

Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques.

Thomas Mazingue

▶ **To cite this version:**

Thomas Mazingue. Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2005. Français. NNT : . tel-00011293v2

HAL Id: tel-00011293

https://theses.hal.science/tel-00011293v2

Submitted on 18 Sep 2006

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.

Université Paul Cézanne Aix-Marseille III

Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE
Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : Optique électromagnétique et image

présentée et soutenue publiquement par

Thomas MAZINGUE

le 21 septembre 2005

Ecole Doctorale Physique et Science de la Matière

JURY

K. Aguir
L. Escoubas (Co-directeur de thèse)
F. Flory (Directeur de thèse)
N. Jaffrezic (Rapporteur)
P. Le Barny (Rapporteur)
P. Marty
N. Vainos

REMERCIEMENTS

Cette thèse CIFRE en collaboration entre Cybernétix et l'Institut Fresnel a été effectuée entre avril 2002 et septembre 2005 au sein de l'équipe Composés Optiques Microstructurés.

Je tiens d'abord à exprimer mes remerciements à Claude AMRA, directeur de l'Institut Fresnel, ainsi qu'à Christian FORESTIER et Pierre MARTY, responsables de la recherche chez Cybernetix, pour m'avoir accueilli dans leurs structures de recherche respectives.

Je remercie François FLORY pour avoir dirigé cette thèse, et Ludovic ESCOUBAS, grâce à qui les conditions de travail ont été idéales. Puisse-t'il trouver dans ces quelques lignes toute ma gratitude, teintée d'une profonde admiration, pour tout le soutien et le goût pour le travail de recherche qu'il m'a apportés tout au long de ces trois années.

Je remercie aussi Nicole JAFFREZIC, directrice de recherche à l'Ecole Centrale de Lyon, et Pierre LE BARNY, docteur-ingénieur chez Thalès, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de thèse. L'attention et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail m'honore.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Khalifa AGUIR, professeur au Laboratoire Matériaux Microélectronique de Provence, Pierre MARTY, responsable R&D chez Cybernétix, et Nikos VAINOS, professeur associé au Engineered Photonic Media Laboratory d'Athènes, membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail.

Un immense merci à Jean-Pierre SPINELLI sans qui le montage du banc de test et du prototype, c'est à dire le travail de thèse tout entier, n'aurait pas été possible.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux différents stagiaires qui ont participé directement à ce projet, pour leur implication et leur patience, à savoir Julie DESROUSSEAUX, Géraldine LOESEL et Lorenzo SPALLUTO à qui je souhaite bonne chance pour la suite de leurs étude et leur recherche de travail.

J'exprime toute ma sympathie aux personnes suivantes grâce à qui il s'est passé quelque chose d'important, d'agréable et/ou d'inoubliable : Thomas OLIVIER et Emilien ETIENNE pour cette formidable première année de thèse, Jérémie CAPOULADE et Jérôme WENGER pour avoir supporté ma présence et ma musique dans le bureau, Philippe TORCHIO et Jean-Jacques SIMON pour leur aide ponctuelle mais néanmoins précieuse, Hugues GIOVANNINI pour la filière italienne, Franck BILLARD pour le squash, Vincent GRISONI et toutes les infirmières de Marseille pour tout ce qu'ils ont fait, Hugues RENONDEAU, Nicolas SCHMID et Alec SEYSSES pour les réunions biannuelles d'humanistes bienveillants, Laurent BASSU pour la Corse, Elise PICHEROT, Damien MUTTI, Nicolas BONOD, Anne LENOBLE, Laetitia ROGNON, Ewen RAUGEL et Donata LELLERI pour les fameuses soirées, Django REINHARDT pour sa musique, Laurent GALLAIS pour la colocation, Annelise DURING pour la sensibilisation aux chats, Boris MOSCAROLA pour être "moins bon que moi à la guitare", Séverine DUCRET pour supporter Boris, Sophie GIRARDIN pour les corrections en anglais, Hasnaa FAIK-ETIENNE pour ces merveilleux repas meilleurs qu'au restaurant, Olivier GILBERT pour son alimentation stabilisée de 15 V, Nicolas SANDEAUX pour la mauvaise foi, Laure WAWREZIENIECK pour les scéances cinéma, Laetitia ABEL, Bertrand BERTUSSI, Julien LUMEAU et Myriam ZERRAD pour l'aide pour Labview, Thomas SCHMID pour les blagues quotidiennes de l'été 2003, Thomas MANGEAT pour les bulletins météo, Juliette du PETIT NICE, Cyril CARINCOTTE pour les calculs de dérivées, Julien MAROT pour les algorithmes de détection de droite, David GACHET et Sebastien MICHEL pour leur soutien sans faille lors des journées de l'école doctorale, et bien évidemment toute ma famille et en particulier Annette (elle se reconnaîtra), ainsi que toutes les personnes du laboratoire ou d'ailleurs que j'aurais éventuellement oubliées.

Table des matières

Introduction Générale **11**

1 La détection de gaz **15**
1.1 Etat de l'art 15
1.1.1 Capteurs chimiques et physiques 15
1.1.2 Capteurs optiques 17
1.1.3 Capteurs à fluorescence 21
1.1.4 Brevets 22
1.2 Matériaux utilisés dans la détection de gaz 26
1.2.1 Les oxydes metalliques 27
1.2.2 Les matériaux polymères 28
1.3 Quelques éléments sur le marché des capteurs 31
1.3.1 Applications 31
1.3.2 Performances/coûts 32

2 Interactions gaz/matériau sensible **35**
2.1 Cas d'un un semi-conducteur 35
2.1.1 Etats de surface et doubles couches 35
2.1.2 Analyse de l'adsorption de l'oxygène et d'un réducteur . . 39
2.2 Principe physique de la détection optique de gaz 40
2.3 Méthodes de mesure de Δn 42
2.3.1 Mesure de la variation de R et T 42
2.3.2 Mesure angulaire du déplacement de la ligne de mode . . . 44
2.4 Paramètres d'optimisation de la sensibilité 48

3 Dépôts et caractérisations des matériaux sensibles **53**
3.1 Dépôts des matériaux sensibles 53
3.1.1 Dépôt par ablation laser 54

3.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique 55
3.1.3 Dépôt de polymères 57
3.2 Méthodes de caractérisations optiques de couches minces 58
3.2.1 Coupleur à prisme à réflexion totale 58
3.2.2 Microscopie à Force Atomique 59
3.2.3 Spectre de diffraction X 61
3.3 Caractérisation optique des matériaux sensibles 62
3.3.1 Détermination des propriétés optogéométrique des films sensibles 62
3.3.2 Etude de la morphologie 67
3.3.3 Mesure de la rugosité 72
3.4 Caractérisation d'autres matériaux sensibles 76
3.4.1 Caractérisation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur par la méthode des m-lines 77
3.4.2 Mesure de la rugosité par AFM 77

4 Développement du banc de caractérisation 83
4.1 Montage expérimental 84
4.1.1 Eléments optiques 84
4.1.2 Etage de dilution des gaz 87
4.1.3 Acquisition du signal 88
4.1.4 Système de chauffage 89
4.2 Protocole expérimental 90
4.2.1 Choix du protocole 90
4.2.2 Validation du protocole 91

5 Réponse optique des matériaux sensibles aux gaz 95
5.1 Sensibilité d'une couche à un gaz 96
5.2 Etude du ZnO 98
5.2.1 Sensibilité des couches déposées par PLD et pulvérisation . 98
5.2.2 Influence des paramètres de dépôt et de la rugosité 103
5.2.3 Influence de l'ordre du mode 104
5.2.4 Etude de la sélectivité - tests au propane et à l'ozone . . . 105
5.2.5 Analyse de la composition chimique de la surface par XPS 107
5.3 Sensibilité du SnO_2 109
5.4 Sensibilité du $BaTiO_3$ 112

5.5 Sensibilité du WO_3 et du TiO_2 113
5.6 Sensibilité du PolyHeptylMethylSiloxane 115

6 Intégration du capteur optique pour gaz **121**
6.1 Utilisation d'un réseau 121
6.1.1 Spécifications du réseau coupleur gravé dans le ZnO 122
6.2 Réalisation d'un démonstrateur 126
6.2.1 Réalisation mécanique 126
6.2.2 Traitement du signal associé à l'image enregistrée par la caméra CMOS 128
6.3 Résultats expérimentaux obtenus avec le démonstrateur 133
6.3.1 Utilisation de la fonction Δ 133
6.3.2 Solution alternative 136

Conclusion Générale **139**

Introduction Générale

Le développement des activités industrielles au cours du XX^e siècle a provoqué une pollution importante de l'environnement dans lequel nous vivons. Pour lutter contre cette pollution de l'air notamment, des instances internationales ont instauré des systèmes de quotas de rejets [1] aux pays industrialisés, avec parfois des sanctions à la clé pour les récalcitrants. L'utilisation du canari étant depuis longtemps technologiquement dépassée [2], les scientifiques ont du trouver des capteurs sensibles aux gaz plus précis et plus performants pour répondre à des réglementations de plus en plus restrictives.

Un capteur est un composant intégré qui présente la propriété de fournir des informations spécifiques grâce à des éléments de reconnaissance en contact spatial direct avec le composé à détecter. Dans le cas de la détection du butane, sujet qui présente un intérêt industriel pour Cybernetix, les systèmes qui existent actuellement utilisent une mesure de variation de conductivité électrique pour sonder l'atmosphère. Ceci peut poser un problème de sécurité puisque le butane est un gaz explosif. On trouve aussi des capteurs à fibre optique dont le coeur est dénudé sur une faible longueur. La gaine est alors remplacée par un matériau qui change d'indice de réfraction en fonction du gaz à détecter. Par ailleurs, l'ozone présente lui aussi un intérêt industriel dans le cadre de l'étude de la pollution environnementale.

La solution imaginée par l'Institut Fresnel est d'utiliser la lumière guidée comme moyen "sonde" pour détecter la présence d'espèces chimiques. En ondes guidées, l'interaction lumière-matière est exaltée par le fait que le mode guidé est une résonance électromagnétique. De plus, la longueur de propagation de la lumière

[1] Protocoles de Montréal (1987) et de Kyoto (1999)

[2] Perspectives sur la recherche, Automne 2002 - Volume 5, 4, Université d'Ottawa

dans le matériau est beaucoup plus grande que dans le cas d'une simple traversée de la matière (par exemple dans une couche mince).
La difficulté principale consiste, entre autres, à trouver un guide d'onde constitué d'un matériau susceptible de voir ses propriétés optiques changer suffisamment sous l'effet du gaz pour pouvoir détecter ces variations par ondes guidées. L'objet du présent travail à donc été dans un premier temps de sélectionner, de déposer et de caractériser des matériaux présentés comme sensibles au butane dans la littérature. Il a fallu ensuite valider le concept de "sensibilité optique" au butane (et à d'autres gaz tels que le propane et l'ozone) de ces matériaux. Enfin, dans un souci de miniaturisation et de contraintes industrielles, un démonstrateur faisant appel aux techniques de l'optique guidée et basé sur un réseau coupleur a été réalisé au laboratoire.

Dans le chapitre 1, nous dresserons un état de l'art des capteurs à gaz. Nous verrons ainsi quels sont les concepts technologiques déjà étudiés sur lesquels nous nous appuierons pour concevoir notre système. Nous sélectionnerons notamment quelques matériaux sensibles utilisés en tant qu'éléments de reconnaissance.

Nous regarderons, dans le chapitre 2, les aspects théoriques décrivant les interactions entre certains des matériaux répertoriés dans le chapitre 1 et le gaz d'intérêt. Nous justifierons la pertinence d'une approche optique pour la détection d'espèces chimiques, et plus particulièrement l'utilisation de l'optique guidée.

Le chapitre 3 sera, quant à lui, consacré à l'étude des matériaux sensibles sélectionnés dans la littérature. Nous chercherons les paramètres de dépôt de ces matériaux en couches minces en vue de leur utilisation en optique guidée. Ainsi, nous effectuerons la caractérisation de leurs propriétés optiques, géométriques, morphologiques et structurelles de manière à optimiser les conditions de dépôt.

Le banc de test réalisé pour la mesure de sensibilité optique de matériaux sera décrit dans le chapitre 4. Nous étudierons la sensibilité, la sélectivité et la répétabilité des matériaux testés à l'aide de ce dispositif dans le chapitre 5. Nous mettrons ainsi en évidence certaines interactions entre la couche sensible et le gaz à détecter.

Dans le sixième et dernier chapitre, nous présenterons comment réaliser l'intégra-

tion optique des composants du banc de mesure pour réaliser un démonstrateur miniaturisé.

Chapitre 1

La détection de gaz

Introduction

Les capteurs à gaz ont été l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Leur principe de fonctionnement se décline suivant différentes technologies. On peut diviser les capteurs à gaz en plusieurs catégories :

- capteurs chimiques et physiques,
- capteurs optiques.

Cette classification se fait suivant la nature de l'interaction entre le gaz et la partie sensible du capteur.

Dans une première partie, nous ferons une description des principales technologies utilisées aujourd'hui et brevetées pour la détection des gaz. Nous présenterons ensuite les matériaux sensibles utilisés dans ces technologies et susceptibles de présenter un intérêt dans la conception d'un capteur optique à gaz. Enfin, nous ferons une étude de marché pour situer l'élaboration d'un nouveau type de capteur par rapport aux produits déjà existants.

1.1 Etat de l'art

1.1.1 Capteurs chimiques et physiques

Capteurs électrochimiques (à électrolyte solide)

Ce type de capteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [1]. Ce dernier est constitué de 2 demi-cellules (une

avec électrode de référence, l'autre avec électrode sensible) reliées par une jonction électrochimique. En présence du gaz à détecter, le mécanisme de transport des ions dans chaque compartiment conduit à une variation de la force électromotrice de l'électrode sensible M^{n+}/M permettant de remonter grâce à la loi de Nernst (Eq.1.1) à la quantité de gaz en présence.

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} ln\,(a_{M^{n+}}) \tag{1.1}$$

où $E_{M^{n+}/M}$ est le potentiel de l'électrode de métal M, $E^0_{M^{n+}/M}$ son potentiel standard, R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F le nombre de Faraday (96 000 $C.mol^{-1}$), et $a_{M^{n+}}$ la concentration de l'ion M^{n+}.

Le temps de réponse est de l'ordre de la dizaine de minutes pour une température de 600 °C. Cette technologie est particulièrement bien adaptée à la détection de l'oxygène, mais depuis quelques années des recherches sont menées pour l'appliquer à d'autres gaz (Cl_2, SO_2, CO_2, H_2, ...[2]). Le problème limitant l'utilisation de ces capteurs est l'instabilité des éléments de référence. La concentration des éléments saturants diffusent dans le volume de l'électrode de référence et conduit à une dérive du potentiel de référence. Le potentiel mesuré qui est lié à la concentration du gaz subit donc une dérive dans le temps.

Capteurs à conductivité superficielle

Le principe de la mesure d'un capteur à conductivité superficielle repose sur la variation de la conductivité électrique d'un semi-conducteur déposé en couche mince (typiquement SnO_2, WO_3, ZnO [3]) lorsque celui-ci est exposé à un gaz. L'adsorption d'un gaz à la surface de l'oxyde modifie la répartition des charges. Il y a formation d'une zone de charge d'espace pour contrecarrer l'accumulation des charges à la surface. Ceci provoque une variation de la conductivité superficielle. Le temps de réponse de ce type de capteur varie entre quelques secondes et quelques minutes, pour une température de fonctionnement de 350 °C environ. Les principaux gaz détectés sont CO, CH_4, H_2S et les NO_x. La limite de détection est de l'ordre du ppm à quelques ppb suivant le gaz à détecter et le matériau utilisé. Les principaux inconvénients de ces capteurs sont :

- leur faible sélectivité,
- leur conductivité superficielle fonction de la température ambiante, de l'humidité et de la pression partielle d'oxygène,

– leur mauvaise stabilité dans le temps (étalonnage à effectuer périodiquement).

Capteur à microbalance

La fréquence de vibration propre d'un cristal de quartz diminue lorsqu'une espèce s'adsorbe à sa surface car sa masse change. Un capteur peut être réalisé en déposant sur les deux faces du cristal une couche appropriée dont le rôle est d'adsorber sélectivement l'espèce analysée [4]. La limite de détection, typiquement de plusieurs milliers de ppm, varie suivant le gaz et le matériau utilisé pour la couche sensible. Le décalage progressif des réponses est le principal inconvénient de ces composants.

Capteur à ondes acoustiques de surface

Le principe est le même que pour le capteur à microbalance, mais dans ce cas, l'adsorption réversible du gaz sur une couche sélective modifie la conductibilité de cette couche, ce qui conduit à une variation des caractéristiques de propagation des ondes acoustiques de surface (amplitude et vitesse de phase) [5]. La sensibilité est de l'ordre du ppm pour des vapeurs d'hydrocarbures, mais on rencontre des problèmes de reproductibilité, de fabrication et de dépendance en température de la réponse acoustique. La société BioSens propose quant à elle un système capable de détecter la présence de drogues (cocaïne) et d'explosifs (TNT).

1.1.2 Capteurs optiques

Les capteurs optiques se répartissent en plusieurs catégories selon leur mode de fonctionnement d'une part (spectroscopie ou changement de propriétés optiques) et le type de dispositif qu'ils requièrent d'autre part. Ce type de capteur présente l'avantage de ne pas présenter de danger en atmosphère explosive.

Capteurs spectroscopiques

L'analyse spectroscopique d'un gaz est réalisée dans l'infrarouge proche car c'est le domaine d'absorption de la plupart des gaz. L'utilisation de fibres optiques limite, pour certains dispositifs, cette analyse à un domaine de longueur d'onde correspondant aux fenêtres de transmission des fibres classiques.

La technique d'absorption différentielle est utilisée depuis de nombreuses années pour la détection de traces de gaz dans l'atmosphère ou dans le milieu industriel [6]. Le principe de fonctionnement repose sur la comparaison de la transmission de deux longueurs d'onde λ_{ON} (référence) et λ_{OFF}, comme l'indique la Fig. 1.1. En absence de gaz, les deux raies ont un facteur de transmission égal à 1. En présence du gaz à détecter, l'intensité de la raie λ_{ON} reste constante tandis qu'on assiste à une diminution de l'intensité pour λ_{OFF}.

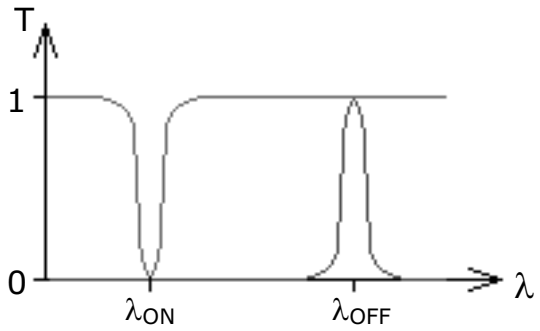


FIG. 1.1 – schéma de principe de détection d'un capteur à absorption différentielle

On parle de méthode dispersive si la sélection de la longueur d'onde est effectuée par un monochromateur ou un réseau. La méthode est dite non-dispersive quand des filtres sont utilisés.

Suivant le montage utilisé (sources de lumière, détecteurs, utilisation de fibres optiques...), la sensibilité varie du dixième à plusieurs centaines de ppm.

Une autre technique utilisée dans le domaine de la détection du niveau de pollution ou dans l'industrie chimique est la spectroscopie par modulation de fréquence. Le principe de fonctionnement repose sur l'émission d'un faisceau modulé en longueur d'onde (et donc en fréquence) vers un gaz par une diode laser accordable [7]. Le gaz se comporte comme un milieu absorbant et va donc induire une modulation du signal en amplitude.

Le grand intérêt de ce montage, qui fonctionne avec une détection synchrone, est que l'on s'affranchit de manière efficace du bruit de fond, ce qui lui confère une grande sensibilité, jusqu'à 10^{-3} ppm. Le temps de réponse est de l'ordre de la

milliseconde. En revanche, pour pouvoir détecter une large palette de gaz, il faut disposer d'une source lumineuse et d'un détecteur à la fois sélectif (raie étroite de l'ordre de 10^{-2} nm) et de large bande (de l'ordre du GHz) ce qui rend cet appareillage fort coûteux.

Capteurs à guides d'onde

Les capteurs à guide d'ondes font appel à la théorie de l'optique guidée. Les conditions de propagation d'une onde dans un guide sont fortement perturbées lorsqu'un gaz est absorbé dans le coeur du guide ou dans un milieu adjacent. Cette propriété est mise à profit dans plusieurs type de dispositifs.

Capteurs à fibre optique

La fibre optique intervient de deux manières différentes dans les capteurs à gaz. Si elle est utilisée en tant que guide d'onde qui transporte le faisceau lumineux depuis le milieu sensible jusqu'au système de détection proprement dit, on parle de capteur de type extrinsèque. On peut alors placer la source lumineuse et le système de détection à distance. Si la fibre optique fait partie intégrante du système de détection, il s'agira d'un capteur intrinsèque. Ces capteurs sont ceux qui nous intéressent plus particulièrement dans la mesure où leur principe de fonctionnement fait intervenir un changement de propriété optique en présence de gaz.

Le Laboratoire du Traitement du Signal et Instrumentation de l'Université de Saint Etienne a développé pour Gaz de France un capteur à fibre optique dont la gaine est constituée par une couche sensible au gaz à analyser [8, 9]. Le matériau utilisé est un polymère fonctionnalisé (PolyMéthylHexylSiloxane PMHS) qui permet une absorption sélective d'un gaz. Cette absorption induit une variation de l'indice de réfraction de la gaine et donc une modification des conditions de propagation de l'onde dans la fibre. La variation du signal collecté en bout de fibre permet de remonter à la concentration du gaz présent.

Cette technique a permis d'obtenir une limite de détection d'environ 5 % de méthane dans l'air anhydre. Le principal inconvénient de cette technique reste la faible sélectivité entre les gaz d'une même famille (alcanes, vapeur d'alcool, ...) et un temps de réponse de l'ordre de quelques minutes. Le dépôt de fines couches homogènes de polymères fonctionnalisés en tant que gaine active (structure cylindrique) représente un défi technologique peu évident.

Capteurs à " résonance plasmonique de surface " (SPR)

La résonance de plasmons de surface est une oscillation de la densité de charge à l'interface de deux milieux de permittivité diélectriques opposées, comme par exemple un métal (principalement l'or et l'argent) et un diélectrique (un polymère) [10]. La constante de propagation β de l'onde électromagnétique est directement liée au nombre d'onde d'espace libre k, aux permittivités ε_m du métal et n_s^2 du diélectrique, comme le montre l'Eq.1.2 :

$$\beta = k \sqrt{\frac{\varepsilon_m \, n_s^2}{\varepsilon_m + n_s^2}} \tag{1.2}$$

L'absorption d'un gaz à la surface du polymère induit une variation de n_s et donc un changement mesurable de β, grâce auquel on peut remonter à la concentration de gaz en présence. Il existe plusieurs type de configurations de capteurs à SPR :

- coupleur à prisme,
- coupleur avec réseau,
- guide d'onde optique (pour systèmes intégrés).

Le marché actuel ne présente pas beaucoup de capteurs à SPR. Néanmoins, un capteur biologique reprenant ce principe de fonctionnement a été développé par la société Biacore [11]. La sensibilité, la stabilité, la facilité d'utilisation et le prix d'entretien sont encore à améliorer pour rendre ce produit compétitif.

Capteur biologique

La société suisse Zeptosens a développé un analyseur optique de protéines et de gènes dont la méthode de détection permet d'obtenir une analyse fiable en un temps réduit avec de très faibles quantités de substances à analyser. Le principe physique repose sur la technologie des guides d'ondes plan [12].

Un film d'oxyde métallique à haut indice de réfraction d'une épaisseur de 150 à 300 nm est déposé sur un substrat. Un dispositif diffractant permet de confiner un faisceau laser dans la couche d'oxyde qui se comporte comme un guide d'onde. Il existe alors un champ évanescent de quelques centaines de nm de part et d'autre de la couche. Or, certains colorants présentent une fluorescence quand ils se lient avec des protéines en présence d'un champ électromagnétique excitateur. La surface supérieure de l'oxyde est recouverte par un colorant se fixant sélectivement sur la substance à détecter. Il devient alors possible de quantifier les protéines ou fragments d'ADN recherchés. L'épaisseur réduite du champ évanescent permet

de ne prendre en compte que des molécules effectivement fixées sur le système. Les molécules libres de l'échantillon ne sont pas fluorescentes et ne viennent pas perturber le signal (Fig. 1.2).

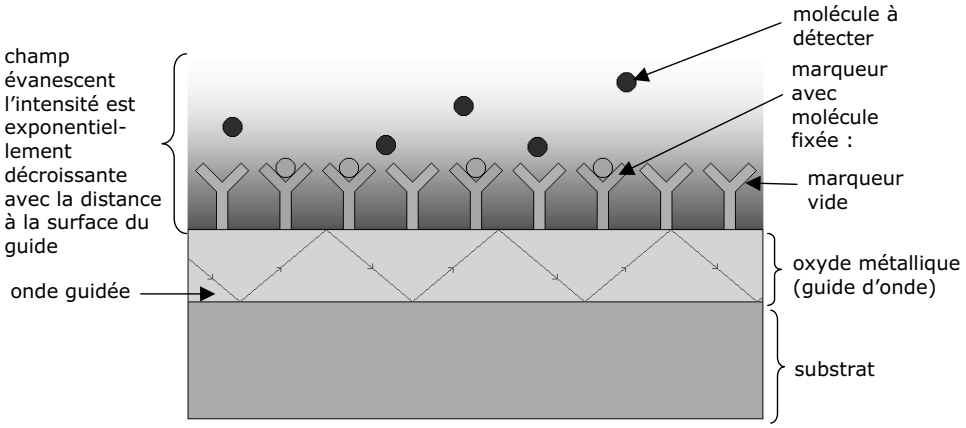


FIG. 1.2 – principe de fonctionnement du capteur biologique développé par Zeptosens

Le signal lumineux est collecté par une caméra CCD via un filtre qui sélectionne la longueur d'onde de fluorescence. L'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre de molécules qui ont réagit. Si on dispose d'une grille de micro-cellules comportant chacune un type de colorant différent, on peut obtenir un capteur à la fois ultra-sensible et matriciel.

1.1.3 Capteurs à fluorescence

La fluorescence d'une molécule est une énergie hν émise sous forme de lumière suite à une excitation extérieure (pouvant être aussi sous forme lumineuse hν'). Ce phénomène est dû à un retour radiatif indirect d'un état excité à l'état fondamental par des niveaux d'énergie intermédiaires. Une telle molécule (aussi appelée chromophore) soumise à une excitation peut voir sa fluorescence fortement décroître lorsqu'elle se lie avec une autre molécule ou un gaz. C'est sur ce principe que la société Nomadics développé un capteur pour la détection de nitroaromatiques souvent présents dans les explosifs. Le matériau fluorescent utilisé est un polymère qui présente l'avantage de ne plus émettre de lumière dès que l'un de ses motifs est lié à une molécule de gaz, comme indiqué en fig.1.1.3.

