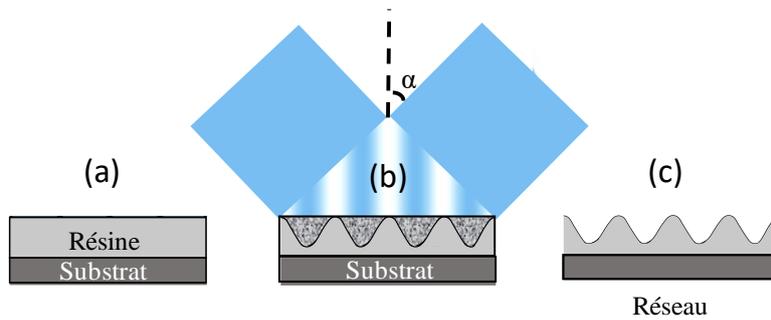


Figure III-22 : Les principales étapes de la LIL à deux faisceaux : (a) dépôt de la résine photosensible; (b) exposition de la résine dans le champ d'interférence de deux faisceaux laser avec un angle d'incidence α ; (c) développement de la résine exposée.

Ces microstructures réalisées par le LabHC qui représentent les moules-maitre (Master) avec une période de réseau (Λ) égale à 850nm et une profondeur de réseau « d » environ égale à 220nm. SILSEF est responsable de la tâche de réplique des « Master » mettant en œuvre la technologie de NanoImpression (NIL) résumée par la figure III-23. Cette technique de réplique soft, bas coût et compatible avec une production en moyenne série doit assurer une grande reproductibilité de fabrication, la fidélité des répliques demandées par le design et les tolérances du capteur.

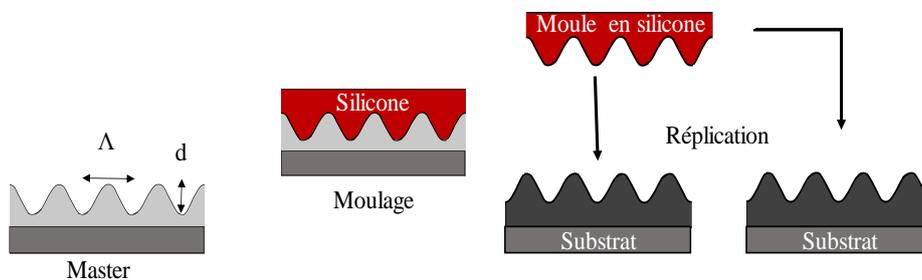


Figure III-23 : les différentes étapes de la fabrication des répliques.

5.2. Dépôt des couches métalliques et fonctionnelles

Suite à la fabrication des répliques, les couches métalliques et fonctionnelles sont déposées sur ces structures diffractives produites conjointement par l'équipe du LabHC et SILSEF. Sur ces réseaux microstructurés, une couche métallique nanométrique d'or (Au) est déposée par évaporation thermique grâce à un évaporateur Edwards modèle Auto 306 dans une enceinte maintenue sous vide secondaire. Afin de renforcer l'adhésion de la couche d'or sur le réseau optique, une faible couche interstitielle d'accroche de chrome (Cr) est préalablement

déposée. Les vitesses de dépôt ainsi que les épaisseurs des couches déposées (Cr = 3nm et Au = 150nm) sont contrôlées en temps réel par une microbalance à cristal de quartz in-situ l'enceinte. Afin de focaliser le dépôt sur les substrats, la température à l'intérieur de la chambre d'évaporation a été maintenue autour de 85 °C pendant le processus de dépôt.

Comme mentionné précédemment, les couches nanométriques de phtalocyanine de cuivre (II) destinées à la détection de NO₂, sont réalisées par évaporation thermique sous vide sur les structures diffractives métallisées. L'homogénéité des dépôts et leur morphologie sont optimisées par les conditions de dépôt (vitesse, épaisseur) afin de s'adapter aux substrats microstructurés métallisés et de conférer aux micro-capteurs la plus grande sensibilité vis-à-vis de la détection du NO₂. La vitesse de dépôt optimale a été retenue à 0,2 nm/s et plusieurs épaisseurs ont été expérimentées, comprises entre 20 et 50nm. Les couches nanométriques d'indigo, destinées à la détection de l'ozone sont également déposées sur les structures diffractives métallisées en utilisant la même technique et les mêmes conditions opératoires : épaisseurs comprises entre 20 et 50nm, vitesse de dépôt = 0,2 nm/s, substrat à température ambiante. La figure III-24 résume la constitution des micro-capteurs à transduction plasmonique conçus lors de ces travaux.

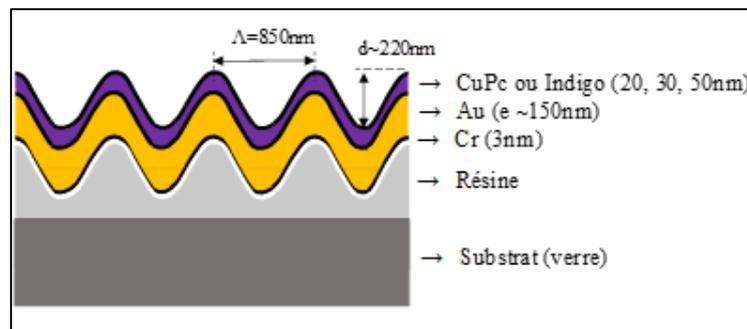


Figure III-24 : Représentation schématique des substrats microstructurés métallisés intégrant les couches fonctionnelles sélectives désignées sous le terme micro-capteur plasmonique.

5.3. Caractérisations par microscopies AFM et MEB des structures fonctionnalisées.

Des analyses MEB et MEB-FIB sont effectuées pour déterminer le profil de notre structure diffractive (réplique) intégrant les couches fonctionnelles. Le procédé MEB-FIB combine la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'usinage ionique de haute précision

à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB). En combinant ces deux techniques d'imagerie, il est possible de réaliser une observation électronique ou ionique ainsi qu'une gravure ou un dépôt de couche localisé. Ainsi, pour obtenir une vue en cross-section du réseau, la surface de la structure est localement gravée à l'aide du faisceau d'ions. La figure III-25 (b) représente une vue cross section MEB/FIB d'une réplique avec couche d'or et de CuPc illustrée par la figure III-25 (a). La couche noire foncée est la couche de CuPc tandis que les matériaux au-dessus sont les couches nécessaires (carbone) pour réaliser le FIB. On peut constater le dépôt conforme de la couche d'or sur le réseau qui respecte le profil de la microstructuration du substrat. Bien qu'une couche de chrome interstitielle a été réalisée entre le substrat d'or, celle-ci n'est pas visible avec la résolution existante. Les Figures III-25(c) et III-24(d) représentent respectivement les vues de dessus d'une partie localisée du réseau avec uniquement de l'or (III-25c) et intégrant une couche supplémentaire de CuPc (III-25d). En comparant les deux figures, on peut observer que la couche d'or est constituée d'une distribution homogène de grains de taille nanométrique tandis que la couche de phtalocyanine ne présente pas de structuration particulière, semble globalement amorphe sur l'intégralité de la surface. La morphologie est semblable à celle observée sur des substrats de silicium ou de verre. D'autre part, la structuration localisée de la couche d'or induit une rugosité de surface supérieure à celle de la couche de CuPc. La couche de CuPc semble être déposée uniformément sur le réseau, sans formation d'agglomérat de grande dimension tout en épousant la géométrie de surface des réseaux microstructurés. La faible épaisseur déposée contribue à ne pas déformer le profil du réseau optique ce qui permet de conserver l'intégrité de la génération et de la propagation des plasmons de surface.

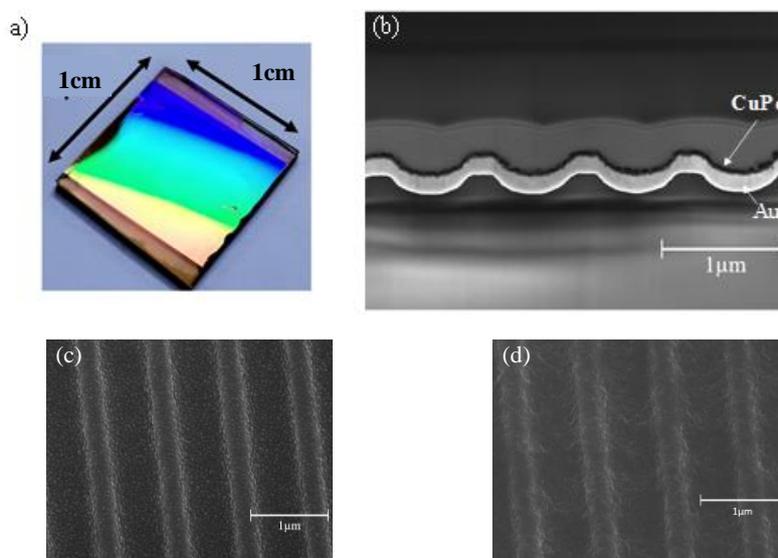


Figure III-25 : (a) image réel de la microstructure diffractive incluant une couche d'or (150nm) et une couche de CuPc (20nm); (b) image MEB en cross section de la microstructure : la couche noire est la couche de CuPc et les matériaux au-dessus sont des couches nécessaires pour le FIB; (c) vue de dessus du réseau intégrant les couches de chrome et d'or, (d) vue de dessus du réseau intégrant les couches de chrome et d'or avec une couche supplémentaire de CuPc.

Si le MEB permet de rendre compte visuellement du profil des réseaux, il ne permet pas de mesurer les profondeurs de manière très précise. Ainsi, pour déterminer finement la profondeur et le profil du réseau (sinusoïdal parfait ou avec harmoniques), une analyse AFM a été réalisée sur les réseaux intégrant les couches fonctionnelles de CuPc ou d'Indigo. Les images AFM, dont l'une est reportée sur la figure III-26, montrent des réseaux très réguliers avec une profondeur du réseau estimée en moyenne à 216nm, valeur légèrement inférieure à celle désirée (220nm attendu). Cette différence est imputable : d'une part aux procédés de fabrication et principalement de réplique des réseaux, et d'autre part, aux dépôts superficiels des couches d'or et de matériaux sensibles qui altèrent légèrement la profondeur. Bien que ces caractérisations MEB et AFM illustrent l'impact sur une seule réplique avec couche d'or et CuPc, le comportement est similaire pour la plupart des répliques réalisées. Même si les images AFM et MEB de toutes les structures mais ne seront pas incluses dans ce manuscrit, une caractérisation MEB et AFM systématique pour chaque échantillon a été réalisée. Les mesures

sous gaz se focaliseront sur les répliques présentant des profondeurs et des profils les plus proches des masters conçus d'après les résultats de simulation.

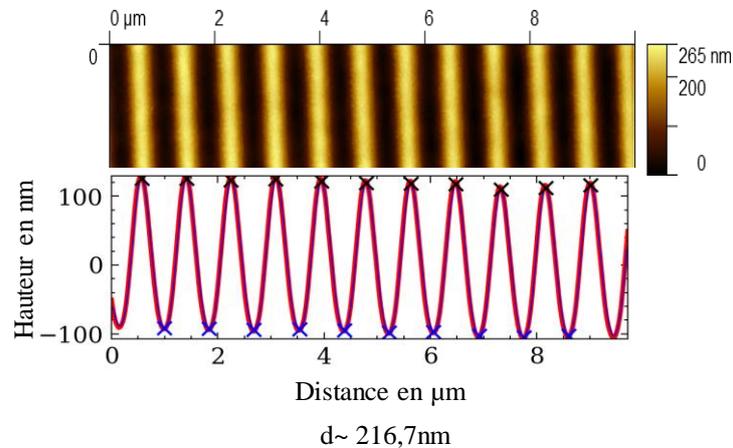


Figure III-26 : Image AFM et profil en profondeur d'un réseau microstructuré ; la profondeur du réseau avec dépôt d'or et de CuPc est estimée à 216.7 nm pour une périodicité de 850nm.

5.4. Développement d'un nouveau banc de test pour capteur optique

A l'issue de la première phase du projet consacrée à la modélisation et la caractérisation des premiers réseaux optiques, un nouveau banc de caractérisation optique sous gaz a dû être développé à l'Institut Pascal. La mise en service de ce banc de test a nécessité une étape de conception mécanique par le service mécanique de l'Institut Pascal, suivi d'une étape d'instrumentation optique et d'intégration de tous les composants et enfin, le développement d'un programme de pilotage dédié sous l'environnement LabVIEW.

Le banc est composé d'une tête optique comprenant une diode laser de puissance 1mW, de longueur d'onde égale à 850nm (IR) couplé à un diaphragme et un polariseur linéaire (650 - 1100 nm) et de deux détecteurs (photodiodes). La réplique fonctionnalisée est installée dans une chambre étanche (3cm³) à base de polyoxyméthylène munie sur sa face supérieure d'un hublot en quartz transparent aux rayons IR et dans laquelle sont injectés les différents gaz cibles et interférents. Afin de pouvoir aisément procéder aux réglages géométriques, la chambre d'exposition est placée sur un plateau tournant qui peut assurer une translation suivant les 2 directions x et y et une rotation suivant l'axe z. L'ensemble chambre d'exposition + platine de positionnement a été monté sur une table anti-vibration halcyonics_nano20 accurion (dimensions : 204 x 204 x 69 mm) afin de s'affranchir des perturbations mécaniques extérieures

comme les vibrations occasionnées par le déplacement des opérateurs ou la pompe imposant le débit de gaz dans la chambre.

Afin d'ajuster l'angle d'incidence de la source laser par rapport au réseau optique ainsi que les positions angulaires de deux photodiodes mesurant l'amplitude du signal des ordres diffractés 0 et -1, nous avons proposé une configuration dans laquelle une arche semi-circulaire supporte les différents composants optiques. Cette arche de rayon de courbure égal à 15cm permet de maintenir la position des photodiodes et du laser à une distance identique par rapport au réseau optique en tout point de l'arche. Cette configuration a finalement été adoptée pour le reste du projet et a été répliquée et installée chez les partenaires LabHC et au SILSEF pour tester les microstructures diffractives. La figure III-27 ci-dessous est une photographie du banc optique complet.

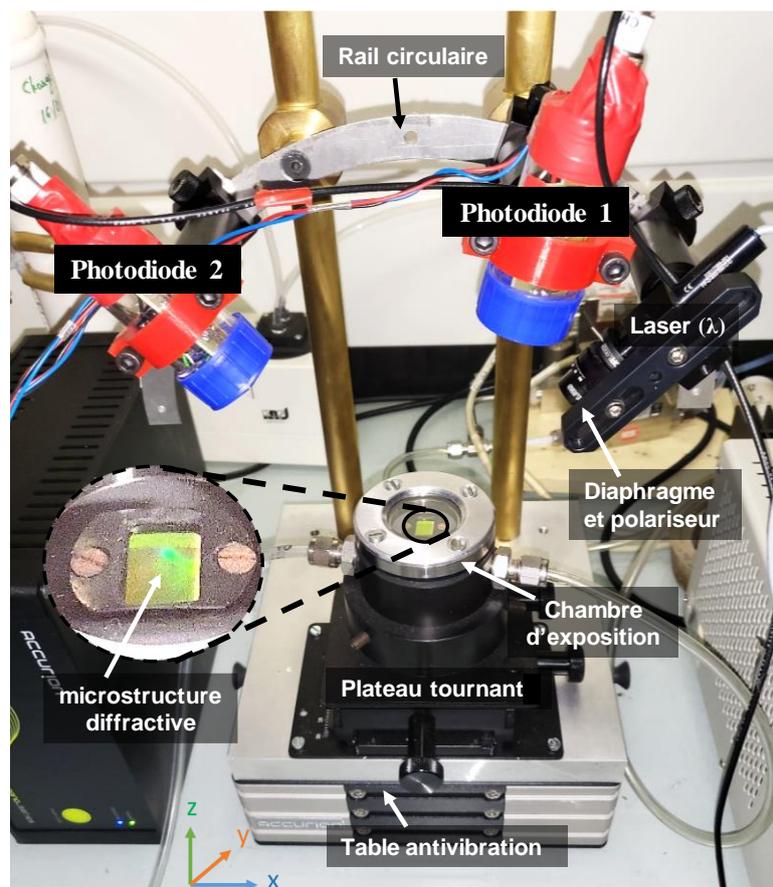


Figure III-27 : Image du banc optique développé pour les test sous gaz des micro-capteurs plasmoniques.

5.5. Protocole de mesure optique

5.5.1. Détermination du point de fonctionnement ou angle d'incidence

Une fois la fabrication de la microstructure diffractive métallisée avec couche fonctionnelle achevée, une caractérisation optique des répliques est systématiquement réalisée au laboratoire Hubert Curien pour observer si l'effet de bascule énergétique entre les deux ordres diffractifs (0 et -1) est bien présent et déterminer l'angle d'incidence correspondant au point de fonctionnement optique (angle d'incidence où se manifeste le switch optique). Un banc de caractérisation optique permettant de réaliser des mesures résolues en angle a été développé au LabHC. Ce banc de caractérisation est représenté par la figure III-28. Le système de caractérisation s'apparente à un goniomètre constitué d'un porte échantillon central libre en rotation autour de l'axe z vertical par rapport au sol, un détecteur libre en rotation autour de l'axe z et une source laser de longueur d'onde égale à 850nm polarisée TM et fixée en face du porte-échantillon. Ces caractérisations à l'air libre, dont les résultats seront détaillés dans le chapitre suivant, permettent d'obtenir les spectres des signaux maximaux des ordres diffractifs 0 et -1 par les réseaux optiques en fonction de l'angle d'incidence de la source laser et de déterminer le point optimal de fonctionnement pour chaque réplique.

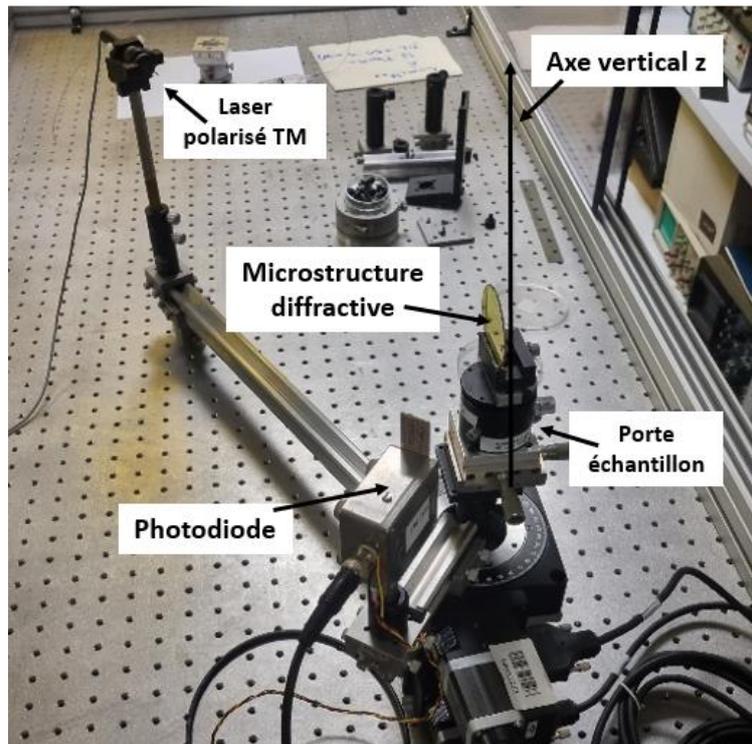


Figure III-28 : Banc de caractérisation optique développé au LabHC pour étudier l'effet de bascule énergétique.

5.5.2. Ajustement des positions du laser et des photodiodes

Une fois le point de fonctionnement déterminée par l'équipe du laboratoire Hubert Curien, les répliques ont été expédiées à l'Institut Pascal pour les caractériser sous gaz neutre (air zéro) puis sous air artificiellement pollué. Le système de mesure optique développé à l'Institut Pascal est déjà décrit par la figure III-27. Le premier réglage à effectuer est le positionnement de l'échantillon par rapport au laser et aux photodiodes. A l'aide du plateau tournant, réglable en hauteur suivant l'axe z et latéralement suivant les axes x et y, le réseau de diffraction métallisé avec couche fonctionnelle, installé dans la chambre d'exposition, est ajusté en position pour être dans le plan (xz) et au centre du rayon de courbure de l'arche semi-circulaire portant le laser et les deux photodiodes (translation suivant les axes x, y et z). Le laser et les deux photodiodes sont également alignés dans le même plan (xz). Le second réglage consiste à positionner le réseau perpendiculairement au plan d'incidence de la source laser. Pour cette opération, le faisceau laser irradie le réseau et à l'aide de la molette de réglage fin du plateau tournant, on ajuste la position du réseau en rotation autour de l'axe z. Pour ajuster

l'orthogonalité des lignes du réseau par rapport au plan d'incidence du laser, il suffit de rechercher la configuration de Littrow en faisant glisser le laser le long de l'arc semi-circulaire. On recherche l'angle d'incidence pour lequel le faisceau diffracté d'ordre -1 revient le long du faisceau incident. Il convient de noter que dans la configuration de Littrow, il est impossible d'observer le faisceau diffracté d'ordre -1 avec la carte d'affichage infrarouge (IR-Card), le faisceau d'ordre -1 étant superposé au faisceau du laser. Le laser est donc positionné à un angle d'incidence qui se rapproche le plus de l'angle de Littrow et qui permet d'observer le faisceau d'ordre -1 sans couper le faisceau laser. La position du réseau est ensuite réajustée par rotation autour de l'axe z pour amener le faisceau diffracté dans le plan d'incidence. Une fois ce réglage effectué, on repositionne le laser au point de fonctionnement en le faisant glisser à nouveau sur l'arche. L'ultime réglage est le positionnement des photodiodes pour mesure les signaux des ordres 0 et -1. A l'aide la carte d'affichage infrarouge (IR-Card), on positionne les deux photodiodes en les faisant glisser le long de l'arche semi-circulaire afin que les deux faisceaux diffractés (ordre -1) et réfléchis (ordre 0) observables sur la carte IR viennent irradier respectivement le centre de la photodiode 1 et de la photodiode 2.

5.5.3. Vérification du point de fonctionnement par mesure pression

Afin de vérifier que nous sommes correctement positionnés au point de fonctionnement, une mesure du switch optique par variation de pression dans la chambre d'exposition est réalisée. Cette étape nous permet également de montrer que le transducteur optique est sensible à la variation d'indice. La figure III-29 illustre le banc de caractérisation sous dépression développé à l'Institut Pascal. Une pompe à vide est utilisée pour créer une dépression dans la chambre d'exposition. La pression dans la chambre est mesurée grâce à un capteur de pression absolu (ref : MPX2200AP – NXP USA) tandis que l'hygrométrie relative et la température sont mesurée grâce à un capteur d'humidité relative et de température absolue (ref : HC2-a – Rotronic Instrument). Une entrée « événement » permet de remettre la chambre d'exposition à la pression atmosphérique. Les signaux analogiques issus des capteurs de température, d'humidité, de pression ainsi que des photodiodes sont mesurés et enregistrés de manière synchrone par un VI LabVIEW développé à l'Institut Pascal via une carte DAQ NI-PCI 6229 de chez National Instrument®.

Pour cette étape de vérification, nous nous plaçons au point de fonctionnement et le volume de la chambre d'exposition contenant le réseau de diffraction est tout d'abord confiné à pression atmosphérique. Le signal différentiel des deux ordres est donc très faible (nul si les deux détecteurs sont parfaitement identiques). Grâce à la pompe, une dépression d'environ 700 mbar est créée. Cette variation de pression engendre une variation de l'indice optique de la couche d'air au-dessus du réseau, se traduisant par un shift angulaire du point de fonctionnement. Les ordres variant de manière opposé de part et d'autre du point de fonctionnement, le shift angulaire se traduit donc par un signal différentiel entre les deux photodiodes non nul. Pour une variation de 700mbar, l'effet d'une bascule énergétique entre les deux ordres de diffraction (0 et -1) est observable si le laser est correctement positionné au point de fonctionnement. Si aucune variation n'est enregistrée, les réglages doivent être corrigés.

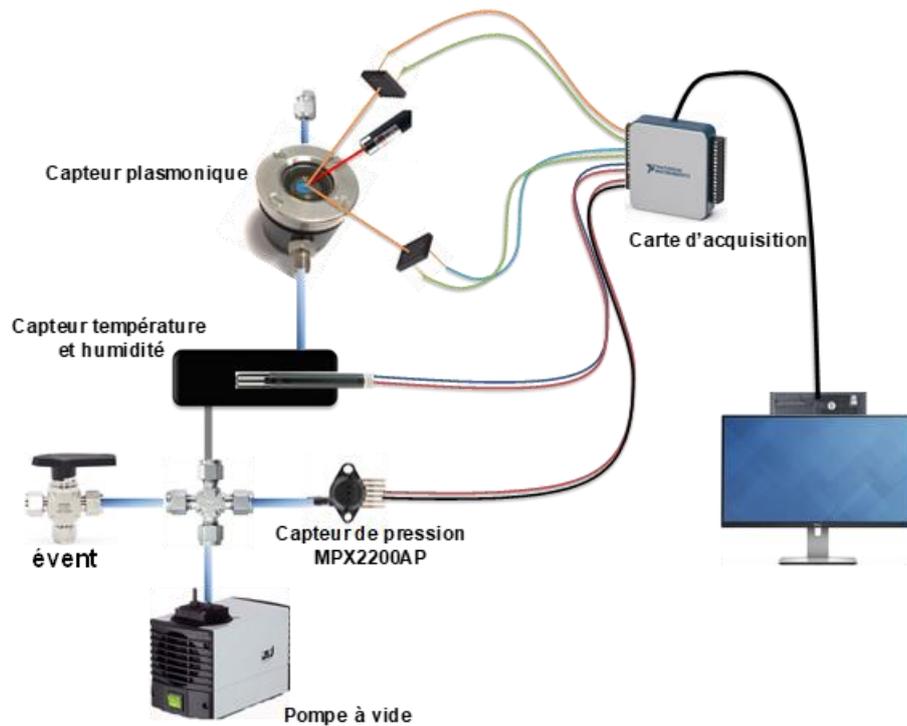


Figure III-29 : Banc de mesure optique en pression pour vérifier la qualité des réglages optiques et géométriques.

5.5.4. Acquisition et mesures sous gaz

Afin d'étudier la réactivité des micro-capteurs plasmoniques aux gaz cibles ainsi qu'aux gaz interférents, un banc expérimental de caractérisation optique sous gaz a été développé. Le banc d'essai et de calibration est composé d'une ligne de génération ou de distribution de gaz, d'un transducteur optique SPR, d'une unité de mesure de la concentration et d'un système d'acquisition de données. La figure III-30 montre le schéma synoptique du banc d'essai développé à l'Institut Pascal. Les gaz que nous utilisons pour nos mesures sont soit issues de bouteilles commerciales de gaz dilué dans l'air à une concentration prédéterminée, soit délivrés par des générateurs de gaz lorsque le stockage est impossible (comme pour O_3 en raison de son instabilité chimique ou NO en raison de son oxydation rapide en NO_2). Ainsi, le dioxyde d'azote, l'ammoniac, le monoxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont disponibles en bouteille à des concentrations comprises entre quelques ppm et quelques centaines de ppm. L'ozone est quant à lui, produit par un générateur interne à un analyseur d'ozone par photométrie UV commercialisé par la société MEGATEC modèle 49i tandis que le monoxyde d'azote NO est généré par action d'un acide sur une poudre de cuivre. La méthode de génération de NO sera détaillée dans le chapitre 4. La concentration maximale générale est 2,350 ppm. Les gaz polluants sont injectés dans le circuit fluide au moyen de régulateurs de débit massique (RDM). L'air zéro, généré à partir d'air atmosphérique asséché par deux cartouches de dessicant (Silica Gel) et purifié par passage dans une cartouche de charbon actif, est également injecté par un régulateur de débit massique. Cette triple filtration permet d'obtenir un air sec (moins de 3% d'humidité) débarrassé de toutes les molécules qui pourraient interférer avec les gaz cibles. La modification du ratio gaz polluant / air zéro grâce aux régulateurs de débit massique permet de moduler la concentration dans la chambre d'exposition. Les ouvertures des RDM sont contrôlées par ordinateur grâce à un instrument virtuel développé sous l'environnement LabVIEW. Le programme permet également de recueillir les mesures de température, d'humidité ainsi que les signaux issus des photodiodes en parfaite synchronisation avec les ouvertures des débitmètres durant toute la durée des tests par l'intermédiaire d'un multimètre de grande précision et haute résolution.