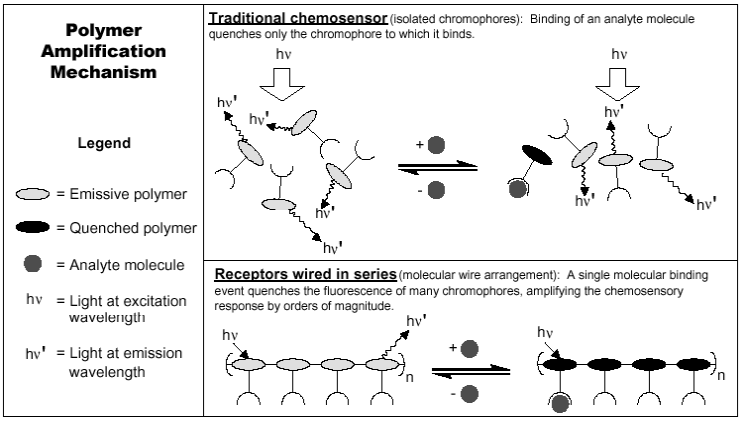


FIG. 1.3 – Comparaison de la décroissance de la fluorescence pour un chromophore isolé et pour un polymère

Une cellule de mesure transparente recouverte de polymère est éclairée en incidence normale par une lumière excitatrice. La fluorescence des chromophores est collectée par un photomultiplicateur via un filtre interférentiel pour séparer la longueur d'onde d'excitation de la fluorescence. Ce système permet de détecter des concentrations de TNT de l'ordre de 10^{-15} g/mm^3, soit 10^{-5} ppm. Ceci correspond à une sensibilité 10 000 fois plus importante que le flair d'un chien qui est encore actuellement largement utilisé pour la détection d'explosifs.

1.1.4 Brevets

La recherche de brevets sur les capteurs à gaz montre que les capteurs résistifs à oxyde métalliques et les capteurs spectroscopiques sont de loin les plus répandus. Les autres techniques ne sont apparemment développées que dans les laboratoires et souffrent encore de limites de détection trop hautes ou de dérives de mesure dans le temps. On trouve en revanche des capteurs hybrides associant plusieurs technologies afin d'accroître la sensibilité et/ou la sélectivité.

Capteurs résistifs

Le Korea Institute of Science and Technology a déposé un brevet sur un capteur à NO_x dont la partie sensible est constituée d'un film de WO_3 [13] de quelques centaines de nm. L'architecture du dispositif est décrite dans la Fig. 1.4 :

Le matériau réfractaire utilisé (alumine, mullite, magnésie, zircone...) englobant la partie chauffante du capteur permet de limiter les pertes de chaleur, car

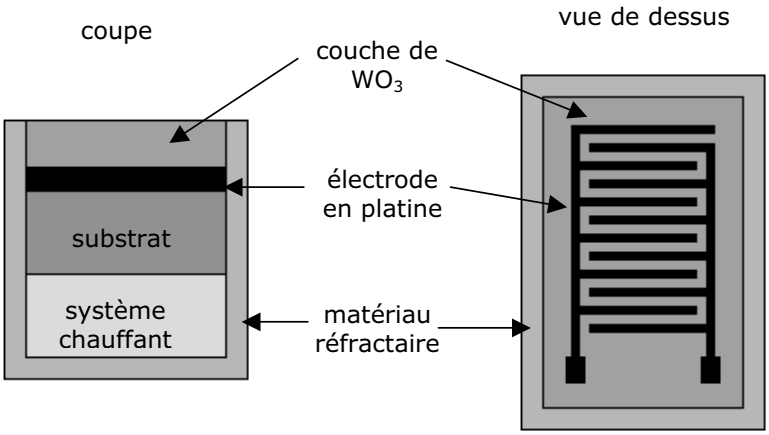


FIG. 1.4 – capteur développé par le Korean Institute of Science and Technology

l'ensemble fonctionne à une température d'environ 300 °C. Les inventeurs revendiquent entre autres la forme du capteur, son système chauffant et isolant, ainsi que la présence d'éléments d'addition aux vertus catalytiques dans la couche de WO_3 afin d'améliorer la sensibilité de l'ensemble (jusqu'à 25 ppm pour NO et 3 ppm pour NO_2).

Un capteur résistif insensible à l'eau, CO et H_2 et détectant les gaz autres que réducteurs a été inventé par Corning [14]. Le principe de fonctionnement est toujours le même, mais l'addition de catalyseurs favorisant l'adsorption spécifique d'un gaz par le semi-conducteur permet de concevoir un capteur plus polyvalent en assemblant plusieurs de ces capteurs sur le même montage. La sensibilité est de quelques ppm suivant le couple catalyseur - gaz pour un temps de réponse de quelques minutes seulement. Le tableau suivant donne la spécificité des catalyseurs employés par Corning.

gaz	alcanes	alcènes
catalyseurs	ZnO - Fe_2O_3	SnO_2 - Sb_2O_5
	SnO_2 - MoO_3	Bi_2O_3 - MoO_3

Tab. 1.1 – gaz détectables en présence de catalyseurs dans l'oxyde

Matsushita Electric Co. Ltd. a développé un capteur résistif qui s'appuie sur un autre oxyde métallique [15]. On retrouve l'architecture film sensible - électrode - substrat - système chauffant - système isolant. L'oxyde métallique est le γ-

Fe_2O_3, une phase cristallographique du Fe_2O_3 qui voit sa conductivité baisser lors de l'adsorption d'un gaz oxydant à sa surface. Cette phase est instable à température ambiante. Des additifs tels que WO_3, SnO_2, TiO_2, ZnO, BaO, CeO_2, Al_2O_3, NiO, Cr_2O_3 sont introduit avant l'étape de recuit à 680 °C afin de pallier à cet inconvénient. Le principal désavantage de ce dispositif est que la température de fonctionnement est comprise entre 100 et 600 °C, ce qui accélère la transition de phase entre le γ-Fe_2O_3 et le α-Fe_2O_3 qui lui a une résistivité très haute, et donc est très peu sensible.

Enfin, Siemens propose un capteur qui repose sur les mêmes principes de fonctionnement mais dont l'élément sensible (TiO_2, V_2O_5, WO_3, TaO, MgO, ZrO_2 ou BeO déposé sur Ga_2O_3) est recouvert par une couche de SiO_2 de 300 à 500 nm d'épaisseur [16]. Le matériau sensible est à l'abri des gaz les plus agressifs et la sélectivité est ainsi optimisée. La durée de vie du capteur est prolongée. Enfin, la sensibilité est optimisée dans une plage de température s'étalant de 600 à 1000 °C suivant les gaz à détecter (H_2, CH_4, isobutylène).

Capteurs infrarouges

Texas Instruments [17] a conçu un capteur non-dispersif à CO_2 avec deux sources de lumière et un détecteur placés dans une chambre permettant la circulation de gaz. Un jeu de miroirs augmente le trajet optique entre la source IR servant à l'analyse et le détecteur afin d'augmenter la sensibilité. Les deux sources émettent alternativement une radiation IR (une centrée sur une raie d'absorption et l'autre sur une raie non absorbée et qui sert de référence) reçue par le détecteur qui compare leur intensité. L'intégration de l'ensemble des éléments dans un boîtier rend le dispositif stable mécaniquement et transportable d'un lieu de mesure à une autre. La sensibilité est de ± 75 ppm pour une concentration gazeuse inférieure à 1500 ppm [18] avec une répétabilité de 16 ppm en moyenne.

Le brevet d'un capteur optique de gaz miniaturisé employant la technique de mesure non-dispersive a été déposé aux Etats Unis [19]. Il est obtenu en micro-usinant un matériau semi-conducteur comme le silicium ou le GaAs. Ce capteur comporte un guide d'ondes optique, une source lumineuse et un détecteur. Une cellule réalisée dans le guide permet au gaz examiné de s'interposer dans le chemin optique du rayon lumineux entre la source et le détecteur. Un filtre passe-bande est placé avant le détecteur de sorte qu'il puisse sélectionner seulement la longueur d'onde d'absorption du gaz à analyser. Les performances atteignent la fraction

de ppm pour le CO_2.

Capteurs mixtes

La société Suisse Cerberus AG a inventé un capteur acousto-optique qui reprend le principe de l'absorption différentielle mais qui associe en plus une détection acoustique [20]. Le capteur contient 2 chambres contenant chacune un microphone. Le signal acoustique enregistré dans la chambre de référence est soustrait à celui de la chambre de mesure afin de s'affranchir des variations de pression parasites (vibrations dans la salle de mesure, système de ventilation, ouverture/fermeture d'une porte ou d'une fenêtre...). Dans la cellule de mesure est ajoutée la source de lumière centrée sur la longueur d'onde du gaz à détecter. En présence de ce dernier, le signal est perturbé, mais l'intensité du signal lumineux diminue simultanément. Ces variations de signal permettent de remonter à la quantité de gaz en présence. La limite de détection de ce capteur est de l'ordre de la centaine de ppm pour des gaz comme le CO_2, NH_3, et les alcanes.

la détection de drogues, d'explosifs, de gaz militaires toxiques ou bactériologiques s'effectue à l'aide de capteurs utilisant les technologies mentionnées plus haut. Citons entre autres les capteurs développés par Environics (www.environics.fi) qui permet de détecter les gaz Sarin (0.02 mg/m^3), Moutarde et Lewiste (0.05 mg/m^3) ainsi que la présence de cyanides (1 mg/m^3, agents vomitifs) grâce à un système hybride couplant un capteur à oxyde métallique et un spectromètre de mobilité d'ions. Cyrano Science a développé le même concept avec un polymère conducteur remplaçant l'oxyde métallique pour la détection d'explosifs et de contaminants alimentaires.

La société Electronic Sensors Technology basée en Californie propose un capteur ultra-sélectif permettant de détecter des traces d'explosifs (TNT, PETN, RDX), de drogues (THC, cannabinol), ou encore d'autres produits variés comme l'asperge ou la pénicilline [21]. Le système de détection se compose d'un capteur à ondes acoustiques de surface (non fonctionnalisé) couplé à un chromatographe à phase gazeuse. Lors du passage d'un échantillon gazeux dans la cellule de mesure, la présence d'un gaz est détectée par le changement de fréquence de vibration du cristal. Cette variation associée à la mesure du temps de rétention du gaz dans les capillaires du chromatographe (bien déterminé pour chaque espèce chimique) donne la carte d'identité du gaz par comparaison avec une bibliothèque de données. Ce type de capteur présente une bonne durée de vie pour une sensibilité sur

certains produits de l'ordre du picogramme. L'utilisation d'un réseau de cellule pour former un "nez électronique" permet d'obtenir une réponse très sélective et par conséquent peu perturbée par les contaminants parasites.

Le British Technology Group, Ltd. a conçu un capteur photochromique sélectif qui peut aussi être utilisé en mode résistif [22]. Un substrat en silice est recouvert par un film de complexe organométallique de la phtalocyanine ou d'un bis-macrocycle[1]. L'absorption de cette couche se situe dans le vert en atmosphère neutre et tend vers le bleu en présence de gaz comme le NH_3, H_2S, et CO, et vers le rouge en présence d'halogènes (iode, brome, chlore). Enfin, les halogénures d'alcane (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_5Br ou C_6H_5Cl) et d'autres gaz de structure électronique similaire entraînent une variation de l'intensité de l'absorption qui reste dans le vert. Le film sensible est en plus conducteur, ce qui permet de mesurer la différence de conductivité de la couche en présence de ces gaz. La désorption des gaz est possible en chauffant le dispositif. L'utilisation de ce capteur est envisageable en seul mode photochromique, en l'insérant par un exemple dans un badge qu'il est possible de porter sur soi.

Les revendications de ce brevet mentionnent la double compétence du capteur. Elle relève de la mesure de l'absorption optique et de la mesure de la conductivité de la couche susmentionnée. Il n'y a aucune référence quant à un type de mesure optique quelle qu'elle soit.

1.2 Matériaux utilisés dans la détection de gaz

Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs à gaz repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et le gaz cible, excepté pour les capteurs spectroscopiques. Les capteurs spectroscopiques sont basés sur l'augmentation de l'absorption de la lumière à certaines longueurs d'onde qui correspondent à des états d'énergie rotationnels ou vibrationnels de la molécule gazeuse. C'est la mesure d'une perturbation sur le matériau qui permet de remonter à la nature et à la quantité du gaz en présence. Ces matériaux sont choisis pour l'interaction spécifique avec un gaz pour assurer ainsi une bonne sélectivité. Cette dernière est souvent optimisée par ajout de catalyseurs (cas des oxydes métalliques) ou par fonctionnalisation du matériau (cas des polymères).

[1] molécule de type ligand en forme de cycle au centre duquel un ion métallique M^{n+} peut être stabilisé par des liaisons fortes directives pour former un complexe

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés optique des matériaux en vue de leur utilisation pour un capteur optique (mesure de variation des propriétés optiques en présence du gaz).

1.2.1 Les oxydes metalliques

Certains oxydes métalliques tels que ZnO, WO_3, et SnO_2 sont des matériaux semi-conducteurs de type n utilisés en tant que couche active de capteurs depuis de nombreuses années. Une couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité en présence d'une atmosphère oxydante. Les capteurs industriels disponibles permettent de détecter ainsi la présence de quelques dizaines ou centaines de ppm à quelques ppb de gaz suivant le matériau utilisé [23].

Le film d'oxyde métallique peut être déposé par les méthodes suivantes :

- pulvérisation cathodique,
- évaporation sous vide,
- voie sol-gel,
- PLD (Pulsed Laser Deposition) [24].

Des études ont démontré que la sensibilité et la sélectivité sont directement reliées à la taille de grain, la morphologie de la surface, et à la porosité du film déposé [25] , et donc à la technique de dépôt [26] . Néanmoins, la sensibilité et la sélectivité peuvent être optimisées par l'ajout en surface de catalyseurs comme le palladium ou l'or [27], ou encore par un traitement thermique ultérieur au dépôt [28].

Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité de gaz adsorbable présent. L'adsorption étant un phénomène thermiquement activé, le fonctionnement du capteur est en général assuré pour des températures qui s'étendent de l'ambiante à 300 ou 400 °C environ [29].

Dans le cas du capteur optique, ce sont les modifications des propriétés optiques de la couche active qui vont être prépondérantes. Le tableau 1.2 résume donc les caractéristiques des semi-conducteurs principalement utilisés comme couche active pour des capteurs à gaz résistif en vue de leur utilisation pour un mode optique.

Ces matériaux ont les propriétés optiques requises (n supérieur à celui de la silice 1.457) pour un fonctionnement en guide d'onde avec une transmission optique élevée. Ils peuvent donc être utilisés comme couche active avec le montage du

	ZnO	**WO_3**	**SnO_2**
n	1.97 (λ=633 nm)	1.85 (λ=633 nm)	2.08 (λ=550 nm)
T (en %)	85 (de 380 à 900 nm)	80 (de 370 à 1000 nm)	-
E_g (en eV)	3.26	3.1	-
gaz détectés	H_2, CH_4, SF_6, alcools, aldéhydes, cétones	H_2S, NH_3, CO, NO_2 NO_2, H_2	CO, CH_4, NO_2, H_2

Tab. 1.2 – caractéristiques des oxydes métalliques les plus utilisés dans la détection de gaz, d'après [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]

coupleur à prisme pour l'étape de caractérisation qui déterminera le choix du matériau. L'expérience déterminera si l'adsorption d'un gaz entraîne un mécanisme perturbant les propriétés optiques mesurable à l'aide du coupleur à prisme.

1.2.2 Les matériaux polymères

Les propriétés d'une fine couche de polymère sont fortement perturbées par un environnement gazeux ou liquide. Suivant leur taille, leur forme, leur polarité, les molécules d'une phase gazeuse peuvent diffuser dans le film de polymère. Suivant la quantité de gaz en présence, cette diffusion conduit à un changement de la densité, de la polarisabilité, de l'anisotropie de l'indice de réfraction [38] et de la conductivité dans le cas de polymères conducteurs [39] (brevet déposé par Johnson Controls INC [40]).

L'interaction gaz-polymère est caractérisée par les paramètres de solubilité entre le solvant (le polymère) et le soluté (le gaz) [41] qui traduit en fait la polarisabilité [2], la polarité [3] et les interactions de dispersion des deux composés. Un gaz polaire pourra facilement diffuser et donc modifier les propriétés d'un polymère polaire (avec des doubles liaisons ou des doublets libres). Il en est de même pour un couple gaz-polymère apolaire [42]. Une relation linéaire (eq.1.3) entre les paramètres de solubilité et le coefficient de partage polymère-gaz K a

[2]La polarisabilité définit l'aptitude d'une molécule à former un dipôle induit quand elle est soumise à un champ électrique. Une molécule est d'autant plus polarisable qu'elle possède des paires d'électrons n ou π.

[3]La polarité mesure l'aptitude d'un composé à stabiliser une charge voisine ou un dipôle. Le dipôle magnétique est permanent et est imposé par les atomes constituant la molécule.

pu être établie par Abraham et al [43] :

$$logK = c + rR_2 + s\pi_2^* + a\alpha_2^H + b\beta_2^H + llogL \tag{1.3}$$

Le tableau 1.3 résume les notations adoptées pour le solvant (polymère) et le soluté (gaz).

solvant	**signification**	**soluté**
b	acidité	α_2^H
a	basicité	β_2^H
l	apolarité	logL
r	polarisabilité	R_2
s	polarité	π_2^*

Tab. 1.3 – Paramètres de solvatation caractéristiques des deux milieux (polymère et gaz)

A partir des interactions existant entre une famille de gaz et des polymères polysiloxanes, le Laboratoire du Traitement du Signal de Saint-Etienne a synthétisé un matériau sensible en y incorporant à moindres coûts des fonctions organiques [44]. Le polysiloxane présente l'avantage d'être hydrophobe mais est perméable aux vapeurs d'alcanes. En greffant des chaînes latérales alkyles pour ne faire intervenir que des interactions de type dispersion, la sensibilité du capteur a été optimisée. Plus récemment, des composés organiques synthétiques tels que les cryptophanes ont été incorporés à faible dose dans une matrice de polymère bas-indice (le siloprene) puis déposés par dip-coating sur une fibre optique dénudée [45]. La propriété remarquable du composite ainsi obtenu est d'arriver à "encapsuler" les molécules cibles (le méthane dans ce cas précis) par un phénomène de complexation réversible sans apport d'énergie. Les temps de réponse sont de l'ordre de 2 à 3 minutes.

On retrouve donc les matériaux polymères dans les couches actives dans de nombreux capteurs à gaz. Les principes de fonctionnement et donc la sensibilité et la sélectivité sont différents d'un capteur à l'autre. Il est en effet possible de mesurer plusieurs grandeurs physiques pour caractériser la présence du gaz.

Le dépôt du polymère sur le dispositif est le plus souvent réalisé par dip-coating [20], spin-coating [44] ou par voie sol-gel [46].

Le tableau 1.4 donne quelques polymères utilisés pour la détection de gaz relevés dans la littérature.

Polymère	**Prinicipe de fonctionnement**	**Gaz détectés**	**Référence**
Polyimide	mesure de Δn	Vapeurs d'alcool (CH_3OH, C_3H_7OH)	[42]
PHMS (polysiloxane)	mesure de Δn	méthane	[41]
Polypropylène-butyl	résonance acoustique	p-xylène	[41]
Polycarbonate	résonance acoustique	éthanal	[39]
Polypyrole	mesure de $\Delta\sigma$ (conductivité)	NH_3, vapeurs d'ester, d'acide acétique	[38]
Phtalocyanine	mesure de $\Delta\sigma$	NO_2	[47]

Tab. 1.4 – Caractéristiques de quelques polymères utilisés dans la détection de gaz

Plusieurs modèles décrivent la relation entre certaines grandeurs caractéristiques d'un polymère comme sa masse molaire M, sa densité ρ, sa réfraction molaire R, son degré de polymérisation DP et son indice de réfraction [48]. D'après l'équation de Lorentz-Lorenz, on a :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{\rho} \tag{1.4}$$

Par ailleurs, chaque groupe chimique du polymère peut se voir attribuer une réfractivité molaire R_i. Si par exemple R_m est la réfractivité molaire du monomère et M_m sa masse molaire, on a R=$\sum$ R_i=DP.R_m et M=$\sum$ M_i=DP.M_m. D'après Gladstone et Dale [49], on a :

$$R = (n - 1)\frac{M}{\rho} \tag{1.5}$$

soit :

$$n = 1 + \frac{M_m}{R_m}\rho \tag{1.6}$$

L'absorption d'un gaz modifie nécessairement la réfractivité molaire du polymère par diffusion dans le volume de la couche. Une variation de l'indice de réfraction devrait donc s'ensuivre. Le problème est que ces grandeurs ne sont pas facilement accessibles dans la littérature. La sensibilité d'un polymère ne peut donc être déterminée qu'expérimentalement. Par ailleurs, l'indice de réfraction de la plupart des polymères est faible (de l'ordre de 1.4 à 1.5). Ceci limite leur utilisation en couches actives optiquement guidantes puisqu'il faut avoir un indice de réfraction plus élevé que celui du substrat en silice. On peut toutefois ajouter une couche haut-indice jouant le rôle de guide d'onde et déposer le polymère au-dessus de celui-ci.

1.3 Quelques éléments sur le marché des capteurs

1.3.1 Applications

Les principaux acteurs sur le marché des capteurs à gaz sont International Sensor Technology (USA), Dräger (capteurs pour applications médicales, Allemagne), General Monitors (USA), Siemens (Allemagne) et Texas Instruments (USA). Les applications les plus courantes se trouvent dans le secteur pétrochimique (surveillance des installations chimiques, raffineries, plate-formes pétrolières), dans la surveillance de l'environnement, les centres de retraitement des eaux, la distribution de gaz, l'industrie du semi-conducteur et les process médicaux et biologiques.

Les techniques décrites dans les paragraphes précédents sont exploitées suivant l'application visée et donc les performances désirées. Par exemple, les gaz toxiques sont préférentiellement détectés par les capteurs électrochimiques et les capteurs à oxyde métallique. La grandeur mesurée est souvent donnée en ppm. Pour les gaz inflammables, les techniques spectroscopiques infrarouges sont plus adaptées, et les capteurs donnent généralement des valeurs en pourcent de limite inférieure d'explosivité (%LEL). On rencontre aussi des capteurs résistifs pour la détection de ce type de gaz. Les autres principes ne sont pratiquement pas exploités dans le domaine industriel de la détection de gaz.

1.3.2 Performances/coûts

Les capteurs électrochimiques présentent généralement une dérive des grandeurs mesurées de l'ordre de 5 % par an, ce qui limite leur durée de vie à 2 à 3 ans en moyenne. Mais leur faible coût comparé à la précision de la mesure en font des capteurs très répandus dans de nombreuses applications. La société allemande Zirox, par exemple, propose un produit pour la détection de CO_2 dont la gamme de mesure s'étend de 1 à 1000 ppm avec une erreur relative de 5 % pour 450 euro (sans système de pompage ni affichage) pour des dimensions de 100 mm × 100 mm × 60 mm (www.zirox.de).

Les performances des capteurs résistifs dépendent fortement du gaz à détecter. International Sensor Technology (IST) distribue des capteurs de butane transportables dont les prix sont fortement reliés à la sensibilité :

- 750 US $ pour une gamme de mesure en %LEL,
- 1495 US $ pour une gamme de mesure en ppm.

Les différents capteurs disponibles sont de faibles dimensions (de l'ordre du cm de coté) et sont reliés à un système de traitement du signal d'autant plus compliqué et donc onéreux qu'il y a de transducteurs (cas des "matrices de capteurs" pour la reconnaissance simultanée de plusieurs gaz).

Les techniques de spectroscopie à infrarouge requièrent l'utilisation de filtres ou de sources de lumière accordables qui rendent l'appareil généralement coûteux pour la gamme de mesure qu'il recouvre. En revanche ils présentent une durée de vie plus longue (au moins 5 ans) mais nécessitent une recalibration tous les 2 ans. Telaire propose un capteur dont la sensibilité est de 1 ppm, la précision de 50 ppm, et la répétabilité de 20 ppm avec une dérive de mesure de 20 ppm par an. Le tableau suivant donne les prix et les performances de quelques capteurs disponibles sur le marché (transducteur seul sans option ni installation annexe) :

Le gaz à détecter, la sensibilité et la sélectivité, l'environnement (agressivité chimique du milieu, température, ...), la maintenance (réalisable à moindres coûts), la transportabilité (installation fixe, courante, transportabilité), l'autonomie, la durée de vie et le coût du capteur sont autant de paramètres à considérer avant de choisir le capteur le plus adapté.

capteur	**gamme de mesure**	**prix (US $)**	**dimensions (mm)**
IST (IR)	0 - 100 %LEL (butane)	1550	$196 \times 90 \times 102$
Telaire (IR)	0 - 10 000 ppm (CO_2)	445	-
Dräger (IR)	0 - 100 %Vol (CO_2)	480	$240 \times 166 \times 165$
Texas Instruments (IR)	0 - 25 %LEL (butane)	400	$98 \times 98 \times 28$
Figaro sensor (Mox)	500 - 10 000 ppm (butane)	13	$\emptyset 17 \times 16.5$
Gastech (électrochimique)	0 - 100 ppm (ozone)	1260	$254 \times 203 \times 152$

Tab. 1.5 – gammes de mesure et prix de capteurs

Conclusion

Les capteurs à gaz actuels reposent principalement sur trois technologies différentes : les capteurs électrochimiques solides, les capteurs résistifs à oxyde métallique et la spectroscopie infrarouge. Bien qu'offrant des performances satisfaisantes en termes de sensibilité et/ou sélectivité, il s'agit d'appareils souvent onéreux, encombrants, et à étalonnages fréquents.

En revanche, l'absence de capteur de gaz à ondes guidées dans la littérature laisse le champ libre à la conception d'un nouveau type de capteur, à la fois sensible, miniaturisé et facile d'entretien.

Il existe plusieurs interactions possibles entre le matériau constituant la couche sensible du capteur et un gaz. Pour avoir un capteur à la fois sensible et sélectif, il faut choisir l'interaction qui conduit à une variation d'indice de réfraction significative en présence du gaz d'intérêt. Pour cela, il faut comprendre la nature des phénomènes mis en jeu lors de l'interaction entre le gaz et le matériau sensible, ce qui sera l'objet du chapitre 2.