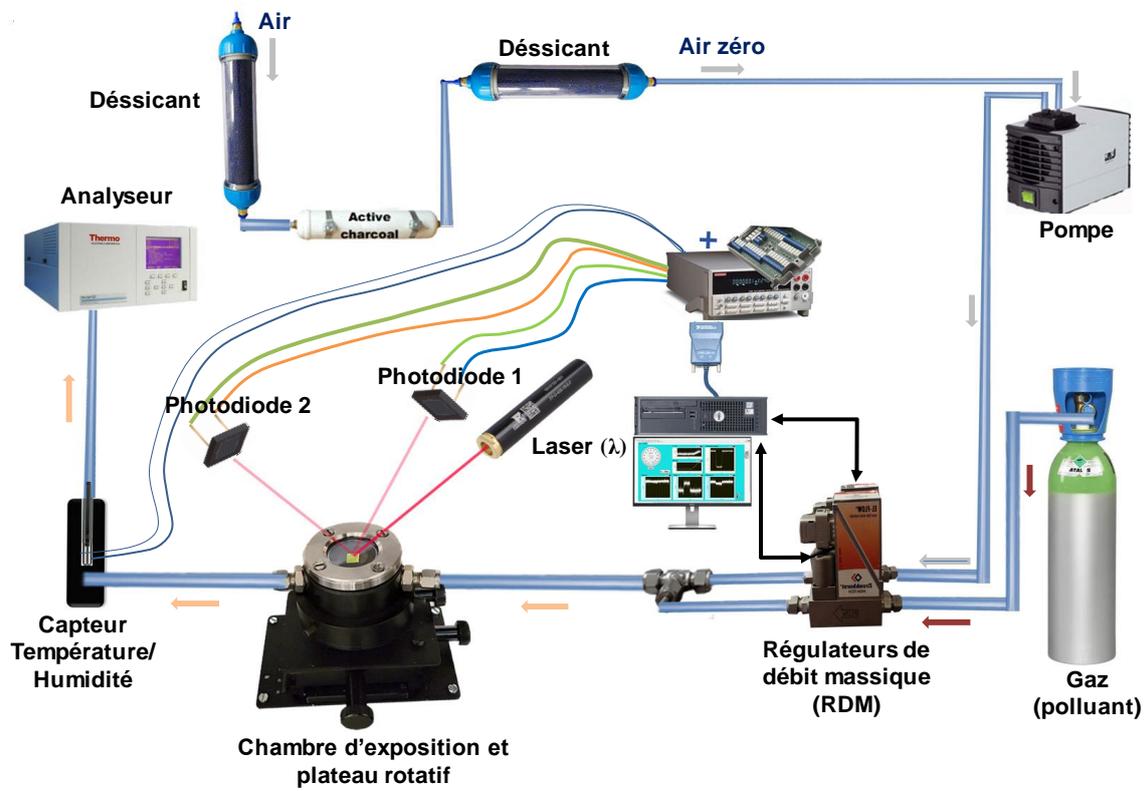


Figure III-30 : Schéma synoptique du banc d'essai optique, sous gaz, développé au laboratoire.

6. Développement du micro-capteur conductimétrique

6.1. Dépôt des couches fonctionnelles

Les dépôts de couche de phtalocyanine de cuivre sur les transducteurs conductimétriques ont été réalisés avec le même produit et des conditions de dépôt similaires à celles définies pour la conception des micro-capteurs plasmoniques. Une couche nanométrique de CuPc, commercialisée sous forme pulvérulente par la société Sigma Aldrich avec une pureté supérieure à 90%, est déposée par évaporation thermique sous vide ($P_{\text{résiduelle}} = 9 \cdot 10^{-6}$ mbar) sur un substrat d'alumine de 12mm^2 . La vitesse d'évaporation a été réglée à 0.2 nm/s pour obtenir des couches homogènes. La figure III-31 représente les photos et le schéma de la structure capteur conductimétrique. Le dépôt de la couche de CuPc a été effectuée sur la face supérieure du substrat présentant deux électrodes en forme de peignes interdigités (figure III-31a). Sur la face opposée (figure III-31b), une résistance de platine sérigraphiée de

résistance comprise entre 30 et 45 Ω , permet la régulation du capteur en température. Pour notre étude, nous avons décidé de maintenir le micro-capteur à 60°C pendant les expériences, température minimale permettant d'absorber les variations de température de la salle d'expérimentation (non climatisée durant l'été). Après le processus de dépôt, les épaisseurs des couches ont été confirmées par des mesures ellipsométriques. Pendant chaque processus de dépôt, les substrats ont été maintenus à température ambiante et aucun recuit thermique post-dépôt n'a été effectué.

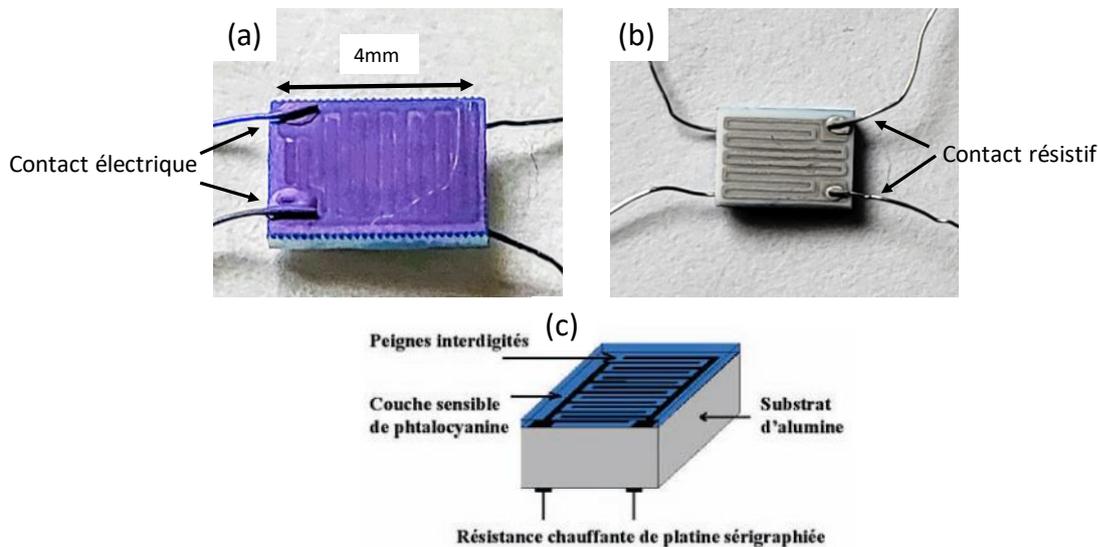


Figure III-31 : Photos de micro-capteur conductimétrique à phtalocyanine de cuivre (a) face supérieure avec électrodes interdigitées, (b) face inférieure avec résistance de chauffage sérigraphiée, (c) Vue 3D de la structure capteur conductimétrique.

6.2. Banc de mesure sous gaz des micro-capteurs conductimétriques

Pour la caractérisation sous gaz des micro-capteurs conductimétriques et l'évaluation des performances de détection, le circuit fluide ainsi que la chambre d'exposition ont été réalisés en PTFE (téflon) afin de minimiser l'adsorption des molécules de gaz sur les surfaces internes. Le gaz vecteur est de l'air zéro obtenue selon le même procédé que celui décrit précédemment. Le dioxyde d'azote NO₂ dilué dans de l'air synthétique est délivré par une bouteille de forte concentration, égale à 100 ±5ppm. Au cours des expériences, le NO₂ est dilué avec le gaz vecteur par un couple de régulateurs de débit massique contrôlés par ordinateur. À la sortie de la cellule de mesure, un analyseur commercial de NO_x (modèle 42i, Thermo Electron Corporation) surveille avec précision la concentration de NO₂ dans le circuit fluide.

Le débit est maintenu pour toutes les expériences à 0,75l/min. Afin de moduler l'humidité de l'air dilué, une unité de production d'humidité a été incluse dans la ligne fluide. Ce système est constitué d'une cellule comprenant un média fibreux (disque de coton) imbibé par une quantité d'eau. Le système a été étalonné pour diverses quantités d'eau, ce qui a permis de déterminer la courbe de calibration de ce générateur d'humidité. Un capteur d'humidité relative hydroclip (Rotronic, model HC2A) ainsi qu'un capteur analogique de température (LM35) ont été installés dans la chambre d'exposition au gaz pour surveiller en permanence les conditions d'humidité relative et de température. Le niveau d'humidité relative du gaz balayant la chambre d'exposition, peut être maintenu stable durant plusieurs heures, l'humidité relative dépendant de la quantité d'eau distillée incluse dans le générateur d'humidité.

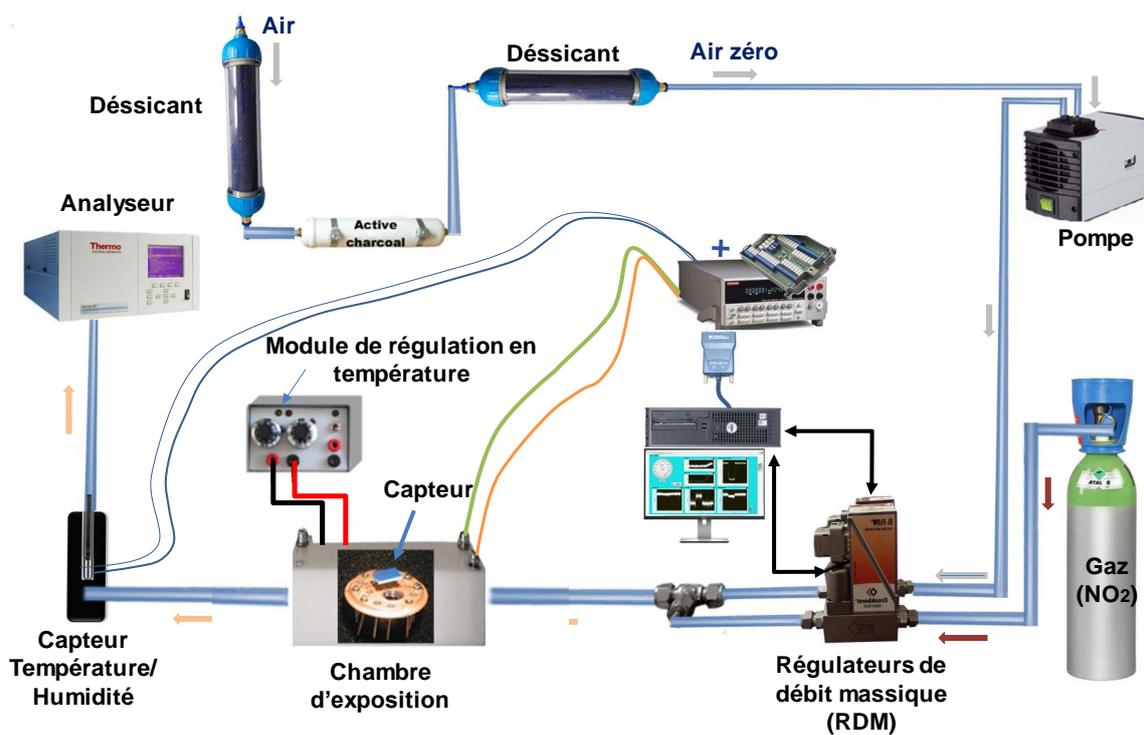


Figure III-32 : Banc de tests des capteurs conductimétriques, sous gaz.

6.3. Acquisition et mesures sous gaz

Lorsque l'on soumet le micro-capteur à des gaz, le rapport temps d'exposition/temps de recouvrement doit être choisi pour bénéficier d'une variation significative du signal du capteur par rapport au bruit (rapport signal/bruit élevé) et d'un bon niveau de réversibilité pour s'assurer des mesures répétables. Ainsi, le ratio 15min d'exposition au NO₂ / 60 min de recouvrement sous air zéro, a été retenu. Le choix du long temps de récupération, par rapport au temps d'exposition, est justifié par la difficulté d'éliminer les espèces NO₂ adsorbées sur la couche de phtalocyanine, surtout à basse température avec de l'air sec. La phtalocyanine de cuivre présente de manière intrinsèque une faible conductivité, de l'ordre de $10^{-7} (\Omega.cm)^{-1}$. Pour favoriser l'adsorption des gaz et ainsi produire des variations de conductivité plus importantes tout en évitant la dérive du micro-capteur induite par les variations potentielles de la température extérieure, la température de travail optimisée a été fixée à 60°C pour toutes les mesures. Afin de mesurer les variations de conductivité avec une grande précision, on mesure le courant I, image de la conductivité extrinsèque du matériau sensible, délivré par le micro-capteur polarisé sous une tension de 5V. La conversion du courant en tension est réalisée à l'aide d'un convertisseur électronique à gain réglable. Le système d'acquisition de données (Keithley, modèle 2700) piloté par le VI développé sous LabVIEW acquiert ensuite les valeurs de tension images de la conductivité électronique de la couche mince de CuPc durant toute la phase de test. De ces mesures sous gaz en fonction du temps et pour différentes concentrations sont déduites les courbes de calibration du micro-capteur. Plusieurs scénarii de test sont définis afin d'évaluer leurs différentes performances : sensibilité, répétabilité, reproductibilité, seuil de détection, résolution, hystérésis, sélectivité, stabilité comme nous le verrons dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Chapitre III Bibliographie

- [1] J. Brunet, A. Pauly, M. Dubois et al, «An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic semiconductor downstream a nanocarbonaceous chemical filter for selective detection of NO₂ in an environmental context. Part I: Development of a nanocarbon filter for the removal of ozone.,» *Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier, 2012, 173,*, pp. 659-667, 2012.
- [2] Y.-L. Lee, W.-C. Tsai, C.-H. Chang, Y.-M. Yang,, «Effects of heat annealing on the film characteristics and gas sensing properties of substituted and un-substituted copper phthalocyanine films.,» *Appl. Surf. Sci. 172*, p. 191–199, 2001.
- [3] J. Brunet, J.P. Germain, A. Pauly, J.P. Blanc., «Comparisons between NO₂ and O₃ sensing properties of phthalocyanines and n-InP thin films in controlled and non-controlled atmosphere.,» *IEEE Sens. J. 4*, p. 735–742, 2004.
- [4] Alexy, Marcin; Voss, Gundula; Heinze, Jürgen, «Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film,» *Anal Bioanal Chem*, p. 1628–1641, 2005.
- [5] Braun, A.; Tcherniac, J. *Berichte der Deutschen, chemischen Gesellschaft*, pp. 40,270, 1907.
- [6] Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.*, p. 1016, 1934.
- [7] Byrne, G. T.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R., «Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide,» *Journal of the Chemical Society*, pp. 1017-, 1934.
- [8] LINSTEAD, R. P., «Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Coburing,» *Journal of the Chemical Society*, pp. (Resumed), (0), 1016–, 1934.
- [9] Robertson, J. Monteath, «An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds.,» *Journal of the Chemical Society*, pp. (Resumed), (0), 615–, 1935.
- [10] G. De la Torre, C.G. Claessens, T. Torres,, «Eur. J. Org. Chem., 2000, 16, 2821.,» *Eur. J. Org. Chem*, pp. 16, 2821, 2000.
- [11] Hassan, A.K., et al., «Structural Studies of Thermally Evaporated Thin Films of Copper Phthalocyanine.,» *physica status solidi (a)*, pp. 91-101, 1992.
- [12] Kumar, Abhishek, «Development, characterization and experimental validation of metallophthalocyanines based microsensors devoted to monocyclic aromatic hydrocarbon monitoring in air,» Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, 2015.
- [13] Brosda, S., Wulff, H., Krien, U. et al, «Determination of amorphous layers on thick film Nasicon in dependence on different sintering processes,» *Ionics 1*, p. 242–245, 1995.
- [14] V. Paolucci, J. De Santis, L. Lozzi et al., «Layered amorphous a-SnO₂ gas sensors by controlled oxidation of 2D-SnSe₂,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 0925-4005, 2022.

- [15] Y.L. Lee, W.C. Tsai, C.H. Chang, Y.-M. Yang, «Effects of heat annealing on the film characteristics and gas sensing properties of substituted and un-substituted copper phthalocyanine films,» *Appl. Surf. Sci.* 172, p. 191–199, 2001.
- [16] Irimia-Vladu M, Głowacki ED, Troshin PA et al, «Indigo--a natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuit,» *Adv Mater*, 2012.
- [17] Głowacki ED, Voss G, Sariciftci NS, «25th anniversary article: progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics,» *Adv Mater*, 2013.
- [18] A. Baeyer, V. Drewsen, «Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd,» *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 15, p. 2856–2864, 1882.
- [19] Schönbein, C.F., «Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons,» *Journal für praktische Chemie*, pp. 349-353, 1852.
- [20] R. Criegee, *Justus Liebigs Ann Chem* 583:1–36, 1953.
- [21] Ruste, Jacky, «Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements,» *Techniques d'analyse*, 2006.
- [22] Brouri, Tayeb, «Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Autre,» *Université Paris-Est*, 2011.
- [23] Nicolet, T., «Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry,» *Thermo Nicolet Corporation*, 2001.
- [24] Bashara, R.M.A. Azzam and N.M., «a, in "Ellipsometry and polarized light",» *North Holland*, 1986.
- [25] N. Ghellai, A. Benmansour et N.-E. Chabane Sari, «Ellipsométrie spectroscopique,» *Photonique* 51, pp. 22-27, 2011.
- [26] G. Binnig, C. F. Quate et C. Gerber, «« The Atomic Force Microscope »,» *Physical Review Letters*, vol. 56, no 9, pp. 930-933., 1986.
- [27] Pauline Bacle, Lucas Henry, Caroline Rossi-Gendron, «La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique,» *CultureSciences chimie*, 2016.
- [28] O. Parriaux, Y. Jourlin, Brevet FR 1752510, 2017.
- [29] C. A. I. B.-F. A. S. Guinesi, «Ozonized Oils: A qualitative and quantitative analysis,» *Brazilian Dental Journal* 22(1), pp. 37-40, 2011.

Chapitre IV :

Etude expérimentale des potentialités des capteurs plasmoniques pour la détection des polluants atmosphériques

TABLE DES MATIERES CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DES POTENTIALITES DES CAPTEURS

PLASMONIQUES POUR LA DETECTION DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES..... 123

1. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU POINT DE FONCTIONNEMENT	124
2. CONTROLE FONCTIONNEL DE LA BASCULE ENERGETIQUE PAR VARIATION DE PRESSION.....	
.....	126
3. ETUDE DES POTENTIALITES DE DETECTION DES MICRO-CAPTEURS PLASMONIQUES VIS-A-	
VIS DES GAZ CIBLES.....	132
3.1. Mesures sous ozone (O_3)	132
3.2. Mesures sous dioxyde d'azote à fortes concentrations.....	133
3.3. Influence de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur les réponses.....	138
3.4. Etude des réponses au monoxyde d'azote.....	140
3.5. Etude des réponses à l'ammoniac.....	144
3.6. Etude des réponses au sulfure d'hydrogène.....	150
3.7. Etude des réponses au monoxyde de carbone	151
3.8. Inter-comparaison des réponses aux gaz.....	152
3.9. Interprétation des mécanismes réactionnels mis en jeu.....	153
3.10. Effet du traitement thermique de la couche sensible.....	154
4. CONCLUSION PARTIELLE.....	157

CHAPITRE IV BIBLIOGRAPHIE..... 158

Chapitre IV : Etude expérimentale des potentialités des capteurs plasmoniques pour la détection des polluants atmosphériques

Au sein de ce chapitre, les résultats expérimentaux issus des mesures sous gaz des capteurs plasmoniques, dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre précédent, seront présentés et analysés. Bien que le principe de fonctionnement de ces micro-capteurs soit basé sur l'excitation des modes plasmoniques, ils exploitent en plus un nouvel effet de commutation énergétique entre les ordres de propagation réfléchis 0 et -1 dû au couplage des modes plasmoniques excités par l'onde incidente. La simple acquisition des signaux issus des deux photo-détecteurs alignés sur les angles de réflexion et de diffraction correspondant aux ordres de propagation 0 et -1 et le calcul de la différence entre leurs signaux constituent une véritable information image de la variation d'indice de la couche sensible, modulée par la nature physico-chimique de son environnement. La variation de cette différence révèle ainsi la présence du polluant dans l'environnement du matériau sensible et son amplitude doit être corrélée à la concentration du gaz provoquant cette modulation. L'application que nous visons avec cette technologie de capteurs, à savoir la surveillance des polluants gazeux, est une approche innovante, à forte valeur ajoutée car elle est très rarement reportée dans la littérature. En effet, il existe un nombre très restreint d'articles scientifiques qui tentent de démontrer les potentialités des capteurs plasmoniques pour détecter et quantifier des polluants gazeux. Les travaux les plus aboutis sur le sujet parviennent à présenter des réponses avec un rapport signal/bruit extrêmement faible, ce qui affecte grandement la sensibilité, la résolution et le seuil de détection de tels micro-capteurs.

Compte tenu de l'état de l'art, les résultats présentés dans ce manuscrit peuvent être considérés comme les premières démonstrations de la possibilité de l'utilisation des capteurs plasmoniques pour la surveillance de la pollution et par ce fait, restent très exploratoires. Afin de mettre en évidence l'effet de bascule énergétique attendu et ajuster la géométrie du banc optique pour se placer au point de fonctionnement optimum, des tests de mesure en pression effectués avant chaque nouvelle mesure sous gaz sont effectués. Le protocole opératoire développé dans le cadre de cette thèse sera tout d'abord décrit et les résultats sous pression variable seront présentés. Dans la seconde partie de ce chapitre, les résultats des mesures sous gaz vis-à-vis des gaz ciblés dans le projet CAPTAIN seront détaillés et interprétés. Ainsi, les

performances de détection de réseaux de diffraction microstructurés revêtus par de fines couches d'or et par des couches fonctionnelles nanométriques de phtalocyanine de cuivre (CuPc) vis-à-vis du dioxyde d'azote NO_2 seront déterminées. Avec une approche similaire, les performances de détection de réseaux de diffraction microstructurés intégrant des couches fonctionnelles nanométriques d'indigo vis-à-vis de l'ozone O_3 seront également reportées. Dans une troisième et dernière partie, les réponses de ces micro-capteurs plasmoniques exposés à d'autres polluants gazeux présents dans l'atmosphère seront évaluées pour estimer leur degré de sélectivité et identifier les interférents les plus problématiques pour notre application.

1. Détermination expérimentale du point de fonctionnement

Après avoir déposé les couches fonctionnelles de phtalocyanine de cuivre ou d'indigo sur les microstructures diffractives et avant toute caractérisation sous gaz, la détermination expérimentale du point de fonctionnement est une étape initiale de première importance. Les microstructures diffractives produites sont des réseaux de diffraction sinusoïdaux à base de résine comportant une couche superficielle d'accroche de chrome (d'épaisseur typique = 3nm) sur laquelle est déposée une couche d'or de 150nm (voir section 5, chapitre III). Sur ces bicouches métalliques sont déposées par évaporation thermique les couches fonctionnelles nanométriques d'or ou d'indigo. Afin de bénéficier d'un nombre suffisant de sites d'adsorption pour les molécules gazeuses tout en assurant un switch intense et exploitable, l'épaisseur des couches fonctionnelles est un paramètre à optimiser. Une couche fonctionnelle épaisse, supérieure à 50nm, nuit à l'effet plasmonique à cause de l'absorption de ces couches à la longueur d'onde considérée. D'autre part, une couche fonctionnelle trop fine, inférieure à 20nm, ne permettrait pas de bénéficier d'une grande densité de sites d'adsorption, ce qui réduirait l'amplitude des réponses, engendrerait une sensibilité et une résolution peu élevées ainsi qu'une saturation de la réponse aux concentrations élevées. Afin de satisfaire ces contraintes optiques et physico-chimiques, un compromis a été proposé et les épaisseurs de couches fonctionnelles déposées sont comprises entre 20 et 50nm.

La figure IV-1 reporte les mesures de bascule énergétique entre les ordres réfléchis 0 et -1, en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser, sur 3 microstructures diffractives avec couche fonctionnelle d'indigo pour 3 épaisseurs. La première de ces mesures est effectuée sur une microstructure diffractive revêtue de 20nm d'indigo (figure IV-1a), la seconde revêtue de 35nm d'indigo (figure IV-1b), et la dernière revêtue de 50nm d'indigo (figure IV-1c).

La figure IV-2 reporte les mêmes mesures de bascule énergétique entre les ordres réfléchi 0 et diffractif -1, en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser, mais cette fois-ci sur 3 microstructures diffractives avec couche fonctionnelle de CuPc pour 3 épaisseurs. La première de ces mesures est effectuée sur une microstructure diffractive revêtue de 20nm de CuPc (figure IV-2a), la seconde revêtue de 35nm de CuPc (figure IV-2b), et la dernière revêtue de 50nm de CuPc (figure IV-2c).

Ces mesures préliminaires servent à déterminer le point de fonctionnement de chaque microstructure diffractive. Ce point de fonctionnement détermine l'angle d'incidence du laser à régler pour pouvoir exploiter de manière optimale l'effet de bascule énergétique. Pour cet angle, correspondant à un point de fonctionnement, on obtient des signaux optiques égaux entre les ordres réfléchi (0) et diffractif (-1). En analysant les figures IV-1 et IV-2, on peut remarquer deux points de fonctionnement pour chaque mesure de bascule énergétique. Pour chaque structure, le premier point de fonctionnement correspond à un angle d'incidence du laser compris entre 15° et 25°. Pour des raisons pratiques, ce premier point de fonctionnement n'est pas privilégié en raison de l'encombrement des dispositifs optiques (diode laser et photodiodes) lors des mesures sur le banc de test sous gaz. En effet, le banc de mesure de la bascule énergétique présenté dans la section 5 du chapitre précédent ne permet pas de mesurer l'efficacité de diffraction entre 25° et 35° pour l'ordre de diffraction (-1) en raison de l'angle de Littrow. Pour des angles d'incidence proches de l'angle de Littrow, la photodiode qui mesure la lumière de l'ordre diffractif (-1) devrait être réglée dans une position qui occasionnerait une coupure du faisceau laser incident. Notons que ce positionnement impossible à satisfaire justifie le manque de données entre ces deux angles mentionnés. Par conséquent, le deuxième point est choisi pour chaque structure étudiée et est situé à 48°, 48° et 45° pour les microstructures diffractives revêtues de 20nm, 35nm et 50nm d'indigo, respectivement et à 46°, 44° et 38° pour les microstructures diffractives revêtues de 20nm, 35nm et 50nm de phtalocyanine, respectivement. Ainsi, après avoir déterminé expérimentalement le point de fonctionnement de chaque microstructure diffractive, des mesures par variation de pression dans la chambre de mesure sont systématiquement réalisées comme contrôle fonctionnel de l'effet switch. En effet, une manière simple de valider le bon fonctionnement du capteur est de faire varier la pression dans l'enceinte. Une variation de pression (à température et humidité contrôlée) permet de faire varier l'indice optique dans l'enceinte.

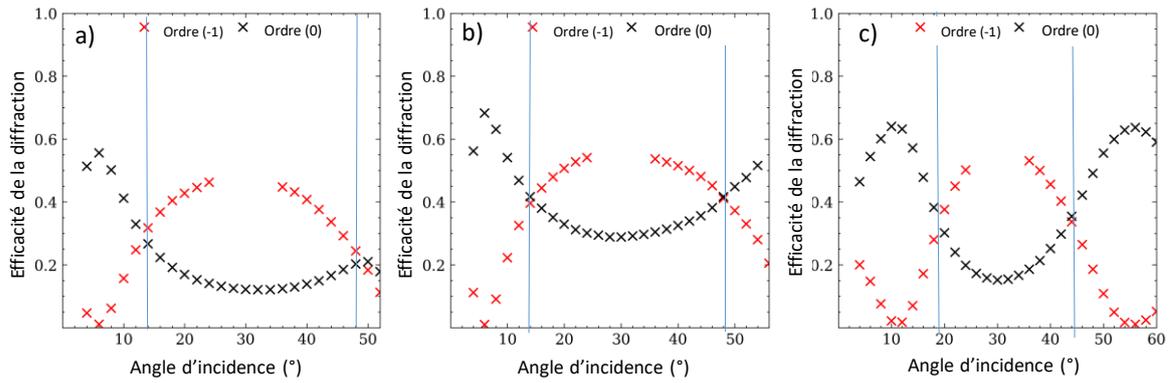


Figure IV-1 : Mesure de l'efficacité de la diffraction de l'ordre -1 (rouge) et de l'ordre 0 (noir) en fonction de l'angle d'incidence sur les réseaux de diffraction revêtus d'une couche de a) 20nm d'Indigo ; b) 35nm d'Indigo ; c) 50nm d'Indigo. Les lignes bleues pleines montrent les 2 points de fonctionnement observables sur chaque microstructure diffractive.

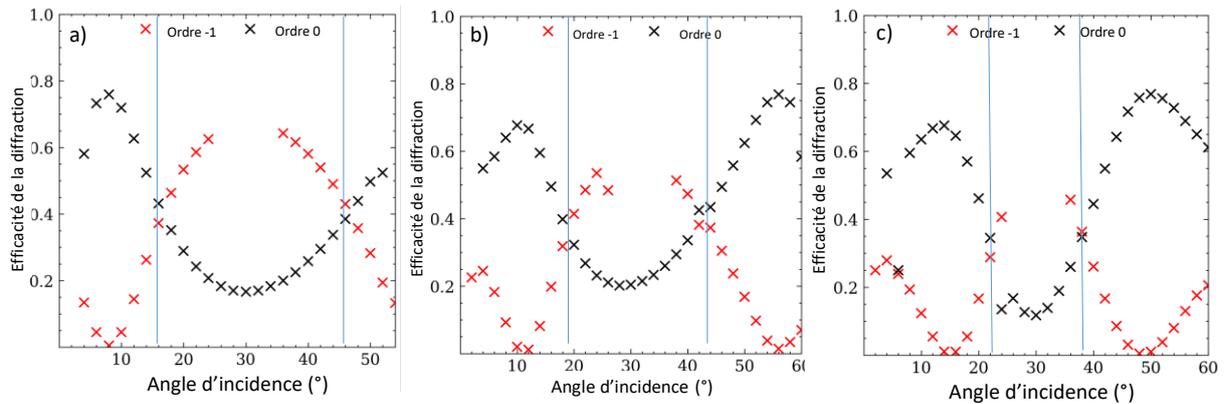


Figure IV-2 : Mesure de l'efficacité de la diffraction de l'ordre -1 (rouge) et de l'ordre 0 (noir) en fonction de l'angle d'incidence sur les réseaux de diffraction revêtus d'une couche de a) 20nm de CuPc ; b) 35nm de CuPc ; c) 50nm de CuPc. Les lignes bleues pleines montrent les 2 points de fonctionnement observables sur chaque microstructure diffractive.

A partir de ces différentes mesures expérimentales, les différents points de fonctionnement ont pu être déterminés et testés.