Chapitre 2

Interactions gaz/matériau sensible

Introduction

Dans le chapitre 1 nous avons vu que la plupart des techniques de détection de gaz sont basées sur l'interaction entre un matériau sensible et le gaz. La variation mesurable d'une propriété intrinsèque de ce matériau sensible permet de remonter à la concentration du gaz en présence. Dans cette partie, nous nous intéressons aux interactions qui peuvent conduire à la variation de propriétés optiques d'un matériau tel qu'un semi-conducteur couramment utilisé dans les capteurs à oxyde métallique. Ensuite nous détaillerons les moyens les plus efficaces pour mesurer ces variations, et enfin nous examinerons quels sont les paramètres optiques sur lesquels on peut jouer pour optimiser la sensibilité du capteur.

2.1 Cas d'un un semi-conducteur

Nous limiterons notre étude aux semi-conducteurs de type n qui constituent la plupart des capteurs résistifs.

2.1.1 Etats de surface et doubles couches

Les atomes à la surface d'un solide cristallin n'ont pas de coordination complète, car un ou plusieurs atomes voisins directs manquent. Un oxyde métallique est un cristal ionique qui se présente généralement sous la forme $[M^{n+}][n\ O^{-}]$.

A la surface, les ions M^{n+} ne sont pas tous liés à des anions d'oxygène, et il y a donc une accumulation locale de charges positives. Ceci entraîne une attraction d'électrons compris dans le volume proche de la surface de l'oxyde, ou encore de molécules basiques telles que OH^- contenues dans l'atmosphère avoisinante et qui ont des électrons à donner. Ces sites cationiques vont donc se comporter comme des accepteurs. De même, les anions en surface n'ont pas leur quota de charges positives et vont se comporter comme des sites donneurs. Ils donnent des électrons ou se lient avec des molécules acides comme H^+ avides d'électrons.

A température ambiante, la surface du semi-conducteur est recouverte par une couche d'eau chimisorbée dont l'influence sur une mesure de gaz n'est pas encore bien déterminée. Cependant, la plupart des capteurs présentent des réponses très différentes suivant le degré d'humidité. L'eau peut être éliminée par un chauffage de l'oxyde.

Dans le diagramme d'énergie, la densité d'état de surface N(E) est répartie autour d'un niveau plus bas que le haut de la bande de conduction pour les accepteurs. Cette répartition sera centrée autour d'un niveau plus haut que le haut de la bande de valence pour les donneurs. La densité d'état est élargie par divers phénomènes comme la présence de défauts, ou la participation de différentes faces cristallographiques qui n'ont pas forcément la même énergie de surface.

La Fig. 2.1 montre le modèle des bandes pour la surface d'un semi-conducteur. E_c est le haut de la bande de conduction, E_v le haut de la bande de valence, E_i le niveau du milieu de la bande interdite, et E_F le niveau de Fermi. Les états de surface sont représentés par N(E). A et D désignent respectivement les sites accepteurs et donneurs non occupés. La Fig. 2.1a décrit le modèle dans le cas où il n'y a pas d'échange de charge entre les états de surface et le semi-conducteur (bandes plates). On constate alors que le niveau de Fermi du semi-conducteur n'est pas aligné sur celui des états de surface, désigné par E_{Fss}. En revanche, la Fig. 2.1b décrit l'état du système à l'équilibre. Les électrons ont migré d'un haut niveau de Fermi E_F (celui du cristal ionique) vers la région proche de la surface du semi-conducteur correspondant à un bas niveau de Fermi, c'est à dire les états de surface. Cette séparation de charge conduit à une double-couche électronique qui augmente les niveaux d'énergie à la surface (E_{cs} et E_{vs}). Quand la double-couche électronique est suffisante pour assurer un alignement des niveaux de Fermi, l'équilibre est atteint. Ce phénomène est appelé "torsion de bandes".

Intéressons nous maintenant à l'analyse de l'adsorption de molécules qui vont

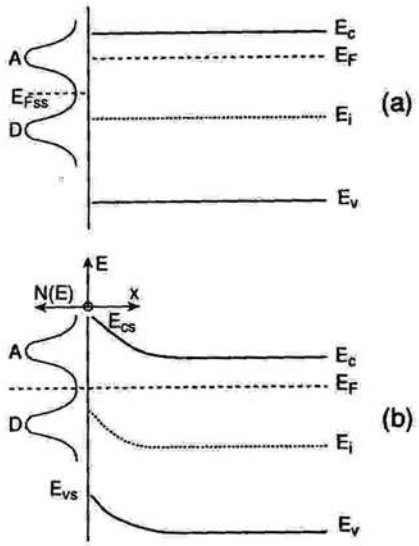


FIG. 2.1 – Modèle de bandes pour la surface d'un semi-conducteur. Les états de surface des donneurs D et des accepteurs A sont représentés par la densité d'état N(E) : (a) pas d'échange de charge entre le semi-conducteur et les états de surface ; (b) torsion des bandes de conduction et de valence due à la migration des électrons de surface du semi-conducteur dans les états de surface pour rétablir l'équilibre électronique, d'après [50].

modifier ces états de surface. Dans le cas d'un gaz réducteur (comme le butane), il y aura injection d'électrons dans le semi-conducteur. Un agent oxydant (comme l'oxygène ou l'ozone) aura plutôt tendance à accepter des électrons du semi-conducteur.

La double-couche électronique peut se présenter sous trois formes, comme indiqué sur la Fig. 2.2. Pour expliquer les différents cas, nous prendrons un modèle d'adsorption simplifié basé sur un seul niveau d'énergie par état de surface. Le niveau d'énergie peut être un donneur neutre quand il est inoccupé ($H \rightarrow H^+ + e^-$), ou un accepteur également neutre quand il est inoccupé ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$).

Dans le cas d'une interaction entre un gaz réducteur et le semi-conducteur de type n, une double couche se développe entre les états de surface donneurs chargés positivement et les électrons injectés (Fig. 2.2a). Ces derniers étant mobiles, ils peuvent se déplacer près de la surface et donc la double couche résultante est peu profonde (quelques nanomètres). Le niveau de Fermi à la surface se décale jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (occupation des états de surface).

Si les électrons sont arrachés de la bande de conduction par un accepteur

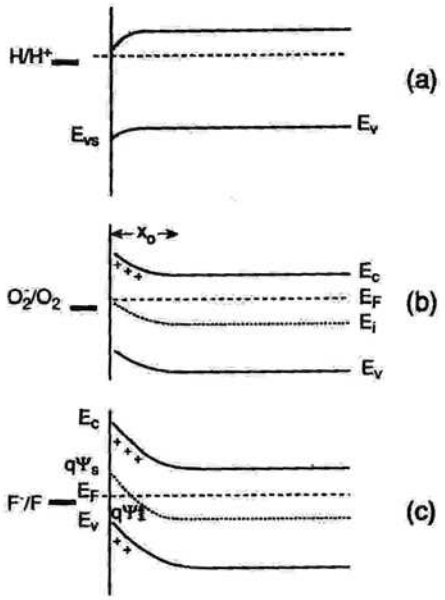


FIG. 2.2 – Types de surface pour la double couche. (a) la couche d'accumulation où des espèces électropositives injectent des électrons dans la bande de conduction, laissant une surface chargée positivement et un semi-conducteur chargé négativement. (b) La couche de déplétion, où les électrons de la bande de conduction sont piégés à la surface, et la charge est compensée par la présence des donneurs chargés positivement près de la surface. (c) La couche d'inversion, où l'électron est arraché de la bande de conduction et de la bande de valence. Ψ représente le potentiel du semi-conducteur en fonction de la profondeur, d'après [50].

"modérément fort" (oxydant modéré), une zone de déplétion (ou zone de charge d'espace) apparaît à la surface du semi-conducteur comme l'indique la Fig. 2.2b. Dans ce cas la double couche est comprise entre la surface chargée négativement (correspondant aux états de surface accepteur) et les ions donneurs immobiles. L'extraction des électrons se fait jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Comme la charge est fournie par les donneurs immobiles, la couche s'étend de manière significative x_0 dans l'épaisseur du semi-conducteur.

Une couche d'inversion peut aussi se développer dans le cas d'une interaction entre un semi-conducteur et un oxydant fort (exemple du Fluor dans la Fig.2.2c). Si le niveau d'énergie de surface est proche du haut de la bande de valence (et donc loin de la bande de conduction), l'extraction des électrons va avoir lieu dans la bande de valence et il y aura donc apparition de trous (voir Fig.2.2c). La surface est "inversée", le matériau de type n devient de type p.

Le type de surface que nous retiendrons pour cette étude est celui de la zone de déplétion. En effet, nous allons voir que les principales interactions ayant lieu dans les capteurs à gaz résistifs se font à partir de l'adsorption d'oxygène à la surface du semi-conducteur. On se placera dans le cas simplifié où les états de surface sont non dégénérés. La concentration d'ions est indépendante de la profondeur. On peut alors étudier l'influence de l'adsorption de l'oxygène sur la conductivité du semi-conducteur.

2.1.2 Analyse de l'adsorption de l'oxygène et d'un réducteur

La Fig. 2.2b montre le modèle de bandes à l'équilibre pour la surface d'un semi-conducteur de type n dans le cas de l'adsorption d'O_2^-. Il y a formation d'une double couche électrique : une couche négative provenant de l'adsorption d'oxygène et une couche positive due aux donneurs compris dans le volume qui ont donné leurs électrons. La charge totale dans la zone de déplétion doit être égale à la charge correspondant à l'oxygène adsorbé. On a donc la relation :

$$N_s = N_D x_0 \tag{2.1}$$

où N_s est la densité électronique de charge à la surface (en m^{-2}), N_D la densité de donneurs (immobiles), et x_0 l'épaisseur de la zone de charge d'espace. N_s dépend directement de la quantité d'oxygène en présence, et donc de sa pression partielle, alors que N_D est fixée par le matériau. x_0 dépend donc directement de N_s.

En présence d'un réducteur R, les réactions suivantes ont lieu :

$$e^- + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} O_2^- \tag{2.2}$$

$$e^- + O_2^- \underset{k_2}{\rightarrow} 2\ O^- \tag{2.3}$$

$$R + O^- \underset{k_3}{\Leftrightarrow} RO + e^- \tag{2.4}$$

où les k_i sont les constantes de réaction. Si on appelle n_s la concentration de porteurs à la surface, on a la relation :

$$\frac{d}{dt}[O_2^-] = k_1 n_s[O_2] - k_{-1}[O_2^-] - k_2 n_s[O_2^-] \tag{2.5}$$

$$\frac{d}{dt}[O^-] = 2k_2 n_s[O_2^-] - k_3[R][O^-] = 0 \tag{2.6}$$

Si on introduit "a" la surface considérée, on a $N_s a = [O^-] + [O_2^-]$, soit :

$$aN_s = \frac{k_1 n_s[O_2]}{k_{-1} + k_2 n_s}\left(1 + \frac{2k_2 n_s}{k_3[R]}\right) \tag{2.7}$$

Dans un semi-conducteur de type n, la conductivité σ est reliée à N_D par la relation suivante :

$$\sigma = qN_D\mu_n \tag{2.8}$$

où q est la charge du porteur et μ_n sa mobilité que l'on supposera constante. Des équations 2.1 et 2.8, on déduit donc l'expression de σ :

$$\sigma = \frac{q\mu_n}{ax_0}\frac{k_1 n_s[O_2]}{k_{-1} + k_2 n_s}\left(1 + \frac{2k_2 n_s}{k_3[R]}\right) \tag{2.9}$$

On voit donc dans l'équation 2.9 que la conductivité σ est proportionnelle à la concentration ambiante d'oxygène $[O_2]$. La présence de l'oxygène est donc indispensable pour le fonctionnement du capteur. On montre aussi qu'une variation de la concentration en espèce réductrice entraîne une variation de σ (dépendance en 1/[R]).

2.2 Principe physique de la détection optique de gaz

Le champ électromagnétique en régime harmonique dans un matériau homogène non magnétique est décrit par le champ électrique $\overrightarrow{E}(\omega)$ et le champ magnétique $\overrightarrow{H}(\omega)$. Les équations de Maxwell s'écrivent alors :

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E}(\omega) = -\mu_0\frac{\partial\overrightarrow{H}(\omega)}{\partial t} \tag{2.10}$$

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{H}(\omega) = \frac{\partial\overrightarrow{D}(\omega)}{\partial t} + \overrightarrow{J}(\omega) \tag{2.11}$$

avec $\overrightarrow{D}(\omega)$ vecteur déplacement et $\overrightarrow{J}(\omega)$ la densité de courant. Ces équations peuvent encore s'écrire :

$$\overrightarrow{rot}\overrightarrow{E}(\omega) = j\omega\mu_0\overrightarrow{H}(\omega) \tag{2.12}$$

$$\overrightarrow{rot}\overrightarrow{H}(\omega) = -j\omega\overrightarrow{D}(\omega) + \sigma\overrightarrow{E}(\omega) \tag{2.13}$$

En introduisant l'expression :

$$\overrightarrow{D}(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon_r(\omega)\overrightarrow{E}(\omega) \tag{2.14}$$

(avec ε_0 la permittivité électrique du vide et ε_r la permittivité électrique du matériau) dans l'équation 2.13, on obtient :

$$\overrightarrow{rot}\overrightarrow{H}(\omega) = -j\omega\varepsilon_0\left(\varepsilon_r + j\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right)\overrightarrow{E}(\omega) \tag{2.15}$$

ou encore

$$\overrightarrow{rot}\overrightarrow{H}(\omega) = -j\omega\varepsilon_0 n^2\overrightarrow{E}(\omega) \tag{2.16}$$

où n^2 est l'indice de réfraction complexe du matériau qui peut s'écrire :

$$n^2 = \varepsilon_r' = \varepsilon_r + j\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \tag{2.17}$$

Puisque n est complexe, il peut être écrit sous la forme $n = n' + jn"$. Ceci implique $n^2 = (n'^2 - n"^2) + j.(2 \times n' \times n")$. n" correspond à l'absorption du matériau. Par identification avec l'équation 2.17, on a le système suivant :

$$\begin{cases} n'^2 - n"^2 &= \varepsilon_r \\ 2 \times n' \times n" &= \dfrac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \end{cases} \tag{2.18}$$

La résolution de ce système conduit à une expression bicarrée dont les seules solutions qui ont un sens physique (n'>1) sont :

$$\begin{cases} n' = \left[\dfrac{\varepsilon_r}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \left(\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r\omega}\right)^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \\ n" = \dfrac{\sigma/2\epsilon_0\omega}{\left[\dfrac{\varepsilon_r}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \left(\dfrac{\sigma}{2\varepsilon_0\varepsilon_r\omega}\right)^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \end{cases} \tag{2.19}$$

Les équations 2.19 montrent qu'une variation de la conductivité surfacique d'un matériau conduit nécessairement à un changement de son indice de réfraction (les parties réelle n' et imaginaire n" varient en $\sigma^{1/2}$). il s'agit donc de phénomènes localisés à la surface (épaisseur de peau). Il faut noter ici qu'une variation de l'indice de réfraction peut être due à d'autres phénomènes (variation de l'épaisseur ou de la masse de la couche) lors de l'exposition d'un matériau sensible à un gaz.

2.3 Méthodes de mesure de Δn

Dans cette partie nous décrivons plusieurs possibilités d'utiliser la variation de l'indice de réfraction d'un matériau sensible déposé en couche mince pour la détection d'un gaz. Nous présenterons les ordres de grandeur de mesure que l'on peut réaliser avec ces différentes méthodes.

2.3.1 Mesure de la variation de R et T

Une première méthode consiste à mesurer la réflexion et/ou la transmission d'une couche mince (quelques centaines de nm) dont l'indice de réfraction varie en présence d'un gaz déterminé comme le montre la Fig. 2.3.

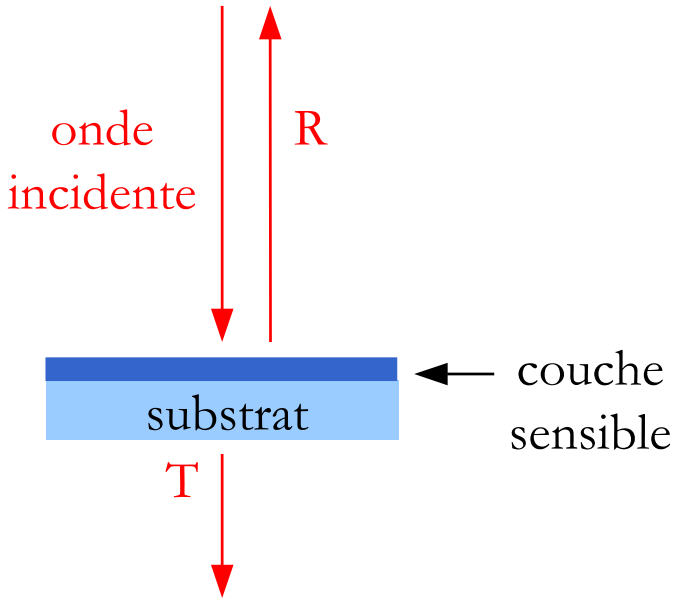


FIG. 2.3 – mesure de R et T d'une couche mince en présence de gaz

En incidence normale ($\theta = 0$), il en résulte une variation des coefficients de réflexion R et de transmission T de la couche en fonction de n suivant les expressions suivantes si on ne tient pas compte de l'absorption [51] :

$$R = \frac{(n_0 - n_s)^2 cos^2\phi + \left(\frac{n_0.n_s}{n} - n\right)^2 sin^2\phi}{(n_0 + n_s)^2 cos^2\phi + \left(\frac{n_0.n_s}{n} + n\right)^2 sin^2\phi} \tag{2.20}$$

avec ϕ=2π.n.e/λ où n est l'indice de réfraction de la couche, e son épaisseur et λ la longueur d'onde du faisceau incident.
On obtient l'expression de T

$$T = \frac{4n_0.n_s}{(n_0 + n_s)^2 cos^2\phi + \left(\frac{n_0.n_s}{n} + n\right)^2 sin^2\phi} \tag{2.21}$$

On en déduit les variations ΔR et ΔT respectivement de R et T en fonction de Δn.

$$\begin{aligned}
\Delta R = & \frac{8n.n_0.n_s\left[n^4 - n^2(n_0^2 + n_s^2) + n_0.n_s\right]\cos^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right)}{\left[(n^4 - n^2(n_0^2 + n_s^2) + n_0.n_s)\cos^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right) - (n^2 + n_0.n_s)^2\right]^2}\Delta n \\
& - \frac{2n^3.n_0.n_s(2n^2 - n_0^2 - n_s^2)\cos^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right)}{\left[(n^4 - n^2(n_0^2 + n_s^2) + n_0.n_s)\cos^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right) - (n^2 + n_0.n_s)^2\right]^2}\Delta n \\
& + \frac{n.e.\pi^2\left(n^4 - n^2(n_0^2 + n_s^2) + n_0.n_s\right)\cos\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right)\sin\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right)}{45\lambda\left[(n^4 - n^2(n_0^2 + n_s^2) + n_0.n_s)\cos^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right) - (n^2 + n_0.n_s)^2\right]^2}\Delta n \\
& + \frac{2[n^4 - (n_0.n_s)^2]}{\lambda\left[(n^4 - n^2(n_0^2 + n_s^2) + n_0.n_s)\cos^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right) - (n^2 + n_0.n_s)^2\right]^2}\Delta n
\end{aligned}$$

$$\Delta T = -\Delta R \tag{2.22}$$

Le tableau suivant donne un ordre de grandeur de la variation de ΔR et ΔT pour n=1.998 (valeur expérimentale déterminée pour le ZnO), n_s=1.457 (substrat en silice), n_0=1, e=530nm en fonction de Δn :

Δn	ΔR	ΔT
0.1	$2.5x10^{-3}$	$2.5x10^{-3}$
0.01	$2.5x10^{-4}$	$2.5x10^{-4}$
0.001	$2.5x10^{-5}$	$2.5x10^{-5}$

Tab. 2.1 – Variations de ΔR et ΔT en fonction de Δn

Dans la réalité on s'attend à des variations de n de l'ordre de 10^{-3} et l'on voit dès lors que ce type de mesure est peu adapté à des modifications aussi faibles étant donné la technologie actuelle. Par ailleurs l'interaction entre le matériau et la lumière se fait sur l'épaisseur de la couche, généralement de quelques centaines de nm seulement.

2.3.2 Mesure angulaire du déplacement de la ligne de mode

Une solution alternative consiste à utiliser de la lumière en configuration guidée en utilisant un guide d'onde. Un mode guidé correspond à une résonance de la lumière dans le guide. Cette résonance est donc très sensible aux perturbations du milieu extérieur (présence de gaz, variation de la température, de l'humidité, etc...). De plus, la longueur d'interaction entre la lumière et le guide est beaucoup plus grande que dans le cas de la mesure de R et T.

Dans le cas le plus simple, la structure d'un guide d'onde plan est formée d'une couche mince diélectrique transparente d'épaisseur d uniforme d'indice de réfraction n_2 placée entre deux milieux semi-infinis transparents, d'indices plus faibles n_1 et n_3 (Fig. 2.4). Si on prend l'axe [Ox) normal aux faces de la couche, les milieux (1) et (3) sont illimités respectivement vers les x positifs et négatifs. De même les trois milieux sont illimités dans les directions du plan yOz. Dans cette configuration, la dépendance spatiale du champ électrique $\overrightarrow{E}$ s'écrit sous la forme $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}(x)e^{j\beta z}$ où β est la constante de propagation dans le milieu.

Dans ce cas, les champs électriques qui répondent aux équations de Maxwell (équations 2.10 et 2.11) dans les trois milieux sont de la forme :

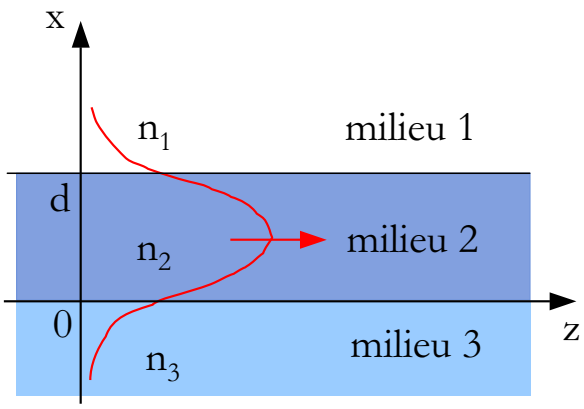


FIG. 2.4 – modélisation d'un guide d'onde (milieu 2) placé entre deux milieux semi-infinis (milieux 1 et 3)

$$E_1 = A_1 e^{-k_1 x} e^{j\beta z} \tag{2.23}$$

$$E_2 = A_1 e^{j(k_2 x + \beta z)} \tag{2.24}$$

$$E_3 = A_3 e^{k_3 x} e^{j\beta z} \tag{2.25}$$

où les A_i, k_i et β sont des constantes qui dépendent des paramètres opto-géométriques des trois milieux. On définit également l'indice effectif $N=\beta/k_0$ avec $k_0=2\pi/\lambda$. On peut calculer ces constantes pour trouver les conditions de guidage suivant la polarisation (TE ou TM) et les conditions de continuité qui en découlent. Le point important est que le champ est évanescent dans les milieux (1) et (3). Si le milieu adjacent ou le guide d'onde lui même subit une variation de son indice de réfraction en présence d'un gaz, il sera possible de mesurer une perturbation du signal optique guidé consécutive à un changement de condition de propagation. On peut ainsi, avec un étalonnage, remonter à la quantité de gaz en présence. Par ailleurs, la lumière se propage dans le guide sur des longueurs de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. On gagne donc plusieurs ordres de grandeur de distance d'interaction entre la lumière et le matériau comparé aux mesure de ΔR et ΔT qui ne fait intervenir que l'épaisseur de la couche, soit quelques centaines de nanomètres tout au plus.

Il existe plusieurs manières d'introduire de la lumière dans un guide.

Couplage par prisme

Le coupleur à prisme a été présenté la première fois en 1969 par P. K. Tien et al. pour coupler de la lumière dans un guide d'onde plan constitué par une couche mince optique déposée sur un substrat [52]. Le guide est en appui contre la base du prisme de telle sorte qu'il existe un gap d'air entre la couche et le prisme d'une épaisseur typique de seulement quelques centaines de nm. Un faisceau lumineux est focalisé sur la base du prisme (voir Fig. 2.5) de manière à ce qu'il y ait réflexion totale. Il existe un champ évanescent sous le prisme qui est susceptible d'exciter une résonance dans la couche associée à un mode guidé. Ce couplage a lieu pour certaines valeurs discrètes θ_s bien précises de l'angle d'incidence θ. Dans ce cas on observe dans le champ de Fresnel une ligne noire.

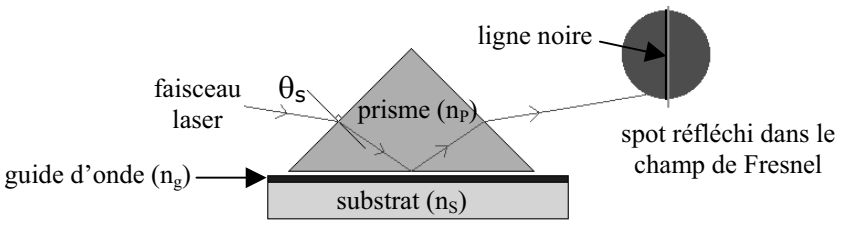


FIG. 2.5 – montage du coupleur à prisme à réflexion totale

L'angle θ_s est appelé angle de synchronisme. Il est relié à l'indice effectif N du mode guidé par la formule suivante :

$$N = n_p \sin\left[\arcsin\left(\frac{\sin\theta_s}{n_p}\right) + A_p\right] \tag{2.26}$$

où n_p est l'indice de réfraction du prisme et A_p son angle caractéristique. On en déduit $\Delta\theta_s$ en fonction de ΔN :

$$\Delta\theta_s = \frac{\dfrac{n_p}{\sqrt{n_p^2 - N^2}}\cos\left[\arcsin\left(\dfrac{N}{n_p}\right) - A_p\right]}{\sqrt{1 - \left(n_p \sin\left[\arcsin\left(\dfrac{N}{n_p}\right) - A_p\right]\right)^2}}\Delta N \tag{2.27}$$

Le tableau suivant donne des valeurs de $\Delta\theta_s$ pour un matériau testé au laboratoire (N=1.8944, n_p=2.5821, A_p=45^o) :

La précision de mesure avec le montage étant de l'ordre de quelques 10^{-3} sur θ, on voit que cette méthode est beaucoup mieux adaptée que la mesure de R

ΔN	$\Delta\theta_s$
0.1	0.148
0.01	0.015
0.001	0.002

Tab. 2.2 – Variations de $\Delta\theta_s$ en fonction de ΔN

et T pour de si faibles variations de n (N dans ce cas). De plus, l'avantage de ce système sur le précédent est que la distance parcourue par la lumière dans le guide est de l'ordre de quelques dizaines de microns. L'interaction entre la lumière (moyen de mesure) et le matériau est donc beaucoup plus grande et confère à ce procédé une sensibilité bien plus importante.

Couplage par réseau

Un réseau gravé dans le guide peut de la même manière réaliser le couplage de la lumière dans le guide [53]. L'avantage de ce système par rapport au précédent, outre l'intégration du moyen de couplage, réside dans la possibilité de regarder le décalage de la ligne de mode en présence de gaz dans le faisceau transmis comme le montre la Fig. 2.6.
La mesure de l'angle s'effectue de la même manière que pour le coupleur à prisme. La relation qui lie l'angle de synchronisme θs, la longueur d'onde du faisceau λ, le pas du réseau Λ à l'indice de réfraction du guide n et son indice effectif N est pour l'ordre zéro :

$$N = \sin\theta_s - \frac{\lambda}{\Lambda} \tag{2.28}$$

on en déduit :

$$\Delta\theta_s = \frac{\Delta N}{\sqrt{1 - \left(N - \frac{\lambda}{\Lambda}\right)^2}} \tag{2.29}$$

Le tableau suivant donne des valeurs de $\Delta\theta$ pour un réseau testé au laboratoire (N=1.84071, n=2.07, λ=633 nm, Λ=360 nm).

On voit que cette méthode de mesure est comparable à la précédente en terme de sensibilité.

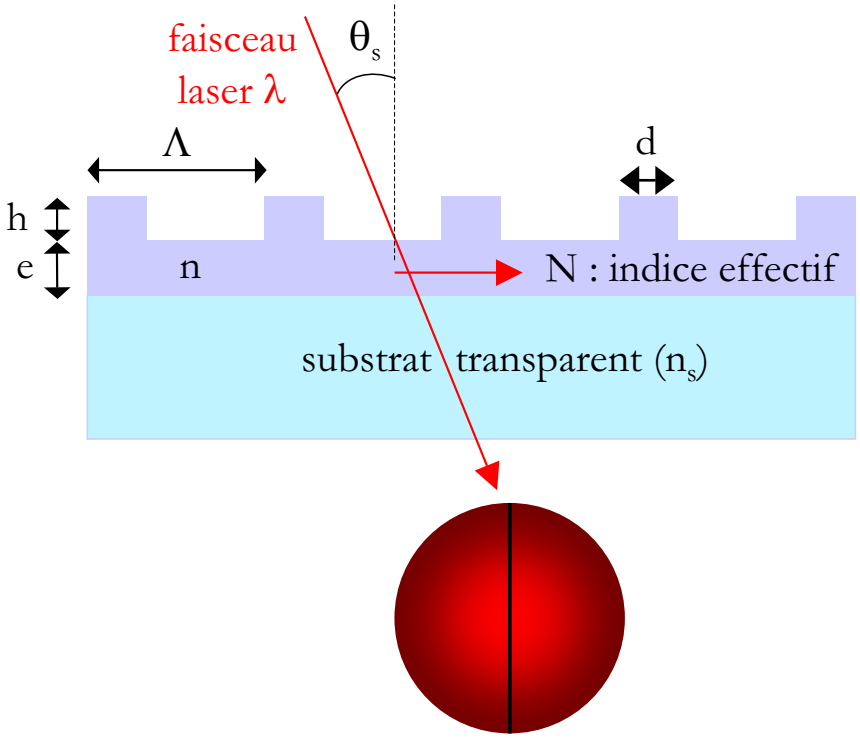


FIG. 2.6 – couplage de la lumière dans le guide d'onde sensible par un réseau gravé dans le guide

ΔN	$\Delta\theta_s$
0.1	0.1034
0.01	0.0103
0.001	0.0010

Tab. 2.3 – variations de $\Delta\theta$ pour différentes valeurs de ΔN

2.4 Paramètres d'optimisation de la sensibilité

Les modifications du champ électromagnétique consécutives aux variations d'indice de réfraction se produisent en général à l'interface entre la couche sensible et le gaz (voir chap.1 et partie 2.1.1). Pour optimiser la sensibilité du film, il est donc nécessaire d'optimiser le champ électromagnétique sur cette interface. D'après les équations 2.23, 2.24 et 2.25, l'amplitude du champ dépend essentiellement des paramètres optogéométriques de la couche. L'indice de réfraction du matériau étant fixé, on ne dispose que de deux paramètres : l'épaisseur du film

et l'ordre du mode considéré. Les figures 2.7 et 2.8 montrent la répartition de l'énergie dans le matériau et les milieux adjacents dans le cas ou le couplage est réalisé par un prisme (en x = 0).

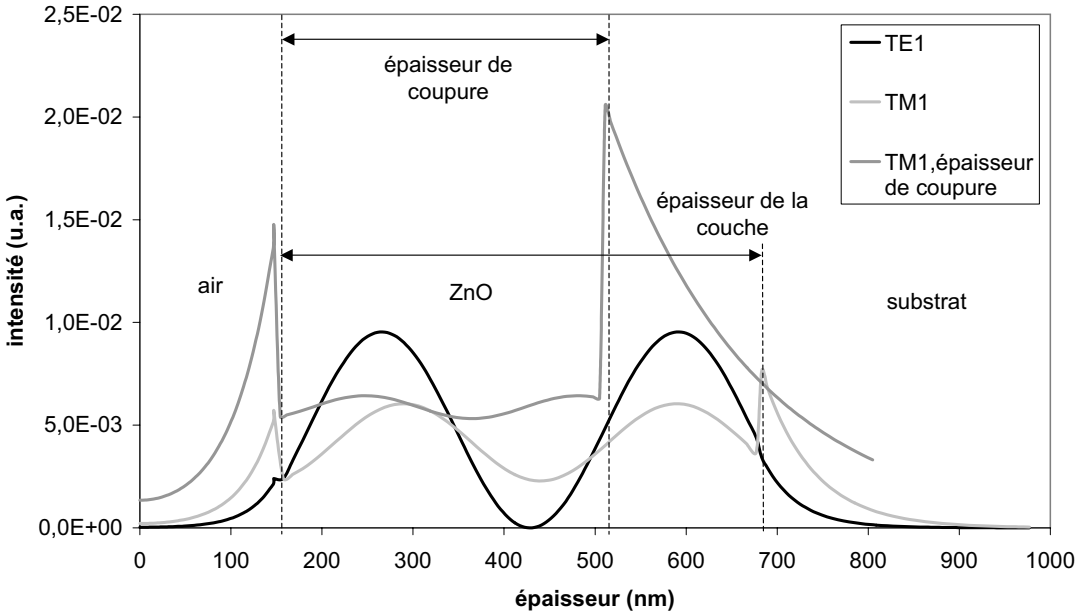


FIG. 2.7 – Champ évanescent sous le prisme pour différents modes dans une couche de ZnO (e = 530 nm) et pour l'épaisseur de coupure du mode TM1 (e = 358 nm). L'épaisseur de la couche d'air est de 150 nm

.

On remarque sur les exemples des Fig.2.7 et 2.8 que la répartition de l'énergie est différente entre les deux états de polarisation. L'énergie est beaucoup plus grande aux interfaces pour les modes TM, tandis qu'elle est essentiellement répartie dans l'épaisseur du guide pour les modes TE. L'intensité sur l'interface est multipliée par un facteur 6 dans le cas du ZnO et par environ 100 dans le cas du $BaTiO_3$ pour un mode proche de la coupure comparé à une épaisseur quelconque. On aura donc tout intérêt à déposer des couches avec une épaisseur proche de l'épaisseur de coupure d'un mode donné. Typiquement on choisira le mode TM1 pour avoir des couches de faible épaisseur (600 nm maximum) de manière à limiter les pertes par absorption et la présence de défauts.

La démarche adoptée pour la préparation des couches est donc la suivante :

– caractérisation du matériau aux propriétés optogéométriques inconnues (n_{TE} et n_{TM} et éventuellement l'absorption),

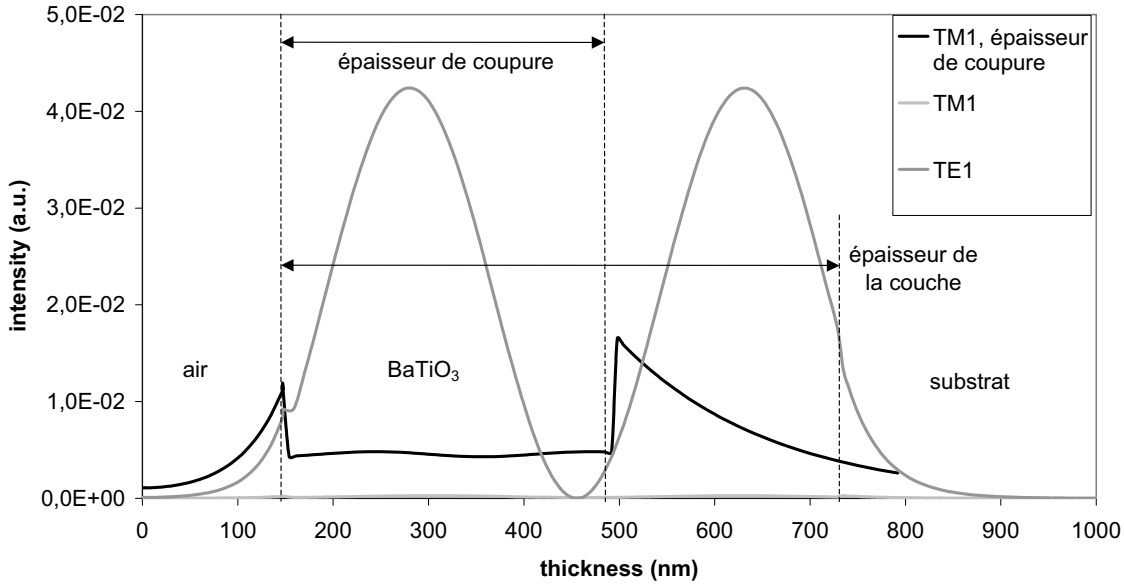


FIG. 2.8 – Champ évanescent sous le prisme pour différents modes dans une couche de $BaTiO_3$ (e = 582 nm) et pour l'épaisseur de coupure du mode TM1 (e = 345 nm). L'épaisseur de la couche d'air est de 150 nm

.

- étude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques du matériau et sur sa microstructure,
- dépôt du matériau avec les paramètres donnant les meilleures propriétés optiques, avec une épaisseur proche de l'épaisseur de coupure du mode TM1 afin d'obtenir un champ optimisé à l'interface.

Conclusion

Nous avons montré que la variation de la conductivité d'un semi-conducteur en présence d'un gaz conduisait nécessairement à une variation de son indice de réfraction. On remarque que, pour que l'interaction ait lieu, la présence de l'oxygène est indispensable. Le calcul effectué ne permet pas d'expliquer une variation de l'indice de réfraction qui serait due à d'autres phénomènes comme l'absorption du gaz, ou encore le gonflement éventuel de la couche.

Parmi les différentes possibilités existantes pour mesurer une variation de propriété optique d'un matériau, nous avons montré que l'utilisation de l'optique guidé était judicieuse parce que très sensible (résonance et longueur d'interaction

plus grande que pour une mesure de R ou T). Le couplage s'effectuera dans un premier temps avec un prisme pour tester la sensibilité des différents matériaux déposés. Dans un souci de miniaturisation et de coût (un prisme vaut environ 2000 euro), nous avons montré qu'un réseau gravé dans le matériau sensible pouvait aussi conduire à une sensibilité comparable à celle obtenue quand le couplage est réalisé par un prisme.

Parmi les moyens simples pour optimiser la sensibilité de la couche, il est possible de jouer sur l'épaisseur de celle-ci afin d'exalter le champ à l'interface entre le matériau et le gaz, lieu où se produit généralement l'interaction. En se plaçant à une épaisseur légèrement supérieure à l'épaisseur de coupure du mode guidé, nous avons montré qu'il est possible de multiplier l'intensité du champ sur la surface sensible par un facteur pouvant aller jusqu'à 100 suivant le matériau.

Chapitre 3

Dépôts et caractérisations des matériaux sensibles

Introduction

Dans cette partie, nous nous intéressons à des matériaux sélectionnés dans la littérature comme étant sensibles aux alcanes. Dans un premier temps nous décrivons les principales méthodes de dépôt utilisées, puis les méthodes de caractérisations optiques. A ce stade, il s'agit de répondre à deux interrogations majeures :

- comment les paramètres de dépôt influencent-ils les propriétés optiques des matériaux ?
- la microstructure du film joue-t-elle un rôle important dans la propagation du mode guidé ?
- la rugosité est-elle un facteur limitant la propagation d'un mode guidé dans une couche ?

Par ailleurs, d'autres matériaux déposés par des partenaires n'ont pas fait l'objet de caractérisations complètes. Le but était seulement de sélectionner des couches avec des lignes de mode contrastées pour tester par la suite leur réponse optique sous exposition au butane.

3.1 Dépôts des matériaux sensibles

Les compétences dans les dépôts de couches minces de l'Institut Fresnel et les différentes collaborations avec des laboratoires partenaires ont permis la réalisa-

tion et l'étude de plusieurs couches sensibles : l'oxyde de zinc ZnO, le titanate de baryum $BaTiO_3$, le trioxyde de tungstène WO_3, le dioxyde d'étain SnO_2, le dioxyde de titane TiO_2, le polystyrène, le polydimethyl siloxane PDMS et le polyhexylmethylsiloxane PHMS.

3.1.1 Dépôt par ablation laser

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement comme le montre la Fig.3.1. [54]. Il est possible de déposer une grande variété d'espèces chimiques. Cette technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux sous différentes formes (cristalline, amorphe) .

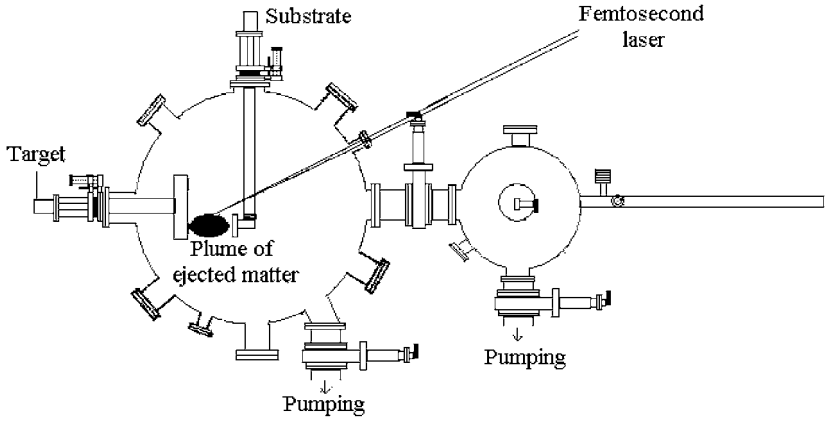


FIG. 3.1 – Schéma d'un bâti de dépôt par ablation laser

Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs. La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères. Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de

durée nanoseconde (10^{-9} s) ou ultracourtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes (10^{-15} s, parfois qualifiées de sub-picosecondes).

La microstructure et par conséquent les propriétés des films déposés par PLD dépendent beaucoup des conditions de dépôt. Un paramètre d'importance majeure dans les synthèses de couches par PLD est la densité d'énergie du laser ($W.cm^{-2}$) qui peut être encore exprimée par la fluence laser ($J.cm^{-2}$).

L'inconvénient majeur du procédé de dépôt par PLD est l'existence de particules de taille micronique éjectées lors de l'interaction laser-cible. Ces particules viennent par la suite se coller à la surface du substrat et modifier ainsi l'état de surface du matériau déposé. Ces agrégats d'atomes, de diamètre de l'ordre de 1-10 μm, se déposent à la surface des revêtements ce qui peut entraîner des états de surface très rugueux et provoquer une détérioration des propriétés mécaniques selon la fluence laser utilisée. Une des solutions les plus efficaces pour remédier à ce problème est d'utiliser des lasers avec de faibles longueurs d'onde (193 et 248 nm) et des fluences laser peu élevées afin de limiter la production de particules éjectées de la cible au cours de l'interaction laser-matière [55]. La vitesse de dépôt est de l'ordre de 0,01 nm par impulsion laser pour une fréquence de répétition de 10 Hz ce qui n'est pas très élevé par rapport aux autres procédés mais cette technique de dépôt est malgré cela la technique possédant la plus grande vitesse de dépôt instantanée (1000 $nm.s^{-1}$). Un inconvénient est cependant la difficulté de déposer des films homogènes sur des substrats de grandes dimensions. En effet, il s'agit d'un procédé très directif dépendant essentiellement de la taille et de la structure du panache de matière éjectée.

Pour l'étude des matériaux sensibles, une collaboration étroite avec divers laboratoires européens a permis d'améliorer de manière significative les propriétés optiques des couches déposées par PLD. Dans un premier temps, des couches aux propriétés inconnues ont été caractérisées par la méthode des m-lines. Les couches présentant les lignes de mode les mieux contrastées en mode TM ont été retenues. D'autres couches ont été déposées dans des conditions similaires pour étudier la répétabilité du process. Différentes épaisseurs ont été testées pour étudier l'influence de ce paramètre sur la sensibilité du film au gaz.

3.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique permet le dépôt de la plupart des matériaux solides à température ambiante. La pulvérisation de solides organiques peu stables

est en revanche impossible à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être non plus pulvérisés. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage. Ce procédé est très apprécié en milieu industriel même s'il ne permet pas le dépôt simultané d'autant de couches que la CVD. Enfin, la pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques.

Il existe deux types de pulvérisations. Dans la pulvérisation dite simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite l'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2. Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté dans la Fig.3.2 :

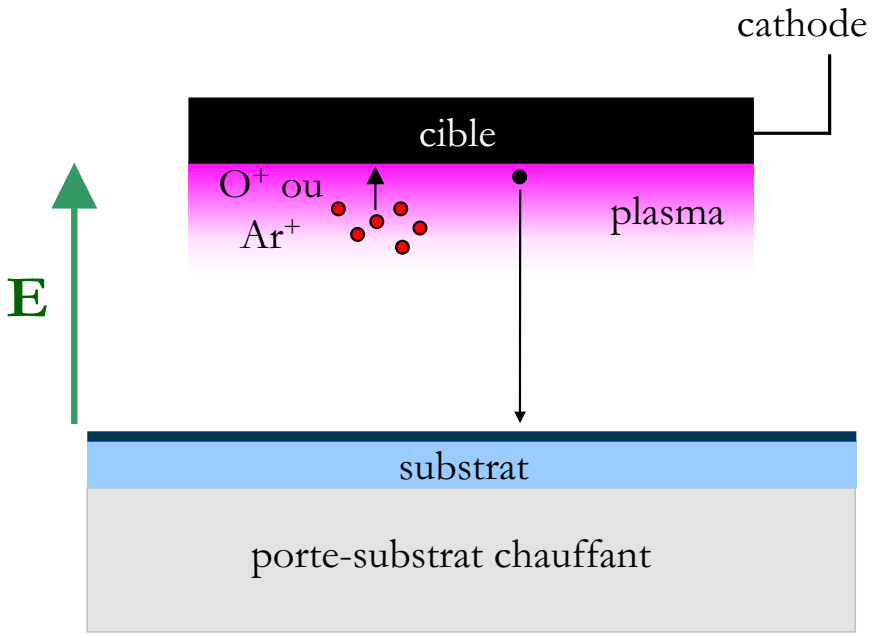


FIG. 3.2 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Ces particules énergétiques sont généralement les ions d'argon Ar^+ du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. Dans le cas de la pulvérisation RF, le champ électrique est alternatif (fréquence de l'ordre du MHz) de manière à éviter l'accumulation de charges à la surface de la cible provenant des ions du plasma.

Le WO_3 a été déposé par pulvérisation cathodique réactive RF au Laboratoire Matériaux Microélectronique de Provence sous atmosphère oxydée. Les paramètres de dépôt sont les mêmes pour les deux échantillons déposés, et sont donnés dans le tableau 3.1 :

Echantillon	Pression totale (mbar)	pression O_2 (mbar)	Puissance RF (W)	T (^{o}C)	Temps de depôt (min)
W76a	2.3×10^{-3}	1.1×10^{-3}	60	25	30
W76d	2.3×10^{-3}	1.1×10^{-3}	60	25	30

Tab. 3.1 – Paramètres de dépôt des couches de WO_3 par pulvérisation cathodique

3.1.3 Dépôt de polymères

Le polystyrène a été déposé chez Thalès Research and Technology à Orsay par spin coating à l'aide d'un solvant chloré. Les paramètres de dépôts ont été choisis de manière à obtenir une épaisseur comprise entre 1 et 2 μm. Le dépôt de couches minces par spin coating est utilisé depuis des dizaines d'années pour de nombreuses applications [44]. Une faible quantité de matériau en solution (polymère dans un solvant dans notre cas) est déposée au centre d'un substrat en rotation (plusieurs milliers de tours/min). La force centrifuge conduit à un étalement de la solution sur toute la surface du substrat. Le surplus est évacué de la surface. L'épaisseur finale et les autres propriétés de la couche dépendent essentiellement de la vitesse de rotation du substrat, de la viscosité de la solution

et de sa tension de surface. Ce procédé de dépôt bénéficie d'une excellente reproductibilité.

Le PolyHexylMethylSiloxane (PHMS) a été synthétisé par hydrosylilation d'un polysiloxane déjà préparé et commercial suivant la réaction représentée sur la fig.3.3.

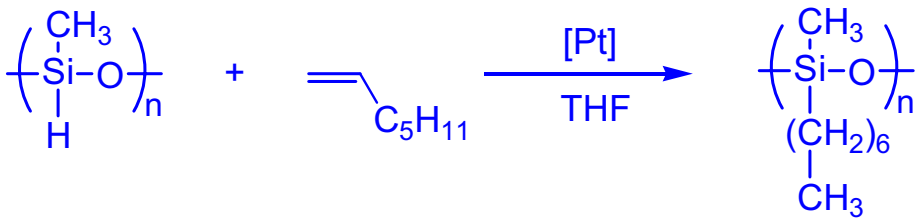


FIG. 3.3 – Hydrosilanisation du Polymethylsiloxane pour former le Polymethylheptylsiloxane

Le PHMS a été déposé par spray coating. Il s'agit d'une méthode alternative au spin-coating, utilisant un spray qui va diffuser de manière uniforme la solution sur la surface à recouvrir. L'énorme avantage de ce procédé est l'obtention de couches ultras fines d'épaisseur bien maîtrisée (jusqu'à 10 nm) si on arrive à baisser la viscosité de la solution.

3.2 Méthodes de caractérisations optiques de couches minces

3.2.1 Coupleur à prisme à réflexion totale

La technique du coupleur à prisme à réflexion totale en partie décrite dans la partie 2.3.2 est utilisée depuis de nombreuses années à l'Institut Fresnel pour déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de couches minces diélectriques [56, 57]. Quand on focalise un faisceau sur la base d'un prisme de telle sorte qu'il y ait réflexion totale, il existe une faible partie d'énergie qui se distribue sous l'interface dans l'air sous la forme d'une onde évanescente. Si l'on approche une couche haut indice déposée sur un substrat de la base du prisme, la couche d'air résiduelle entre le prisme et guide peut conduire, selon l'incidence du faisceau, à un couplage résonant de l'onde lumineuse dans le guide. Ceci a lieu quand la

projection du vecteur de propagation sur le plan du guide est égale à la constante de propagation d'un mode guidé (résonance associée à un mode guidé).

La résonance se produit pour des valeurs discrètes θ_s de θ (angle d'incidence sur la face d'entrée du prisme) appelées angles de synchronisme. Physiquement elle se traduit par l'apparition d'une ligne noire dans le spot réfléchi. Il est possible de calculer les constantes de propagation des modes guidés en mesurant les valeurs de θ_s et d'en déduire les caractéristiques optiques et géométriques de la couche avec une précision de l'ordre de 10^{-3} sur l'indice de réfraction et de 1 nm sur l'épaisseur de la couche grâce à une analyse numérique développée à l'Institut Fresnel. Il est possible de déterminer l'éventuelle anisotropie d'une couche si la couche supporte au moins deux modes par état de polarisation.

Par ailleurs, le contraste et la largeur de la ligne sont de bons indicateurs de la qualité optique de la couche, comme le montre la Fig.3.4. Une couche diffusante et absorbante aura tendance à donner des lignes de mode considérablement élargies et diminuera la précision sur la mesure de l'angle. De même, la mesure sur une couche inhomogène donnera des valeurs différentes d'un point de mesure à un autre.

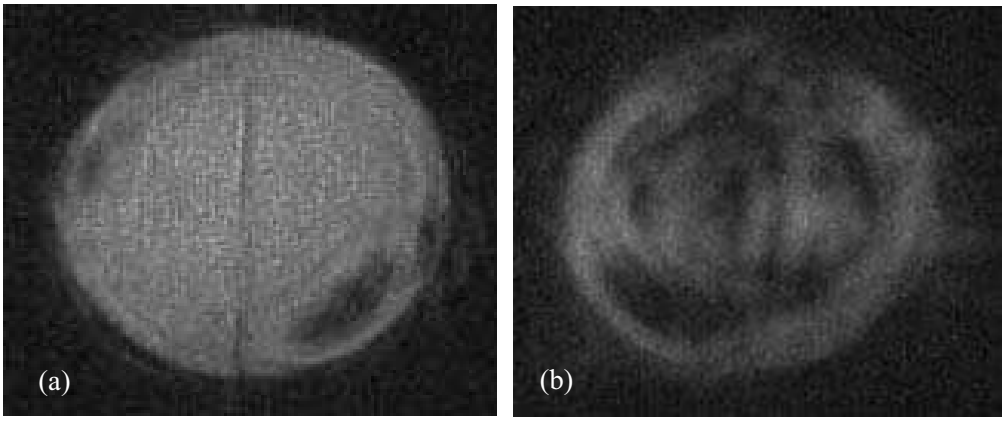


FIG. 3.4 – Ligne de mode dans le faisceau réfléchi par le prisme. (a) : couche homogène, non absorbante, non rugueuse ; (b) couche très rugueuse et absorbante

3.2.2 Microscopie à Force Atomique

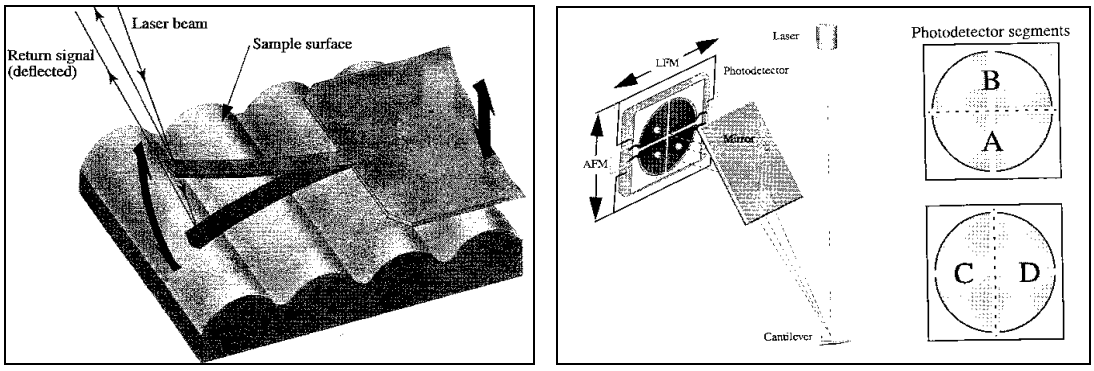
La microscopie à force atomique ou AFM est une méthode rapide, non destructrice pour obtenir la topographie de la surface d'un échantillon, avec une

résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Dans notre étude, nous cherchons principalement à mesurer la rugosité de la surface des matériaux déposés et à la relier aux paramètres de dépôt. Il est en effet nécessaire de trouver un compromis entre une surface rugueuse qui va augmenter les interactions entre la surface du matériau et le gaz, et une surface très plane qui va favoriser les propriétés optiques de la couche et permettre d'obtenir une ligne de mode fine et contrastée. Bien que la surface balayée lors de la mesure soit faible (de l'ordre de 80 x 80 μm^2), l'information obtenue est considérée comme représentative de l'ensemble de la couche. Il faut tout de même prendre en compte l'aspect statistique d'une telle mesure si la couche n'est pas homogène.