2. Contrôle fonctionnel de la bascule énergétique par variation de pression.

La mesure sous pression variable est une méthode simple mais efficace pour mettre en évidence que les transducteurs sont sensibles à une variation d'indice optique. La mesure consiste à placer une des microstructures diffractives intégrant la couche fonctionnelle dans la chambre de mesure et à ajuster l'angle d'incidence du laser à sa valeur (point de croisement) afin de se placer au point de fonctionnement. La chambre est ensuite mise en dépression, jusqu'à

environ -700 mbar par rapport à la pression atmosphérique, par pompage. Les signaux optiques mesurés par les 2 photo-détecteurs sont enregistrés de manière synchrone avec les variations de pression. Les figures IV-3 et IV-4 montrent les mesures de l'amplitude du signal de l'ordre diffracté (-1) et de l'ordre réfléchi (0) ainsi que du signal de différence optique entre ces deux ordres en fonction de la pression relative dans la chambre de mesure pour les microstructures diffractives avec couche fonctionnelle d'indigo (figure IV-3) et pour les microstructures diffractives revêtues de CuPc caractérisées en amont. Lors de la mise en dépression de la chambre, le signal de l'ordre 0 augmente tandis que celui de l'ordre -1 diminue. En effectuant une variation de pression dans la chambre de mesure, on modifie l'indice du milieu environnant de la microstructure diffractive avec couche fonctionnelle, ce qui engendre un déplacement du point de fonctionnement vers les angles de plus faibles valeurs lorsque la pression diminue. Cette commutation d'énergie entre les ordres diffracté et réfléchi est observée pour tous les transducteurs pendant les périodes d'accroissement et de diminution de la pression dans l'enceinte, quelle que soit l'épaisseur de la couche fonctionnelle, qu'il s'agisse d'indigo ou de CuPc. On constate sur les figures IV-3 b, d, f et sur les figures IV-4 b, d, f que le signal de différence entre les deux ordres présente la même allure que les variations de pression enregistrées. De plus, mesurer le signal de différence entre les deux ordres permet d'avoir une sensibilité deux fois plus importante que dans le cas de la mesure d'un seul ordre comme pour la plupart des capteurs plasmoniques qui exploite uniquement la variation de signal de l'ordre 0. [1] [2] [3].

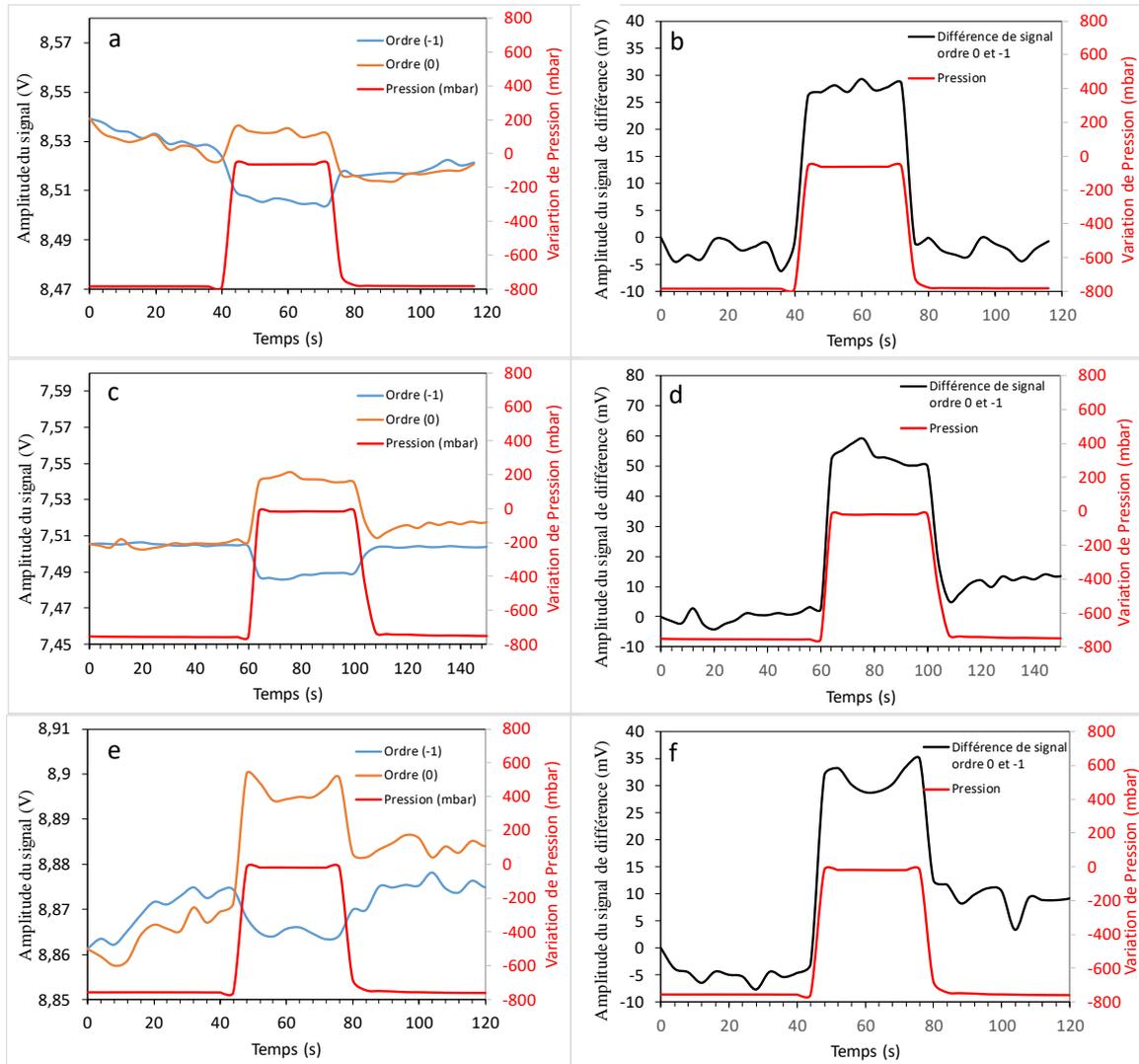


Figure IV-3 : Mesure du signal de l'ordre diffracté (-1) et de l'ordre réfléchi (0) en fonction de la pression sur un réseau Cr₃nm/Au₁₅₀nm revêtu d'une couche d'indigo d'épaisseur égale à a) 20nm ; b) 35nm et c) 50nm. Les courbes b, d et f représentent les différences de signal entre les ordres -1 et 0 en fonction de la pression sur un réseau revêtu de 20, 35 et 50 nm d'indigo respectivement.

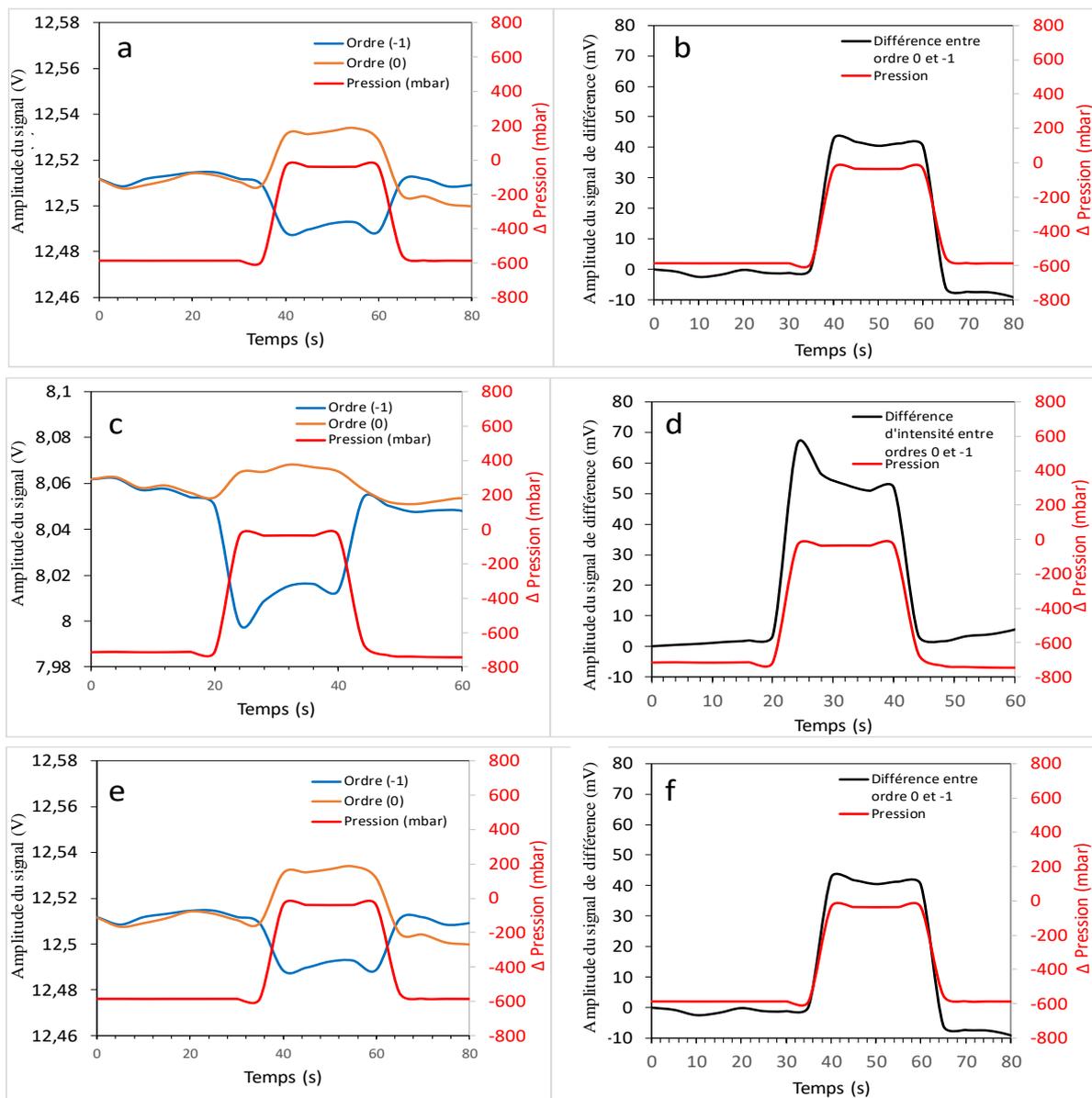


Figure IV-4 : Mesure du signal de l'ordre diffracté (-1) et de l'ordre réfléchi (0) en fonction de la pression sur un réseau Cr₃nm/Au₁₅₀nm revêtu d'une couche de phtalocyanine de cuivre d'épaisseur égale à a) 20nm ; b) 35nm et c) 50nm. Les courbes b, d et f représentent les différences de signal entre les ordres -1 et 0 en fonction de la pression sur un réseau revêtu de 20, 35 et 50 nm de CuPc respectivement.

Le changement de pression dans la chambre de mesure engendre un changement de l'indice du milieu environnant de la microstructure diffractive avec couche fonctionnelle. La variation de l'indice de réfraction en fonction du temps peut alors être calculée à partir de la longueur d'onde (en μm), de la température (en $^{\circ}\text{C}$) et de la variation de pression créée (en Pa). L'équation d'Edlén [4] établit la valeur de l'indice n_p en fonction de la pression P:

$$n_p = 1 + 10^{-8} \times \left(8343.05 + \frac{2406294}{130 - 1/\lambda^2} + \frac{15999}{38.9 - 1/\lambda^2} \right) \times \frac{P}{96095.43} \\ \times \frac{1 + 10^{-8}(0.601 - T \times 0.00972)P}{1 + T \times 0.0036610}$$

Équation IV-1

avec T : la température, constante au cours de l'expérience et est égale à 24°C ;

λ : la longueur d'onde, choisie à 850nm pour limiter l'absorption optique par le matériau fonctionnel ;

P : la pression en Pascal ;

La variation de pression dans la chambre peut donc être traduite en variation d'indice. La figure IV-5-a représente le signal différence entre les deux ordres de diffraction en fonction du temps de la microstructure diffractive avec couche de 50nm de CuPc pour une variation de l'indice de réfraction effectif déterminée d'après la variation de pression exercée dans la chambre. Ces mesures montrent clairement la réponse des transducteurs plasmoniques aux variations de l'indice de réfraction : le signal de différence entre les deux ordres suit le changement de l'indice de réfraction du milieu environnant de la microstructure diffractive. La sensibilité est calculée à partir du coefficient directeur de la fonction de transfert (figure IV-5-b) qui représente le signal de différence en fonction de la variation de l'indice de réfraction. Cette courbe est obtenue à partir de la figure IV-5-a en traçant la sortie (le signal de différence) en fonction de l'entrée (le changement d'indice). Cette fonction de transfert donne accès à la sensibilité (s) qui, couplée au bruit du signal ($\sigma = 1\text{mV}$), permet d'évaluer la limite de détection des transducteurs ($\text{LOD} = \frac{3\sigma}{s}$). La figure IV-5-b donne une sensibilité égale à 4.10^5mV/RIU et une limite de détection (LOD) pour une variation d'indice (Δn) égale à $7,5.10^{-6}$ RIU (RIU : unité d'indice de réfraction) pour la microstructure revêtue de 50nm de CuPc. Concernant la microstructure revêtue de 35nm CuPc, on trouve une sensibilité égale à $3,6.10^5\text{mV/RIU}$ et une LOD égale à $\Delta n = 8,3.10^{-6}$ RIU alors que pour la microstructure revêtue de 20nm CuPc, on trouve une LOD égale à $\Delta n = 10,3.10^{-6}$ RIU pour une sensibilité égale à 3.10^5mV/RIU . Pour les microstructures diffractives revêtus d'indigo on trouve des sensibilités plus faibles que celles calculées avec les microstructures revêtues de CuPc. La figure IV-6-b donne une sensibilité égale à $1,4.10^5\text{mV/RIU}$ et une LOD égale à $\Delta n = 20.10^{-6}$ RIU pour la microstructure revêtue de 20nm de CuPc. Pour la microstructure revêtue de 35nm d'indigo, on trouve une sensibilité égale $2,5.10^5\text{mV/RIU}$ et une LOD égale à $\Delta n = 14.10^{-6}$ RIU. Enfin, pour la microstructure revêtue de

50nm d'indigo, on trouve une sensibilité égale $1,8 \cdot 10^5 \text{mV/RIU}$ et une LOD égale à $\Delta n = 16 \cdot 10^{-6} \text{RIU}$. Ces valeurs de sensibilité et de LOD sont résumées dans le tableau IV-1.

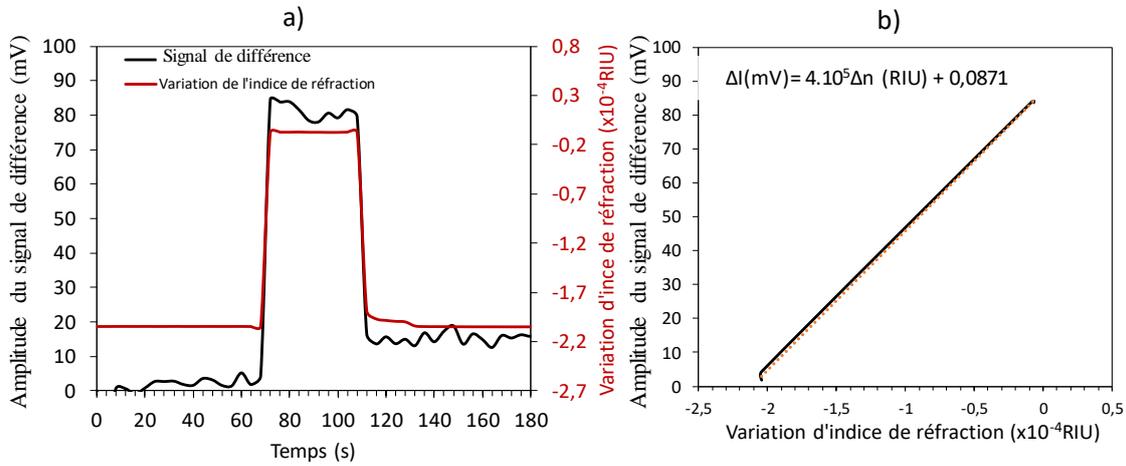


Figure IV-5 : a) Signal de différence des ordres -1 et 0 en fonction de la variation d'indice de réfraction sur un réseau 50 nm de CuPc. B) Signal de différence des ordres 0 et -1 en fonction de la variation d'indice pour la microstructure diffractive intégrant 50nm de CuPc (mesure prise entre 60 et 75 secondes à partir de (a))

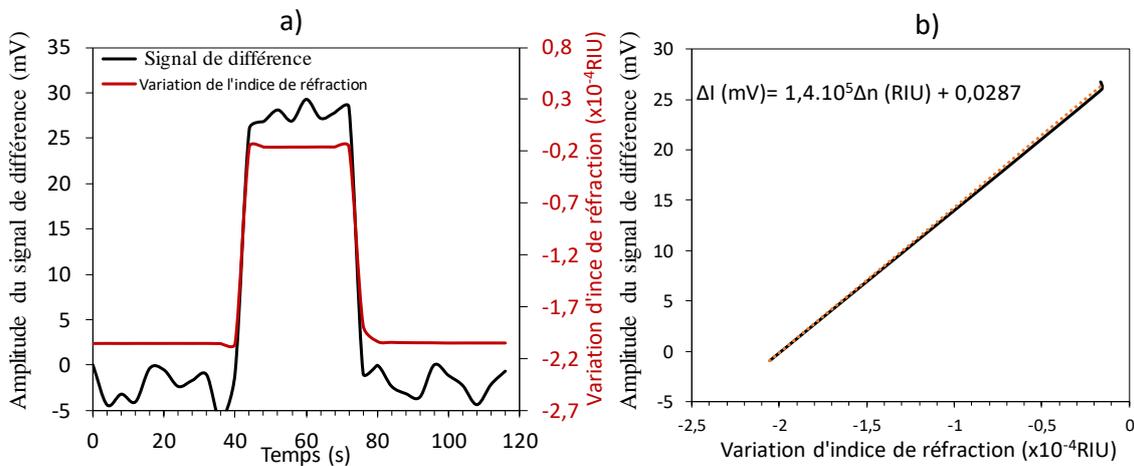


Figure IV-6 : a) Signal de différence des ordres -1 et 0 en fonction de la variation d'indice de réfraction sur un réseau 50 nm d'indigo. B) Signal de différence des ordres 0 et -1 en fonction de la variation d'indice pour la microstructure diffractive intégrant 50nm d'indigo (mesure prise entre 35 et 50 secondes à partir de (a))

Couche fonctionnelle	Indigo			CuPc		
	20nm	35nm	50nm	20nm	35nm	50nm
Épaisseur	20nm	35nm	50nm	20nm	35nm	50nm
Sensibilité (10^5mV.RIU^{-1})	1.4	2.5	1.8	3	3.6	4
LOD (10^{-6}RIU)	20	14	16	10.3	8.3	7.5

Tableau IV-1 : Sensibilité et LOD des microstructures pour différentes épaisseurs de couches fonctionnelle.

A partir de ce tableau de résumé, on observe un premier résultat tangible de ce capteur plasmonique qui démontre sa réponse à une variation d'indice qui est relativement reproductible puisque la sensibilité (mV/RIU) est de l'ordre de 10^5 et que les limites de détection sont de l'ordre de 10^{-5} RIU. La dispersion sur ces deux valeurs est attribuée majoritairement aux variations des réponses plasmoniques (courbes de switch) liées aux réseaux de diffraction et pas aux couches fonctionnelles.

3. Etude des potentialités de détection des micro-capteurs plasmoniques vis-à-vis des gaz cibles

3.1. Mesures sous ozone (O_3)

Après avoir mis en évidence et quantifié la sensibilité des transducteurs à une variation d'indice optique en modulant la pression dans la chambre de mesure et avoir ajusté de manière optimale le point de fonctionnement, les premiers essais ont été réalisés pour la détection des gaz cibles. Les microstructures recouvertes d'indigo ont été soumises à l'ozone (O_3), la concentration maximale testée étant de 2 ppm, concentration maximale que le générateur d'ozone peut délivrer. Bien que les transducteurs plasmoniques fonctionnalisés par les couches d'indigo répondent aux variations d'indice optique calculées en amont se traduisant par une variation du signal de différence entre les deux modes, aucune variation du signal de différence n'est observée lorsque les microstructures revêtues de 20, 35 et 50 nm d'indigo sont exposées à l'ozone. Suite à toutes ces mesures infructueuses vis-à-vis de l'ozone, d'autres essais ont été effectués avec les transducteurs revêtus de ces mêmes couches d'indigo fonctionnelles exposés à d'autres gaz à des concentrations plus élevées. Les transducteurs ont ainsi été soumis au NO_2

(50ppm), puis au NH_3 (50ppm), ensuite au H_2S (50ppm) et enfin au NO (25ppm). Aucune réponse significative n'a été enregistrée pour tous ces gaz, quelles que soient les microstructures revêtues d'indigo. On constate également que ces microstructures sont celles qui présentent une sensibilité plus faible et une LOD plus élevée à une variation d'indice en comparaison avec les microstructures revêtues de CuPc, destinées à la mesure du NO_2 . Nous en concluons que, contrairement à ce que l'on prédisait, ni la physisorption, ni la chimisorption de molécules gazeuses (l'ozone est connu pour convertir l'indigo en isatine) ne semble se traduire par une variation de l'indice de réfraction.

Important: Compte tenu de l'absence de réponse des transducteurs plasmoniques revêtus d'indigo vis-à-vis de l'intégralité des gaz testés, seuls les résultats obtenus avec les transducteurs revêtus de CuPc sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

3.2. Mesures sous dioxyde d'azote à fortes concentrations

Les essais sous dioxyde d'azote (NO_2) ont été réalisés sur les transducteurs diffractifs revêtus de CuPc pour les 3 épaisseurs. La figure IV-7 représente l'évolution des signaux des ordres réfléchi (0) et diffractif (-1) en fonction du temps et à température ambiante lors de l'exposition à une concentration de NO_2 de la structure diffractive intégrant une couche fonctionnelle de phtalocyanine de cuivre d'épaisseur égale à 35 nm. La séquence d'exposition comprend 3 phases :

- une phase ① durant laquelle la cellule est balayée par un flux d'air sec et dénué de polluants ; la durée de cette phase est de quelques minutes et sert à apprécier la stabilité des signaux sous air zéro ;

- une phase ② correspondant à la période d'exposition du réseau optique fonctionnalisé à 50 ppm de NO_2 dilué dans de l'air zéro ; la réponse du micro-capteur est mesurée durant cette phase ;

- une phase ③ durant laquelle la structure est de nouveau exposée à l'air zéro afin de désorber les espèces gazeuses adsorbées durant la phase précédente ; cette phase permet d'apprécier l'efficacité ainsi que la cinétique de désorption dans les conditions opératoires choisies.

Durant les 3 phases, le banc de mesure maintient un débit de gaz constant égal à 45 l/h dans la cellule de mesure et les signaux des ordres sont enregistrés avec une période égale à 10s.

Pour cette structure, l'angle d'incidence du laser a été réglé à 44° , conformément au point de fonctionnement déterminé lors de la caractérisation du switch optique comme le montre la figure IV-2-b. On peut tout d'abord observer durant la phase ① l'équilibre entre les signaux lumineux des ordres 0 et -1 puisqu'elles évoluent de la même manière et sont presque superposés. Même si elle reste de faible amplitude, la décroissance des signaux des 2 ordres peut s'expliquer par une variation de température ou/et par la désorption des espèces préalablement adsorbées sur la couche fonctionnelle sous air zéro. Il convient de rappeler que les mesures sont effectuées à température ambiante, ce qui engendre une désorption à cinétique lente des molécules gazeuses et une température de la structure non régulée, donc impactée par les variations thermiques de son environnement.

Durant la phase ②, l'injection de 50 ppm de NO_2 au voisinage de la couche fonctionnelle crée un déséquilibre énergétique entre les deux ordres, observable sur la figure IV-7. Ce déséquilibre se traduit par une augmentation du signal de différence entre le faisceau réfléchi et le faisceau diffracté. En présence du gaz cible dans l'environnement du transducteur, les molécules de NO_2 s'adsorbent en grande partie en surface et peuvent également diffuser avec une cinétique lente dans le volume de la couche de CuPc. Cette physisorption modifie l'indice optique de la couche de CuPc, donc l'indice effectif du plasmon, ce qui provoque une modification de la position angulaire du point de fonctionnement. Comme la mesure est à angle d'incidence fixe, le décalage du point de fonctionnement en présence de NO_2 se traduit par un signal de différence croissant. La figure IV-8 représente le signal de différence entre les deux ordres ($I_0 - I_{-1}$) en fonction du temps, mesurée durant les phases de pré-exposition ①, d'exposition ② et recouvrement ③. Pour 5 minutes d'exposition à 50 ppm de NO_2 , on mesure un signal de différence entre les deux ordres égale à 13mV avec un niveau bruit σ_{signal} égal à environ 1mV.

Durant la phase ③ de recouvrement sous air zéro, les niveaux de signal des deux ordres convergent vers une valeur commune comme on peut l'observer sur la figure IV-7, phénomène qui reste lent puisque non activé thermiquement (désorption à température ambiante). À l'issue de cette phase de recouvrement, on note une irréversibilité de la réponse puisque les signaux des 2 ordres ne retrouvent pas leurs valeurs initiales mesurées durant la phase de pré-exposition et que le signal de différence n'est pas nul. Deux facteurs expliquent cette réversibilité incomplète :

- le nombre très important de sites d'adsorption disponibles vis-à-vis du NO_2 au sein de la couche fonctionnelle, en surface mais également en volume, difficilement régénérables sans apport d'énergie thermique,
- le ratio temps d'exposition/temps de recouvrement trop faible pour retrouver un équilibre énergétique entre les 2 ordres. Il convient de l'augmenter pour bénéficier d'une meilleure réversibilité et ainsi, limiter l'empoisonnement de la couche fonctionnelle par les polluants et implicitement augmenter la durée de vie de ces micro-capteurs.

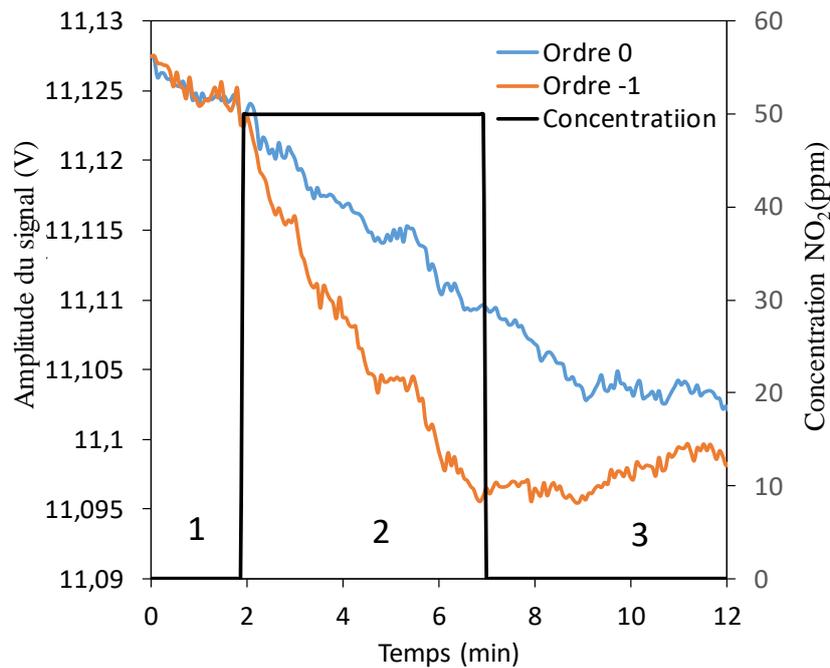


Figure IV-7 : Amplitude du signal des deux ordres réfléchi (0) et diffracté (-1) en fonction du temps d'une microstructure diffractive intégrant 35nm de CuPc comme couche fonctionnelle, maintenue 2 minutes sous air zéro, puis exposée 5 minutes à 50 ppm de NO_2 , puis régénérée 5 minutes sous air zéro. Les mesures ont été effectuées à température ambiante, sous air sec avec un débit gazeux régulé à 45 l/h.

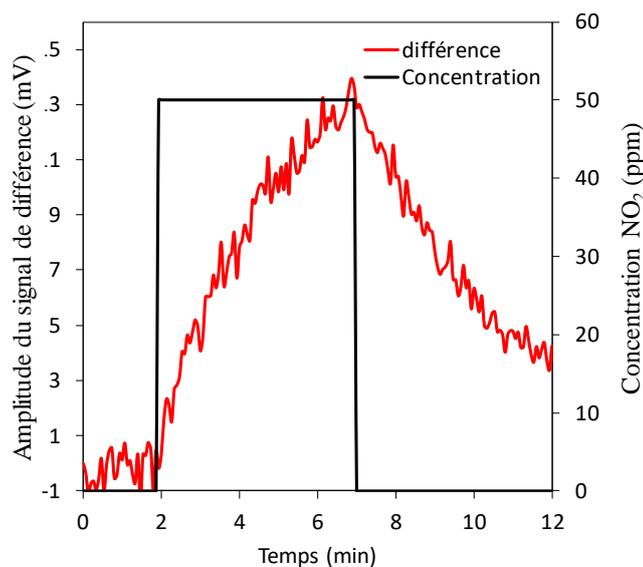


Figure IV-8 : Signal de différence entre ordres (0) et (-1) en fonction du temps d'une microstructure diffractive intégrant 35nm de CuPc comme couche fonctionnelle, mesurée durant une séquence d'exposition au NO₂ identique à celle de la figure IV-7.