Le principe de la mesure est le suivant : une pointe très fine et de petite taille, placée à proximité de la surface, balaie l'échantillon et restitue la topographie. Les différents types de microscopie en champs proche peuvent être regroupés en trois grandes familles :

- la microscopie en mode contact : la pointe est au contact de l'échantillon,
- la microscopie en mode non-contact : la pointe est à quelques dizaines de nanomètres de la surface,
- La microscopie en mode Tapping : la pointe entre en contact avec la surface par intermittence.

Dans le cadre de cette étude, le microscope utilisé est le Topometrix S/N : EX359607, pour lequel seul le mode Tapping a été utilisé. Ce mode permet de minimiser les forces de friction entre la pointe et la surface. Pour cela, comme le montre la fig.3.5(a), une sonde très fine constituée d'un cristal de silicium oscille à l'aplomb de la surface à analyser à sa fréquence de résonance. Pour permettre la détection de variation du relief, un faisceau laser est envoyé en direction du cantilever, est réfléchi par le dos de la pointe, et est dirigé au moyen d'un miroir sur un système de photodiodes, comme cela est schématisé en fig.3.5(b). Ainsi, l'oscillation verticale du spot laser sur les diodes reflète celle du cantilever soumis aux forces d'interactions. Le signal provenant des photodiodes est alors transformé, au moyen d'un filtre passe bas, en une tension DC appelée "RMS Amplitude". Son amplitude est ainsi proportionnelle au mouvement du cantilever. Une boucle de rétroaction compare alors cette valeur à la tension de "setpoint" entrée par l'utilisateur, qui contrôle l'amplitude d'oscillation du cantilever. A l'inverse du mode contact traditionnel, où la boucle de rétroaction permet de conserver une déflection du cantilever constante, la boucle sert ici à contrôler l'amplitude d'oscillation afin de la maintenir constante.



(a) (b)

FIG. 3.5 – Comportement de la pointe au voisinage de la surface (mode Tapping) (a), système de détection (b)

3.2.3 Spectre de diffraction X

Le spectre de diffraction X (XRD) permet de mettre en évidence une éventuelle structure cristalline du matériau déposé ainsi que son degré d'organisation. Une seule phase cristalline est caractérisée par la présence de pics de diffraction fins et de fortes amplitudes. La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La position angulaire des pics est caractéristique de la phase d'un élément. L'intensité relative des pics traduit le degré de cristallinité du matériau.

La cristallinité des échantillons a été caractérisée par XRD à l'Institut de Physique de Prague. Un diffractomètre de type Bragg-Brentanno a été utilisé avec deux monochromateurs Johannson. Une anode rotative génératrice de rayons X produisant des faisceaux parallèles a été utilisé pour produire la radiation $C_\alpha K_\alpha$ (300 mA, 55 kV).

3.3 Caractérisation optique des matériaux sensibles

3.3.1 Détermination des propriétés optogéométrique des films sensibles

Caractérisations optiques du ZnO

Couches préliminaires

Les couches ZO1, ZO3 et ZO13 ont été déposées par PLD à l'Institut de Physique de Prague (voir annexe 1). Les paramètres de dépôt importants sont la pression partielle en oxygène (influence sur la stoechiométrie du film) et la température à laquelle est maintenue le substrat (détermine la densité de la couche et son adhésion au substrat). Ces échantillons préliminaires ont permis de réaliser une première étude sur l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés optiques de ce matériau. La longueur utilisée pour la méthode des m-lines est celle de la raie rouge d'un laser He-Ne (633 nm). Les résultats sont résumés dans le tableau 3.2.

Couche	**remarque**	**nombre de modes**	$\mathbf{n}_{TE}$	$\mathbf{n}_{TM}$	**épaisseur (nm)**
ZO1	mauvais contraste ligne large	TE0	-	-	-
ZO3	lignes fines	TE0, TE1, TM1	1.862	-	542
ZO13	lignes fines	TE0, TE1, TM0, TM1	1.948	1.967	603

Tab. 3.2 – Caractérisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches ZO1, Z03 et ZO13

La couche ZO1 présente des lignes trop larges et diffuses (plus de 1° d'écart entre deux mesures d'angle de synchronisme d'une même ligne) pour permettre une caractérisation par la méthode des m-lines. Il n'a donc pas été possible de déterminer n et e. Concernant la couche ZO3, les lignes observées sont étroites et contrastées. L'impossibilité de visualiser le mode TM0 de par la géométrie du montage empêche de calculer l'indice de réfraction en mode TM. Enfin, ZO13

présente des lignes bien contrastées mais le calcul de l'épaisseur donne des résultats différents pour chaque état de polarisation. Ceci traduit probablement une rugosité du film et de l'anisotropie. Des conditions de dépôts analogues à celle de ZO3 ont été retenues pour la suite de l'étude.

Couches optimisées

Les paramètres de dépôt des couches Zox2 à Zox14 sont données en annexe 1. La distance entre la cible et le substrat, la pression partielle en oxygène, la température du substrat et la fluence du laser ont été maintenues constantes par rapport à ZO3. Le nombre d'impulsions laser (influence sur l'épaisseur du film déposé) et le type de substrat sont différents d'un échantillon à l'autre. Le tableau 3.3 donne le résultat des caractérisations par la méthode des m-lines.

Il a été possible de déterminer n_{TE}, n_{TM} et l'épaisseur pour chacun des échantillons sauf pour Zox2 pour lequel aucune ligne n'a pu être observée, probablement à cause d'une épaisseur trop faible de la couche. Il existe une anisotropie de l'ordre de 10^{-2} pour tous les échantillons. Le nombre de modes observés augmente avec l'épaisseur de film mesurée. Toutes les lignes ne présentent pas la même qualité de contraste, et certaines ne sont pas droites. Ceci est généralement dû à une forte pression de la couche contre le prisme quand le couplage est faible (gradient d'épaisseur suivant une direction). On assiste alors à l'apparition de contraintes qui peuvent localement entraîner une modification de l'indice de réfraction.

Les couches déposées sur des substrats de diamètre 25 mm sont homogènes en épaisseur grâce à un système de rotation du porte substrat qui assure une répartition uniforme de la matière sur le substrat. Par ailleurs, les couches Zox9 et Zox11 ont les mêmes paramètres de dépôt excepté le substrat qui est plus large et plus épais pour Zox11. On remarque qu'il n'y a pas d'influence notable de la taille du substrat sur les propriétés des couches puisque les résultats sont similaires.

Les couches donnant les lignes en mode TM avec les meilleurs contrastes sont Zox5, Zox9, Zox11 et Zox13. La variation des propriétés optiques de ces couches sous atmosphère gazeuse sera étudiée dans la partie 5.2.1.

Etude de la répétabilité du process

Cinq couches ont été réalisées avec les mêmes paramètres que Zox9 afin d'étudier la répétabilité de la méthode de dépôt. Le résultat des caractérisations est donné dans le tableau 3.4.

Couches	**modes observés**	$\mathbf{n}_{TE}$	$\mathbf{n}_{TM}$	**épaisseur (nm)**
Zox2	-	-	-	-
Zox3	TE0, TE1, TM1, TM2	1.993	2.006	409
Zox4	TE0, TE1, TM0, TM1, TM2	1.982	1.993	547
Zox5	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.992	2.004	597
Zox6	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.994	1.998	541
Zox7	TE0, TE1, TM0, TM1	1.994	2.003	475
Zox8	TE0, TE1, TM0, TM1	1.992	2.005	502
Zox9	TE0, TE1, TE2, TE3, TM0, TM1, TM2	1.987	2.002	641
Zox11	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.988	2.005	637
Zox12	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.988	1.996	525
Zox13	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.990	1.998	539
Zox14	TE0, TE1, TM0, TM1	1.982	1.996	458

Tab. 3.3 – Caractérisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches Zox2 à Zox14

Les valeurs d'indice sont reproductibles à 5.10^{-3} près d'un échantillon à l'autre. Les indices sont inférieurs à ceux de Zox9 et Zox11. Les légères différences sont explicables par la rugosité des films (plusieurs dizaines de nm, voir partie 3.7). On peut en conclure que la méthode de dépôt de l'oxyde de zinc est répétable.

Couche	**modes observés**	$\mathbf{n}_{TE}$	$\mathbf{n}_{TM}$	**épaisseur (nm)**
Zox18	TE0, TE1, TE2, TM0, TM1, TM2	1.981	1.998	663
Zox19	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.983	1.998	636
Zox20	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.976	1.989	632
Zox21	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	xx	xx	xx
Zox22	TE0, TE1, TM0, TM1	xx	xx	xx

Tab. 3.4 – Etude de la répétabilité des propriétés des couches de ZnO déposées par PLD

Caractérisations optiques du $BaTiO_3$

Couches préliminaires

Les couches BTO11, BTO13, BTO15, BTO17, BTO18, BTO20, BTO22 et BTO25 ont été déposées par PLD à l'Institut de Physique de Prague (voir annexe 1). Ces échantillons préliminaires ont permis de réaliser une première étude sur l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés optiques de ce matériau. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.6.

Il n'a pas été possible d'observer plus d'une ligne de mode par état de polarisation pour la plupart des couches analysées. Ceci ne permet pas le calcul de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche, hormis pour les échantillons BTO11, BTO17 et BTO20 pour lesquels on remarque une légère anisotropie. Leur indice de réfraction est compris entre 2.046 et 2.096 pour n_{TE}, et 1.998 et 2.050 pour n_{TM}.

Couches optimisées Les paramètres de dépôt des couches BTO34 et BTO35 sont données en annexe 1.

Les indices calculés sont plus élevés que ceux pour les couches caractérisées plus haut. On remarquera surtout que les épaisseurs de ces deux couches sont faibles (295 et 245 nm) comparée à celle de BTO11 (408 nm) pour un nombre de

Sample	**observed modes**	$\mathbf{n}_{TE}$	$\mathbf{n}_{TM}$	**thickness (nm)**
BTO11	TE0, TE1, TM0, TM1	2.046	1.998	408
BTO13	TE0, TM0	-	-	-
BTO15	TE0, TM0	-	-	-
BTO17	TE0, TM0, TM0, TM1	2.096	2.045	333
BTO18	TE0, TM0	-	-	-
BTO20	TE0, TM0, TM0, TM1	2.055	2.050	403
BTO22	TE0, TM0	-	-	-
BTO25	TE0, TM0	-	-	-

Tab. 3.5 – Caractérisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches BTO11 à BTO25

Couches	**modes observés**	$\mathbf{n}_{TE}$	$\mathbf{n}_{TM}$	**épaisseur (nm)**
BTO34	TE0, TE1, TE2, TM0, TM1, TM2	2.284	2.283	295
BTO35	TE0, TE1, TE2, TM0, TM1, TM2	2.285	2.231	245

Tab. 3.6 – Caractérisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches BTO34 et BTO35

pulses laser beaucoup plus élevé (21 000 contre 8 000). La qualité du contraste des lignes n'assure pas dans chaque cas une mesure de l'angle avec une précision suffisante. Ceci entraîne une valeur erronée de l'épaisseur et/ou de l'indice. Quoiqu'il en soit, la ligne correspondant au mode TM1 de la couche BTO34 est particulièrement contrastée. Cette couche est donc une bonne candidate pour les mesures de test au gaz.

3.3.2 Etude de la morphologie

Spectre du ZnO

Le spectre donné en fig.3.6 sert d'élément de comparaison avec ceux obtenus pour les échantillons Zo1, Zo3 et Zo13. On remarque la présence de deux pics centrés à $2\theta = 34.42^{\circ}$ pour l'orientation (002) et $2\theta = 72.5^{\circ}$ pour (004), ainsi que le pic à $2\theta = 69.13^{\circ}$ correspondant à l'orientation (004) du substrat en silicium.

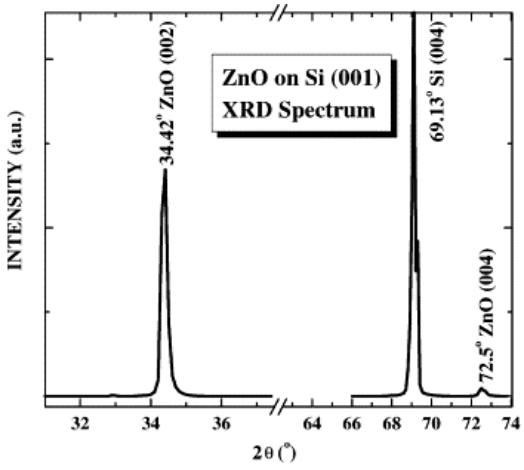


FIG. 3.6 – XRD du ZnO sur un substrat en Si, d'après [58]

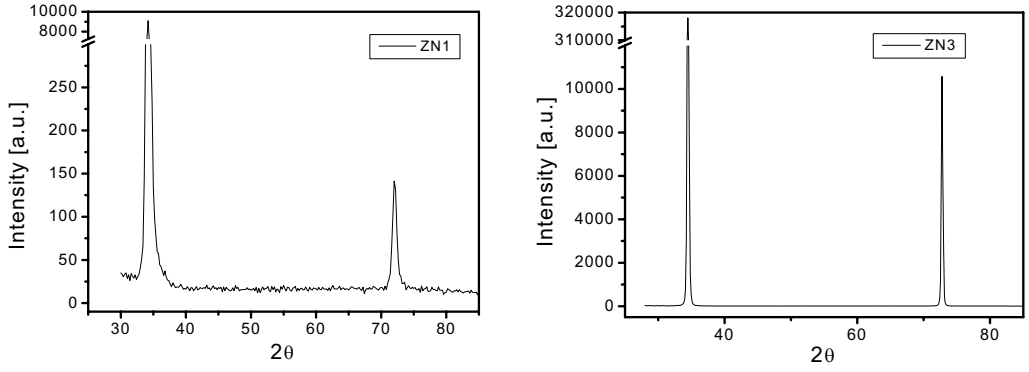


FIG. 3.7 – XRD du ZO1 (à gauche) et du ZO3 (à droite) sur un substrat en silice

On retrouve sur les fig.3.7 et 3.8 les mêmes pics que sur la courbe de référence, ce qui traduit une structure cristalline des couches. L'échantillon ZO1 dont il fut impossible de mesurer les paramètres opto-géométriques par m-lines présente des pics larges (quelques $^{\circ}$) et peu intenses comparés à ceux du ZO3. Ce dernier

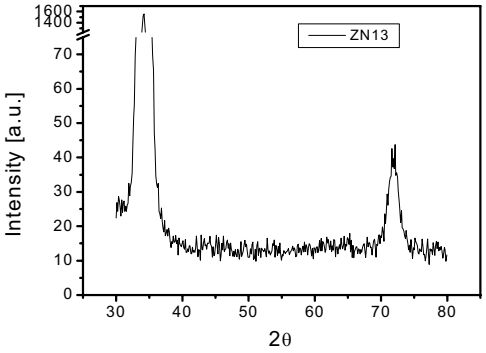


FIG. 3.8 – XRD du ZO13 sur un substrat en silice

montre un pic pour l'orientation (002) respectivement 32 et 200 fois plus élevé que ZO1 et Z013.

La cristallinité favorise semble-t'il la propagation de modes guidés dans ces couches minces de ZnO. En effet, un matériau organisé comportant peu de défauts structurels subira peu de pertes par diffusion notamment. Mais la taille des cristaux est aussi un facteur important : si la couche est un polycristal constitué de cristallites de faibles dimensions, les plans sont orientés aléatoirement, et le matériau se comporte de manière "amorphe" vis-à-vis de la diffraction. La cristallinité est donc diminuée dans ce cas. Cette taille de cristaux étant bien inférieure à la longueur d'onde de mesure par m-lines, le faisceau laser traverse le milieu comme si le matériau était homogène et isotrope. Le nombre important de cristaux favorise cependant la présence de défauts aux joints de grains par exemple.

Au contraire, si la couche est constituée de cristaux de grandes dimensions, l'organisation générale de la couche sera peu différente de celle de grands cristaux, et le spectre XRD présentera des pics de forte intensité.

On en conclut que le ZO3 doit comporter des cristaux de grande taille et qu'il est donc très cristallin. Les échantillons ZO1 et ZO13 doivent être constitués de petits cristaux agencés aléatoirement. Les pics sont d'intensité moindre.

Spectre du $BaTiO_3$

Le spectre donné en fig.3.9 sert d'élément de comparaison avec ceux obtenus pour les échantillons de $BaTiO_3$. On remarque la présence de 6 pics :

- $2\theta \simeq 22^{\circ}$ pour l'orientation (100)
- $2\theta \simeq 31.5^{\circ}$ pour (101) et (110)

– $2\theta \simeq 38^{\circ}$ pour (111)
– $2\theta \simeq 45^{\circ}$ pour (200)
– $2\theta \simeq 51^{\circ}$ pour (201)
– $2\theta \simeq 56^{\circ}$ pour (211)

Le pic $2\theta \simeq 33^{\circ}$ correspond à une orientation du substrat en Si.

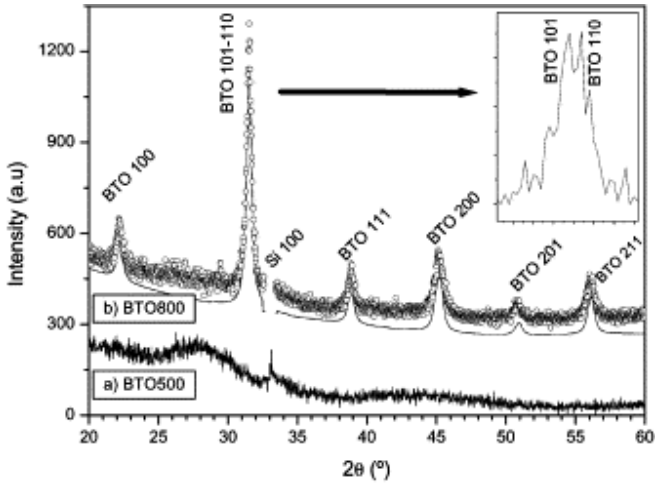


FIG. 3.9 – XRD du $BaTiO_3$ déposé par voie sol-gel sur un substrat en Si, d'après [59]

De manière générale, on retrouve ces pics pour les échantillons testés. Il existe là aussi de grandes différences au niveau de la hauteur et de la largeur des pics entre les différentes couches. Nous nous intéressons d'abord aux couches BTO13, 15, 18, 22 et 25 que l'on n'a pas pu caractériser par m-lines (fig.3.10, 3.11, et 3.12).

BTO15 est la couche qui présente les pics les plus intenses et fins : intensité relative de (101) et (110) de 800, tandis que les échantillons BTO13 et 18 plafonnent à 80. Les couches BTO22 et 25 atteignent quant à elle une intensité de 150 pour ce même pic. Le bruit de fond est aussi beaucoup plus élevé.

On peut penser que le BTO15 est constitué de cristaux de grande taille. Cependant, quand on compare l'intensité des pics, ils sont moins élevés que ceux de ZO3 (intensité relative de 320 000). Le BTO13 et 18 sont probablement formés de petits cristaux qui leur confèrent un comportement de matériau plus amorphe. Le BTO22 et 25 présentent le même type de spectre avec des pics bien prononcés mais de manière moins importante que pour BTO15, ce qui tend à prouver que la taille des cristaux est intermédiaire.

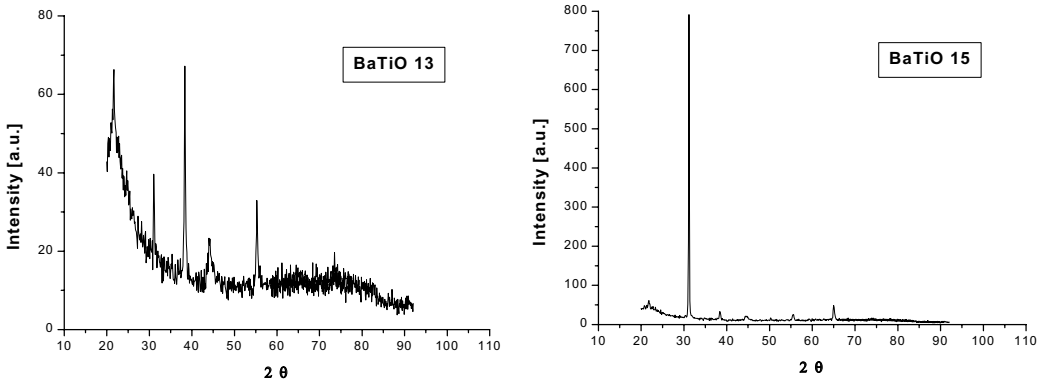


FIG. 3.10 – Spectre XRD du BTO13 (à gauche) et du BTO15 (à droite)

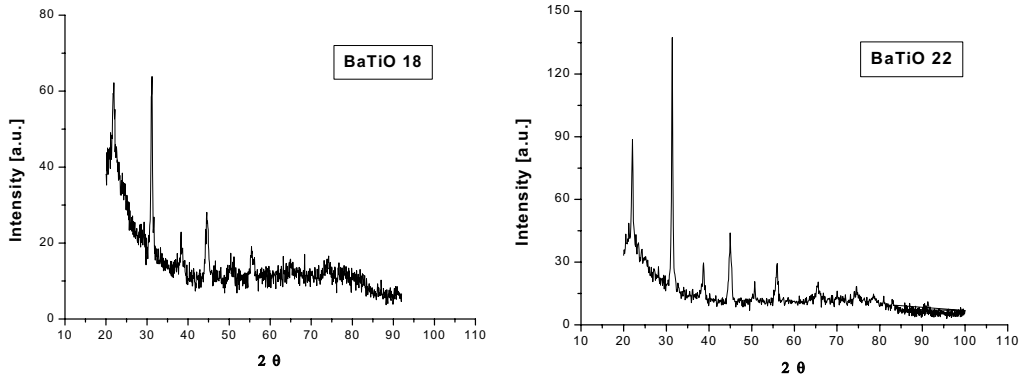


FIG. 3.11 – Spectre XRD du BTO18 (à gauche) et du BTO22 (à droite)

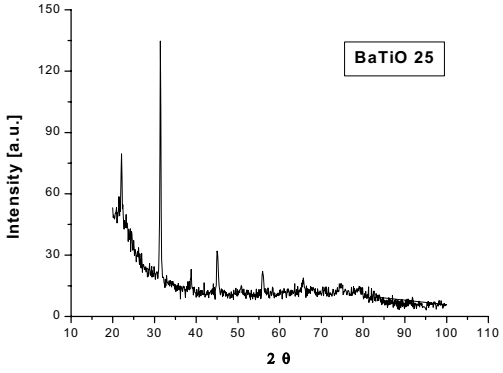


FIG. 3.12 – Spectre XRD du BTO25

Les fig.3.13 et 3.14, présentent les spectres des échantillons BTO11, 17 et 20 dont la caractérisation par m-lines a pu être réalisée.

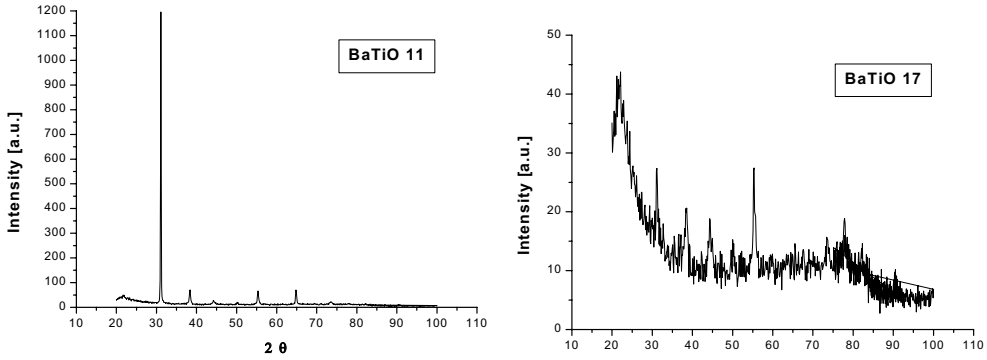


FIG. 3.13 – Spectre XRD du BTO11 (à gauche) et du BTO17 (à droite)

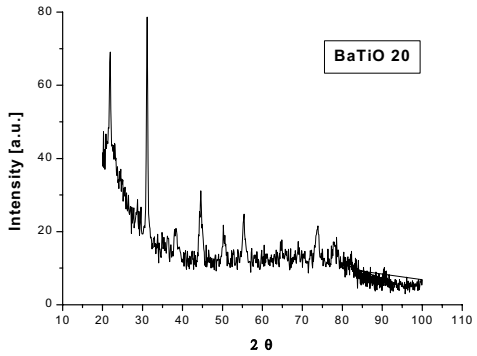


FIG. 3.14 – Spectre XRD du BTO20

On retrouve les trois mêmes types de courbes que pour les échantillons précédents. Dans l'ordre, du plus cristallin au moins ordonné : BTO11, 17 et 22. La différence de comportement vis-à-vis de la mesure m-lines s'explique par l'absence probable de défauts entre les cristaux, ce qui n'engendre pas de diffusion et n'altère donc pas la propagation de modes guidés dans la couche.