Afin de déterminer la sensibilité, la limite de détection et l'éventuelle linéarité de la réponse, des tests sous différentes concentrations de NO₂ ont été effectués. La figure IV-9 représente l'évolution en fonction du temps du signal de différence des deux ordres diffracté et réfléchi de la microstructure revêtue de 35nm de CuPc pour des concentrations croissantes de NO₂. Trois cycles ont été successivement enregistrés, correspondant à trois rapports NO₂/air différents allant de 20 à 60 ppm avec un pas de concentration de 20 ppm. La structure a été maintenue durant 60 minutes sous air zéro, exposée durant 15 minutes sous NO₂ puis régénérée 60 minutes sous air zéro avant une nouvelle exposition au NO₂. De manière similaire au test précédent, on observe une augmentation du signal de différence entre les deux ordres pendant l'exposition au NO₂, qui s'adsorbe dans la couche et modifie son indice optique. La réponse dynamique obtenue est similaire à celle observable pour les micro-capteurs conductimétriques intégrant une couche sensible de CuPc : une réponse significative au NO₂ avec une cinétique d'adsorption suffisamment lente pour ne pas atteindre de valeur stable du signal à l'issue de la phase d'exposition. Ce profil de réponse témoigne de la grande réactivité du matériau sensible avec le dioxyde d'azote et du grand nombre de sites d'adsorption pouvant être impliqués entre ce semi-conducteur de type p et ce polluant oxydant. Le rapport signal/bruit est élevé mais en dépit de la désorption incomplète des molécules de NO₂ de la couche sensible pendant l'étape de recouvrement sous air pur, l'amplitude de la variation du signal de différence mesurée entre les ordres augmente proportionnellement avec la concentration de NO₂ comme l'atteste la

figure IV-10 représentant la courbe d'étalonnage vis-à-vis du NO₂ obtenue à partir des résultats de la figure IV-9. Cette courbe de calibration correspond à la variation du signal de différence pendant l'étape d'exposition en fonction de la concentration en NO₂ dans la gamme de 20 à 60 ppm. Le signal de différence entre les deux ordres est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,98. La sensibilité, calculée à partir de la pente de l'ajustement linéaire de cette courbe de calibration, est égale à 0,6 mV.ppm⁻¹. La limite de détection (LOD), définie ici comme la plus petite concentration générant un signal appréciable avec une incertitude acceptable, se calcule toujours, comme pour les mesures sous variation de pression, à partir de l'amplitude du bruit ($\sigma = 1\text{mV}$) et de la sensibilité (S) du micro-capteur selon la formule :

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad \text{Équation IV-2}$$

D'après les mesures reportées sur la figure IV-10, la limite de détection est estimée à 5ppm. Ce seuil de détection a été confirmé expérimentalement puisque les tests sous NO₂ réalisées dans la gamme de concentration [1 - 4ppm] n'ont donné aucune réponse mesurable, la variation du signal de différence entre les deux ordres restant indiscernable du bruit observable.

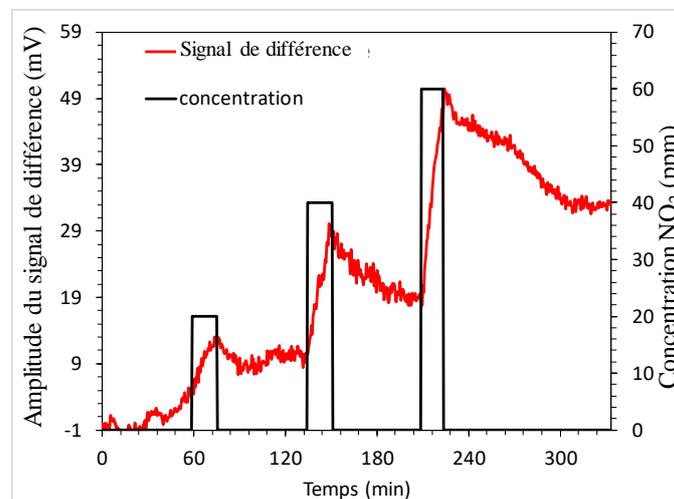


Figure IV-9 : Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 35 nm de CuPc en présence de NO₂ (0 - 60 ppm) et d'air pur, mesurées à température ambiante.

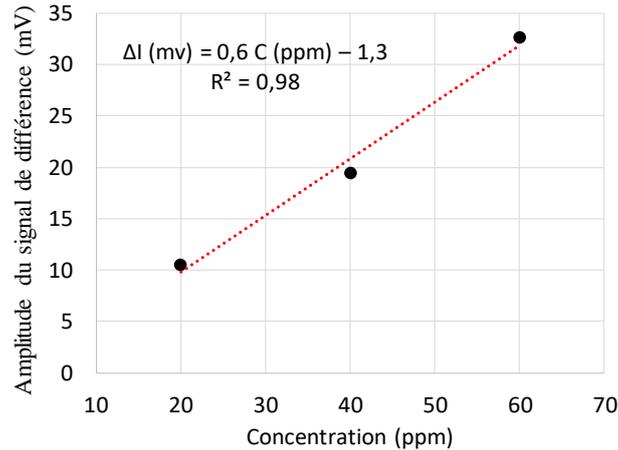


Figure IV-10 : Courbe d'étalonnage du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 35 nm de CuPc vis-à-vis du NO₂ dans la gamme 20-60 ppm.

3.3. Influence de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur les réponses.

Afin de quantifier l'influence de l'épaisseur de la couche fonctionnelle de CuPc sur les réponses obtenue vis-à-vis du NO₂, des mesures similaires à celles présentés précédemment ont été effectuées sur les deux autres transducteurs, à savoir les microstructures diffractives revêtues de 20nm et 50nm de CuPc. La figure IV-11 représente l'évolution du signal de différence entre les deux ordres diffracté et réfléchi en fonction du temps de la microstructure fonctionnalisée par une couche de 50nm de CuPc et exposée à des concentrations croissantes de NO₂. Trois cycles ont été successivement enregistrés, correspondant à trois rapports NO₂/air différents allant de 40 à 80 ppm avec un pas de concentration de 20 ppm. Comme pour le transducteur revêtu de 35nm de CuPc, le signal de différence des deux ordres augmente pendant l'exposition à différentes concentrations de NO₂, mais avec des rapports signal/bruit moins élevés. Le niveau de bruit moyen, $\sigma = 2\text{mV}$, est deux fois plus élevé que celui mesurable avec le transducteur revêtu de 35nm. La figure IV-12 représente la courbe d'étalonnage du micro-capteur plasmonique au NO₂ obtenue à partir des résultats reportés sur la figure IV-11. Elle correspond à la variation du signal de différence entre les deux ordres pendant l'étape d'exposition à différentes concentrations de NO₂ allant de 40 à 80 ppm par pas de 20 ppm. La courbe d'étalonnage est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. La sensibilité calculée à partir de la pente de l'ajustement linéaire est égale à $0,3 \text{ mV} \cdot \text{ppm}^{-1}$, soit 2 fois plus faible que celle obtenue pour le transducteur revêtu de 35 nm de CuPc. La limite de détection calculée à partir du niveau de bruit et de la sensibilité est égale à 20 ppm, soit quatre fois plus élevée que celle du transducteur revêtu de 35nm de CuPc.

Des mesures identiques à celles réalisées avec les transducteurs revêtus de 35 et 50nm de CuPc, ont également été effectuées avec le transducteur revêtu de 20nm. Toutefois, bien que l'effet de bascule énergétique ait été mis en évidence par les mesures sous pression variable, aucune réponse significative n'a été obtenu lors de l'exposition au NO₂, les variations observables restant du même ordre de grandeur que le niveau de bruit. Compte tenu des variations de signal mesurées par rapport à l'amplitude du bruit, les résultats ne seront pas illustrés.

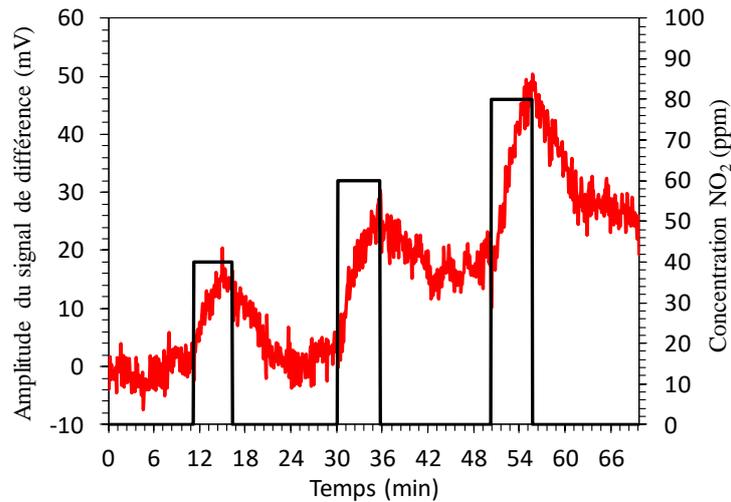


Figure IV-11 : Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50 nm de CuPc en présence de NO₂ (40 - 80 ppm) et d'air zéro.

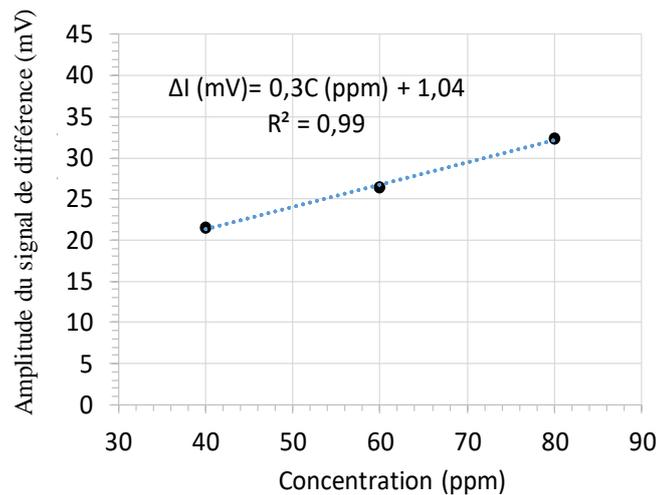


Figure IV-12 : Courbe d'étalonnage vis-à-vis du NO₂ du transducteur revêtu de 50nm de CuPc.

Les résultats expérimentaux issus des mesures sous NO₂ de différents réseaux microstructurés comportant différentes couches fonctionnelles de phtalocyanine de cuivre montrent le rôle déterminant de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur les performances de

détection. L'absence de réponses significatives des microstructures revêtue d'une couche de 20 nm d'épaisseur vis-à-vis du NO₂ peut s'expliquer par un taux d'adsorption (θ_{ads}) trop faible pour engendrer une variation de la réponse plasmonique, quelle que soit la concentration en NO₂, y compris lorsque celle-ci atteint plusieurs centaines de ppm. A contrario, une couche fonctionnelle de 50nm présente une densité de sites d'adsorption nettement plus importante, ce qui devrait se traduire par des réponses d'amplitude maximale et une sensibilité optimale parmi les épaisseurs étudiées. Or, si l'on compare les signaux de différence mesurés sous 40ppm de NO₂ pour des couches fonctionnelles d'épaisseurs 35 et 50nm, les valeurs sont sensiblement égales. En revanche, la sensibilité est 2 fois plus faible pour une couche de 50nm. Cette singularité pourrait s'expliquer par une adsorption/diffusion des molécules de NO₂ sur une épaisseur limitée de la couche fonctionnelle et non dans tout le volume. Si on fait l'hypothèse que les phénomènes d'adsorption/diffusion dans ces conditions expérimentales sont localisés sur les premières dizaines de nanomètre, la présence de NO₂ pourrait provoquer un changement d'indice optique dans le volume global de la couche de 35nm d'épaisseur tandis que pour une épaisseur égale à 50nm, la variation d'indice serait localisée dans la partie superficielle de la couche créant une couche à gradient d'indice optique. Comme l'intégralité des 50nm de phtalocyanine de cuivre ne serait pas affectée par ce changement d'indice, la réponse plasmonique serait globalement moins importante pour la couche la plus épaisse. Une épaisseur intermédiaire de 35nm semble donc être un bon compromis pour obtenir une bascule énergétique efficace et exploitable, des réponses au NO₂ significatives avec un rapport signal/bruit satisfaisant et bénéficier d'une sensibilité optimale, d'un seuil de détection de quelques ppm et d'une courbe de calibration bien linéaire.

3.4. Etude des réponses au monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote, de formule NO, est un gaz réducteur résultant de l'oxydation de l'azote dans l'air à haute température. C'est un gaz qui se transforme rapidement en NO₂ dans l'atmosphère, ces deux gaz étant regroupés sous la dénomination NO_x. Ces deux polluants étant impliqués dans un cycle de formation dans l'atmosphère, le monoxyde d'azote apparaît comme l'un des gaz interférents majeurs lorsque l'on veut développer des capteurs de NO₂. Aussi, les réponses des micro-capteurs plasmoniques à ce polluant ont été mesurées et comparées à celles obtenues vis-à-vis de NO₂.

Compte tenu de l'instabilité chimique du monoxyde d'azote dans l'air, ce gaz n'est pas disponible sous forme de bouteille. Aussi, il a été nécessaire de développer en laboratoire une méthode pour créer une source de monoxyde d'azote et exposer les micro-capteurs à ce polluant réducteur. La génération de vapeurs de monoxyde d'azote a été réalisée par réduction de l'acide nitrique dilué par de la poudre de cuivre selon la réaction chimique décrite par l'équation IV-3 :



Suite à cette réaction de production de NO et en présence de l'acide nitrique en excès, le monoxyde d'azote va se transformer en dioxyde d'azote selon la réaction IV-4 :



Ce protocole opératoire a permis de créer du monoxyde d'azote (NO) à forte concentration (>25ppm) et à faible teneur en NO₂ (<1ppm). Cependant, la production de NO est très fugace puisqu'au bout d'une minute en présence d'oxygène, la transformation du NO en NO₂ s'amorce. Pour calibrer cette source ad-hoc, les concentrations ont été mesurées grâce à notre analyseur à photoluminescence qui mesure simultanément les teneurs en NO₂, NO et NO_x, avec un temps de réponse de 10 secondes. Les mesures des réponses des micro-capteurs ont été faites pour un temps d'exposition court (environ 1 minute) de manière à éviter la présence majoritaire de NO₂. Dans nos conditions expérimentales, la concentration maximale de monoxyde d'azote produite par la réaction est égale à 25 ppm. Pouvant difficilement maîtriser la production de NO et sa dilution, l'ensemble des mesures ont été réalisés pour cette concentration. La Figure IV-13 représente la mesure des signaux de l'ordre diffracté (-1) et de l'ordre réfléchi (0) ainsi que le signal de différence de ces deux ordres (I₀ - I₋₁) en fonction de la concentration en monoxyde d'azote (NO) réalisée sur la microstructure diffractée revêtue de 20nm de CuPc. La même mesure a été réalisée sur la microstructure diffractive recouverte de 35nm CuPc et est reportée sur la figure IV-14. Durant ces mesures, les microstructures sont maintenues 2 minutes sous air zéro, puis exposées durant 1 minute sous NO et enfin régénérées 3 minutes sous air zéro. Durant les phases d'exposition sous air zéro, les deux ordres sont en équilibre de signal et la différence est presque nulle. En présence de NO dans la chambre d'exposition, l'effet de bascule énergétique entre les deux ordres se manifeste : l'amplitude du signal de l'ordre 0 augmente tandis que celui de l'ordre -1 diminue. La mesure du signal de différence entre les deux ordres (figures IV-13b et IV-14b) augmente considérablement en présence de NO avec une variation de 200mV pour le transducteur revêtu par 20nm de CuPc et de 150mV pour le transducteur revêtu de 35nm de CuPc. D'autre part, ces micro-capteurs

plasmoniques présentent une meilleure sensibilité et une cinétique d'adsorption plus rapide pour la détection du NO que pour celle du NO₂. Ces résultats sont inattendus car la réactivité des phtalocyanines vis-à-vis de NO n'est que très peu reporté dans la littérature contrairement à celle largement illustrée vis-à-vis du NO₂. En effet, le monoxyde d'azote est un gaz réducteur donc donneur d'électrons, contrairement au dioxyde d'azote qui est un oxydant donc accepteur d'électrons. Les phtalocyanines métalliques étant des semi-conducteurs moléculaires extrinsèques de type P qui présentent une forte délocalisation électronique due à leur caractère aromatique, l'injection d'électron par transfert de charges avec des gaz réducteurs adsorbés ne produit pas de changement significatif de leur conductivité électronique. Les micro-capteurs conductimétriques à base de phtalocyanines métalliques sont donc peu sensibles aux agents réducteurs. En revanche, on constate donc que le monoxyde d'azote produit une réponse plasmonique sur notre micro-capteur.

La couche de phtalocyanine étant en contact avec l'air depuis sa sortie de l'évaporateur, il n'est pas incohérent de considérer que sa surface est initialement occupée par d'autres espèces pré-adsorbées, notamment oxydantes, telles que l'oxygène. Lors de l'exposition au gaz cible, il se produit une adsorption compétitive entre les molécules de NO et ces espèces préadsorbées occupant déjà le site, ce qui affecte la cinétique d'adsorption qui peut être ralentie selon la force des interactions entre les espèces considérées et le matériau. Le NO étant un gaz réducteur, il favorise la désorption des espèces oxydantes et accélère leur désorption de la surface de la couche de CuPc. De plus, NO étant une petite molécule (plus petite que le NO₂), elle diffuse plus rapidement et plus facilement dans le volume de la couche de CuPc [5]. Cette diffusion de NO dans le volume peut alors se traduire par une modification significative de l'indice optique de la couche sensible et ainsi être à l'origine de la réponse plasmonique. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces résultats dans la suite de ce chapitre.

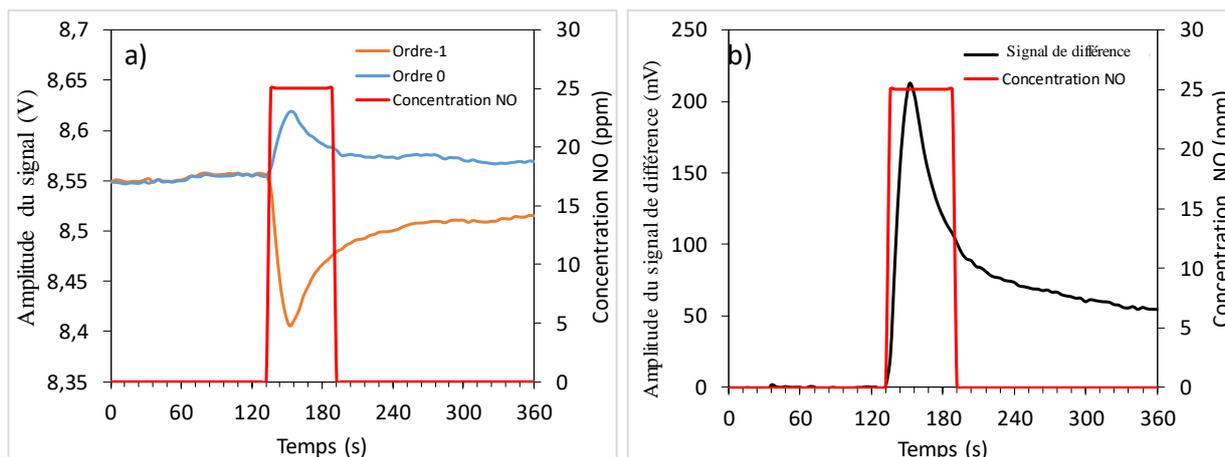


Figure IV-13 : a) Mesure des signaux de l'ordre diffracté (-1) et de l'ordre réfléchi (0) en fonction de la concentration de NO sur un réseau Cr_3nm/Au_150nm/CuPc_20nm ; b) signal de différence entre les ordres -1 et 0 en fonction de la concentration.

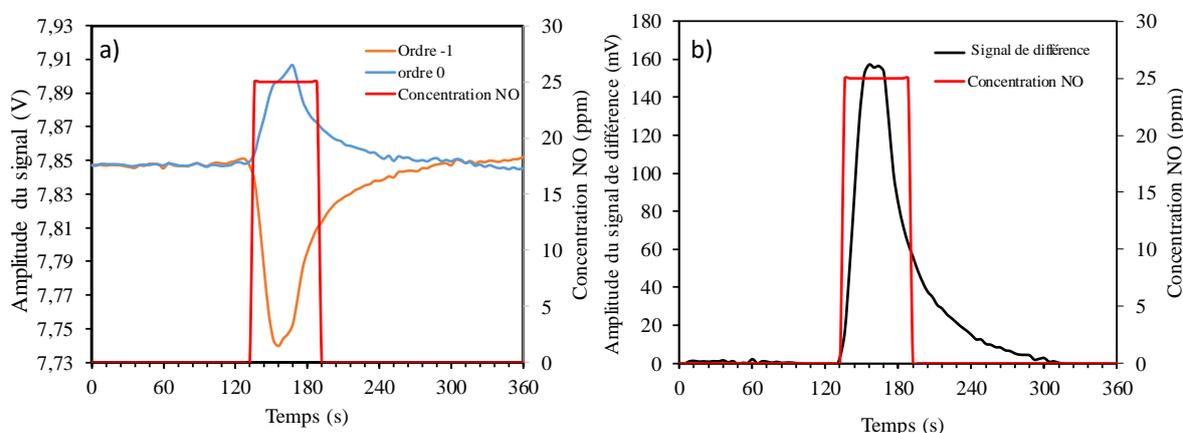


Figure IV-14 : Mesure des signaux de l'ordre diffracté (-1) et de l'ordre réfléchi (0) en fonction de la concentration de NO sur un réseau Cr_3nm/Au_150nm/ CuPc_35nm; b) signal de différence entre les ordres -1 et 0 en fonction de la concentration.

Forts des résultats inattendus obtenus lors des expositions au monoxyde d'azote, des tests complémentaires furent réalisés pour valider les variations de signal des ordres 0 et -1 des micro-capteurs plasmoniques induites par les gaz réducteurs. Pour cette étude, nous avons choisis de mesurer les réponses de nos micro-capteurs vis-à-vis de 3 autres gaz réducteurs, identifiés comme polluants atmosphériques, volcaniques ou industriels : l'ammoniaque (NH_3), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et le monoxyde de carbone (CO). Les réponses vis-à-vis de ces gaz sont reportées dans la suite de ce chapitre.

3.5. Etude des réponses à l'ammoniac.

L'ammoniac, de formule NH_3 , est un gaz corrosif, incolore, à l'odeur piquante caractéristique, que l'on trouve couramment dans la nature et qui se classe parmi les polluants réducteurs. Chimiquement plus stable que le monoxyde d'azote, l'ammoniac gazeux est disponible sous forme bouteille à concentration calibrée. Pour les tests, une bouteille d'ammoniac commercialisée par la société Linde Gas et de concentration nominale égale à 1000 ppm a été utilisée. Des expositions à concentrations plus faibles ont été possibles en diluant l'ammoniac par de l'air zéro grâce à un jeu de régulateurs de débit massique, selon un protocole et une architecture fluidique similaires aux mesures sous NO_2 .

La figure IV-15 représente le signal de différence entre les deux ordres ($I_0 - I_1$) en fonction du temps d'une structure diffractive revêtue d'une couche de 50 nm de CuPc, maintenue 2 minutes 30 sous air zéro, puis exposée durant 5 minutes à 30 ppm de NH_3 et enfin à nouveau maintenue durant 18 minutes sous air zéro. De manière similaire aux expositions vis-à-vis de NO , on observe une augmentation du signal de différence entre les deux ordres pendant l'exposition au NH_3 . Cette variation peut se justifier par une adsorption de molécules de NH_3 dans la couche de CuPc, ce qui engendre une variation de son indice optique. Pour une exposition de 5 minutes à 30 ppm de NH_3 , on mesure une différence de signal entre les deux ordres égale à 60mV avec un niveau bruit σ_{signal} égal à environ 1mV. A l'issue de la phase de recouvrement sous air zéro, on note ici aussi une irréversibilité de la réponse puisque le signal de différence ($I_0 - I_1$) ne retrouve pas sa valeur initiale mesurée durant la phase de pré-exposition et n'est pas nulle. Une désorption incomplète des espèces explique ce manque de réversibilité qui n'est pas favorisée à température ambiante.

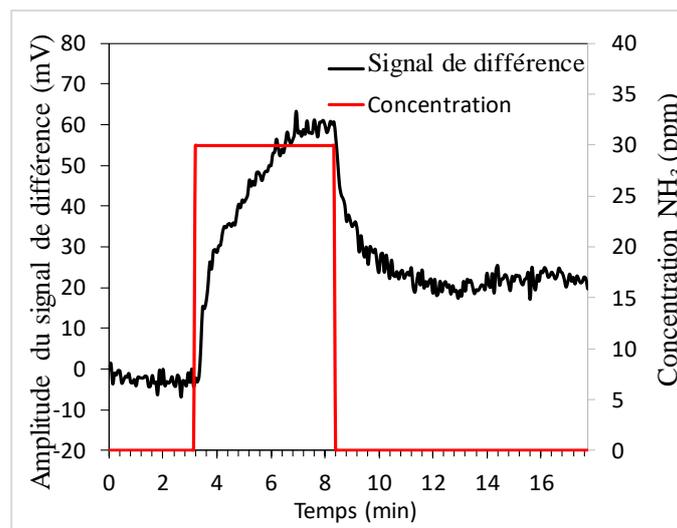


Figure IV-15 : Signal de différence entre ordres (0) et (-1) en fonction du temps d'une microstructure diffractive intégrant 50nm de CuPc comme couche fonctionnelle, mesurée durant une séquence d'exposition à 30 ppm de NH₃.

Afin de déterminer la sensibilité, la limite de détection et l'éventuelle linéarité de la réponse, des tests sous concentration variable de NH₃ ont été effectués. La figure IV-16-a représente l'évolution en fonction du temps du signal de différence des deux ordres diffracté et réfléchi de la microstructure revêtue de 50nm de CuPc pour des concentrations croissantes de NH₃. Trois cycles ont été successivement enregistrés, correspondant à trois rapports NH₃/air allant de 20 à 40 ppm avec un pas de concentration de 10 ppm. La structure a été maintenue durant 10 minutes sous air zéro, exposée durant 5 minutes sous NO₂ puis maintenue à nouveau sous air zéro durant 10 minutes avant une nouvelle exposition au NH₃. La réponse dynamique obtenue est similaire à celle observable pour le NO₂ avec une cinétique d'adsorption suffisamment lente pour ne pas atteindre de valeur stable du signal à l'issue de la phase d'exposition. Le rapport signal/bruit est élevé et, malgré la désorption incomplète des molécules de NH₃ de la couche sensible pendant l'étape de recouvrement sous air pur, on s'aperçoit que l'amplitude du signal de différence mesuré entre les ordres augmente proportionnellement avec la concentration de NH₃ comme l'atteste la figure IV-16-b représentant la courbe d'étalonnage vis-à-vis du NH₃ obtenue à partir des résultats de la figure IV-16-a. Cette courbe de calibration correspond à la variation du signal de différence pendant l'étape d'exposition en fonction de la concentration en NH₃ dans la gamme de 20 à 40 ppm. Le signal de différence entre les deux ordres est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,98. La sensibilité, calculée à partir de la pente de l'ajustement linéaire, est égale à 2mV.ppm⁻¹. La limite de détection est supérieure à la limite de détection calculée pour le NO₂ et est égale à 2 ppm.

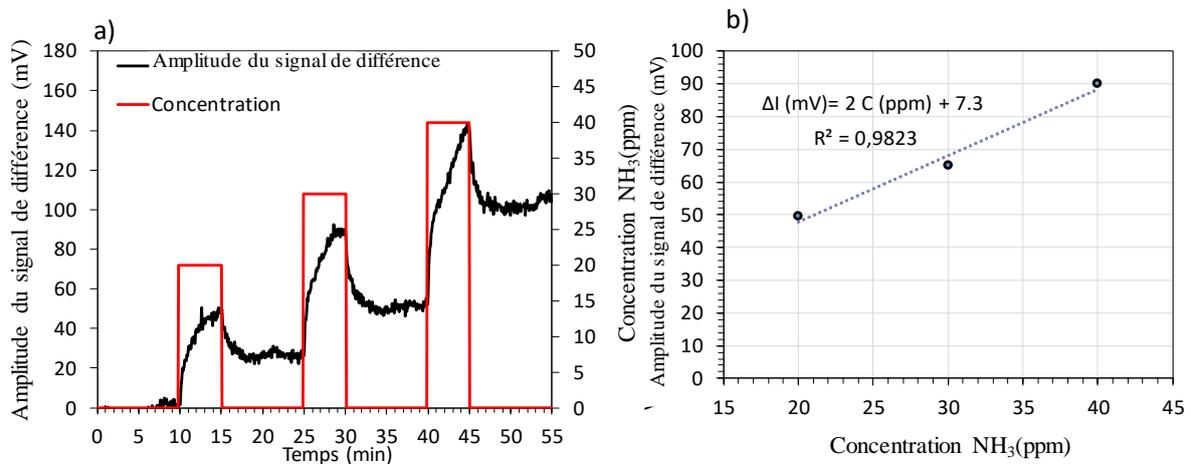


Figure IV-16 : a) Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50 nm de CuPc en présence de NH₃ (0 - 40 ppm) et d'air pur, mesurées à température ambiante ; b) Courbe d'étalonnage du même transducteur obtenue à partir de a).

Afin d'étudier la répétabilité de la réponse du transducteur optique au NH₃, un test de 5 cycles consécutifs a été effectué. Chaque cycle est composé de paliers consécutifs croissants de NH₃ (20-40-60-80-100 ppm), de durée égale à 5 minutes, espacés de 10 minutes sous air zéro. Le signal de différence entre les deux ordres ($I_0 - I_1$) en fonction du temps a été mesuré pendant l'expérience et est présenté sur la figure IV-17. Bien qu'il y ait une grande dérive de la ligne de base, une répétabilité des mesures est observable. Le transducteur plasmonique répond par une variation du signal de différence caractéristique à chaque concentration sélectionnée. La figure IV-18 correspond à la variation du signal de différence pour une séquence 20-40-60-80-100 ppm en NH₃.

D'après la courbes d'étalonnage précédemment incluse (voir Figure IV-16), un comportement linéaire de la réponse du capteur en fonction de la concentration de gaz peut être considéré en première approximation dans les gammes 0-40ppm. Néanmoins, à des concentrations plus élevées, nous observons des réponses du capteur plus faibles que celles prédites selon le modèle linéaire. Ceci est confirmé par la courbe d'étalonnage du même transducteur revêtu de 50nm de CuPc dans la gamme de concentration 0-100 ppm représentée dans la figure IV-18. La figure montre clairement que si la courbe d'étalonnage peut être décrite localement par une variation linéaire, celle-ci ne peut pas être généralisée à l'ensemble de la gamme de concentration sondée. La sensibilité est plus élevée à faible concentration de NH₃ (<

30 ppm) qu'à forte concentration de NH_3 . Ce comportement non linéaire du transducteur peut être interprété en tenant compte des interactions conduisant à l'adsorption du NH_3 sur la couche de CuPc. Une faible variation de la concentration de gaz induit une forte variation du taux d'adsorption et, par conséquent, une sensibilité plus élevée. À des concentrations plus élevées de NH_3 , ces sites d'adsorption spécifiques sur la couche de CuPc sont saturés de NH_3 , de sorte que la variation du taux d'adsorption sera faible et, par conséquent, la sensibilité sera faible.

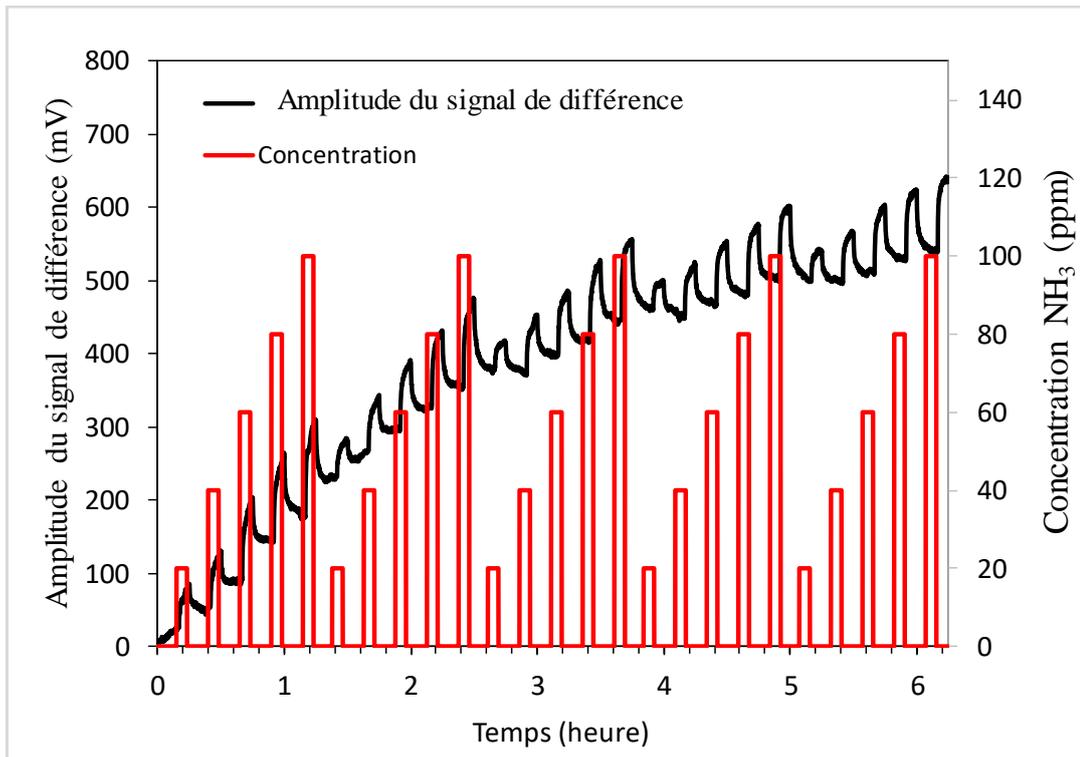


Figure IV-17 : Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50 nm de CuPc en présence de NH_3 (20-40-60-80 - 100 ppm) et d'air pur effectuées en 5 séquences, mesurées à température ambiante.

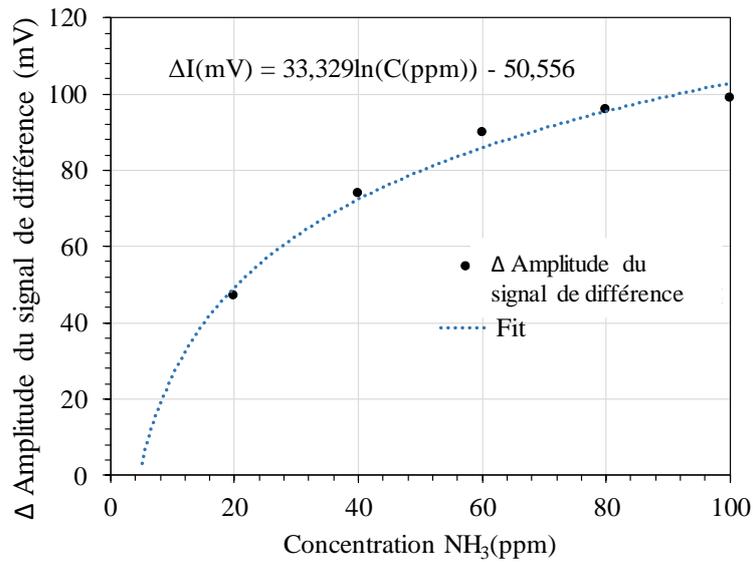


Figure IV-18 : Courbe d'étalonnage du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50nm de CuPc en fonction de la concentration en NH₃ pour une séquence 20-40-60-80-100.

Une fonction de transfert de modèle logarithmique a été utilisée pour éliminer la dérive des mesures montrée dans la figure IV-17, qui est en partie due à une désorption insuffisante et aux fluctuations de la température ambiante. Les résultats sont présentés dans la figure IV-19 et justifient la bonne répétabilité des mesures si la dérive est supprimée.

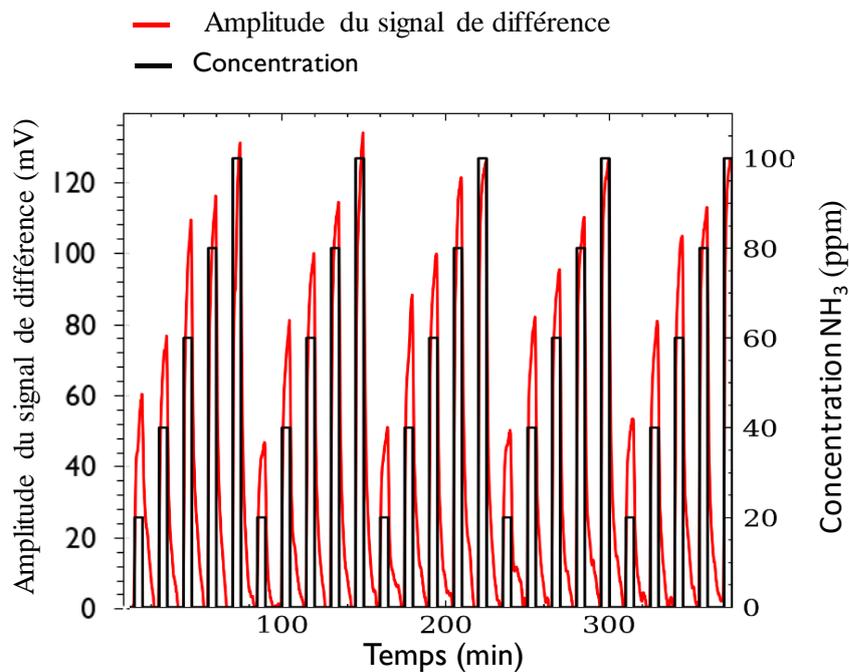


Figure IV-19 : Réponses dynamiques de la figure IV-17 réajustée.

Les résultats présentés jusqu'à présent vis-à-vis de NH_3 ont été réalisés avec la microstructure diffractive revêtue de 50nm de CuPc. Les mêmes essais ont été réalisés avec les deux autres microstructures, celles recouvertes de 20nm et 35nm de CuPc afin de vérifier la contribution de l'épaisseur de la couche fonctionnelle sur la réponse plasmonique. La figure IV-20 montre une étude comparative de l'évolution en fonction du temps du signal de différence vis-à-vis de la concentration croissante de NH_3 des trois microstructures diffractives revêtues de 20, 35 et 50nm de CuPc. Trois cycles ont été successivement enregistrés, correspondant à trois rapports NH_3 /air différents allant de 20 à 40 ppm avec un pas de concentration de 10 ppm pour chaque épaisseur de CuPc. Pour la périodicité du test, les microstructures sont maintenues 10 minutes sous air zéro, puis exposées durant 5 minutes sous NH_3 en enfin régénérées 10 minutes sous air zéro avant une nouvelle exposition au NH_3 . L'analyse des résultats de la Figure IV-20 révèle que seul le transducteur avec la couche de CuPc la plus épaisse, le transducteur revêtu de 50 nm de CuPc, est sensible de manière significative et proportionnellement à la concentration de NH_3 . Pour les transducteurs revêtus de 20 et 35 nm de CuPc, on n'observe pas de variation du signal de différence lorsqu'ils sont exposés au NH_3 . 50nm représente l'épaisseur minimale de phtalocyanine de cuivre pour obtenir une réponse significative au NH_3 . Tout comme pour le monoxyde d'azote, les résultats révèlent une réponse plasmonique de la couche de CuPc en interaction avec un autre gaz réducteur, à savoir NH_3 .

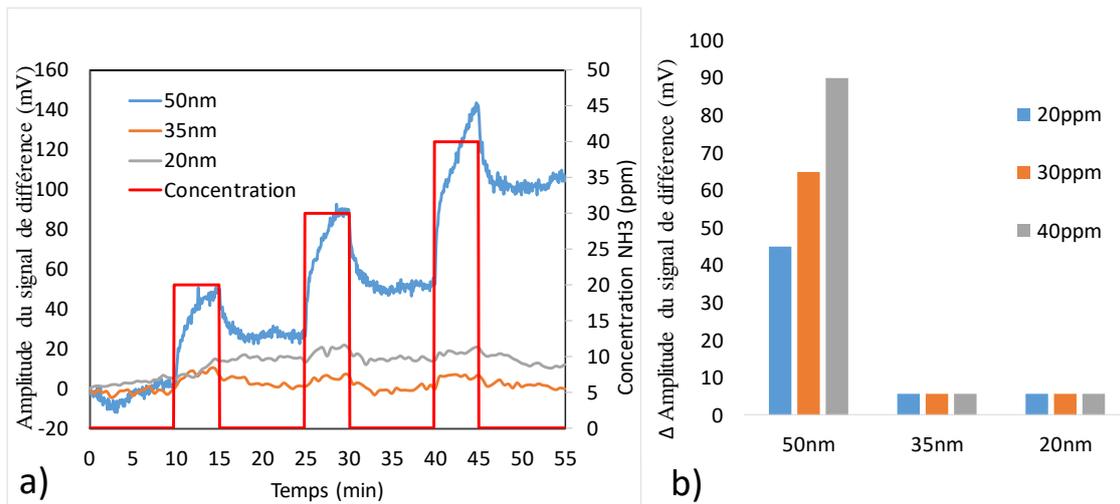


Figure IV-20 : a) Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 20, 35, 50 nm de CuPc en présence de NH_3 (0 - 40 ppm) et d'air pur, mesurées à température ambiante ; b) Variation du signal de différence pour chaque concentration dans (a) en fonction de l'épaisseur de CuPc (20, 35, 50 nm).

3.6. Etude des réponses au sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène, de formule H_2S , est un gaz réducteur, incolore, à odeur caractéristique d'œuf pourri. Comme pour les tests vis-à-vis de NH_3 , une bouteille commerciale à concentration calibrée égale à 200 ppm de H_2S a été employée comme source. Le même mode opératoire et le même banc de dilution a été utilisé pour ces mesures d'exposition. La figure IV-21 représente l'évolution en fonction du temps du signal de différence des deux ordres diffracté et réfléchi de la microstructure revêtu de 50 nm de CuPc pour des concentrations croissantes de H_2S . Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les tests avec le NH_3 . Trois cycles ont été successivement enregistrés, correspondant à trois rapports H_2S /air différents allant de 20 à 40 ppm avec un pas de concentration de 10 ppm. La structure a été maintenue durant 10 minutes sous air zéro, exposée durant 5 minutes sous H_2S puis régénérée 10 minutes sous air zéro avant une nouvelle exposition au H_2S . Les mesures reportées sur la figure IV-21 montrent une faible réponse du micro-capteur vis-à-vis du H_2S , avec un rapport signal/bruit bien plus faible que pour NO et NH_3 . Si une variation du signal de différence est observée pendant les phases d'exposition au H_2S , l'amplitude de cette variation est constante et n'est donc pas corrélée avec la concentration en H_2S . Enfin, durant les phases de recouvrement, on note que le signal de différence mesuré sous air zéro après chaque exposition est systématiquement supérieur à celui mesurable avant cette même exposition. On a donc une dérive de la valeur mesurable sous air qui peut être interprétée par une désorption inefficace des

molécules de H_2S en l'absence d'activation thermique. D'un point de vue métrologique, la réponse plasmonique de la microstructure est très faiblement impactée par la présence de H_2S par comparaison aux réponses mesurées sous exposition à NO et NH_3 . On tend alors vers une sélectivité préférentielle au NO . Pour les transducteurs revêtus de 20 et 35 nm de $CuPc$, on n'observe pas de variation du signal de différence lorsqu'ils sont exposés au H_2S .

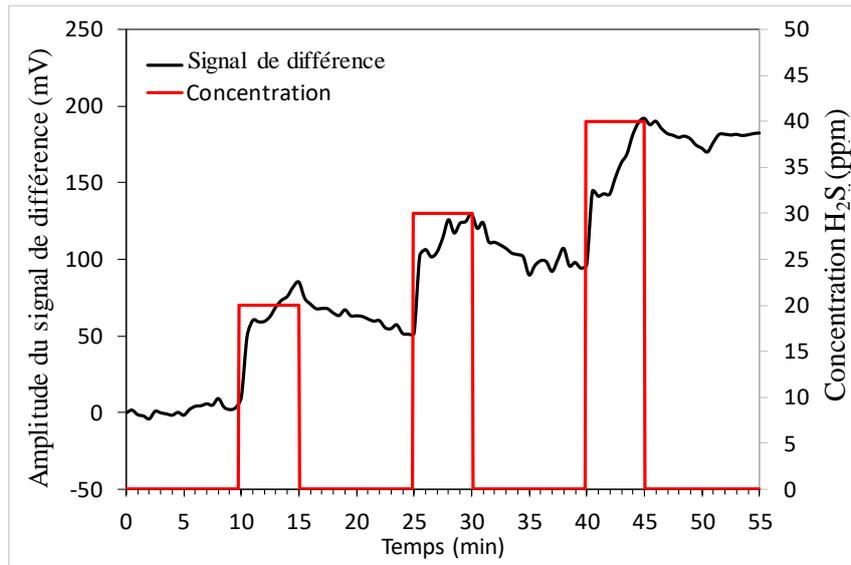


Figure IV-21 : Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50 nm de $CuPc$ en présence de H_2S (0 - 40 ppm) et d'air pur, mesurées à température ambiante.

3.7. Etude des réponses au monoxyde de carbone

Le dernier gaz réducteur que nous avons testé est le monoxyde de carbone, de formule CO . Il s'agit d'un gaz incolore et inodore. Il est produit lors de la combustion incomplète de matériaux contenant du carbone. Pour tester les transducteurs avec ce gaz, nous avons utilisé une bouteille commerciale de CO . Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour les tests avec H_2S et NH_3 . La figure IV-22 montre l'évolution temporelle du signal de différence des deux ordres diffracté et réfléchi de la microstructure revêtue de 50nm de $CuPc$ pour des concentrations croissantes de CO (20-30-40ppm). On peut voir que le transducteur ne montre presque aucune réponse significative au monoxyde de carbone. Durant les phases d'exposition au CO , seule de faibles variations du signal de différence sont observables, de l'ordre de grandeur du niveau de bruit et non-proportionnelle à la concentration de CO . Ce micro-capteur est donc insensible au CO , ce qui est au bénéfice de la sélectivité vis-à-vis de

NO. Les mêmes tests ont été effectués avec des transducteurs revêtus de 20 et 35 nm de CuPc et n'ont pas donné de réponse significative lorsqu'ils ont été exposés au CO.

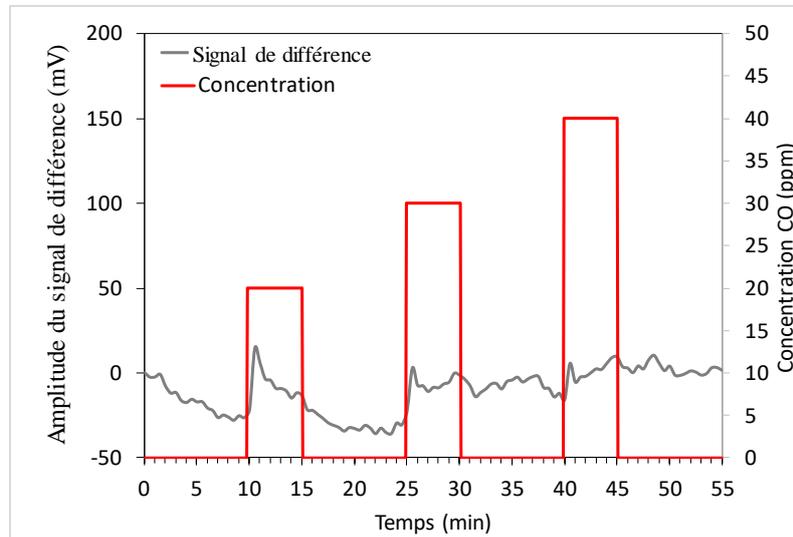


Figure IV-22 : Réponses dynamiques du transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50 nm de CuPc en présence de CO (0 - 40 ppm) et d'air pur, mesurées à température ambiante.

3.8. Inter-comparaison des réponses aux gaz

La phtalocyanine de cuivre est référencée depuis longtemps dans la littérature scientifique comme un matériau moléculaire très sensible au NO₂ puisque sa conductivité électronique est fortement modulée par les gaz oxydants adsorbés en surface et dans son volume. Ainsi, de nombreux travaux reportent l'utilisation de ce matériau sensible pour la conception de micro-capteurs conductimétriques dédiés à la mesure de ce polluant. D'après nos mesures sous gaz, nous constatons que la réponse plasmonique de réseaux optiques microstructurés revêtus par ce matériau n'existe que pour de très grandes concentrations en NO₂ et s'estompe après quelques cycles d'exposition. En revanche, ces mêmes réseaux optiques présentent des réponses plasmoniques significatives et répétables pour quelques gaz réducteurs tels que NO et NH₃.

En se référant aux courbes de calibration d'un micro-capteur plasmonique incluant une couche de 50nm de CuPc et pour une concentration en gaz égale à 30ppm, le tableau IV-1 ci-dessous décrit les variations de signal mesurées. Ce tableau montre sans ambiguïté les réponses plasmoniques de grande amplitude vis-à-vis des polluants réducteurs, bien supérieures à la réponse mesurable sous exposition de NO₂. Il semblerait que les variations de l'indice optique

de la couche de phtalocyanine de cuivre, induisant les réponses plasmoniques, soient majoritairement impactées par la présence de NO, NH₃ et H₂S dans l'environnement du capteur. A contrario, la présence de NO₂ n'engendrerait qu'une variation modérée et fugace de l'indice optique de la couche. Cette disparité de comportement pourrait trouver son origine dans les mécanismes d'adsorption compétitive au sein de la couche de phtalocyanine entre les espèces réductrices à détecter et les espèces oxydantes pré-adsorbées.

Polluant (concentration = 30ppm)	ΔI (mV)
NO₂	18 mV
NO (Concentration = 25ppm)	160 mV
NH₃	68 mV
H₂S	80 mV
CO	Non mesurable

Tableau IV-2 : Signal de différence entre les ordres 0 et -1 d'un transducteur optique à microstructure diffractive revêtu de 50 nm de CuPc et exposé à différents polluants à une concentration de 30ppm, mesurées à température ambiante.

3.9. Interprétation des mécanismes réactionnels mis en jeu

Le processus d'adsorption de gaz oxydants ou réducteurs implique que les molécules d'adsorbat adhèrent à la surface du matériau solide, la force des interactions dépendant de leur nature : interaction de type Van Der Waals, interactions dipolaires ou les liaisons chimiques. L'adsorption de gaz oxydants ou réducteurs sur des couches de phtalocyanine de cuivre peut modifier les propriétés optiques de ces couches, notamment leur indice de réfraction [6] [5]. En effet, l'adsorption de gaz modifie la densité électronique à la surface de la couche, ce qui affecte la polarisabilité de la molécule et donc l'indice de réfraction de la couche. La polarisabilité d'une molécule est liée à son indice de réfraction (n) [7], qui est une mesure de l'interaction entre la lumière et la matière.

Le changement d'indice de réfraction des couches de CuPc par adsorption de gaz oxydants dépendra de la nature et de la concentration des gaz oxydants adsorbés, ainsi que de l'épaisseur de la couche de CuPc. L'interaction des gaz oxydants présents dans l'air ambiant avec la surface de la couche de CuPc provoque une oxydation des centres métalliques de cuivre, dans la couche de CuPc et entraîne le transfert d'électrons de la molécule de CuPc à la molécule

de gaz. On peut donc considérer que le gaz oxydant sous forme d'ions libres, par exemple NO_2^- , est stabilisés électrostatiquement à proximité de la surface. Cette charge de surface négative est compensée par une charge positive dans la région de charge d'espace du film mince de CuPc. La délocalisation des charges mobiles crée localement une polarisation différente du reste du matériau, ce qui modifie la polarisabilité du matériau au bords de la surface, entraînant des changements de l'indice de réfraction de la couche.

De manière similaire à l'adsorption de gaz oxydants, l'adsorption de gaz réducteurs (comme le NO, NH_3 ou H_2S), un donneur d'électron, sur une surface peut induire des interactions intermoléculaires qui changent la densité électronique à la surface modifiant ainsi les propriétés optiques de la couche. L'interaction des gaz réducteurs présents dans l'air ambiant provoque une réduction des centres métalliques de cuivre, dans la couches de CuPc entraînant le transfert d'électrons du gaz à la molécule de CuPc. On peut donc considérer que le gaz réducteur ambiants sous forme d'ions libres (NO^+ , NH_3^+ , H_2S^+) est stabilisé électrostatiquement à proximité de la surface. Cette charge de surface positive est compensée par une charge négative dans la région de charge d'espace du film mince de CuPc. La délocalisation des charges mobiles crée localement au bords de la surface de la couche une polarisation différente du reste du matériau, ce qui modifie la polarisabilité du matériau, et donc la valeur de l'indice de l'indice de réfraction de la couche. Cette variation de l'indice de réfraction dépend principalement de la concentration et des propriétés des gaz réducteurs adsorbés, ainsi que de l'épaisseur de la couche de phtalocyanine.

3.10. Effet du traitement thermique de la couche sensible.

Lors des campagnes de mesures sous gaz oxydant (NO_2) ou réducteur (NO, NH_3 , H_2S), nous avons mis en évidence une irréversibilité de la réponse qui se traduit par une augmentation du signal durant les phases de maintien des micro-capteurs sous air zéro après chaque nouvelle exposition au polluant. Si une partie de cette dérive du signal sous air zéro peut être due à une dérive thermique des signaux issus des photo-détecteurs, elle peut également provenir de la désorption incomplète de toutes les molécules dopantes de la couche sensible. Cette interprétation est d'autant plus plausible que la désorption thermique n'étant pas activée puisque les micro-capteurs sont maintenus à température ambiante durant les mesures. D'autre part, puisque la température du micro-capteur n'est pas régulée, ce dernier est tributaire des variations de température du milieu extérieur.

Afin de favoriser la désorption des espèces entre chaque nouvelle exposition, des essais de régénération thermique par chauffage modérée des couches de CuPc déposées sur les microstructures diffractives ont été réalisés. Le processus de "régénération thermique" fournit à la couche de CuPc l'énergie nécessaire égale à l'énergie de désorption des espèces occupant les sites d'adsorption. Afin de ne pas endommager les réseaux optiques, nous avons décidé de ne pas dépasser la température de 150°C pour la régénération et de moduler la durée de chauffage. L'étude de l'impact d'une telle régénération thermique sur la réponse au gaz a été réalisée sur une microstructure diffractive recouverte de 35nm de CuPc, exposée après chaque étape de traitement thermique à une concentration de NO. La figure IV-23 montre la réponse du transducteur plasmonique exposé à 25ppm de NO après traitement thermique de la couche de CuPc à 150°C, avec des durées de traitement allant de 0 à 3h entre chaque séquence d'exposition. L'analyse des résultats montre que la variation du signal de différence en présence du NO pour la couche maintenue 1h à 150°C, croit de 160mV à 210mV par rapport à une couche non traitée. Cependant, pour un temps de recuit supérieur ou égal à 2 heures, la variation du signal de différence diminue considérablement et est respectivement égale à 110mV et 90mV pour 2h et 3h à 150°C. Les résultats montrent que le traitement thermique de la couche modifie la cinétique de la phase de recouvrement à l'air, la réponse optique est dégradée et l'irréversibilité est augmentée. Ces résultats ont été confrontés aux analyses par microscopie électronique à balayage de la couche analysée après chaque traitement thermique. La figure IV-24 montre les clichés par micrographie MEB de la couche de CuPc déposée sur substrat d'or avant et après 1h, 2h et 3h de recuits à 150°C. En comparaison avec une couche non traitée, des nano-cristallites apparaissent à partir de la première heure à 150° C et la couche perd alors son caractère amorphe. La cristallisation de la couche réduit les sites d'adsorption disponibles, ce qui peut être l'origine de la diminution de la sensibilité au NO pour les temps de recuit supérieurs à 1h et de la dégradation de la phase de revêtement pour les couches recuites. Bien que la désorption des espèces reste incomplète, il n'est donc pas judicieux de procéder au traitement thermique des couches sensibles et de maintenir une température d'utilisation proche de la température ambiante.

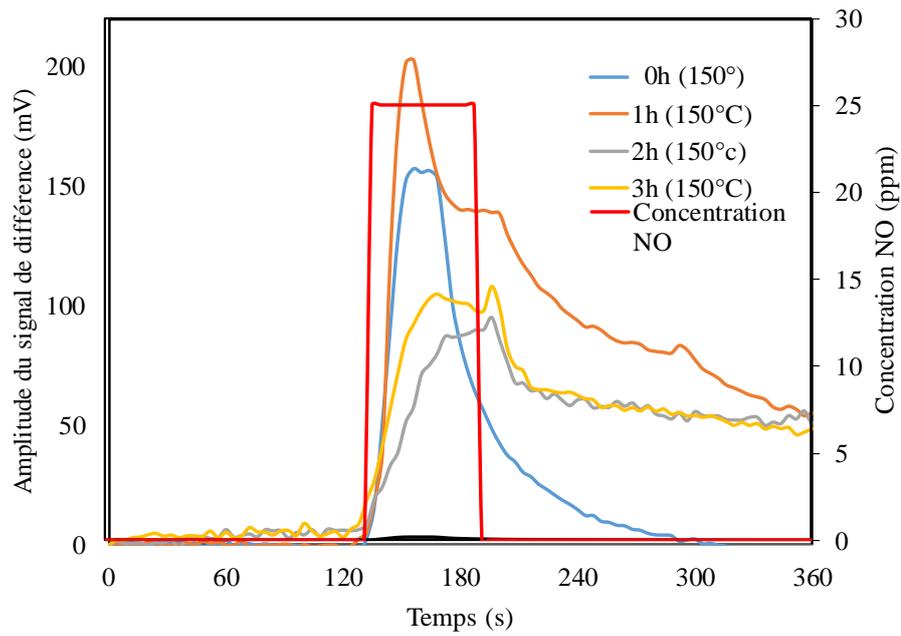


Figure IV-23 : Essais de régénération du transducteur en fonction du temps de recuit à 150°C (allant de 0 à 3h) de la couche de CuPc de 35nm en fonction de la concentration de NO.