Conclusion

L'analyse XRD des films ne permet pas de relier directement la microstructure aux propriétés optiques mesurées dans la partie 3.3.1 ni aux paramètres de dépôts. Seules les tendances liées aux tailles des microcristaux ont pu être déduites. Les films sont tous cristallins, mais le degré de cristallinité varie d'un échantillon à l'autre, sans que cela ait une influence notable sur les propriétés optique de la couche. Par conséquent, la microstructure ne sera pas par la suite un critère de choix dans l'élaboration de la couche sensible.

3.3.3 Mesure de la rugosité

Rugosité du ZnO

La mesure de la rugosité a été réalisée sur les échantillons optimisés (Zox2 à Zox14, voir ANNEXE 1). Ces couches ont été déposées avec les mêmes paramètres, exceptés le nombre d'impulsions laser et le type de substrat. Il a été choisi de mesurer la rugosité de 2 échantillons représentatifs (grand écart sur le nombre d'impulsions et substrats différents) :

- Zox2 (5468 pulses sur substrat en silice 1x1 cm^2)
- Zox13 (6500 pulses et substrat en silice ϕ25 mm)

Leur morphologie de surface est représentée sur les fig.3.15 et 3.16 :

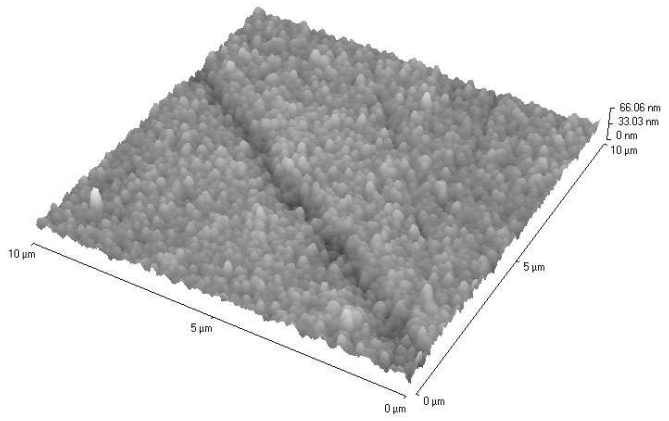


FIG. 3.15 – Morphologie de surface du Zox2

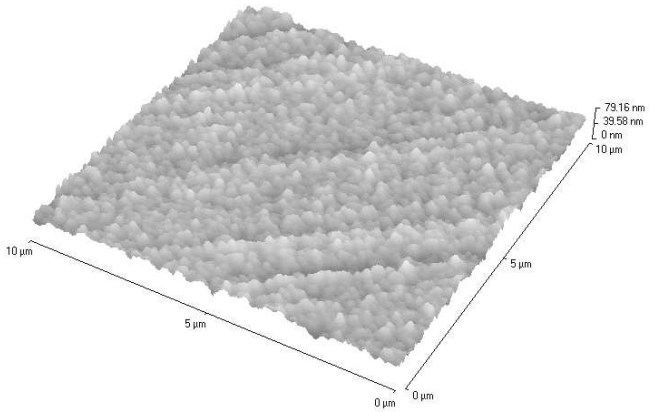


FIG. 3.16 – Morphologie de surface du Zox13

Les deux couches sont composées de grains de l'ordre d'une quarantaine de nanomètres de diamètre. La rugosité semble être du même ordre de grandeur pour les deux échantillons. Le traitement du signal permettant le calcul de la rugosité RMS (moyenne) et "peak to valley" (écart maximum entre un creux et une bosse) donne les résultats récapitulés dans le tableau 3.7 :

Rugosité	δ_{RMS}	$\delta_{peak-valley}$
Zox2	29 nm	55 nm
Zox13	50 nm	79 nm

Tab. 3.7 – Mesure de la rugosité des couches Zox2 et Zox13

La couche Zox13 présente des valeurs de rugosité deux fois plus importantes que Zox2, mais ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur. La rugosité RMS renseigne sur l'aspect général de la surface de la couche, tandis que le P-V traduit davantage des aspérités ou des irrégularités. Il ne semble pas y avoir d'influence ni du nombre d'impulsions lasers, ni de la nature du substrat.

Si on fait le lien avec la partie 3.3.1, on remarque que, bien que la rugosité soit élevée pour Zox13, cela n'empêche pas l'obtention de lignes fines et contrastées, contrairement à Zox2. Une rugosité de l'ordre de 50 nm n'est donc pas un facteur limitant pour la propagation de modes guidés dans une couche de cette épaisseur (539 nm). L'absence de ligne de mode pour Zox2 provient donc d'un autre phénomène tel qu'une absorption trop élevée due à une non stœchiométrie du dépôt.

Rugosité du $BaTiO_3$

Les couches BTO11, BTO15, BTO20 et BTO22 ont été analysées par AFM pour étudier l'influence des paramètres de dépôt sur la topologie de surface du $BaTiO_3$. Les morphologies de surface sont données sur les fig.3.17, 3.18, 3.19 et 3.20.

D'après les fig.3.17, 3.19 et 3.20, les grains de $BaTiO_3$ ont un diamètre de l'ordre de 500 nm. Il est impossible de distinguer nettement le contour des grains de BTO15. La rugosité des différents échantillons est donnée par le tableau 3.8.

La rugosité est de l'ordre de quelques nanomètres pour BTO11 et BTO22, alors qu'elle est de plusieurs dizaines de nanomètres pour BTO15 et BTO20. Les paramètres qui changent de manière importante entre ces échantillons sont la

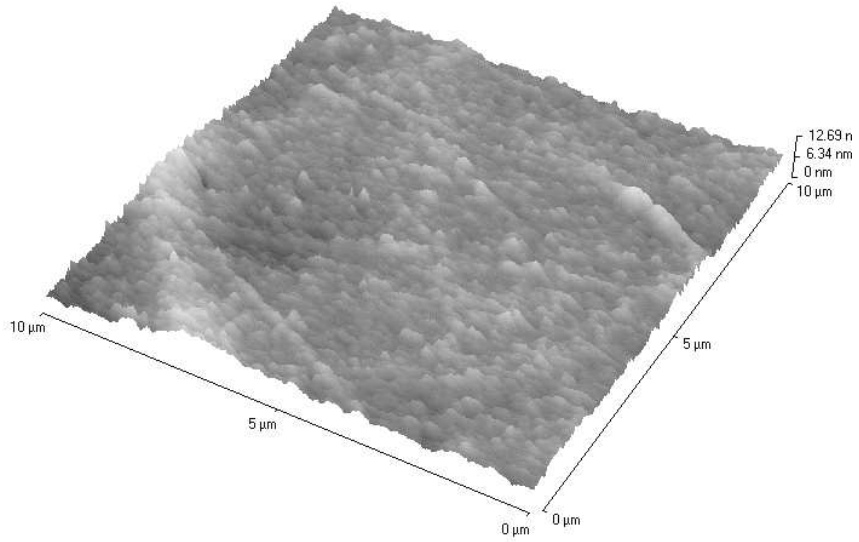


FIG. 3.17 – Morphologie de surface du BTO11

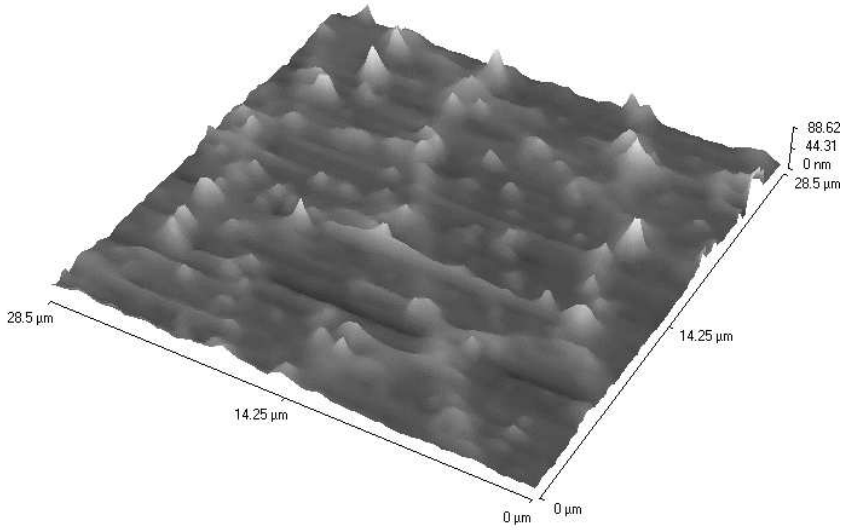


FIG. 3.18 – Morphologie de surface du BTO15

fluence du laser et le nombre d'impulsions tirées. Ce dernier a une influence directe sur l'épaisseur de la couche puisque qu'il est directement relié à la quantité de matière arrachée à la cible. Une fluence importante semble augmenter la rugosité de manière significative (3.8 J/mm^2 pour BTO11 et BTO22, 5.9 J/mm^2 pour BTO15 et 7.1 J/mm^2 pour BTO20).

Si on fait le lien avec la partie 3.3.1, on remarque que seul BTO11 et BTO20 présentent des lignes fines et contrastées alors qu'il est très difficile de caractériser

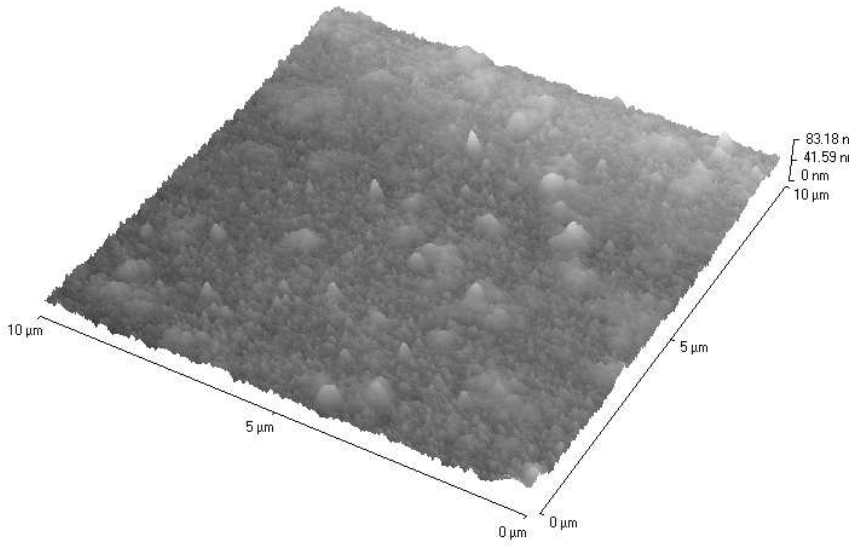


FIG. 3.19 – Morphologie de surface du BTO20

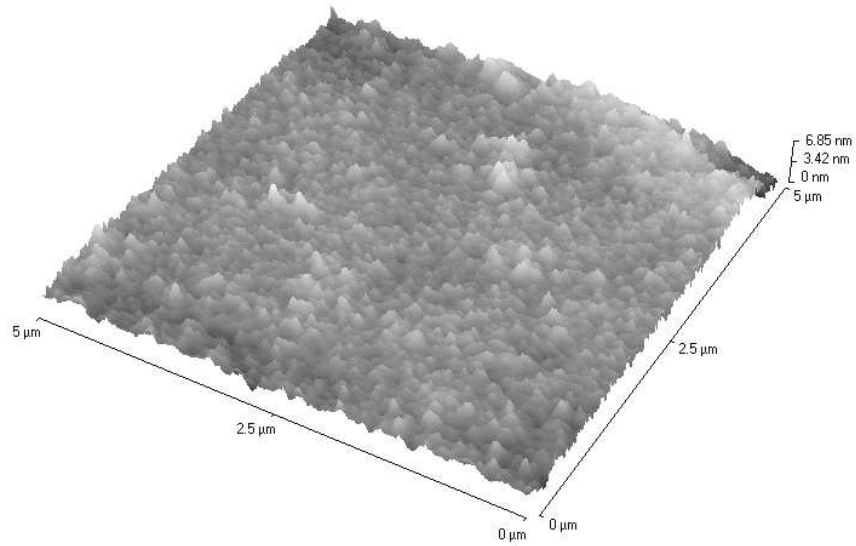


FIG. 3.20 – Morphologie de surface du BTO22

BTO15 et BTO22. On montre encore une fois que la rugosité n'entre pas en compte dans la qualité des lignes de modes obtenues, et on aura donc tout intérêt à choisir des paramètres de dépôt qui induisent une forte rugosité pour accroître la surface d'interaction matériau sensible/gaz..

Cependant, la différence de comportement pour le couplage de la lumière dans la couche est difficile à expliquer par l'analyse de la microstructure. Le tableau

Rugosité	δ_{RMS}	$\delta_{peak-valley}$
BTO11	6 nm	13 nm
BTO15	30 nm	80 nm
BTO20	35 nm	85 nm
BTO22	4 nm	7 nm

Tab. 3.8 – Mesure de la rugosité des couches BTO11, BTO15, BTO20 et BTO22

3.9 résume les différentes caractérisations réalisées sur les couches de $BaTiO_3$.

Echantillon	**Rugosité**	**Ligne de mode**	**Microstructure**
BTO11	6 nm	OK	caractère cristallin
BTO15	30 nm	-	caractère cristallin
BTO20	35 nm	OK	caractère amorphe
BTO22	4 nm	-	caractère amorphe

Tab. 3.9 – Résumé des caractérisations des couches BTO11, BTO15, BTO20 et BTO22

3.4 Caractérisation d'autres matériaux sensibles

La collaboration avec des laboratoires européens dans le cadre du projet Nanophos a permis de tester d'autres matériaux supposés sensibles. D'autres couches déposées par PLD ont été fournies par le National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics à Bucarest, Roumanie (ZnO et TiO_2), par le Physics Departement de l'Université de Lecce, Italie (SnO_2) et par le Bulgarian Academy of Science / Institute of Electronics de Sofia, Bulgarie (ZnO, WO_3, In_2O_3 et TiO_2). Une couche de ZnO déposée par pulvérisation a aussi été réalisée par l'Institute of Electron Technology de l'Université de Varsovie, Pologne. Une collaboration avec le Laboratoire Microélectronique et Matériaux de Provence (L2MP) a permis d'étudier aussi des couches de WO_3 déposées par pulvérisation. Les conditions de dépôt sont données en annexe 1. Ces films ont été caractérisés par la méthode des m-lines. Les caractérisations concernant la microstructure (facteur non limitant,

voir partie 3.3.2) n'ont pas été réalisées.

3.4.1 Caractérisation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur par la méthode des m-lines

Les résultats des caractérisations sont donnés dans le tableau 3.10. On rappelle qu'à ce stade de l'étude, l'accent est mis sur la qualité du contraste des lignes de mode en vue d'une utilisation des couches sur le banc de mesure de sensibilité au gaz. Les tests sont réalisés à λ=633nm.

Ces couches ont été retenues pour la qualité du contraste des lignes de mode en polarisation TM. Il n'a en revanche pas toujours été possible de calculer n_{TE} et n_{TM} car certaines lignes de mode sont trop larges et trop diffuses (SnPdQ29, TO29, ZO25 et Zn11034). Dans le cas de SnPdQ02, l'épaisseur de la couche est trop faible pour avoir un mode TE et donc le calcul de l'indice de réfraction et de l'épaisseur est impossible. On remarque que pour les autres couches (SnPdQ27, Z027, ZNIET et Ti150903), il y a toujours une légère anisotropie.

3.4.2 Mesure de la rugosité par AFM

La mesure de la morphologie de surface de quelques couches est représentée sur les Fig.3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25 et 3.26. La valeur de la rugosité est donnée dans le tableau 3.8.

Les couches de ZnO ont une rugosité inférieure à celles étudiées dans la partie 3.3.3 (entre 1 et 6 nm comparé à 30 nm) quelque soit la méthode de dépôt utilisée. Pour les autres matériaux, on constate aussi une rugosité de l'ordre de quelques nm. Cette rugosité est probablement trop faible pour une application capteur. Ces couches seront cependant utilisées pour des tests de sensibilité au butane et à l'ozone, car elles présentent toutes des lignes contrastées en polarisation TM.

Couche **Sample**	**modes observés** **observed modes**	$\mathbf{n}_{TE}$ $\mathbf{n}_{TE}$	$\mathbf{n}_{TM}$ $\mathbf{n}_{TM}$	**épaisseur (nm)** **thickness (nm)**
SnPdQ02	TM0	-	-	-
SnPdQ25	TE0, TM0, TM1	-	-	-
SnPdQ27	TE0, TE1, TM0, TM1, TM2	1.979	1.964	402
SnPdQ29	TE0, TE1, TM0, TM1	-	-	-
TO29	TE0, TE1, TM0, TM1	-	-	-
Z025	TE0 à TE3, TM0 à TM3	1.9	1.9	770
Z027	TE0, TE1, TE2, TM0, TM1, TM2	1,9678	1,978	626
Z028	TE0, TE1, TM0, TM1	1,9548	1,9519	435
ZNIET	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.884	1.899	644
Zn11034	TE0, TE1, TE2 TM0, TM1, TM2	1.988	-	-
Ti150903	TE0, TE1, TM0, TM1	2.334	2.344	296

Tab. 3.10 – Caractérisation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches déposées par les partenaires de Nanophos

Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu que le ZnO et le $BaTiO_3$ sont deux matériaux transparents à haut indice de réfraction et légèrement anisotropes. Les paramètres de dépôt ne semblent pas avoir d'influence notable sur les propriétés optiques des matériaux, hormis la pression partielle en oxygène qui joue sur la stœchiométrie du film et donc sur l'absorption. La microstructure et la rugosité n'ont pas un

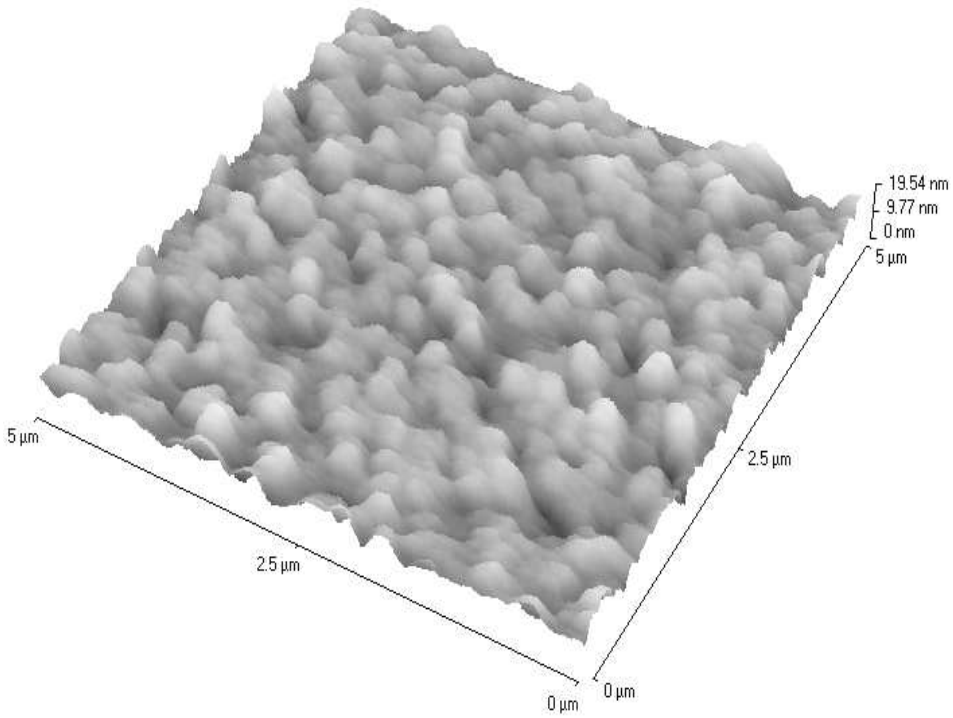


FIG. 3.21 – Morphologie de surface du SnPdQ29

échantillon	**rugosité RMS (nm)**	**distance peak-valley (mm)**
ZO27	5.5	40
ZO28	3.5	34
SnPd29	2.5	19.5
Zn23114	1.3	23
Ti150903	4.6	65
ZNIET	2.5	21.5

Tab. 3.11 – Rugosité des films mesurée par AFM

rôle prépondérant dans la propagation des modes guidés. Il est donc souhaitable de sélectionner la couche avec les lignes les mieux contrastées, avec la rugosité la plus forte si possible. D'autres matériaux (ZnO, WO_3 et TiO_2) ont été déposés suivant ce principe grâce à la collaboration avec d'autres laboratoires. On pourra ainsi effectuer les tests de sensibilité au gaz et valider le principe physique de la détection de gaz par variation d'indice de réfraction. Tous ces oxydes seront testés

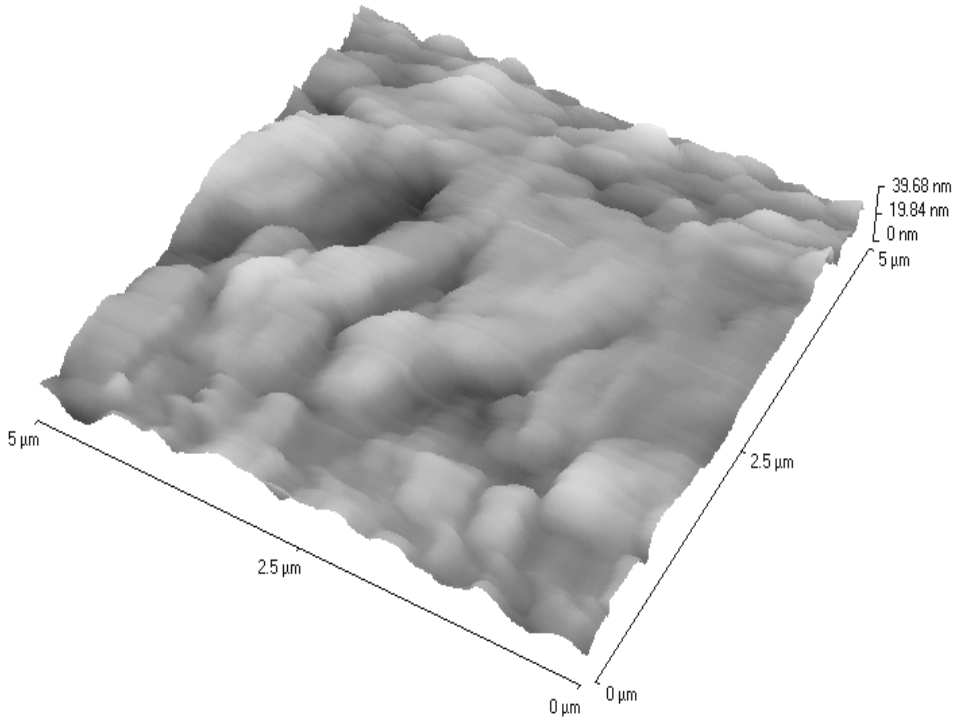


FIG. 3.22 – Morphologie de surface du ZN27

dans le chapitre 5 à l'aide du banc de mesure décrit dans le chapitre suivant.