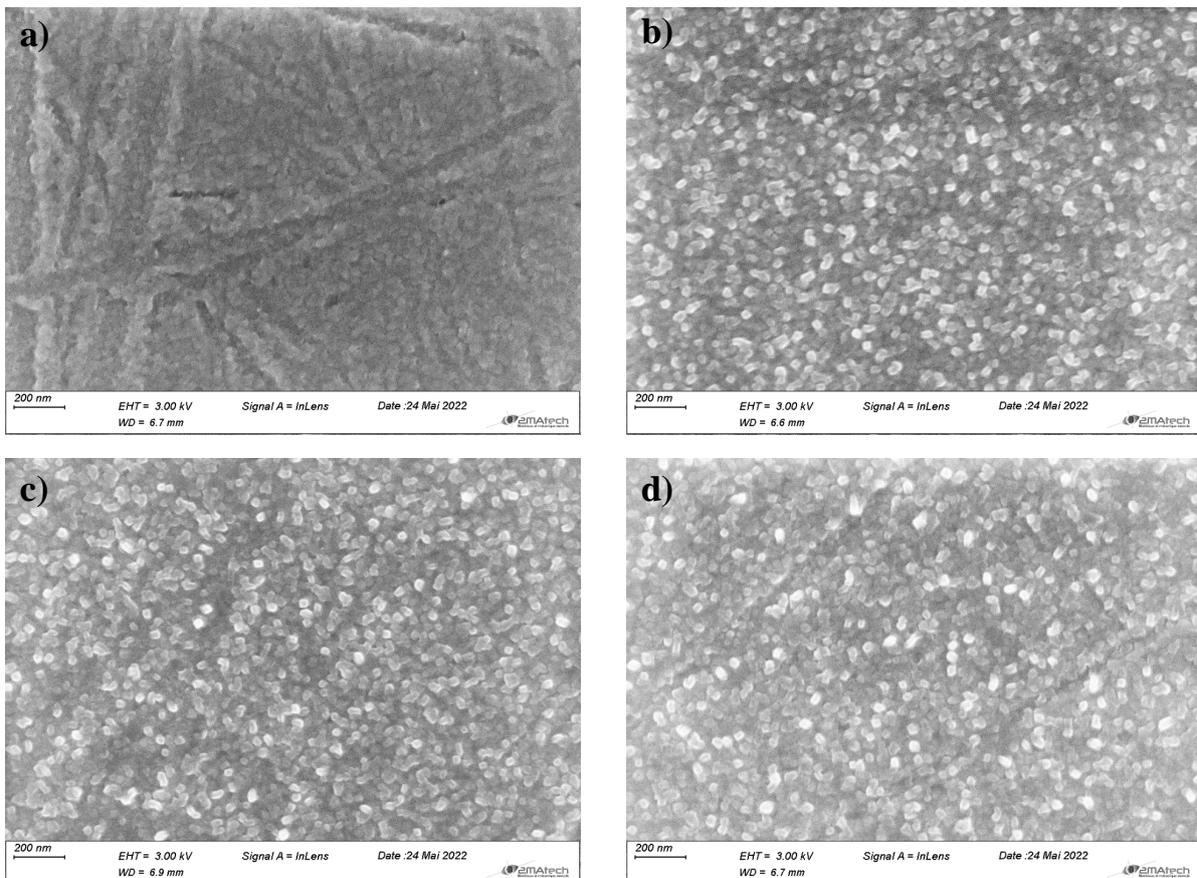


Figure IV-24 : Micrographies MEB de la couche de 35nm de CuPc déposé sur substrat d'or ; (a) avant (0h de) recuit ; (b) après 1h de recuit à 150°C ; après 2h de recuit à 150°C ; après 3h de recuit à 150°C

4. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons présenté et analysé les résultats expérimentaux de mesures sous gaz de transducteurs plasmoniques basés sur l'excitation de modes plasmoniques, qui exploitent en outre un nouvel effet de commutation d'énergie entre les ordres de propagation 0 et -1 réfléchis. Nous avons d'abord présenté les mesures visant à déterminer le point de fonctionnement des transducteurs, ce qui constitue une étape initiale de première importance. Ainsi, après avoir déterminé expérimentalement le point de fonctionnement de chaque microstructure diffractive, des mesures par variation de pression dans la chambre de mesure sont systématiquement effectuées comme contrôle fonctionnel de l'effet de commutation. C'est une mesure simple mais efficace pour démontrer que les transducteurs sont sensibles à un changement d'indice optique. La variation de la pression dans la chambre de mesure entraîne un changement de l'indice du milieu environnant de la microstructure diffractive avec couche fonctionnelle.

Après avoir mis en évidence et quantifié la sensibilité des transducteurs à une variation de l'indice optique en modulant la pression dans la chambre de mesure et en optimisant le point de fonctionnement, les premiers tests sous ozone (O_3) ont été effectués sur les microstructures diffractives revêtus d'indigo. On observe aucune variation du signal de différence lorsque les microstructures revêtus d'indigo sont exposés à l'ozone. Même si on peut en conclure qu'aucune variation d'indice n'est induite par la présence d'ozone, des études complémentaires devraient être poursuivies, notamment en optimisant la longueur d'onde de l'onde incidente. En effet, il s'agirait d'exploiter une autre gamme de longueur d'onde où l'interaction entre la couche fonctionnelle d'indigo et l'ozone provoque une variation d'indice.

Ensuite, les tests au dioxyde d'azote (NO_2) ont été réalisés sur les transducteurs diffractifs revêtus de CuPc pour les trois épaisseurs. Une réponse significative au NO_2 a été obtenue. Pour quantifier l'influence de l'épaisseur de la couche fonctionnelle CuPc sur les réponses obtenues au NO_2 , des mesures ont été effectuées sur les deux autres transducteurs, à savoir les microstructures diffractives revêtues de 20nm et 50nm de CuPc. Une épaisseur intermédiaire de 35nm semble être un bon compromis pour une sensibilité optimale, un seuil de détection de quelques ppm et une courbe d'étalonnage bien linéaire. Par ailleurs, les réponses des micro-capteurs plasmoniques au monoxyde d'azote (NO), qui semble être l'un des principaux gaz interférents en présence de NO_2 , ont été mesurées et comparées à celles obtenues avec le NO_2 .

Les micro-capteurs présentent une meilleure sensibilité et une cinétique d'adsorption plus rapide pour la détection du NO que pour celle du NO₂.

Des tests supplémentaires ont été effectués pour valider les variations du signal plasmonique induites par les gaz réducteurs. Pour cette étude, les réponses des microcapteurs à trois autres gaz réducteurs, à savoir l'ammoniac (NH₃), le sulfure d'hydrogène (H₂S) et le monoxyde de carbone (CO) ont été mesurées. Les mesures sous gaz montrent que les changements de l'indice optique de la couche de phtalocyanine de cuivre sont principalement influencés par la présence de NO, NH₃ et H₂S dans l'environnement du capteur. En revanche, la présence de NO₂ ne provoquerait qu'un changement modéré et fugace de l'indice optique de la couche de phtalocyanine de cuivre.

Enfin, des essais de régénération thermique par chauffage modéré (150°C) des couches de CuPc déposées sur les microstructures diffractives ont été réalisés, dans le but de favoriser la désorption des espèces entre chaque nouvelle exposition. Les résultats montrent que le traitement thermique de la couche modifie la cinétique de la phase de recouvrement dans l'air, la réponse optique est dégradée et l'irréversibilité est augmentée.

Chapitre IV Bibliographie

- [1] A. Serrano, C. Monton, I. Valmianski, «Study of Co-phthalocyanine films by surface plasmon resonance spectroscopy,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, pp. 115, 103106, 2014.
- [2] J. Homola, «Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species.,» *Chem Rev*, pp. 108(2):462-93, 2008.
- [3] Jiří Homola, Sinclair S. Yee, Günter Gauglitz, «Surface plasmon resonance sensors: review,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 3-15, 1999.
- [4] Birch, K P; Downs, M J, «An Updated Edlén Equation for the Refractive Index of Air,» *IOP Publishing Ltd*, 1993.
- [5] DEBLIQUY, Marc, «Capteurs chimiques à semi-conducteurs organiques : les phtalocyanines,» *Techniques de l'Ingénieur*, 2002.
- [6] T. (. Pustelny, «Examination of thin films of phthalocyanines in plasmon system for application in NO₂ sensors,» *Optical Engineering*, pp. 42(10), 2978, 2003.
- [7] BAROCHI, Guillaume, «Développement d'un capteur de gaz à transduction microonde,» Université Bourgogne, 2013.

Chapitre V :

Capteurs conductimétriques pour la détection des polluants atmosphériques

TABLE DES MATIERES CHAPITRE V

CHAPITRE V : CAPTEURS CONDUCTIMETRIQUES POUR LA DETECTION DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES	162
1. PERFORMANCES METROLOGIQUES DES MICRO-CAPTEURS CONDUCTIMETRIQUES VIS-A-VIS DU DIOXYDE D'AZOTE.	163
1.1. Réponse standard.....	164
1.2. Sensibilité et seuil de détection au NO₂.	165
1.3. Répétabilité et hystérésis.....	168
1.4. Reproductibilité.....	171
1.5. Stabilité temporelle des performances.	172
2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE MINCE SUR LA REPOSE AUX POLLUANTS. .	174
3. INFLUENCE L'HUMIDITE RELATIVE SUR LES PERFORMANCES DE DETECTION.....	177
4. REPOSES VIS-A-VIS DES POLLUANTS INTERFERENTS.	180
5. MICRO-CAPTEURS A PHTALOCYANINE DE CUIVRE : BILAN.	183
CHAPITRE V BIBLIOGRAPHIE	185
CONCLUSION	188
RESUME :	191
SUMMARY:.....	191

Chapitre V : Capteurs conductimétriques pour la détection des polluants atmosphériques

Dans le chapitre précédent, ont été reportées les potentialités de détection de micro-capteurs à transduction plasmonique intégrant une couche de phtalocyanine de cuivre comme diélectrique. Nous avons ainsi étudié la modulation des propriétés optiques de ce matériau, en l'occurrence son indice optique, suite à l'adsorption de différents polluants gazeux. Il s'est avéré que les résultats expérimentaux ne sont pas ceux escomptés à l'origine du projet puisque nous visions la mesure de dioxyde d'azote dans l'air. Cependant, la transduction SPR associée à la phtalocyanine de cuivre permet d'obtenir des réponses significatives vis-à-vis de polluants réducteurs tels que NO et NH₃. Les micro-capteurs plasmoniques présentent des réponses linéaires et répétables vis-à-vis de l'ammoniac avec un seuil de détection estimé à 2ppm, concentration 5 à 10 fois inférieure aux valeurs moyennes d'exposition (VME) Française et Européennes reportées par l'INRS et l'article R.4412-149 du Code du travail [1]. A contrario, les réponses plasmoniques vis-à-vis de NO₂ restent de faibles amplitudes. D'autre part, nous envisagions des seuils de détection et une résolution dans la gamme des ppb pour le NO₂. Nous avons expérimentalement montré que la limite de détection (LOD) était de l'ordre de 5ppm pour les réseaux microstructurés et répliqués par SILSEF. L'association phtalocyanine de cuivre/transducteur plasmonique ne semblent pas satisfaire le cahier des charges initial, à ce degré de maturité technologique, pour la conception de micro-capteurs dédiés à la mesure de NO₂.

Si la phtalocyanine de cuivre intrinsèque peut être assimilable à un diélectrique présentant une différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO égale à 2eV approximativement [2], elle devient un semi-conducteur moléculaire extrinsèque par dopage non-intentionnel par les espèces gazeuses oxydantes, notamment l'oxygène. Ce dopage n'étant pas aussi efficace qu'un dopage atomique dans un semi-conducteur inorganique, la conductivité électronique de la phtalocyanine reste cependant faible. D'autre part, elle se comporte électroniquement comme un semi-conducteur de type p, la conduction étant assurée par trous. Le caractère aromatique de cette molécule et l'existence d'un système conjugué (alternance de simples et doubles liaisons) sur le macrocycle phtalocyanine confère au matériau un nuage électronique délocalisé sur tout le macrocycle. Pouvant céder facilement des électrons de son nuage électronique, la phtalocyanine de cuivre est un donneur d'électrons et présente une

grande affinité avec les gaz oxydants. Ainsi, la présence de molécules de NO₂, polluant oxydant, adsorbées sur la couche de CuPc va occasionner un transfert d'électrons des macrocycles vers les molécules de NO₂ pour les réduire en espèces NO₂⁻_{ads} selon une réaction d'oxydo-réduction. Ce transfert électronique va se traduire par une déplétion d'électrons dans la phtalocyanine, favorisant ainsi la conduction électronique par trous. L'adsorption de molécules de NO₂ sur la couche de phtalocyanine déposée sur un transducteur conductimétrique va se traduire par une augmentation de la conductivité électrique de la couche observable et mesurable grâce à un transducteur conductimétrique. La grande sensibilité des micro-capteurs intégrant une couche sensible de phtalocyanine de cuivre vis-à-vis du dioxyde d'azote est bien établie dans la littérature [3,4], y compris pour de très faibles concentrations [5,6]. Parvenu à des seuils de détection et des résolutions d'une vingtaine de ppb pour des couches de phtalocyanine d'épaisseur égale à 300nm, nous avons voulu saisir l'opportunité à travers ce projet CAPTAIN de déterminer les performances de détection de micro-capteurs conductimétriques revêtus de couches d'épaisseurs aussi fines que celles déposées sur les transducteurs plasmoniques. Après l'influence de l'adsorption de polluants gazeux sur les propriétés optiques de la phtalocyanine de cuivre, nous voulons aller encore plus loin sur l'étude de l'action de ces mêmes polluants sur les propriétés électroniques de la phtalocyanine.

1. Performances métrologiques des micro-capteurs conductimétriques vis-à-vis du dioxyde d'azote.

Les capteurs conductimétriques ont été conçus par évaporation thermique de la poudre de phtalocyanine de cuivre suivant le même protocole que pour les transducteurs plasmoniques. Les couches sensibles ont été déposées sur des substrats d'alumine muni :

- sur leur face supérieure, d'électrodes interdigitées de platine permettent d'accéder à la mesure de la conductivité de la couche,
- sur leur face inférieure, d'une résistance chauffante de platine permettant de pouvoir réguler la température du micro-capteur.

La conductivité électronique de la couche mince est déterminée par une mesure courant-tension, le micro-capteur étant polarisé sous faible tension continue (typiquement entre 1V et 5V). Le courant issu du transducteur est ensuite convertit en tension via un convertisseur courant-tension ad-hoc. Ainsi, une tension image de la conductivité électrique du matériau est mesurée. Afin de s'affranchir des fluctuations thermiques du milieu dans lequel se font les mesures, la

température du micro-capteur a été réglée à 60°C grâce à un régulateur de température ad-hoc. Cette température de travail a été choisie pour être systématiquement au-dessus de la température maximale de nos conditions de travail au laboratoire, quelle que soit la période de l'année tout en ne consommant pas une énergie excessive.

1.1. Réponse standard.

La figure V-1 représente les variations de conductivité en fonction du temps d'un capteur conductimétrique intégrant une couche de phtalocyanine de cuivre d'épaisseur égale à 50nm, maintenu à 60°C pour un cycle d'exposition au dioxyde d'azote. La structure est d'abord maintenue sous air zéro (air dépollué et déshumidifié) pendant 60 min, puis exposée durant 15 min à 50ppb de NO₂ et enfin maintenue à nouveau sous air zéro pendant 45 min. Durant la phase de pré-exposition, on peut remarquer que la conductivité de la couche de phtalocyanine est stable, avec un faible niveau de bruit et une valeur dans la gamme de celles des semi-conducteurs, tout en étant proche de la limite de conductivité électrique caractérisant les matériaux isolants ($\sigma < 10^{-8} [\Omega.cm]^{-1}$). Une légère décroissance durant l'heure sous air zéro est perceptible (perte de conductivité de 4%) qui peut être attribué à la désorption lente des espèces pré-adsorbées. Nous verrons par la suite que cette dérive de faible amplitude n'est pas problématique pour notre application.

Durant la phase d'exposition au NO₂, la conductivité croit suite au transfert de charges électroniques des macrocycles phtalocyanine vers les molécules de NO₂ selon un processus redox que l'on peut décrire par le mécanisme réactionnel suivant :



L'injection de trou dans la couche sensible se traduit par une augmentation de la conductivité électronique par trou. La figure met en évidence une grande réactivité de ce matériau avec NO₂ puisqu'une exposition de 15 minutes à 50 ppb accroît la conductivité de $4,6.10^{-7}$ à $9,6.10^{-7} (\Omega.cm)^{-1}$, soit une augmentation de 110%. Les couches minces de phtalocyanine présentant un grand nombre de sites d'adsorption, l'obtention d'une valeur stabilisée de la conductivité sous gaz oxydant nécessiterait plusieurs heures d'exposition. Les temps de réponse sont donc très grands, bien souvent non mesurables, surtout pour des températures de fonctionnement basses comme cela est le cas pour notre étude. En revanche, l'équipe de l'Institut Pascal a démontré par le passé que l'exploitation de la cinétique réactionnelle, à savoir la mesure de la variation de conductivité engendrée par les gaz durant un temps d'exposition fixe et court (1 à 5 minutes),

permettait d'obtenir des réponses bien corrélées avec la concentration du gaz cible [7]. La lente cinétique de réponse de tels micro-capteurs n'est donc pas problématique pour notre application. Durant la phase de recouvrement du micro-capteur, on constate que la conductivité électronique revient à sa valeur initiale avant exposition, au bout de 35 minutes de régénération sous air zéro à 60°C. L'adsorption des espèces NO₂ est parfaitement réversible, ce qui met en évidence les interactions faibles existantes entre la phtalocyanine et le dioxyde d'azote.

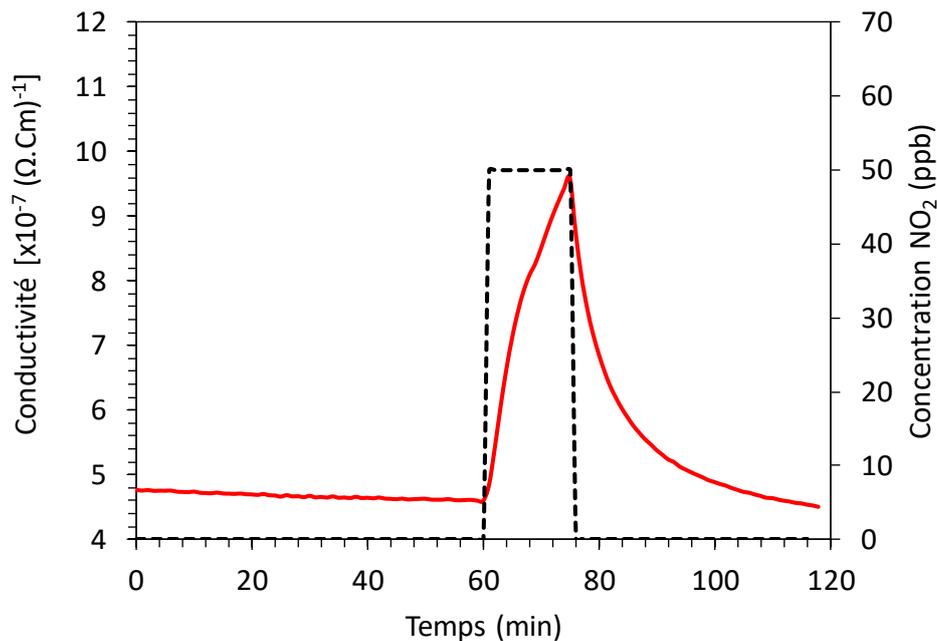


Figure V-1 : Variations de la conductivité du capteur en présence de NO₂ (50 ppb) et d'air zéro. L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C.

1.2. Sensibilité et seuil de détection au NO₂.

50 ppb étant une concentration relativement élevée pour des applications liées à la surveillance de la qualité de l'air, des essais pour des concentrations plus faibles ont été réalisés. Compte tenu des limites de notre banc d'essai sous gaz imposées par la concentration de notre source et les calibres de nos régulateurs de débits massiques, les réponses du micro-capteur conductimétrique intégrant une couche de 50nm de phtalocyanine de cuivre à des concentrations de NO₂ comprises dans la gamme 4-20ppb ont été mesurées. La figure V-2 représente les variations de conductivité d'un micro-capteur conductimétrique en fonction du temps pour des expositions à différentes concentrations de NO₂. Le capteur fut maintenu 15 minutes sous air zéro pour déterminer sa conductivité initiale, puis exposé 15 minutes

consécutivement à 4, 8, 12, 16 et 20ppb de NO₂ avec 60 minutes de régénération sous air zéro après chaque exposition. Les conditions expérimentales restent inchangées : température de fonctionnement = 60°C ; humidité relative résiduelle = 0,3%. On note tout d'abord que la conductivité initiale sous air zéro de ce micro-capteur est plus faible que celle du capteur testé précédemment puisqu'elle est égale à $6,5 \cdot 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, soit une décade de moins. On note également qu'à cette valeur de conductivité, le niveau de bruit affecte plus la mesure sans pour autant être trop perturbateur. Cette différence de conductivité initiale met en lumière l'importance de l'historique des expositions aux gaz du micro-capteur : conditions de stockage, nombre d'exposition précédentes, nature des gaz auxquels a été exposé préalablement le capteur. Les résultats expérimentaux mettent en évidence la grande sensibilité du micro-capteur conductimétrique : l'amplitude des variations de conductivité mesurables durant les phases d'exposition est proportionnelle à la concentration de NO₂ dans la gamme 4-20 ppb. Ils mettent également en exergue son faible seuil de détection puisque le rapport signal/bruit permet de bénéficier d'un seuil de détection inférieur à la plus petite concentration testée, soit 4ppb. Enfin, les variations de conductivité sont réversibles dès que cesse l'exposition au polluant, bien que le rapport temps d'exposition/temps de recouvrement choisi égal à 15min/60 min, n'est pas optimal pour assurer la complète désorption des espèces, surtout pour les concentrations les plus élevées de la gamme testée. Une légère augmentation de la température permettrait d'assurer une meilleure désorption mais au détriment de la consommation énergétique du micro-capteur.

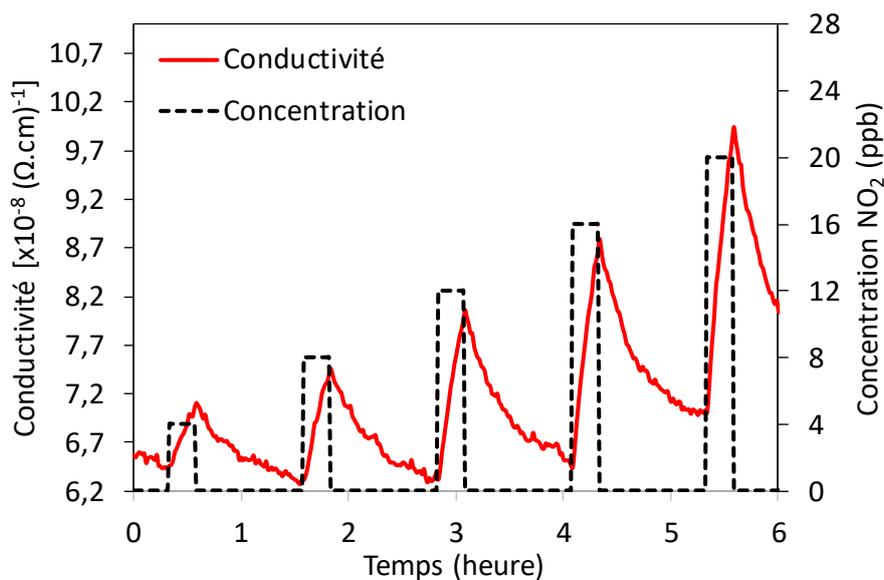


Figure V-2 : Réponses dynamiques du transducteur conductimétrique en présence de NO₂ (4 - 20 ppb) et d'air zéro (1h sous air zéro et 15min sous NO₂). L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C.

Afin de calculer la sensibilité et le seuil de détection de la structure sensible, la courbe d'étalonnage issue des mesures reportées sur la figure V-2 a été tracée. La figure V-3 représente donc la courbe d'étalonnage de ce micro-capteur, à savoir la variation de conductivité $\Delta\sigma$ mesurée durant les phases d'exposition en fonction de la concentration de NO_2 exprimée en ppb. La courbe d'étalonnage montre une relation de proportionnalité entre la variation de conductivité et la concentration de NO_2 . Grâce à une régression linéaire des données dont le coefficient de détermination est égal à 0,999, la sensibilité est déduite du coefficient directeur de cette droite. La sensibilité au NO_2 est égale à $1,4 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot \text{ppb}^{-1}$. La limite de détection, conventionnellement notée LOD, est calculée à partir de la sensibilité S et du niveau de bruit Noise. Le niveau de bruit a été déterminé d'après les mesures de conductivité sous air zéro et est estimée à : $\text{Noise} = 1,7 \cdot 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. La LOD est calculée par la formule :

$$LOD = \frac{3 \times \text{Noise}}{\text{Sensibilité}}$$

D'après les valeurs de niveau de bruit et de sensibilité calculée précédemment, la LOD relative au NO_2 est égale à 0,4 ppb soit 400ppt. Une telle limite de détection n'a jamais été atteinte précédemment dans l'équipe. De plus, la linéarité de la réponse est un avantage pour l'industrialisation des micro-capteurs, le traitement du signal étant simplifié.

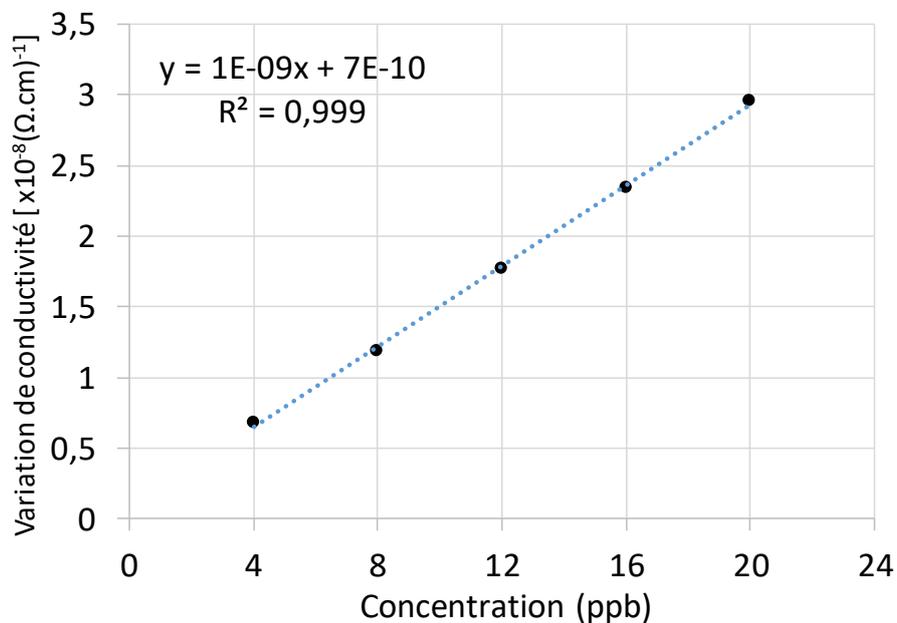


Figure V-3 : Courbe d'étalonnage du transducteur conductimétrique vis-à-vis du NO_2 dans la gamme 4-20ppb. L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C, La LOD est de 0.5ppb.

1.3. Répétabilité et hystérésis.

Outre la sensibilité et le seuil de détection, la répétabilité est une caractéristique métrologique que les micro-capteurs doivent satisfaire, au risque de surévaluer ou de sous-estimer la concentration en gaz réellement présente dans l'atmosphère. La répétabilité est la fidélité de mesure obtenue avec la même procédure, le même opérateur, le même système de mesure, le même lieu et les mêmes conditions de fonctionnement ainsi que des mesurages répétés sur un même instrument pendant de courtes durées. Pour estimer le degré de répétabilité de nos micro-capteurs, nous avons décidé de mesurer les réponses obtenues pour des séquences répétées d'exposition au NO₂ à concentrations variables. D'autre part, afin de mettre en évidence une éventuelle hystérésis sur les mesures, 2 séquences d'exposition consécutives ont été effectuées pour lesquelles la concentration est dans un premier temps, strictement croissante et dans un second temps, strictement décroissante. Durant une séquence d'exposition, le micro-capteur est exposé durant 15 minutes au NO₂ pour des concentrations croissantes de 5 à 30 ppb avec un pas de variation de 5ppb, puis décroissante de 30 à 5 ppb avec le même pas de variation. Entre chaque exposition, le micro-capteur est régénéré sous air zéro pendant 60 minutes. Les conditions de température et d'humidité restent similaires aux tests précédents. La figure V-4 représente les variations de conductivité en fonction du temps de la couche de 50nm de phtalocyanine de cuivre durant 2 séquences d'exposition consécutives dans la partie supérieure et l'évolution temporelle de la concentration en NO₂ durant ces 2 séquences dans la partie inférieure. Les résultats confirment ceux précédemment obtenus. On note que les valeurs de la conductivité mesurée sous air zéro à la fin de chaque étape de régénération évoluent en fonction de la concentration à laquelle le micro-capteur a été exposé précédemment. Plus la concentration est importante, plus la désorption totale des espèces est difficile à satisfaire. En revanche, cela ne semble pas affecter les réponses puisque visuellement, les variations de conductivité mesurées durant la phase d'exposition sont bien proportionnelles aux concentrations de NO₂, quel que soit le mode d'exposition (concentrations croissantes ou décroissantes).

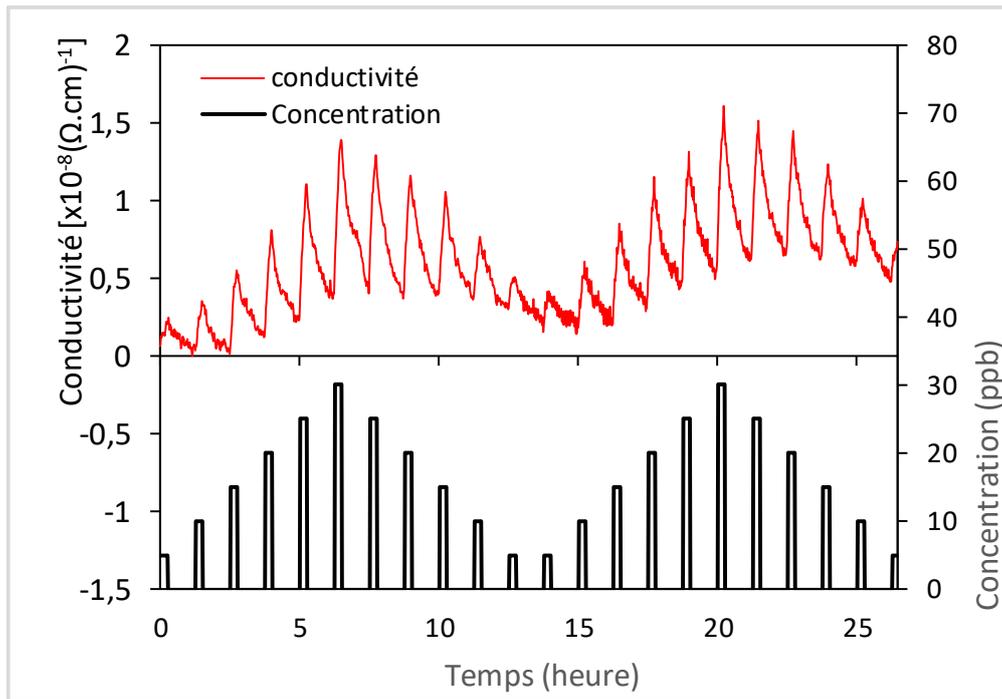


Figure V-4 : Réponse dynamique du transducteur conductimétrique en fonction de la concentration en NO_2 correspondant à deux séquences consécutives pour évaluer la répétabilité. Dans chaque séquence, une variation de concentration croissante et décroissante dans la gamme 5-30ppb par saut de 5ppb est réalisée (1h sous air zéro et 15min sous NO_2). L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C .