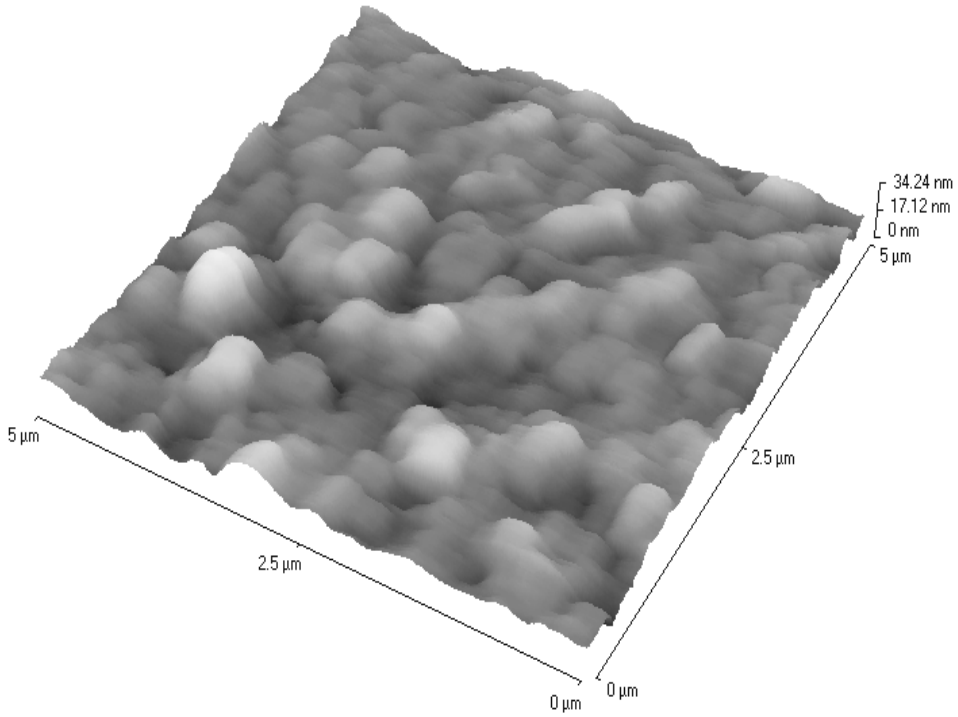


FIG. 3.23 – Morphologie de surface du ZN28

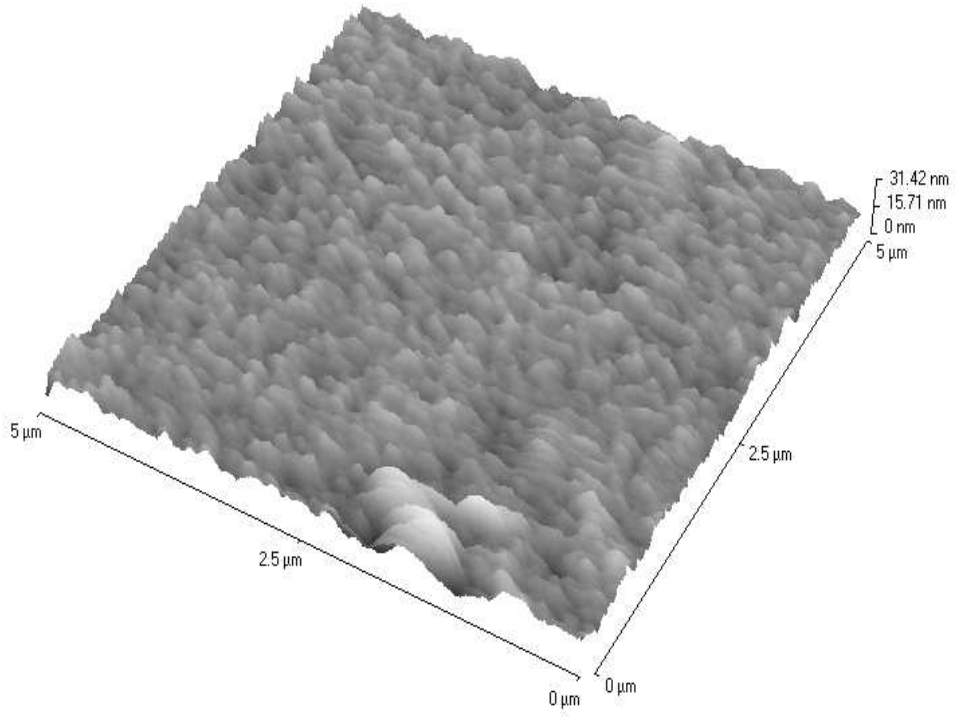


FIG. 3.24 – Morphologie de surface du ZNIET

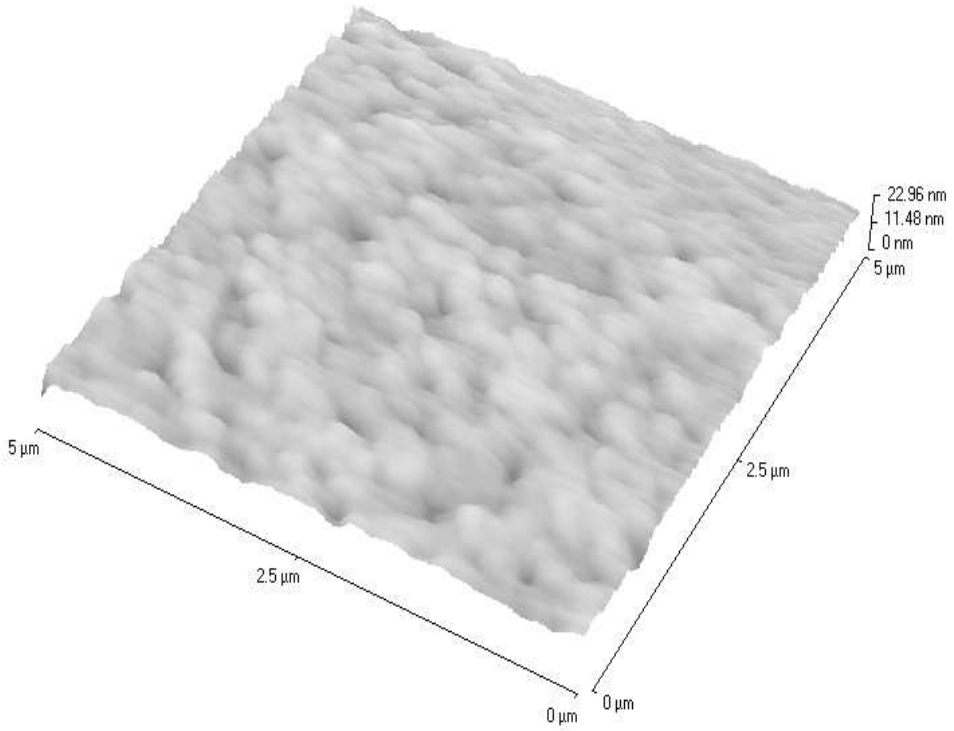


FIG. 3.25 – Morphologie de surface du Zn23114

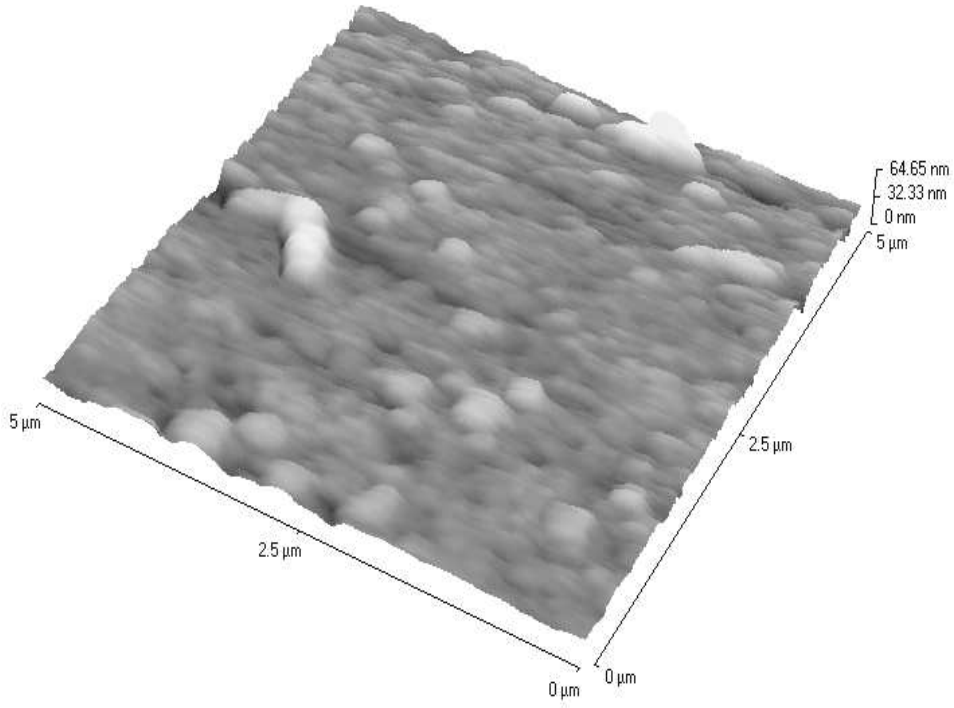


FIG. 3.26 – Morphologie de surface du Ti150903

Chapitre 4

Développement du banc de caractérisation

Introduction

Les propriétés optiques et géométriques de matériaux supposés sensibles au butane ont été caractérisées dans le chapitre 3. Les couches présentant les propriétés les plus favorables à la détection de gaz (faible absorption optique, homogénéité de l'épaisseur et de l'indice, faible rugosité, fort contraste de la ligne de mode) doivent être exposées au butane pour observer la modification de ces propriétés et valider ainsi le concept d'une sensibilité optique. Pour cela, il a fallu concevoir un banc de mesure permettant à la fois de sonder les couches avec la lumière et de placer les composants à tester dans l'atmosphère gazeuse. Nous décrirons dans cette partie le matériel mis en oeuvre pour la réalisation de ce banc. Nous verrons dans un premier temps comment il a été possible d'adapter un banc de dilution permettant l'introduction de gaz dans une enceinte en verre transparent sur la base du dispositif des m-lines qui constitue le coeur du montage. Puis, dans une deuxième partie, nous décrirons le système d'acquisition de données par ordinateur. Nous validerons ensuite le choix d'un protocole expérimental adopté pour les mesures de sensibilité.

4.1 Montage expérimental

4.1.1 Eléments optiques

Le gaz est détecté grâce aux modifications des propriétés optiques d'un matériau sensible. Pour cela, on couple de la lumière sous forme de résonance optique (mode guidé) dans le matériau et on mesure les variations de conditions de propagation après introduction du gaz. On utilise un laser He-Ne Research Electro Optics (Boulder, Colorado) pouvant émettre sur 5 longueurs d'onde en mode TE : rouge (633 nm, 6 mW), orange (612 nm, 2.5 mW), jaune-orange (604 nm, 1 mW), jaune (594 nm, 1 mW) et vert (543 nm, 0.5 mW). La sélection de la longueur d'onde s'effectue à l'aide d'une molette située sur la face arrière du laser. Cette molette joue sur l'orientation d'un prisme placé dans la cavité et permet donc d'imposer telle ou telle résonance. L'état de polarisation TM est obtenu en plaçant une lame $\lambda/2$ en sortie du laser.

Un système de filtrage spatial représenté sur la figure 4.1 est composé de lentilles L_1 et L_2 dans un montage de type afocal et d'un trou T_1 de 50 μm de diamètre au niveau du foyer commun à L_1 et L_2. Ce système permet de filtrer les fréquences spatiales élevées dans le faisceau et de le focaliser sur la base du prisme. Le diamètre de la tâche de focalisation obtenue est de l'ordre de 60 μm.

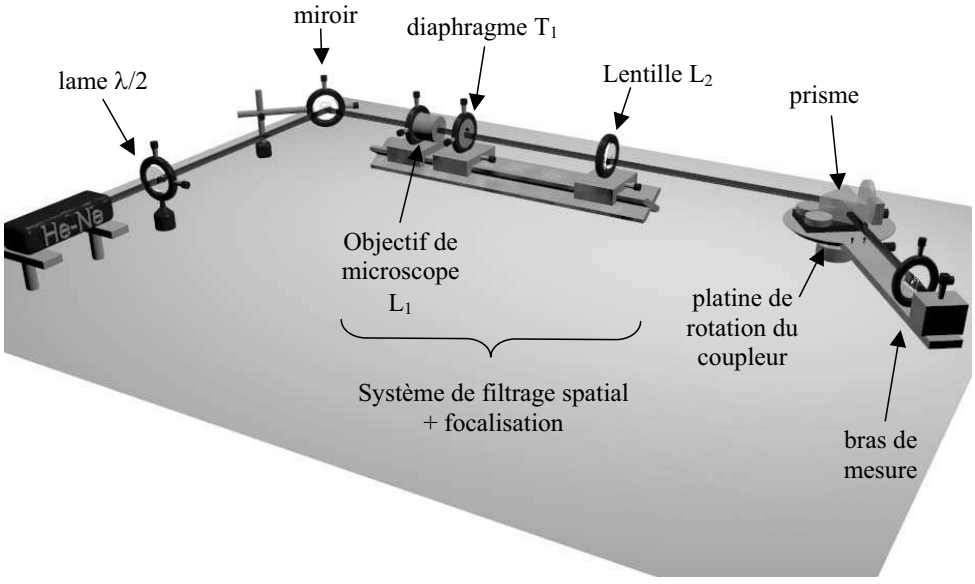


FIG. 4.1 – Schéma de montage des éléments optiques et mécaniques

Le prisme utilisé pour le couplage de la lumière dans la couche à tester est en

rutile, une phase cristalline de l'oxyde de titane (TiO_2). Son angle au sommet est de 45.000°. Ses autres spécifications sont données dans le tableau 4.1.

λ (nm)	633	612	604	594	543
n_{TE}	2.8641	2.87993	2.88652	2.89522	2.95011
n_{TM}	2.5821	2.59368	2.59872	2.60552	2.65052

Tab. 4.1 – Caractéristiques du prisme en rutile utilisé

Une photographie du dispositif permettant de coupler la lumière dans le film est présentée fig.4.2. L'échantillon est pressé contre le prisme avec une cale en polyéthylène. La pression est réglée manuellement par translation de la cale à l'aide d'une vis. Il est ainsi possible d'ajuster l'épaisseur d'air entre la base du prisme et la couche mince à tester et donc l'intensité du couplage entre le prisme et l'échantillon.

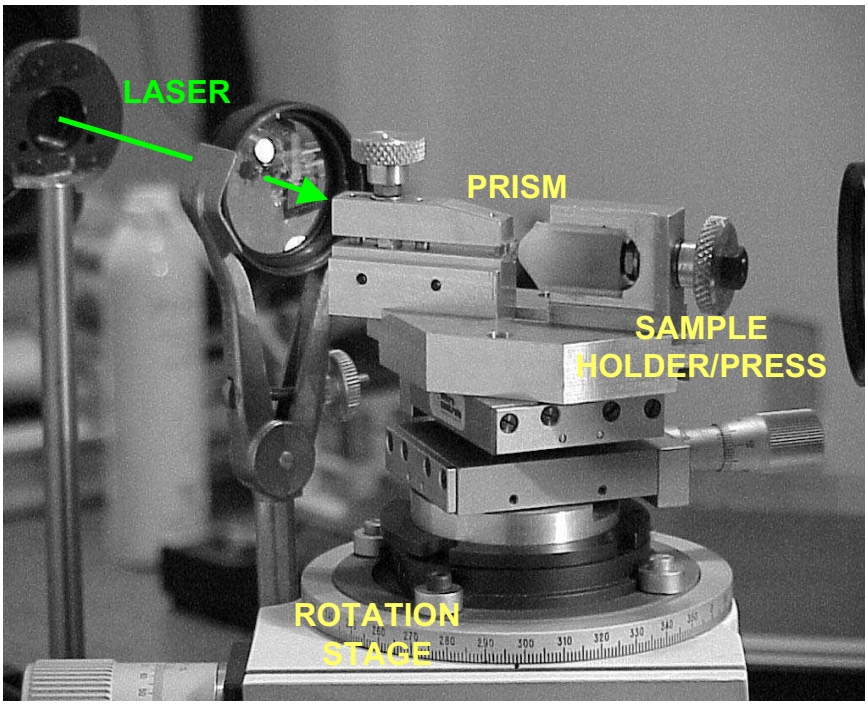


FIG. 4.2 – Photographie du coupleur à prisme

Différents systèmes de translation et de rotation autorisent le positionnement du coupleur à prisme (8 degrés de liberté). Une platine de rotation autour d'un axe vertical permet de régler l'incidence du faisceau et de le placer dans les conditions

de synchronisme (voir parties 2.3.2 et 3.2.1). Cette platine a un pas de 10^{-3} degré. Deux translations perpendiculaires permettent le positionnement du prisme par rapport au centre de rotation de la platine de façon à réduire au mieux le déplacement de la zone éclairée par le faisceau sur la base du prisme lors de la rotation du coupleur. Deux réglages d'inclinaison du support du prisme servent à placer le plan d'incidence du faisceau perpendiculairement à l'axe de rotation. Deux autres platines de translation et un élévateur assurent le déplacement de l'ensemble du système selon les 3 directions de l'espace. Ces degrés de libertés permettent de déplacer le point de focalisation du faisceau sur la base du prisme. La mesure effectuée sur le faisceau par une photodiode une fois tous les réglages effectués est décrite dans la partie 4.1.3.

Une cloche en verre de 2 à 3 litres est adaptable sur le support du coupleur prisme comme le montre la fig. 4.3. Des ouvertures permettent le passage de gaz dans l'espace confiné autour du coupleur. La cloche est transparente et cylindrique de telle sorte qu'elle perturbe le moins possible le faisceau qui la traverse de part en part. Des piquages sont prévus pour un ajustement du couplage depuis l'extérieur, pour le passage de fils électriques dédiés au chauffage de la couche et aux relevés de la température et de la pression.

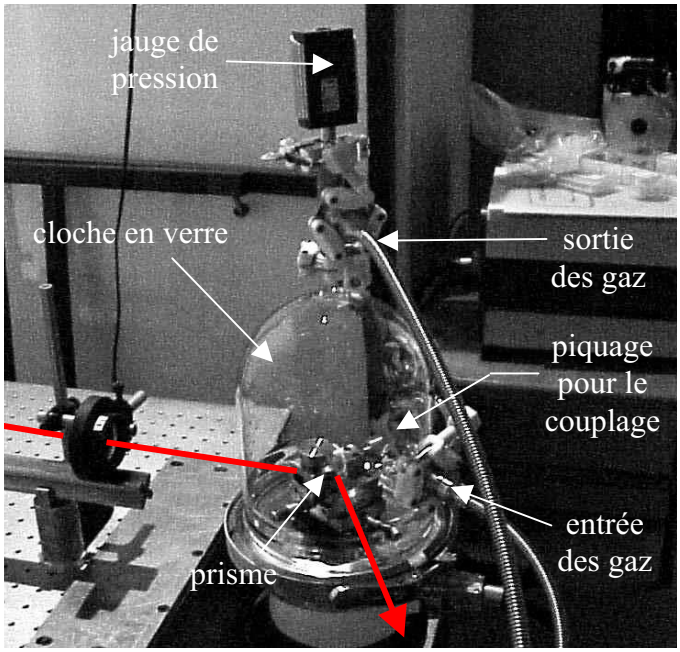


FIG. 4.3 – Photographie de la cloche pour le passage des gaz

4.1.2 Etage de dilution des gaz

L'exposition journalière maximale au butane, au propane et à l'ozone autorisée par la législation américaine (American code of Federal Regulation) est donnée dans le tableau 4.2. [60].

gaz	limite d'expostion (ppm)	limite d'exposition (mg/m^3)
butane	800	1900
propane	1000	1800
ozone	0.1	0.196

Tab. 4.2 – Limites d'exposition autorisées à différents gaz

Nous avons donc choisi de mesurer des concentrations comprises entre 100 et 1000 ppm pour le butane et le propane. La technologie actuelle ne permet pas d'obtenir de si faibles concentrations de butane pur dans un gaz porteur. De plus il existe un danger de souillure des tubulures lors d'un éventuel changement de phase lors de la détente du butane. Pour ces raisons, nous avons eu recours à un mélange étalon de 1000 ppm dans un gaz porteur (air sec ou azote). La concentration C de la dilution est obtenue par le rapport des débit donné par l'éq.4.1 :

$$C = \frac{D_m}{D_m + D_g} \times C_m \tag{4.1}$$

avec D_m le débit du mélange étalon, D_g le débit du gaz porteur (air sec ou azote), et C_m la concentration du mélange étalon (1000 ppm). D_m et D_g sont fixés par deux débitmètres massiques Aera® FC7700CD asservis par un contrôleur Aera® ROD-4 comprenant 4 entrées. Les débitmètres sont calibrés sur une pleine échelle de 2L/min. On assure ainsi une plage de concentration continue de 100 à 1000 ppm, pour des temps de remplissage de l'enceinte de l'ordre d'une minute et demi. Le mélange est envoyé dans l'enceinte après avoir établi un vide primaire (200 mbar) pour se débarrasser des éventuelles impuretés. La pression est contrôlée par une jauge Pirani Inficon® PGS400.

Bien que la partie 2.1.2 montre que la variation d'indice de réfraction ne peut se faire qu'en présence d'oxygène, nous avons choisi l'azote comme gaz porteur en raison de sa neutralité chimique. Nous montrons ainsi que les variations de signal sont uniquement dues à la présence ou à l'absence du gaz test. Par ailleurs, on

prouvera aussi que la variation d'indice du matériau n'est pas le fait de l'adsorption seule, mais que d'autres phénomènes que nous ne tenterons pas d'expliquer ici entrent en jeu lors de l'interaction avec le gaz. Toutefois des tests ont aussi été réalisés en présence de butane dilué dans l'air pour se rapprocher des conditions réelles de mesure in situ.

Un montage de génération d'ozone a été adapté sur le banc de test de la fig.4.1. La lampe UV est placée sur le circuit d'alimentation en air sec. Suivant la quantité de lumière que l'on laisse passer, il est possible d'obtenir des concentrations d'ozone comprises entre 0.8 et 3 ppm. La lumière UV a pour effet de craquer une fraction des molécules d'oxygène du circuit d'air sec en molécules d'ozone suivant l'équation 4.2.

$$O_2 \xrightarrow{UV} O_3 \tag{4.2}$$

L'ozone se recombinant facilement pour reformer de l'oxygène, il est primordial de limiter le parcours du mélange dans les circuits d'alimentation.

4.1.3 Acquisition du signal

La platine de rotation est équipée d'un bras de mesure de 80 cm environ qui peut se positionner en face du faisceau réfléchi. Le spot réfléchi est envoyé sur une photodiode au silicium Hamamatsu® d'une surface active de 1 mm^2 via une lentille cylindrique. La photodiode est montée sur une platine de translation Newport® M-MFN08PP pilotée par un contrôleur Newport® ESP-300. Le signal issu de la photodiode passe par un amplificateur courant/tension Signal Recovery® 5182. Le bruit est en grande partie éliminé par une détection synchrone SRS830® synchronisée sur un chopper qui module le faisceau à la sortie du laser. Une application Labview©, développée au laboratoire, assure l'enregistrement des données, ainsi que le contrôle de la détection synchrone et de la platine de translation soutenant la photodiode.

La mesure consiste à détecter le déplacement éventuel de la ligne de mode suite à l'introduction du gaz dans l'enceinte et quantifier ainsi la variation de l'indice de réfraction de la couche. La ligne est plus large que la photodiode. Il faut placer la photodiode sur le point du profil de la ligne de mode où la pente est maximale pour optimiser la sensibilité, comme indiqué sur la fig.4.4. Il faut bien noter que la dynamique du signal va être limitée par le contraste de la ligne, c'est-à-dire

l'écart de flux entre la zone brillante et la zone sombre (noire). Par exemple, sur la fig.4.4, le dispositif n'est pas capable de détecter un déplacement supérieur à 2 mm (équivalent à un déplacement angulaire de 0.03 rad, soit $\Delta N \approx 0.02$). On comprend donc l'intérêt d'avoir des couches homogènes présentant des lignes très contrastées (le plus grand écart possible entre V_{min} et V_{max}, pour une largeur typique de 2 à 3 mm).

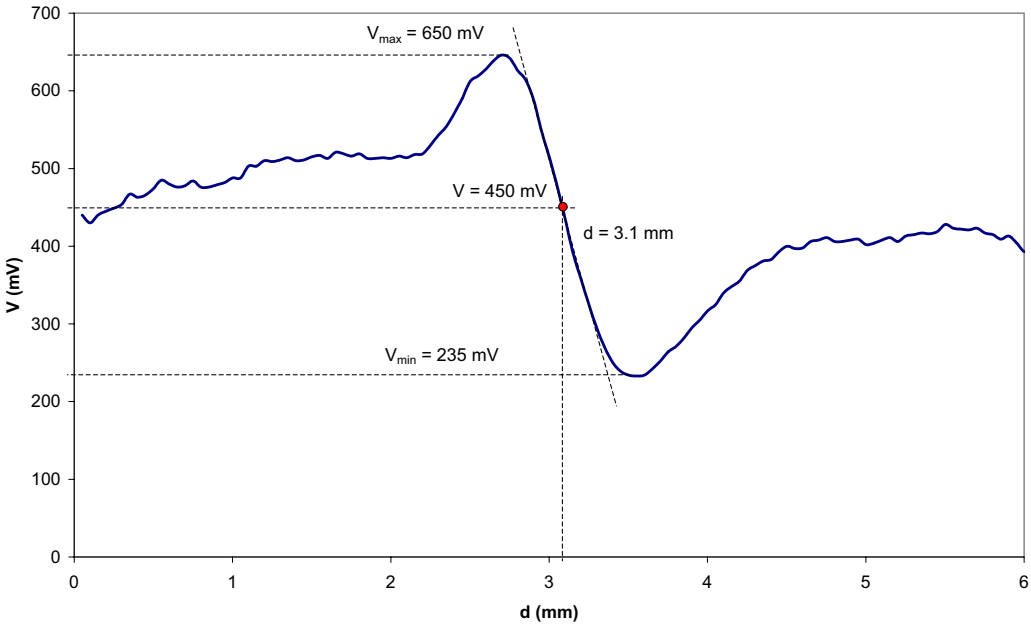


FIG. 4.4 – Profil de ligne de mode TM1 d'une couche de SnO_2 dopée au palladium. Après relevé du profil, la photodiode est placée en d = 3.1 mm, abscisse pour laquelle la pente de la courbe est la plus élevée. En cas de sensibilité au gaz, la dynamique du signal est limitée entre $V_{min} = 235$ mV et $V_{max} = 650$ mV

4.1.4 Système de chauffage

Les matériaux dont on va tester la sensibilité optique au butane sont issus des capteurs résistifs fonctionnant à température élevée. Il est donc nécessaire d'établir un système de chauffage pour étudier l'influence de la température sur la sensibilité. Le principal problème est qu'il faut trouver un dispositif qui fournit de la chaleur sans obturer le faisceau, le tout dans les dimensions réduites de la cloche en verre. La solution adoptée est un chauffage par rayonnement issu d'une lampe halogène de 250 W. La lampe est suspendue à une potence placée au-dessus

du support du prisme. Le système de pression de l'échantillon sur le prisme est en cuivre pour absorber le maximum de chaleur et la transmettre à la face arrière de l'échantillon par simple contact. De cette manière on peut conserver la force de couplage désirée de la lumière dans le guide et chauffer le système sans couper le faisceau laser.

Ce dispositif permet d'atteindre une température de 100°C environ. Cette valeur est insuffisante puisque la température de fonctionnement des capteurs résistifs se situe au minimum vers 250°C. On ne pourra donc pas mettre en évidence des différences de sélectivité ou de cinétique de réaction.

4.2 Protocole expérimental

4.2.1 Choix du protocole

La mesure de sensibilité au gaz consiste à suivre les variations du signal de la photodiode qui traduisent un déplacement de la ligne de mode consécutive à une variation de l'indice de réfraction du matériau en couche mince en présence du gaz. La mesure doit montrer que les variations observées ne sont dues qu'à l'introduction du gaz à détecter et non pas à la présence d'impuretés ou d'effets de pression. Pour cela, on procède à différentes phases de pompage de l'enceinte pour se débarrasser d'éventuelles impuretés. De même, le débit choisi pour le remplissage de la cloche est toujours fixé à 1 L/min quelque soit la concentration de gaz à détecter. De cette façon, on s'assure que les variations de pression entre chaque phase soient minimes. De plus, on mesure bien un temps de réponse qui ne dépend pas du temps de remplissage de l'enceinte. L'enceinte ayant un volume compris entre 2 et 3 litres, les phases du protocole sont comprises entre 3 et 4 minutes.

Le protocole se déroule à température ambiante (entre 20 et 25°C) , comme suit :

1. établissement d'un vide primaire de 200 mbar (1 min 30)
2. introduction du gaz porteur : azote ou air sec (2 min 30)
3. introduction du mélange gaz porteur (azote ou air sec) + butane (3 min)
4. arrêt du mélange et introduction du gaz porteur (3 min).
5. nouvel établissement d'un vide primaire de 200 mbar (1 min 30)
6. introduction du gaz porteur (2 min 30)

7. introduction du mélange gaz porteur + butane (3 min)
8. nouvel établissement d'un vide primaire de 200 mbar (1 min 30)
9. introduction du mélange gaz porteur + butane (3 min)

La phase 1 permet de se débarrasser des éventuelles impuretés. La phase 2 sert à remplir l'enceinte et à la remettre à pression atmosphérique. Une variation du signal entre les phases 2 et 3 montre s'il y a une sensibilité au gaz à détecter. Par ailleurs, la pression étant constante, on s'assure que la variation de signal n'est pas un effet de la pression. La phase 4 permet d'étudier le retour éventuel à la ligne de base (désorption du gaz à détecter) . Les phases 5 à 7 sont similaires à celles de 1 à 3 et permettent d'étudier la reproductibilité de la réponse. La phase 9 sert à vérifier que la variation du signal est due à la présence du gaz à détecter et non à celle du gaz porteur.

4.2.2 Validation du protocole

Des tests préliminaires ont montré qu'un matériau supposé non sensible à un gaz ne présente aucune réponse (pas de variation du signal) contrairement à un matériau supposé sensible. La fig.4.5 montre la différence de comportement de 3 couches exposées chacune à 1000 ppm de butane dilué dans l'air suivant le protocole décrit ci-dessus. La courbe bleue est la réponse du polystyrène, matériau supposé non sensible aux hydrocarbures. Les courbes rouge et verte représentent la réponse de deux couches de ZnO (supposées sensible au butane) réalisées par deux méthodes de dépôt différentes. L'interprétation des courbes de sensibilité fera l'objet du chapitre 5.