Afin de mieux estimer le degré de répétabilité des micro-capteurs, les courbes d'étalonnage relatives aux deux séquences d'exposition ont été tracées. Ainsi, la figure V-5-a représente les variations de conductivité de la couche de phtalocyanine de cuivre d'épaisseur égale à 50nm durant les phases d'exposition au NO_2 en fonction de la concentration lors de la première séquence d'exposition. On remarque que cette courbe d'étalonnage est parfaitement linéaire pour les expositions à concentration croissante, ce qui implique que la variation de conductivité reste bien proportionnelle à la concentration en NO_2 dans la gamme 5-30ppb. Les variations de conductivité mesurées pour les mêmes concentrations en NO_2 mais par variation décroissante, sont légèrement supérieures, surtout pour les concentrations intermédiaires. Ce comportement est observable pour des micro-capteurs vierge de toute exposition aux polluants. Cette légère hystérésis provient d'une accumulation de molécules dans la couche sensible dues à une désorption incomplète. Les molécules de NO_2 non-désorbées à l'issue de l'étape de régénération catalysent l'adsorption de nouvelles molécules de NO_2 en favorisant le départ des espèces oxygénées par répulsion électrostatique. Cet effet est d'autant plus prononcé que les concentrations sont grandes [8].

La figure V-5-b représente la courbe d'étalonnage similaire à la figure V-5-a mais relative à la deuxième séquence d'exposition. On constate que cette hystérésis est fortement

atténuée et que les valeurs de variations de conductivité sont légèrement supérieures à celle mesurées pour la variation croissante de concentration de la première séquence. A l'issue de cette deuxième séquence d'exposition, on bénéficie d'une grande répétabilité de mesures. En comparant l'intégralité des mesures, on constate qu'une phase de pré-conditionnement sous NO₂ est nécessaire pour atteindre un haut degré de répétabilité. De plus, aucune bande commune n'est discernable pour les mesures à différentes concentrations. La résolution de mesure est donc de l'ordre de 5ppb. Enfin, en rapportant la dispersion des points de mesures à la valeur de la concentration, la précision d'un tel micro-capteur dans la gamme 5-30ppb reste inférieur à 25%. Elle est donc en conformité avec la précision requise pour les mesures indicatives de NO₂ dans l'air définie par le texte 9 de l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant paru au Journal Officiel de la République Française [9].

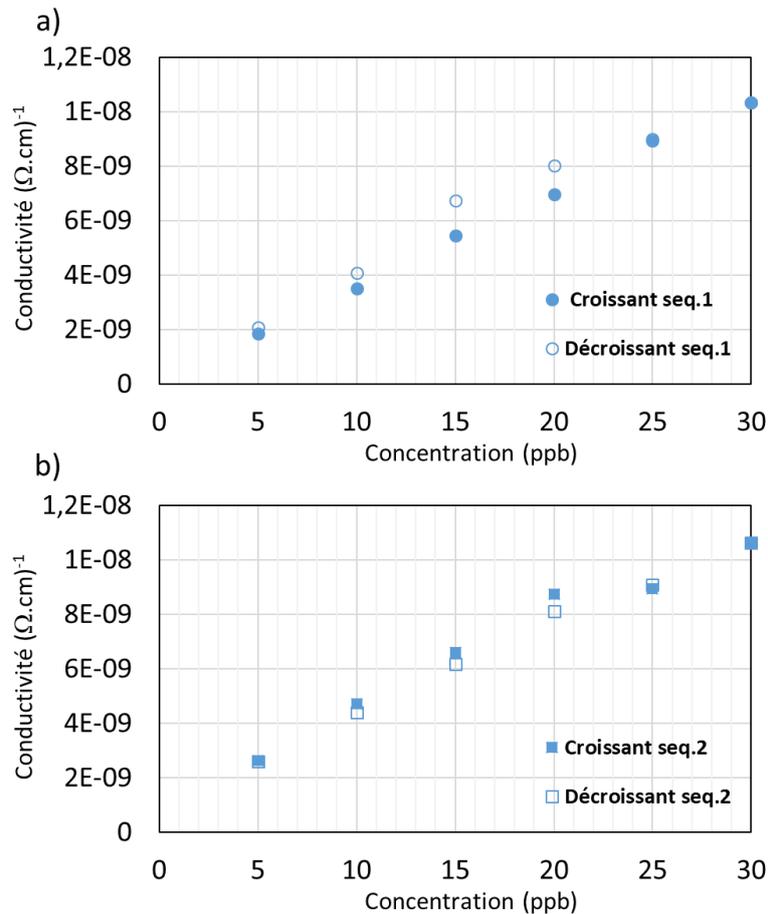


Figure V-5 : Courbes d'étalonnage du transducteur conductimétrique (obtenue à partir des mesures de la figure V-4) vis-à-vis du NO₂ dans la gamme 5-30ppb par pas de 5ppb. L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C ; a) séquence n°1 ; b) séquence n°2.

1.4. Reproductibilité.

Par définition, la reproductibilité est la fidélité de mesure obtenue avec la même procédure de mesure mais avec des opérateurs et des systèmes de mesure différents et en des lieux différents. Afin de déterminer la reproductibilité de nos micro-capteurs, nous avons réalisés la même séquence d'exposition mais pour 2 capteurs différents, dont les couches sensibles de même épaisseur ont été déposées lors de 2 évaporations thermiques distinctes. La figure V-6 représente les courbes d'étalonnage des 2 micro-capteurs, à savoir les variations de conductivité mesurées durant 5 minutes d'exposition en fonction de la concentration en NO₂. Après chaque exposition, les micro-capteurs ont été régénérés sous air zéro dans les mêmes conditions de température et d'humidité que précédemment ($T = 60^{\circ}\text{C}$; $\text{RH} = 0,3\%$). Les deux courbes d'étalonnage illustrent un comportement identique pour les 2 micro-capteurs, à savoir une variation linéaire de la réponse, proportionnelle à la concentration en NO₂. En revanche, pour une même concentration de NO₂, les variations de conductivité sont supérieures pour le capteur n°1. En se référant à l'interprétation de l'hystérésis argumentée précédemment, cette différence, qui s'apparente à une erreur d'offset combinée avec une erreur de gain, peuvent s'interpréter par une densité d'espèces pré-adsorbées sur la couche sensible du capteur n°1 plus importante que sur la couche du micro-capteur n°2. En effet, nous avons argumenté dans la section précédente que plus la quantité d'espèces non-désorbées est importante, plus la variation de conductivité due à une concentration de NO₂ est grande, ce qui justifie l'existence de l'hystérésis. Une interprétation similaire peut donc justifier la différence de sensibilité entre ces deux micro-capteurs. Cette reproductibilité imparfaite entre micro-capteur met en évidence l'importance de l'historique d'exposition. Ainsi, pour améliorer la reproductibilité des mesures la nécessité d'une étape de pré-conditionnement des capteurs par les gaz avant leur mise en service est une solution. A défaut, l'étalonnage individuel avec réajustements électroniques du gain et du facteur d'offset des capteurs est une autre méthode pour s'affranchir des problèmes de reproductibilité.

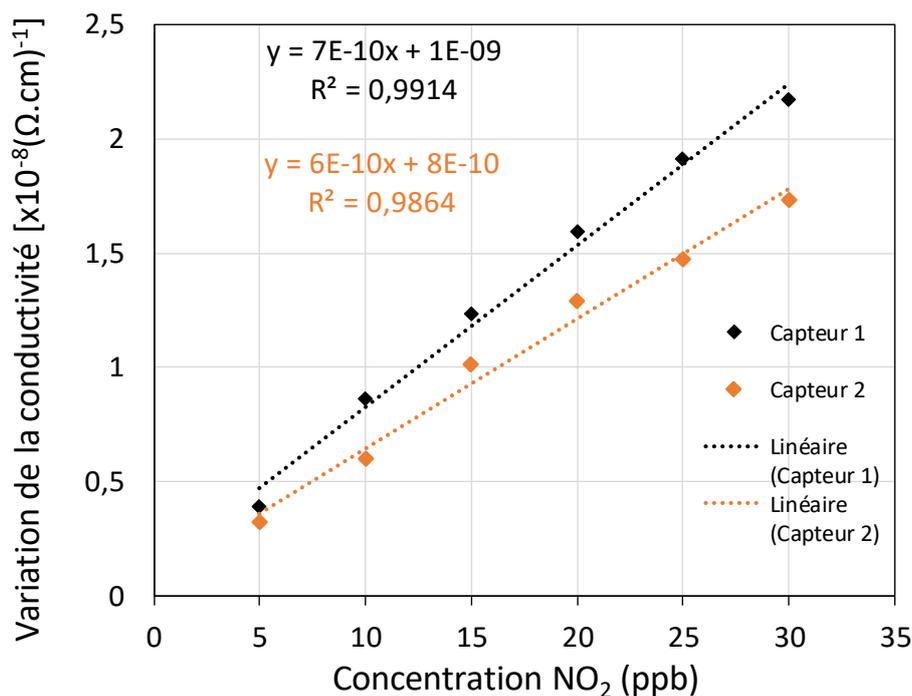


Figure V-6 : Comparaison des courbes d'étalonnage correspondant de deux transducteurs conductimétriques (capteur 1 et capteur 2) avec les mêmes épaisseurs de CuPc mais de lots différents lors du dépôt de la couche de CuPc. La concentration de NO₂ varie de 5 à 30ppb par saut de 5ppb. L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C ; NO₂ (15min) / air sec (1heure).

1.5. Stabilité temporelle des performances.

Posséder une grande sensibilité, une faible limite de détection, une haute résolution ainsi qu'un haut degré de répétabilité et de reproductibilité, ne garantit pas au capteur d'être pleinement performant. Il ne sera fonctionnel que s'il présente une grande stabilité dans le temps. La stabilité est la propriété que possède le capteur de conserver ses caractéristiques métrologiques constantes au cours du temps. Afin de déterminer la stabilité à moyen terme de nos micro-capteurs, des mesures vis-à-vis de différentes concentrations de NO₂ ont été réalisées à 4 mois d'intervalle selon un mode opératoire rigoureusement similaire.

La figure V-7 représente les courbes d'étalonnage d'un micro-capteur intégrant une couche sensible de phtalocyanine de cuivre de 50 nm d'épaisseur, maintenu à 60°C, exposé à des concentrations de NO₂ dans la gamme 4-20ppb, déterminées à t₀ et t₀+4mois. A t₀, le micro-capteur a été testé juste après le dépôt de la couche sensible. Durant les 4 mois séparant les 2 séquences d'exposition, le micro-capteur a été maintenu à l'air libre et à température ambiante.

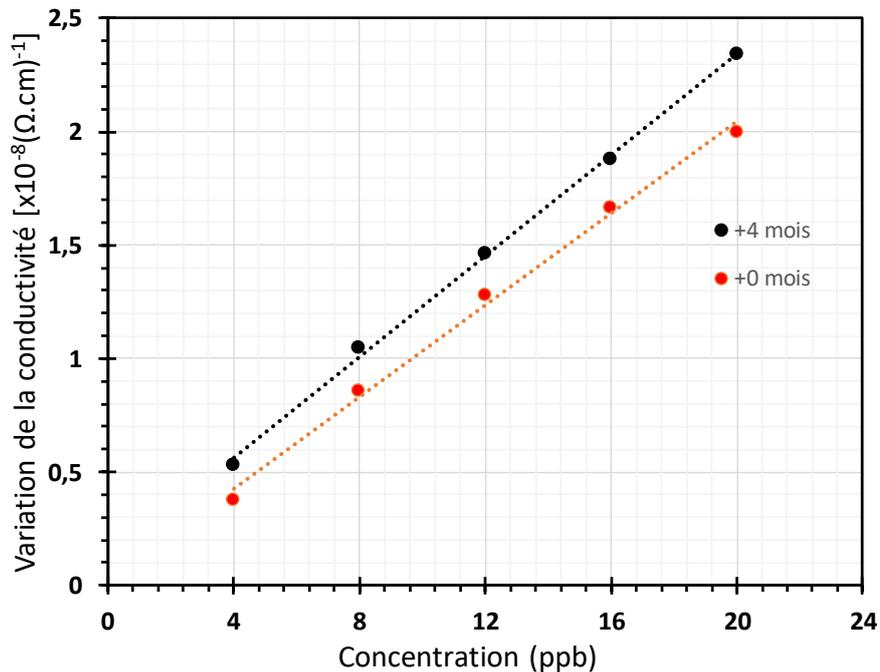


Figure V-7 : Comparaison des courbes d'étalonnage du même transducteur conductimétrique testé juste après le dépôt de CuPc et testé après stockage à l'air libre pendant 4 mois. La concentration de NO_2 varie de 4-20ppb par pas de 4ppb. L'épaisseur de la couche de CuPc est de 50nm, l'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à $60^\circ C$; NO_2 (15min) / air sec (1 heure).

La courbe d'étalonnage obtenue après 4 mois de maintien du micro-capteur à l'air de laboratoire laisse apparaître pour une même concentration, des valeurs de variations de conductivité plus élevées que les mesures réalisées à t_0 . De plus, la pente de la courbe d'étalonnage à t_0+4 mois étant légèrement plus importante, la sensibilité du micro-capteur s'est accrue. Les différences entre les 2 courbes d'étalonnage s'apparentent également à une erreur de gain et une erreur d'offset cumulées. Elles peuvent se justifier par le maintien de la couche sensible à l'air libre qui se dope lentement et non-intentionnellement par les espèces oxygénées. L'adsorption des molécules de NO_2 durant la phase d'exposition s'effectue avec une cinétique plus rapide puisque ces espèces pré-adsorbées oxydantes sont en interactions électrostatiques répulsives entre elles sur le matériau. Leur désorption, sous l'influence des molécules de NO_2 plus oxydantes, est donc plus favorisée. Ce mécanisme réactionnel entre le NO_2 et la phtalocyanine est le même qui justifie l'existence de l'hystérésis et la reproductibilité imparfaite. Les conditions de stockage des micro-capteurs apparaît donc comme un élément à prendre en compte pour limiter les dérives temporelles des performances de détection. Nous

avons montré lors d'autres études que préserver les micro-capteurs dans un air neutre (non oxydant) et déshumidifié (sous azote, par exemple) est efficace pour assurer une bonne stabilité.

2. Influence de l'épaisseur de la couche mince sur la réponse aux polluants.

Si les travaux de recherche antérieurs au projet CAPTAIN sur les micro-capteurs de gaz à base de phtalocyanine impliquaient des couches sensibles d'épaisseurs de quelques centaines de nanomètres, peu de résultats ont été obtenus pour des couches nanométriques, c'est-à-dire dont l'épaisseur restait inférieure à 100nm. A contrario, les contraintes géométriques et optiques dont il a fallu tenir compte pour le développement de micro-capteurs plasmoniques nous ont obligés à limiter l'épaisseur des films de phtalocyanine à quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, le projet CAPTAIN a été l'opportunité de pouvoir également caractériser les potentialités de détection de micro-capteurs conductimétriques intégrant des couches nanométriques de phtalocyanine et d'accéder à des performances métrologiques encore jamais atteintes.

Suite à ces résultats fort prometteurs que nous venons de présenter, la détermination de l'épaisseur optimale est devenue une investigation légitime. Afin de déterminer l'épaisseur de phtalocyanine de cuivre induisant les meilleures performances de détection, différents micro-capteurs conductimétriques intégrant des films minces de 50, 100, 200 et 300nm ont été testés vis-à-vis du NO₂. Ainsi, la figure V-8 représente les variations de conductivité de ces différents micro-capteurs maintenus à 60°C, engendrées par des concentrations de NO₂ dans la gamme 4-20ppb. Pour chaque concentration, les variations de conductivité ont été mesurées durant 15 minutes d'exposition, la durée de recouvrement post-exposition sous air zéro ayant été fixé à 60 minutes. Les résultats montrent que pour toutes les concentrations de NO₂ de la gamme testée, les plus grandes variations de conductivité extrinsèque sont obtenues pour une couche sensible d'épaisseur égale à 100nm. D'autre part, en appliquant une régression linéaire sur ces mesures, on remarque que la sensibilité, définie comme la pente de ces courbes de calibration, est également maximale pour le micro-capteur intégrant une couche sensible d'épaisseur égale à 100nm. 100nm apparaît donc comme l'épaisseur optimale de la couche de phtalocyanine pour obtenir des réponses et une sensibilité au NO₂ maximale dans la gamme des ppb.

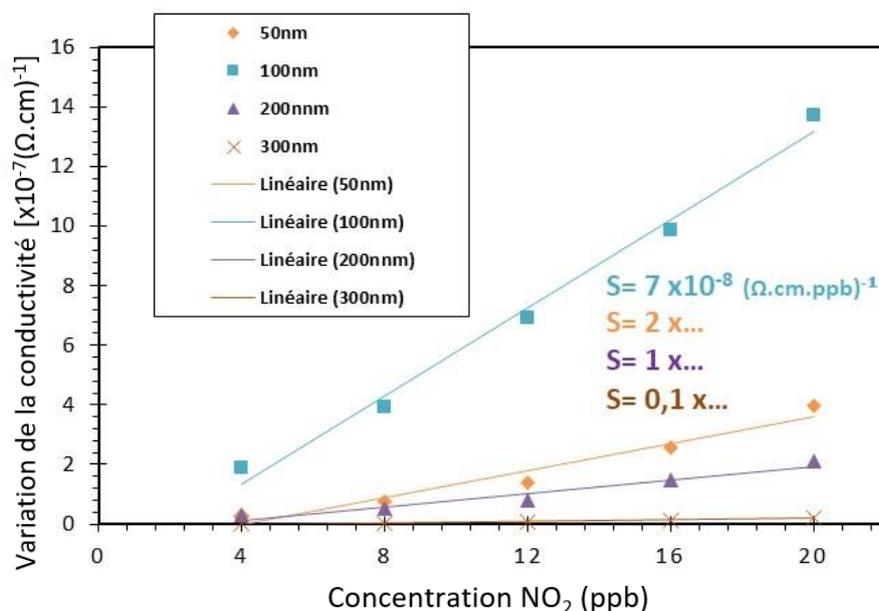


Figure V-8 : Variations de la conductivité du capteur en fonction de la concentration en NO₂ pour différentes épaisseurs de CuPc (CuPc : 50nm, 100nm, 200nm, 300nm). L'humidité relative (HR) est de 0.3%. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C.

Si l'on s'intéresse à présent à l'évolution de la sensibilité en fonction de l'épaisseur selon une variation monotone croissante, on peut distinguer deux tendances :

- Entre 50 et 100nm, les réponses et la sensibilité augmentent avec l'épaisseur de la couche sensible, ce qui paraît cohérent puisque la densité de sites d'adsorption augmente ;
- Entre 100 et 300nm, les réponses et la sensibilité décroissent de manière très significative avec l'épaisseur jusqu'à devenir très faibles, ce qui n'était à priori pas attendu si l'on considère uniquement la densité croissante de macrocycles sur lesquels les molécules de NO₂ peuvent s'adsorber.

Une telle variation non monotone de la sensibilité en fonction de l'épaisseur peut se justifier par une diffusion des molécules non étendue à l'intégralité du volume de la couche pour les épaisseurs les plus importantes, ce qui se traduit par une épaisseur limite de diffusion. En effet, les travaux antérieurs de l'équipe Micro-capteurs Chimiques ont permis de formaliser les mécanismes d'interaction gaz/phtalocyanines et de définir la conductivité extrinsèque (celle due à l'adsorption des gaz) selon un modèle électrochimique par l'équation suivante :

$$\sigma = \mu \cdot e \cdot [h] = \mu \cdot e \cdot \sqrt{[OX] \cdot [PcM]} \cdot \exp\left(\frac{1}{2 \cdot k \cdot T} (E_{1/2OX}^{red} - E_{1/2PcM}^{ox})\right) \quad \text{Equation V-1}$$

avec μ : mobilité des trous, supposée indépendante de la température.

[OX] : concentration en molécules dopantes participant au transfert de charge

[PcM] : concentration en molécules de phtalocyanine de la couche mince

$E_{1/2OX}^{ox}$: potentiel standard d'oxydation d'une molécule de gaz, en eV

$E_{1/2PcM}^{red}$: potentiel standard de réduction d'une molécule de phtalocyanine, en eV

k : constante de Boltzmann

T : température en Kelvin

Si l'on fait l'hypothèse que la mobilité des porteurs majoritaires n'est pas affectée par les quantités adsorbées, pour une concentration en gaz fixée, l'équation V-1 simplifiée devient :

$$\sigma = K \cdot \sqrt{[PcM]} \quad \text{Equation V-2}$$

D'après l'équation V-2, si la concentration de macrocycles impliqués dans l'adsorption avec les molécules de NO₂ augmente, alors la variation de conductivité va également augmenter. C'est ce qui se passe pour des épaisseurs comprises entre 50 et 100nm. On peut donc interpréter que pour ces deux épaisseurs, l'intégralité des macrocycles participe au transfert de charges avec les gaz oxydants adsorbés dans l'intégralité du volume de la couche.

En revanche, lorsque l'épaisseur croît au-delà de 100nm, si l'on considère qu'il existe une épaisseur limite à la diffusion des gaz dans le volume de la couche, alors la proportion de macrocycles impliqués dans une adsorption puis dans un transfert de charge avec les molécules de NO₂ diminue. Plus l'épaisseur augmente, plus la concentration de macrocycles impliqués diminue, plus la réponse et la sensibilité diminue. Cette non-participation de l'intégralité des macrocycles explique les réponses plus faibles obtenues par des couches de plus grandes épaisseurs, pour une même concentration en NO₂.

L'existence et l'effet d'une telle épaisseur limite de diffusion dans des couches de CuPc a déjà été mise en évidence dans le cadre des travaux de thèse de Abhishek KUMAR [10]. En effet, lors de cette étude sur des couches de phtalocyanine de cuivre déposées sur des micro-balances à quartz et exposées à des gaz type BTEX, nous avons pu observer que les variations de fréquence mesurées durant une exposition à une concentration donnée en toluène ou en xylène, restent constantes si les épaisseurs déposées sont supérieures ou égale à 200nm. Si les

variations de fréquence engendrées par l'adsorption de gaz n'augmentent plus avec l'épaisseur de la couche à partir d'une épaisseur donnée, cela signifie que la masse de gaz adsorbée reste constante et devient indépendante de l'épaisseur de cette couche. Cela signifie que seule une partie du volume de la couche sensible participe réellement à l'adsorption. C'est ce qui semble se passer également dans les couches sensibles de CuPc des capteurs conductimétriques, couches qui montrent par MEB une grande densité et peu de porosité, ce qui justifie le comportement observable. 100nm semble être proche de l'épaisseur limite qu'il est inutile de dépasser pour bénéficier de performances de détection optimales avec ce type de micro-capteurs.

3. Influence l'humidité relative sur les performances de détection.

L'intégralité des résultats analysés et discutés ci-dessus met en avant le haut niveau de performance des micro-capteurs conductimétriques à couche sensible de phtalocyanine de cuivre pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air, dans la gamme des ppb. Si la sensibilité, la limite de détection, la résolution, la répétabilité ainsi que la stabilité dans le temps ont été quantifiés, un paramètre essentiel doit également être évalué : la sélectivité. Il est alors nécessaire de mesurer l'effet de différents interférents sur les réponses au NO₂ afin de s'affranchir des agents perturbateurs de la mesure et ainsi éviter les faux-positifs.

La première espèce interférente dont nous avons voulu déterminer l'impact sur les réponses des micro-capteurs conductimétriques est l'humidité. Puisque notre champ d'application est la surveillance des polluants oxydants dans la troposphère, l'humidité constitue un interférent potentiel majeur puisqu'il peut varier avec de grandes amplitudes selon les régions, les saisons, la nature du site où le micro-capteur est implanté et la température. Si tous les résultats précédents ont été obtenus pour une humidité résiduelle de l'ordre de 0,3%, des mesures ont également été réalisées dans des conditions de concentration et d'humidité relative variables. La figure V-9 représente les variations de conductivité d'un micro-capteur conductimétrique intégrant une couche sensible de phtalocyanine de cuivre de 50 nm d'épaisseur, maintenu à 60°C, exposé à différentes concentrations de NO₂ dans la gamme 4-20ppb, dans des conditions d'hygrométrie de 0,3 à 80%. Les résultats montrent que pour des valeurs extrêmes d'humidité (0,3%, 30% et 80% d'humidité relative), les réponses à une concentration de NO₂ comprise entre 4 et 20ppb sont sensiblement identiques. En revanche, pour une humidité relative de 50%

à 60%, les réponses sont bien supérieures par rapport à celle mesurées en absence d'humidité ou à forte humidité puisqu'elles sont multipliées par un facteur 9 environ.

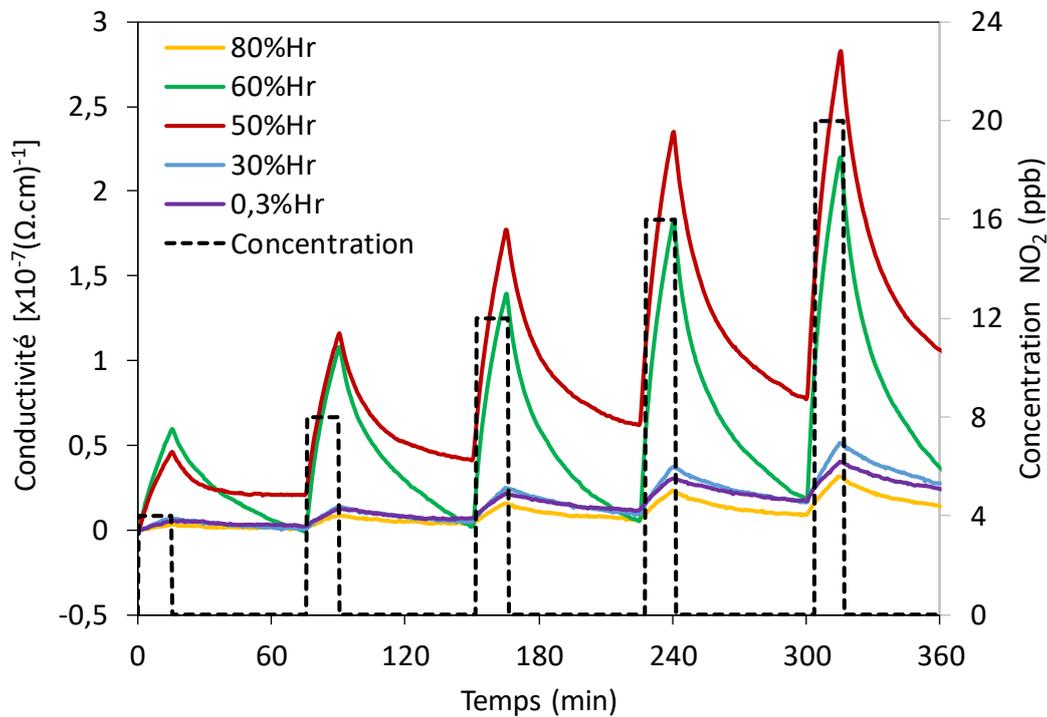


Figure V-9 : Variations de la conductivité du capteur intégrant une couche de 50nm de CuPc en fonction de la concentration de NO₂ dans la gamme 4-20ppb par pas de 4ppb pour différents humidités relatives (séquence : 1h sous air et 15min sous NO₂). La température de fonctionnement a été fixée à 60°C.

Afin de confirmer ce phénomène observable, des mesures complémentaires de sensibilité d'un autre micro-capteur ont été achevées pour différentes hygrométries relatives comprises entre 0,3% et 97%. La figure V-10 représente l'évolution de la sensibilité du micro-capteur maintenu à 60°C en fonction du taux d'hygrométrie relative. Les conclusions sont similaires à celles établies précédemment : entre 40% et 70% d'humidité relative, la sensibilité au NO₂ est exacerbée par l'humidité alors que pour une hygrométrie < 40% ou > 70%, les sensibilités mesurées sont quasi-égales. Bien que ce phénomène observable doit être expliqué, ce résultat peut être en notre faveur puisque les plus sensibilités maximales sont obtenues pour des hygrométries relatives communément mesurées sous nos latitudes et nos climats tempérés. L'influence de l'humidité relative sur les performances de détection doit néanmoins être prise en compte.

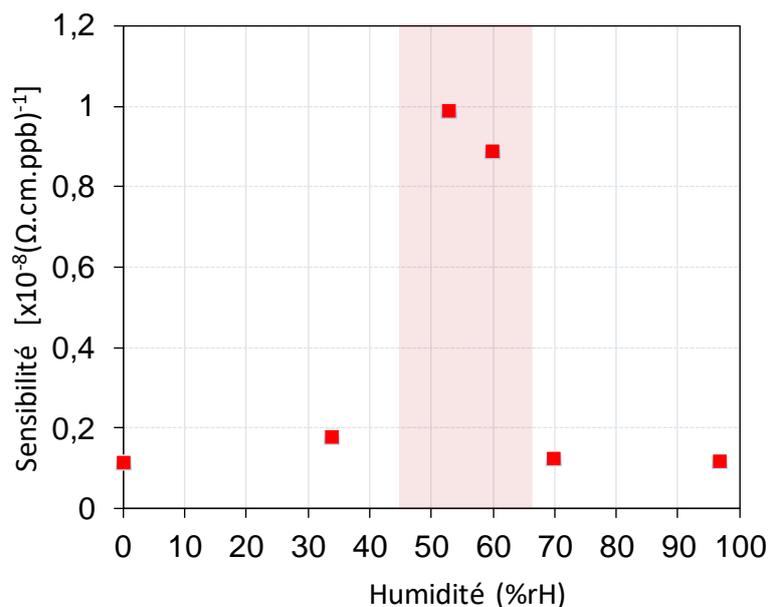


Figure V-10 : Sensibilité du capteur en fonction de l'humidité relative. La température de fonctionnement a été fixée à 60°C pendant l'expérience.

Les effets de l'humidité sur la conductivité électronique des phtalocyanines métalliques ont déjà fait l'objet d'études par le passé. Plus particulièrement, A. Belghachi et R. A. Collins ont mis en évidence l'accélération des cinétiques de réponse et de recouvrement de capteurs à couche mince de phtalocyanine de plomb et l'amélioration de la sensibilité du capteur au NO_2 en présence d'humidité dans la phase gazeuse [11]. Ils ont également affirmé le caractère électro-donneur de l'eau qui compense le caractère électro-attracteur du NO_2 . En prenant la place de molécules d'eau adsorbées sur les sites de la couche de PbPc, les molécules de NO_2 vont induire une modulation plus importante de la conductivité extrinsèque, ce qui se traduit par des réponses plus importantes qu'en absence d'humidité dans le milieu. Une étude plus récente et plus complète menée sur la conductance les couches de phtalocyanine de plomb exposée à l'humidité corrobore nos observations et donne une interprétation [12]. Cette étude montre qu'à 60% d'humidité relative, la conductivité de cette phtalocyanine est élevée alors que celle mesurée à 10 et 80% d'humidité relative reste bien inférieure. Les changements de conductance du matériau pour divers taux d'humidité relative sont attribués aux différents taux d'adsorption et de diffusion de la vapeur d'eau dans la couche mince. Les auteurs interprètent les résultats comme suit :

- à faible humidité relative (10%), peu de molécules d'eau sont adsorbées en surface et dans le volume de la couche mince, ce qui explique la faible conductance mesurable ;

- à taux d'humidité relative modérée (60%), la présence de molécules d'eau a pour effet d'accroître la conductivité électrique extrinsèque du matériau car il se produit un transport de charge entre l'eau et la phtalocyanine ;
- à taux d'humidité relative élevée (80%), les molécules d'eau peuvent diffuser dans la couche mince et se mettre en position interstitielle entre les macrocycles phtalocyanine, ce qui affaiblit le recouvrement des orbitales entre macrocycles et induit une conductivité moins importante par rapport celle mesurable pour une hygrométrie modérée.

Cette interprétation permet de justifier nos résultats : une humidité relative modérée améliore le transport électronique des charges entre NO₂ et la phtalocyanine de cuivre, une hygrométrie trop faible engendre une quantité d'eau adsorbée trop faible pour créer une modulation importante de la densité de charges échangées entre gaz et matériaux alors qu'une hygrométrie trop élevée provoque une dégradation de la conductivité électronique inter-macrocycle.

4. Réponses vis-à-vis des polluants interférents.

Dans la thématique scientifique des capteurs chimiques, les principales performances métrologiques à satisfaire sont regroupés sous la dénomination "règle des 3S"0: Sensibilité, Stabilité et Sélectivité. Si nous avons définis, illustrés et quantifiés les deux premières caractéristiques pour nos micro-capteurs conductimétriques, le degré de sélectivité doit à présent être estimé. La sélectivité est l'aptitude d'un système de mesure à fournir des valeurs mesurées pour un ou plusieurs mesurandes, telles que les valeurs de chaque mesurande sont indépendantes des autres mesurandes ou d'autres grandeurs du milieu en cours d'analyse. Cette performance reste la plus difficile à satisfaire pour les capteurs chimiques, encore plus dans un milieu aussi complexe et multi-variable que l'atmosphère.

Afin d'estimer le degré de sélectivité, les réponses d'un micro-capteur pour une même concentration de différents gaz selon la même séquence d'exposition dans les mêmes conditions expérimentales ont été mesurées. La figure V-11 représente les réponses d'un micro-capteur conductimétrique intégrant une couche de phtalocyanine de cuivre de 50nm d'épaisseur, maintenu à une température de 60°C, et exposé à 50ppb de dioxyde d'azote NO₂, d'ozone O₃, de dioxyde de soufre SO₂, de sulfure d'hydrogène H₂S et d'hydrocarbures aromatiques tels que le toluène C₆H₅CH₃ et le xylène C₈H₁₀. On constate que seul les polluants oxydants (NO₂ et O₃) engendrent une réponse significative sur ce type de capteur. Les gaz réducteurs (H₂S, SO₂) et

les gaz aromatiques (toluène et xylène) ne provoquent pas de variations de conductivité électronique de la couche de phtalocyanine. On peut alors parler pour ces micro-capteurs conductimétriques de sélectivité catégorielle vis-à-vis des polluants oxydants.

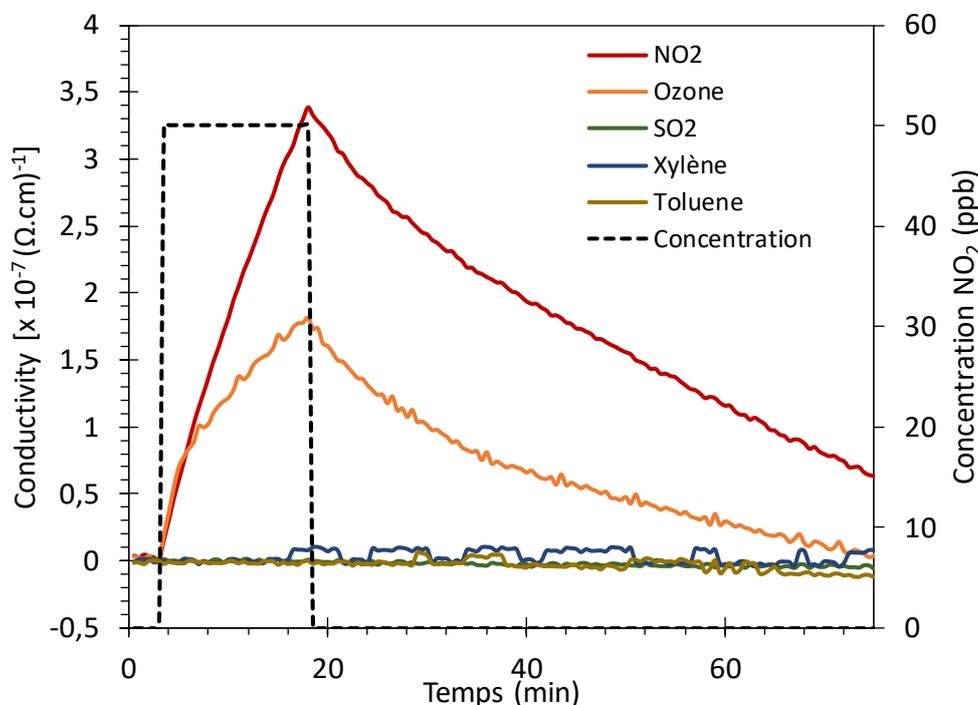


Figure V-11 : Variations de la conductivité en fonction du temps du transducteur conductimétrique revêtu de 50nm de CuPc vis-à-vis de la concentration de gaz polluants (1h sous air zéro et 15min sous polluant gazeux). Le micro-capteur est maintenu à basse température (60°C) et exposé à 50 ppb de 5 polluants différents : NO₂, O₃, SO₂, Xylène et Toluène.

Cette réactivité préférentielle avec les polluants oxydants se justifie par les propriétés redox des phtalocyanines métalliques. Comme nous l'avons précédemment mentionné, les phtalocyanines monomères métalliques possèdent un nuage d'électrons du fait de l'existence d'un système conjugué dans le macrocycle phtalocyanine (alternance de simples et doubles liaisons et de doublets non liants des atomes d'azote). Cette forte délocalisation électronique induit une réactivité particulière avec les molécules oxydantes, qui vont chercher à se réduire après leur adsorption, en prélevant un électron dans ce nuage. Suite à ce départ d'électrons vers les molécules oxydantes adsorbées, la densité de trous va augmenter dans ce matériau moléculaire, provoquant ainsi une augmentation de sa conductivité électronique extrinsèque. D'un point de vue chimique, la phtalocyanine métallique se comporte comme un réducteur et d'un point de vue électronique, elle se comporte comme un semi-conducteur moléculaire de type p.

A contrario, l'injection d'un électron supplémentaire dans ce nuage à forte densité d'électrons délocalisés est peu favorisée en raison de forces répulsives électrostatiques entre électrons. Les gaz réducteurs qui sont des donneurs d'électrons ne peuvent donc pas participer à un transfert de charge avec les macrocycles phtalocyanine et ne provoquent pas de modulation de la conductivité électronique. Ceci justifie l'insensibilité de nos micro-capteurs aux polluants réducteurs dans nos conditions expérimentales (basse température, faible humidité, basse concentration). De par leur nature aromatique, les hydrocarbures tels que le toluène et le xylène vont pouvoir s'adsorber sur les macrocycles phtalocyanine via des interactions π - π , appelé également π -stacking, mais sans participer à un transfert de charge avec le matériau. C'est pourquoi les hydrocarbures aromatiques n'engendrent aucune variation de conductivité électronique extrinsèque des phtalocyanines et par conséquent, aucune réponse des micro-capteurs conductimétriques.

En raison d'une grande similarité chimique, l'ozone O_3 est le polluant interférent majeur vis-à-vis du NO_2 , susceptible d'induire des réponses d'amplitude significative sur nos micro-capteurs et implicitement de générer des faux-positifs. La figure V-12 représente les variations de conductivité du micro-capteur mesurées durant les 15 minutes d'exposition aux gaz pour une concentration de 50ppb. On remarque que l'ozone est le polluant le plus perturbateur puisqu'il se traduit par une variation de conductivité non négligeable, égale à $1,8 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Cependant, la variation de conductivité provoquée par la même concentration de NO_2 est égale à $3,4 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, soit approximativement le double de celle due à la même concentration d'ozone. Compte tenu des études menées antérieurement dans l'équipe Capteurs et Systèmes Capteurs chimiques de l'Institut Pascal, on sait que l'ozone peut provoquer la rupture des doubles liaisons $C=C$ par un mécanisme d'ozonolyse et ainsi, dégrader les macrocycles phtalocyanine. Or, d'après la figure V-11, on remarque que la réponse à l'ozone est parfaitement réversible en atteignant, à la fin de la phase de recouvrement sous air zéro, la valeur de conductivité mesurée avant l'exposition à O_3 . Nous pouvons en déduire que nos conditions expérimentales (basse température, basse concentration, temps d'exposition court) semblent contribuer à ne pas dégrader la couche sensible par l'ozone. La durée de vie du micro-capteur en sera nettement améliorée.

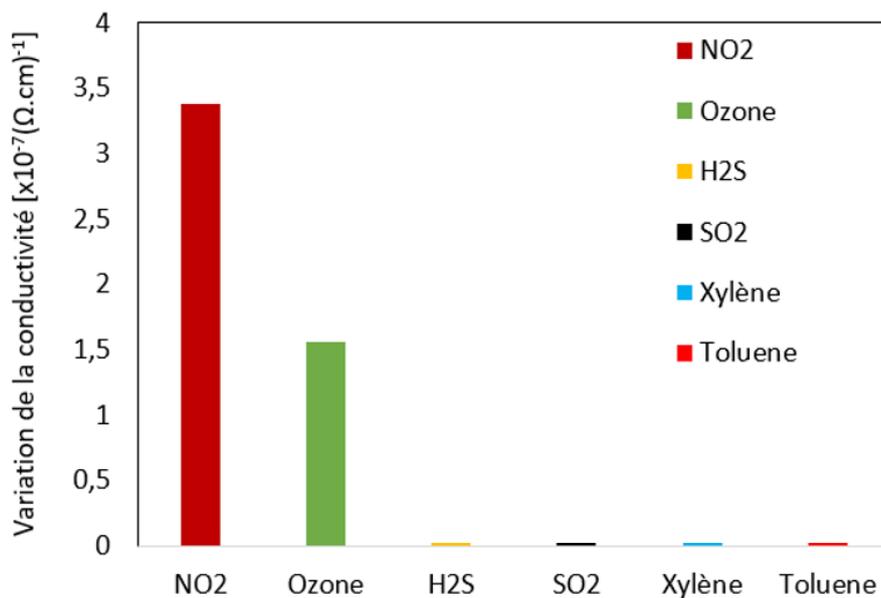


Figure V-12 : Variations de la conductivité du transducteur conductimétrique revêtu de 50nm de CuPc pour une exposition à 50 ppb de différents polluants gazeux : NO₂, O₃, SO₂, H₂S Xylène et Toluène .

Même si la sélectivité n'est pas totale, les micro-capteurs conductimétriques à phtalocyanine de cuivre délivrent des réponses préférentielles vis-à-vis du dioxyde d'azote. Si l'on voulait bénéficier d'un plus haut degré de sélectivité, une solution pertinente serait l'emploi de filtres chimiques sélectifs à l'ozone en amont du micro-capteur pour éliminer cet interférent de la phase gazeuse. L'emploi d'indigo ou de certains nanomatériaux carbonés a montré par le passé toute son efficacité [13-15].

5. Micro-capteurs à phtalocyanine de cuivre : bilan.

En exploitant les grandes variations de conductivité électronique de la phtalocyanine de cuivre provoquées par l'adsorption des molécules de polluants oxydants et au transfert de charges électroniques consécutif entre ces deux entités, les micro-capteurs conductimétriques intégrant des couches nanométriques de CuPc sont de bons candidats pour la mesure de NO₂ dans des configurations où les méthodes normatives restent inappropriées. Le choix d'une température de fonctionnement égale à 60° pour simultanément s'affranchir de l'influence des variations thermiques du milieu sondé et favoriser l'adsorption des gaz nous a permis d'atteindre des sensibilités élevées, une haute résolution de mesure et une limite de détection en-dessous du ppb avec un haut degré de répétabilité. Nous avons également mis en évidence

par l'expérience l'intérêt de ne pas employer des couches d'épaisseur supérieure à 100nm pour bénéficier de la meilleure sensibilité au NO₂. Les conditions opératoires que nous avons choisies (température de fonctionnement, ratio exposition/recouvrement) nous ont permis d'obtenir un haut degré de sélectivité puisque seul l'ozone, polluant très oxydant, induit des réponses significatives mais néanmoins 50% inférieures à celles mesurables pour les mêmes concentrations de NO₂. L'influence de l'hygrométrie sur les performances de détection ont été formalisée et les mécanismes impliqués identifiés. Maintenir une hygrométrie constante et modérée dans l'environnement du micro-capteur serait une condition pour bénéficier d'une sensibilité optimale. Ces mesures complémentaires réalisées dans le cadre du projet CAPTAIN ont permis d'atteindre des performances métrologiques vis-à-vis du dioxyde d'azote encore jamais atteintes avec cette classe de micro-capteurs.

Chapitre V Bibliographie

- [1] Article R4412-149 du code du travail, modifié par Décret n°2021-1849 du 28 décembre 2021 - art. 1, 30 décembre 2021.
- [2] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67, 5 (2007) 1232-1246.
- [3] M.I Newton, T.K.H Starke, M.R Willis, G McHale, NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices, *Sensors and Actuators B: Chemical* 67, 3 (2000) 307-311.
- [4] N. Padma, Aditee Joshi, Ajay Singh, S.K. Deshpande, D.K. Aswal, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, NO₂ sensors with room temperature operation and long term stability using copper phthalocyanine thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical* 143, 1 (2009) 246-252.
- [5] J. Brunet, V. Parra Garcia, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron, An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level, *Sensors and Actuators B: Chemical* 134, 2 (2008) 632-639.
- [6] J. Brunet, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron, On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments, *Sensors and Actuators B: Chemical* 130, 2 (2008) 908-916.
- [7] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain, M. Bouvet and B. Malezieux, Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation, *Thin Solid Films* 490 (2005) 28-35.
- [8] J. Brunet, Développement de microcapteurs chimiques sélectifs à base de matériaux moléculaires : stratégies pour la surveillance de la qualité de l'air, Habilitation à diriger des recherches, Université Blaise Pascal (2016) 234p.
- [9] Arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant, texte 9, JORF n° 0092 du 18/04/2021.
- [10] A. Kumar, Development, characterization and experimental validation of metallophthalocyanines based microsensors devoted to monocyclic aromatic hydrocarbon monitoring in air, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2015).
- [11] A. Belghacci and R.A. Collins, The effects of humidity on phthalocyanine NO₂ and NH₃ sensors, *Journal of Physics D : Applied Physics* 23 (1990) 223-227.
- [12] K. Priya Madhuri and al, Nanoscale conductance in lead phthalocyanine thin films: influence of molecular packing and humidity, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 9249-9259.
- [13] A. Pauly, M. Dubois, J. Brunet, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, A.S. Vinogradov, A.Yu Klyushin, An innovative gas sensor system designed from a sensitive organic semiconductor downstream a nanocarbonaceous chemical filter for selective detection of NO₂ in an environmental context. Part II: Interpretations of O₃/nanocarbons and NO₂/nanocarbons interactions, *Sensors and Actuators B* 173 (2012), 652-658.

[14] M. Dubois, J. Brunet, A. Pauly, L. Spinelle, A. Ndiaye, K. Guérin, C. Varenne, B. Lauron, A carbonaceous chemical filter for the selective detection of NO₂ in the environment, *Carbon* 52 (2013), 17-29.

[15] J. Brunet, A. Pauly, M. Dubois, M.L. Rodriguez-Mendez, A. Ndiaye, C. Varenne, K. Guérin, Improved selectivity towards NO₂ of phthalocyanine-based chemosensors by means of original indigo/nanocarbons hybrid material, *Talanta* 127 (2014), 100-107.

Conclusions

Conclusion

Ces travaux de thèse répondent aux tâches de développement, de validation expérimentale et d'optimisation du projet CAPTAIN, projet collaboratif université/entreprise financé par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre de son appel à projet 2018. Inscrit dans l'axe CE04 - *Innovations scientifiques et technologiques pour accompagner la transition écologique*, le projet CAPTAIN ambitionne le développement d'une nouvelle génération de micro-capteurs de grande sensibilité, sélectifs, robustes, miniatures, bas coûts et économes en énergie, dédiés à la surveillance de polluants gazeux pour le contrôle de la qualité de l'air, intérieur et/ou extérieur. Si les travaux se sont initialement focalisés sur la détection des polluants oxydants, les résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse montrent que la transduction joue un rôle très important et permet de scruter des propriétés différentes d'un même matériau sensible, optiques et électriques dans ce travail. Si d'après la littérature, il est bien établi que le choix du matériau sensible permet d'orienter la détection vers une catégorie de gaz, ces travaux mettent en évidence que le choix du transducteur est également déterminant pour obtenir des réponses préférentielles à une classe de polluants ou une autre. Cette thèse présente donc les potentialités de détection de transducteurs plasmoniques et conductimétriques associés à des couches nanométriques de phtalocyanine.

Dans ce manuscrit, sont tout d'abord reportés les travaux très prospectifs de micro-capteurs à transduction plasmonique pour la détection des polluants gazeux. L'origine des plasmons de surface à l'interface métal-diélectrique a été établie et formalisée. Les conditions de résonance qui doivent être respectées pour permettre l'excitation et la propagation d'un mode de plasmon de surface à partir d'une onde incidente polarisée en TM ont également été établies. Les plasmons, solutions des équations de Maxwell, sont des ondes de surface se propageant parallèlement à l'interface métal-diélectrique, l'amplitude du champ électromagnétique associé décroissant exponentiellement avec la distance à l'interface de part et d'autre de cette interface. S'il existe différents techniques de couplage des plasmons de surface et des ondes lumineuses polarisées TM, les plus courantes étant le couplage par prisme et réseau de diffraction, nous avons établi l'intérêt d'exploiter un nouveau phénomène appelé l'effet de bascule d'énergie, qui se manifeste par un transfert d'énergie entre les ordres de propagation diffractés, typiquement

entre l'ordre 0 et -1, pour la détection des polluants par transduction SPR. En mettant en œuvre cette nouvelle configuration qui n'a jamais été exploitée auparavant, nous avons pu définir une configuration de capteur plasmonique basée sur une mesure du signal de différence entre les ordres propagatifs 0 et -1 aux points de croisement des efficacités de ces ordres. Cette configuration a simplifié de manière significative : le système-capteur est construit à partir d'un montage optoélectronique simple associant un transducteur plasmonique (surface métallique microstructurée), une source monochromatique (diode laser) et deux détecteurs (photodiodes).

Les mesures visant à déterminer le point de fonctionnement des transducteurs constitue une étape initiale de première importance. La sensibilité des transducteurs à une variation de l'indice optique a été mise en évidence et quantifiée. Nous avons étudié la modulation des propriétés optiques des couches fonctionnelles d'indigo et de CuPc, à savoir leurs indices optiques, suite à l'adsorption de différents polluants gazeux. Pour les tests sous ozone (O_3), aucune variation du signal de différence n'a été mesurée sur microstructures revêtus d'indigo : les propriétés optiques de l'indigo ne semblent pas influencées par l'ozonolyse du matériau. Les tests au dioxyde d'azote (NO_2) ont été réalisés sur les transducteurs diffractifs revêtus de CuPc pour trois épaisseurs. Une réponse significative au NO_2 a été obtenue dans la gamme 5-100ppm. L'influence de l'épaisseur de la couche fonctionnelle CuPc sur les réponses obtenues au NO_2 a été étudiée, ce qui a permis d'établir qu'une épaisseur intermédiaire de 35nm semble être un bon compromis pour une sensibilité optimale, un seuil de détection de quelques ppm et une courbe d'étalonnage bien linéaire. Cependant, les performances de détection de ces micro-capteurs n'ont pas été conformes à celles attendues et définies dans le cahier des charges initial puisque notre objectif était de mesurer le dioxyde d'azote dans l'air dans une gamme de quelques ppb. En effet, nous avons montré expérimentalement que la limite de détection (LOD) était de l'ordre de 5ppm pour les réseaux microstructurés et répliqués par SILSEF.

En revanche, les résultats expérimentaux établissent très clairement que la transduction SPR combinée à la phtalocyanine de cuivre permet d'obtenir des réponses significatives à des polluants réducteurs tels que NO et le NH_3 . Les réponses des micro-capteurs plasmoniques à l'ammoniac sont proportionnelles à la concentration, répétables, avec un seuil de détection estimé à 2ppm, soit une concentration 5 à 10 fois inférieure aux valeurs moyennes d'exposition (VME) françaises et européennes rapportées par l'INRS. Les réponses plasmoniques au NO_2 restent en contrepartie de faible amplitude. Des tests supplémentaires ont été effectués pour valider les variations du signal plasmonique induites par les gaz réducteurs. Pour cette étude, les réponses des micro-capteurs à trois autres gaz réducteurs, à savoir l'ammoniac (NH_3), le

sulfure d'hydrogène (H₂S) et le monoxyde de carbone (CO) ont été mesurées. Les mesures de gaz montrent que les changements de l'indice optique de la couche de phtalocyanine de cuivre sont principalement influencés par la présence de NO, NH₃ et H₂S dans l'environnement du capteur. Des essais de régénération thermique par chauffage modéré (150°C) des couches de CuPc déposées sur les microstructures diffractives ont été réalisés, dans le but de favoriser la désorption des espèces entre chaque nouvelle exposition et favoriser la répétabilité. Les résultats montrent que le traitement thermique de la couche modifie la cinétique de la phase de recouvrement dans l'air, la réponse optique est dégradée et l'irréversibilité est augmentée. Il est donc préférable de maintenir la température de travail à la température ambiante, ce qui est en faveur d'une faible consommation énergétique. L'association phtalocyanine de cuivre/transducteur plasmonique ne semblent pas satisfaire le cahier des charges initial, à ce degré de maturité technologique, pour la conception de micro-capteurs dédiés à la mesure de NO₂. Bien qu'inattendus, les premiers résultats vis-à-vis de NH₃, NO et H₂S restent encourageant et des mesures complémentaires doivent être engagées.

Outre l'étude de l'influence de l'adsorption de polluants gazeux sur les propriétés optiques de la phtalocyanine de cuivre, nous avons saisi l'opportunité à travers le projet CAPTAIN de développer des micro-capteurs conductimétriques revêtus de couches d'épaisseurs aussi fines que celles déposées sur les transducteurs plasmoniques avec une température de fonctionnement égale à 60°. Cette approche nous a permis d'atteindre des sensibilités élevées, une haute résolution de mesure et une limite de détection en-dessous du ppb avec un haut degré de répétabilité. Les conditions opératoires que nous avons choisies (température de fonctionnement, ratio exposition/recouvrement) nous ont permis d'obtenir un haut degré de sélectivité. Nous avons également mis en évidence par l'expérience l'intérêt de ne pas employer des couches d'épaisseur supérieure à 100nm pour bénéficier de la meilleure sensibilité au NO₂. L'influence de l'hygrométrie sur les performances de détection ont été formalisée et les mécanismes impliqués identifiés. Maintenir une hygrométrie constante et modérée dans l'environnement du micro-capteur serait une condition pour bénéficier d'une sensibilité optimale. Ces mesures complémentaires réalisées dans le cadre du projet CAPTAIN ont permis d'atteindre des performances métrologiques vis-à-vis du dioxyde d'azote encore jamais atteintes avec cette classe de micro-capteurs.

Résumé :

Ce manuscrit est consacré au développement et à la caractérisation de micro-capteurs destinés à la surveillance des polluants gazeux environnementaux mettant en œuvre deux modes de transduction : la transduction conductimétrique et la transduction plasmonique (SPR). Les micro-capteurs plasmoniques exploitent un nouveau phénomène qualifié d'effet de bascule énergétique (switch effect) et est basée sur la mesure du signal des ordres propagatifs 0 et -1, ce qui simplifie grandement sa mise en œuvre. Les matériaux sensibles déposés sur les transducteurs sous forme de nanocouches sont sélectionnés en fonction de leurs interactions préférentielles avec les polluants ciblés. Les matériaux fonctionnels sous forme de poudre et de films minces ont été caractérisés pour déterminer leur pureté chimique, les épaisseurs déposées, leurs structures cristallines et leurs morphologies. Des couches minces de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'indigo sont utilisées comme couches sensibles. Les réponses des tels micro-capteurs vis-à-vis de nombreux polluants oxydants et réducteurs ont été déterminées et l'influence de l'épaisseur de la couche sensible sur la sensibilité de ces micro-capteurs a été démontrée. Les micro-capteurs à transduction plasmonique revêtus par des couches nanométriques de phtalocyanine de cuivre montrent des réponses d'amplitudes significatives aux gaz réducteurs tels que NO, NH₃ et H₂S et de faibles amplitudes vis-à-vis des polluants oxydants. Les gaz réducteurs engendrent des variations significatives de l'indice optique de la couche de phtalocyanine de cuivre. Les micro-capteurs à transduction conductimétrique revêtus par des couches nanométriques de phtalocyanine de cuivre maintenues à faible température (60°C) présentent quant à eux, des sensibilités élevées, une haute résolution de mesure et une limite de détection inférieure au ppb avec un haut degré de répétabilité vis-à-vis des polluants oxydant et plus particulièrement du NO₂. L'ensemble des résultats expérimentaux met en évidence que le mode de transduction impacte fortement la nature des polluants détectés même lorsque le matériau sensible reste inchangé.

Mots-clés :

Capteurs de gaz ; Capteur Optique ; Capteur SPR, Capteur conductimétrique, Plasmon de surface ; Réseau de diffraction ; Switch optique ; Indigo ; Phtalocyanine de Cuivre ; Polluants atmosphériques.

Summary:

This manuscript is devoted to the development and characterization of microsensors dedicated to the monitoring of environmental gaseous pollutants implementing two transduction modes: conductimetric transducer and plasmonic transducer (SPR). The plasmonic micro-sensors exploit a new phenomenon denominated as the energy switch effect and is based on the measurement of the intensity of the 0 and -1 propagative orders, which greatly simplifies its implementation. Sensitive materials deposited on the transducers as nanolayers are selected according to their preferential interactions with the targeted pollutants. Both powder and thin film functional materials were characterised for chemical purity, deposited thicknesses, crystal structures and morphologies. Thin layers of copper phthalocyanine (CuPc) are used as sensitive coatings. Micro-sensor responses towards several oxidizing and reducing pollutants have been determined and the influence of sensing layer thickness on sensitivity has been established. Plasmonic micro-sensors coated by nanometric layers of copper phthalocyanine exhibit high magnitude responses to reducing gases as NO, NH₃ and H₂S as compared to the low magnitude responses to oxidizing pollutants. Thus, reducing gases induce significant variation of optical index of copper phthalocyanine layer. Conductimetric micro-sensors coated by nanometric layers of copper phthalocyanine maintained at low working temperature (60°C) give high sensitivities, high resolution, a high level of repeatability as well as a limit of detection below than 1 ppb towards

oxidizing pollutants et more especially to NO₂. All the experimental results highlight that the transduction mode greatly impacts the nature of the detected gases, even if the sensitive material remains unchanged.

Keywords:

Gas micro-sensors; Optical sensor; SPR sensor; Conductimetric sensor, Surface Plasmons; Diffraction optical networks; Optical Switch effect; Indigo; Copper Phthalocyanine; Atmospheric Pollutants.