Le polystyrène étant un polymère vitreux semi-cristallin à l'ambiante ($T_g = 100^{\circ}C$), il ne permet pas la diffusion des molécules dans le volume du film. De plus il ne comporte pas de groupement susceptible de développer des interactions avec les hydrocarbures. Il est donc logique de n'observer aucune réponse du polystyrène et ce quelque soit la phase du protocole. On valide ainsi le fait qu'une variation de pression (phase 1 et transition entre phases 1 et 2) n'engendre pas de variation du signal sur un matériau. La réponse observée pour le ZnO est différente pour les deux couches. La dynamique du signal est plus prononcée pour l'échantillon ZnO1. Ceci peut s'expliquer par une sensibilité différente des deux couches, notamment à cause de la différence de méthode de dépôt. Le contraste de la ligne de mode ainsi que l'alignement de la photodiode peuvent aussi être mis en cause.

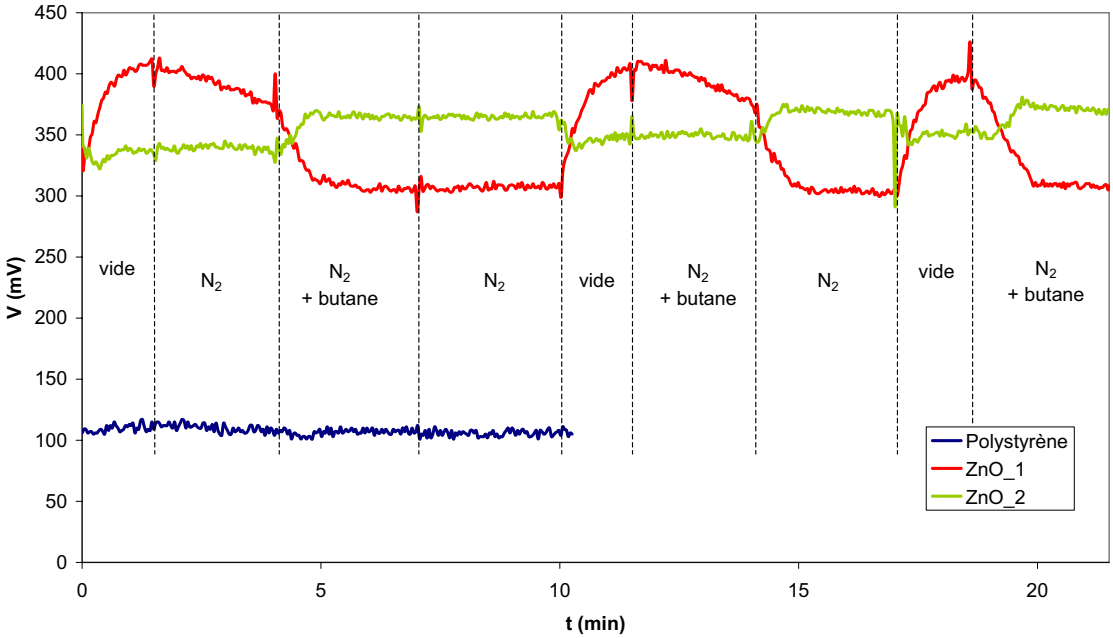


FIG. 4.5 – Comparaison de la réponse optique entre une couche sensible (ZnO) et une couche non sensible (Polystyrène) à 1000 ppm de butane dans l'azote

On remarque que le signal ne varie que lors de l'établissement du vide (désorption du gaz à la surface de la couche mince) et lors de l'introduction du butane (adsorption du gaz à la surface de la couche mince).

Par ailleurs on observe la présence d'artéfacts lors des transitions d'une phase du protocole à l'autre. Les vannes étant actionnées à la main sur le même banc de manipulation que le montage de test, il est probable que des vibrations mécaniques désalignent temporairement la diode et donnent ainsi pour quelques secondes des valeurs aberrantes. De même, on remarque que la dynamique de la réponse doit être grande si on ne veut pas qu'elle soit noyée dans le bruit (environ 10 mV). D'où l'importance de l'alignement (positionnement de la diode). Il est également possible d'observer une dérive du signal car le laser n'est pas stabilisé en puissance.

Conclusion

Le banc de mesure a pour but de valider le concept de sensibilité optique d'un matériau à un gaz. Nous nous sommes limités à l'étude du butane et du propane (100 à 1000 ppm) pour l'étude de la sélectivité, et de l'ozone (0.8 à 3 ppm). Le

montage développé permet d'enregistrer la réponse optique de films exposés aux gaz. L'influence de la température est mesurable grâce à un système de chauffage par lampe contrôlé par un régulateur. Ce système performant est limité par trois facteurs importants :

- le contraste de la ligne de mode,
- le bruit du signal,
- la dérive de la puissance du laser qui sonde le matériau.

Un protocole a néanmoins été validé pour montrer que les variations du signal observées sont dues à la présence/absence de gaz et non pas à des effets parasites. Ce protocole est utilisé pour les tests de sensibilité décrits dans le chapitre 5.

Chapitre 5

Réponse optique des matériaux sensibles aux gaz

Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons caractérisé puis sélectionné des couches parmi les matériaux sensibles suivant des paramètres (lignes fines et contrastées et rugosité maximale) qui devraient donner une réponse optique significative. Ce chapitre est consacré à la mesure de la variation d'indice effectif de ces matériaux sous exposition à différents gaz. A ce stade nous cherchons à répondre aux questions suivantes :

- quels sont les interactions entre le matériau sensible et le gaz ?
- quelles sont la sensibilité et la sélectivité du matériau ?
- quelle est l'influence de paramètres comme l'ordre du mode ou la température de fonctionnement ?
- quel matériau est le plus propice à la détection du butane ?

Pour cela nous utilisons le montage décrit au chapitre 4 pour tester la réponse optique des couches présentant des lignes de modes contrastées, caractérisées dans le chapitre 3 : le ZnO, le SnO_2, le $BaTiO_3$, le TiO_2, le WO_3 à différentes concentrations de propane, butane et ozone. Nous testerons aussi la sensibilité d'un polymère, le PolyHeptylMethylSiloxane qui n'a pas pu être caractérisé par la technique des m-lines en raison de son caractère mou et collant.

5.1 Sensibilité d'une couche à un gaz

Les phénomènes observés lors des tests de sensibilité des différents matériaux étant toujours les mêmes (allures des courbes semblables), nous avons choisi de faire une étude détaillée sur une couche dont la réponse est particulièrement significative. Par extension, ces explications resteront valables pour les autres matériaux testés.

Le film de ZnO référencé ZNIET déposé par sputtering à l'Institute of Electron Technology (Varsovie, Pologne) a été exposé au butane dilué dans l'azote selon le protocole détaillé dans la partie 4.2. La Fig.5.1 décrit la réponse optique de la couche à différentes concentrations.

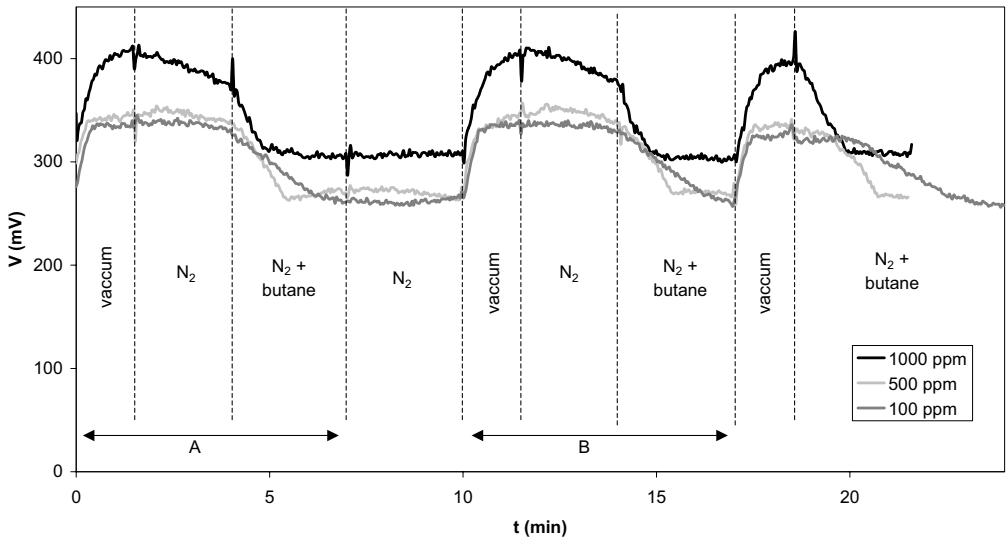


FIG. 5.1 – Réponse optique de ZNIET à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote en mode TM0

La Fig.5.1 montre que la réponse du ZnO est reproductible. En effet, les mêmes cycles de gaz ont été reproduits de 0 à 7 min (partie A sur la fig.5.1 et de 10 à 17 min (partie B). Pour le test à 1000 ppm, le vide stabilise le signal à 410 mV, tandis que l'introduction du mélange avec le butane provoque une stabilisation à 320 mV. Le vide change la concentration des différentes espèces en présence dans la cloche. Les espèces adsorbées à la surface de l'oxyde, sur les ions oxygène O^-, O^{2-} et O_2^-, vont avoir tendance à se désorber pour rétablir l'équilibre des concentrations à la surface. La répartition des charges et la conductivité surfacique

vont donc s'en retrouver modifiées, conformément aux relations décrites dans la partie 2.1.2. L'indice de réfraction étant lié par l'eq.2.19 à la conductivité, on assiste à une variation de l'indice de réfraction qui se manifeste ici par un décalage de la ligne de mode sur laquelle est alignée la photodiode. Ce nouvel équilibre n'est pas modifié lorsque l'on casse le vide avec l'azote, puisque le vide est remplacé par un gaz neutre (voir parties de courbe entre 1'30 et 4' sur la fig.5.1). La variation du signal consécutive à l'introduction du mélange est probablement due à l'interaction entre les molécules de butane et les sites actifs à la surface de la couche (O^-, O^{2-} et O_2^-) qui conduit encore à une variation de l'indice de réfraction, puisque la répartition des charges est encore une fois modifiée. Quand tous les sites actifs sont occupés, la surface est saturée, il n'y a plus de variation de l'indice, et donc le signal est stabilisé. Il n'y a pas de retour à une quelconque ligne de base quand on réintroduit l'azote après le mélange (7 min) car on ne fournit aucune énergie à la couche pour se débarrasser des espèces adsorbées à la surface (en l'occurrence les molécules de butane). Le moyen le plus courant pour désorber les gaz est de chauffer la couche à plusieurs centaines de $^\circ$C. Dans notre cas, l'absence de butane dans l'atmosphère environnante conduirait à une désorption des molécules adsorbées grâce à l'énergie fournie par le système chauffant, et on constaterait une variation du signal. Quand on refait le vide après ce premier cycle (10 min), on constate que le signal augmente jusqu'à la même valeur que lorsque le premier vide est établi. On peut penser que les molécules de butane sont désorbées de la surface de l'oxyde, modifiant ainsi la répartition des charges. Quand le butane est introduit juste après le vide, on constate que le signal varie immédiatement (18 min 30). Ceci est bien la preuve que les variations observées sont le fait de la présence du butane et non pas d'un quelconque effet de pression.

Par ailleurs, la différence de niveaux entre les courbes s'explique par un alignement différent de la photodiode et/ou une dérive de la puissance du laser entre les mesures. Ce problème d'instabilité peut être contourné en installant une lame séparatrice en sortie du laser pour extraire un faisceau de référence. On peut ensuite comparer le signal issu de la photodiode à celui de la référence, et s'affranchir des fluctuations.

Le temps de réponse augmente quand la concentration décroît. Ceci s'explique par le fait qu'il existe un certain nombre de sites actifs à la surface du film. Après pompage, ces sites sont vacants et disponibles pour une interaction avec les molécules de butane. Il faudra donc nécessairement plus de temps pour saturer la surface si l'on introduit moins de butane dans l'enceinte de test. Les temps de

réponses observés sont d'environ 45 secondes pour 1000 ppm, 1 min 30 pour 500 ppm, et 2 min 30 pour 100 ppm.

5.2 Etude du ZnO

5.2.1 Sensibilité des couches déposées par PLD et pulvérisation

Parmi toutes les couches de ZnO caractérisées dans la partie 3.3.1 et déposées par différents méthodes, nous avons choisi de tester la sensibilité au butane de celles qui présentent les lignes les plus contrastées, en polarisation TM, avec l'ordre le plus élevé possible : Zox13, ZO27, ZO28, Zn23114 et ZNIET (voir ci-dessus), comme le montrent les Fig.5.2, 5.3, 5.4 et 5.5.

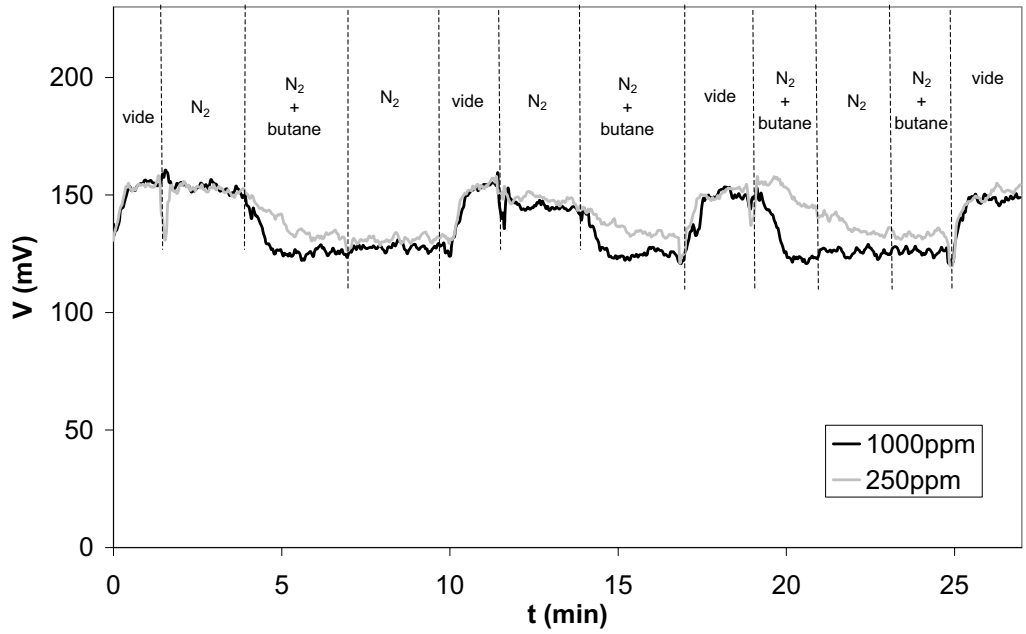


FIG. 5.2 – Réponse optique de Zox13 à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

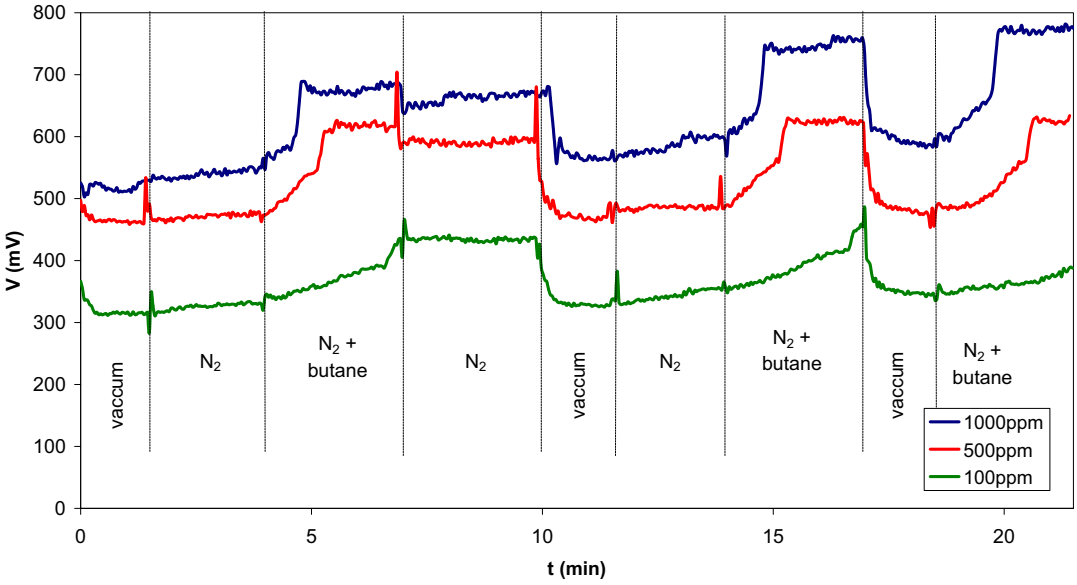


FIG. 5.3 – Réponse optique de ZO27 à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

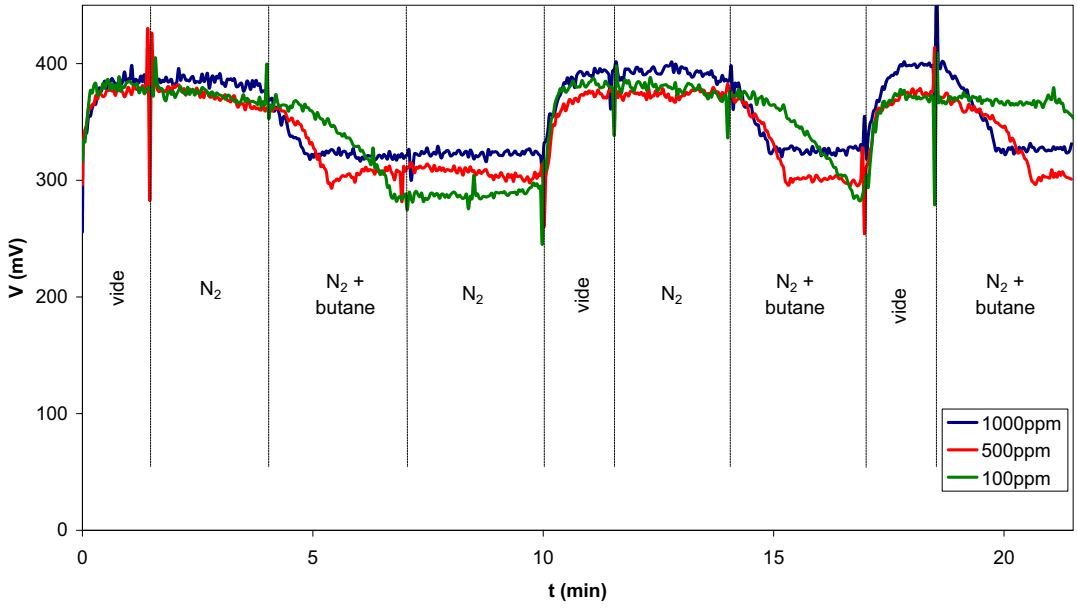


FIG. 5.4 – Réponse optique de ZO28 à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

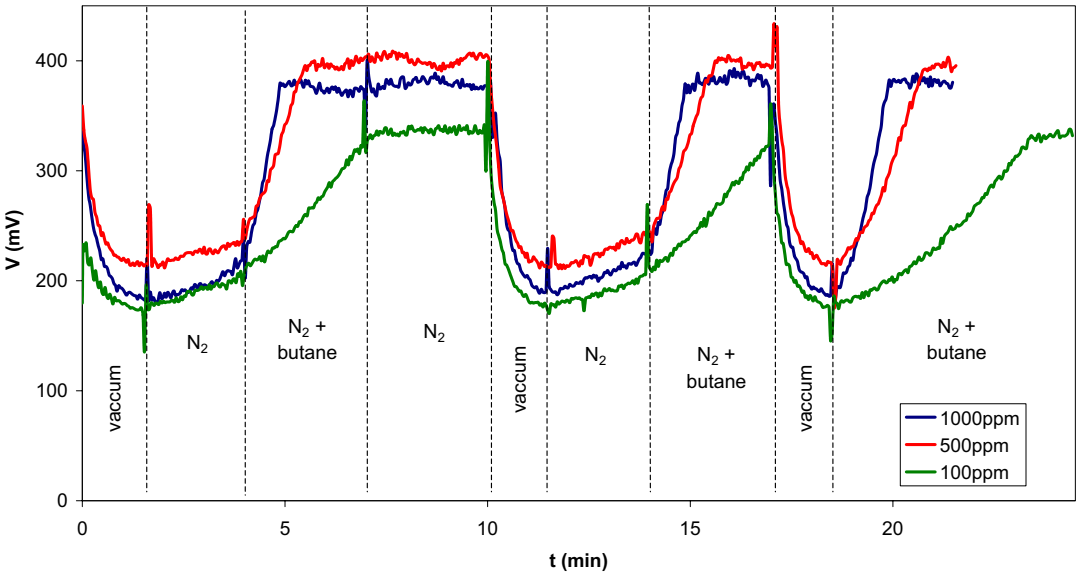


FIG. 5.5 – Réponse optique de Zn23114 à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

On constate une variation de signal dont l'amplitude varie d'une couche à l'autre (de 17% pour ZO28 à 50% pour Zn23114), et selon la concentration de butane. Le signal obtenu pour chaque couche présente une bonne répétabilité dans le protocole si l'on exclue les problèmes de dérive de puissance du laser comme pour ZO27 où le signal semble augmenter lentement même sous atmosphère neutre (azote). La variation du signal n'a pas toujours lieu de la même manière : augmentation avec le vide, diminution avec le butane pour ZNIET, Zox13 et ZO28, et le contraire pour Z027 et Zn23114. Tous les tests ont été réalisés en plaçant la photodiode du même côté du profil de la couche. Ceci traduit donc des variations de l'indice de réfraction opposées suivant les couches.

Les tests de sensibilité ont aussi été réalisés avec des mélanges butane + air sec. On s'approche ainsi des conditions réelles de fonctionnement du capteur. C'est aussi un moyen de vérifier l'influence de la présence de l'oxygène dans le milieu environnant. La fig.5.6 montre les courbes de sensibilité de la couche ZNIET à 500 ppm de butane dilués dans de l'azote et dans l'air.

On remarque que les deux courbes sont superposables. Il n'y a donc pas d'influence de la nature du gaz porteur utilisé sur la sensibilité des couches, ni sur les temps de réponses. C'est la preuve que ce ne sont pas les ions oxygène qui sont désorbés de la surface de l'oxyde pendant le pompage mais bien des impuretés

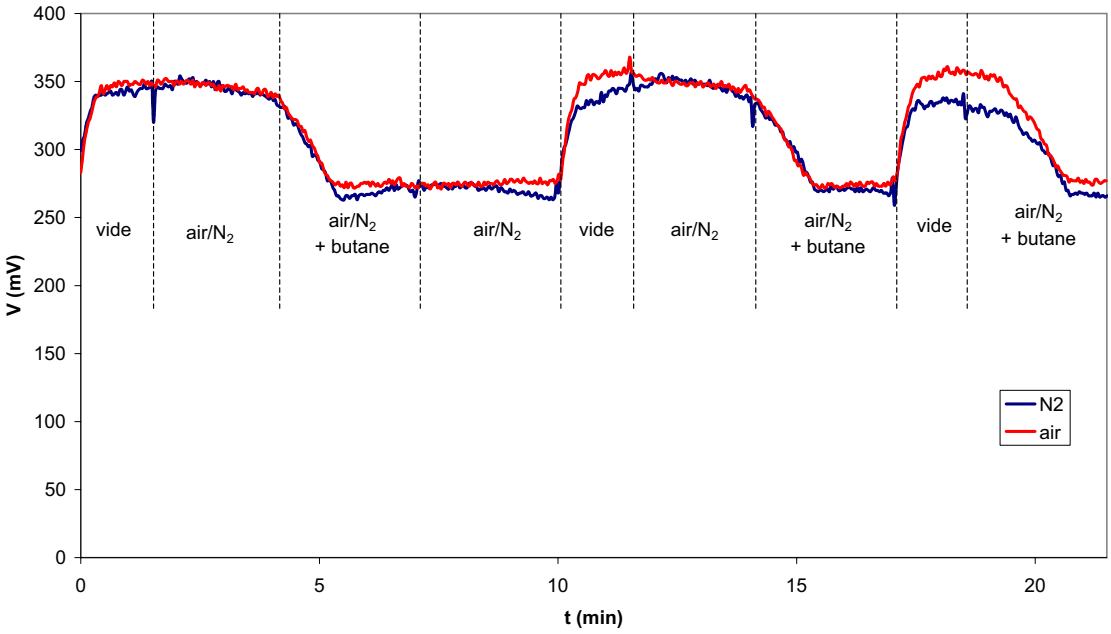


FIG. 5.6 – Comparaison de la réponse optique de ZNIET à 500 ppm de butane dilués dans de l'azote et dans l'air

ou encore l'humidité ambiante (si les couches sont un peu poreuses) puisque dans les deux cas on observe la même variation du signal. On considérera donc par la suite que les tests réalisés en atmosphère neutre ou à l'air sec sont équivalents.

Par ailleurs, on peut calculer la variation d'indice effectif correspondant à la variation du signal. Pour cela, on dérive l'équation 2.26 par rapport à θ_s. On obtient l'équation 5.1 :

$$\Delta N = \frac{n_p\ cos(\theta_s) cos\left[arcsin\left(\frac{sin\ \theta_s}{n_p}\right) + A_p\right]}{\sqrt{n_p^2 - sin^2\theta_s}} \Delta\theta_s \qquad (5.1)$$

On a $\Delta\theta_s$=Δd/R où Δd est la variation d'abscisse correspondant à la variation du signal (voir Fig.5.7) et R la longueur du bras de mesure (R=75 cm). n_p=2.5821 est l'indice de réfraction du prisme et A_p=45° son angle au sommet. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1.

Le tableau 5.1 montre que des variations d'indice effectif de l'ordre de 10^{-4} peuvent être détectées. Le décalage de la ligne de mode Δd semble augmenter avec l'ordre du mode, conformément aux simulations réalisées dans la partie 2.4. Par ailleurs, on remarque que la variation du signal est la même pour Z027 et Zn23114

Film	Mode	Δd (mm)	θ_s (^{o})	$\Delta\theta_s$ (^{o})	ΔN
Zox13	TM1	0.8	-5.508	0.061	1.94x10^{-4}
ZO27	TM0	0.1	8.832	0.008	0.88x10^{-4}
ZO28	TM1	0.2	-17.670	0.015	2.00x10^{-4}
Zn23114	TM1	0.45	11.116	0.034	3.85x10^{-4}
ZNIET	TM2	0.65	-28.265	0.050	6.40x10^{-4}

Tab. 5.1 – variation de l'indice effectif des couches de ZnO exposées à 1000 ppm de butane dilué dans l'azote

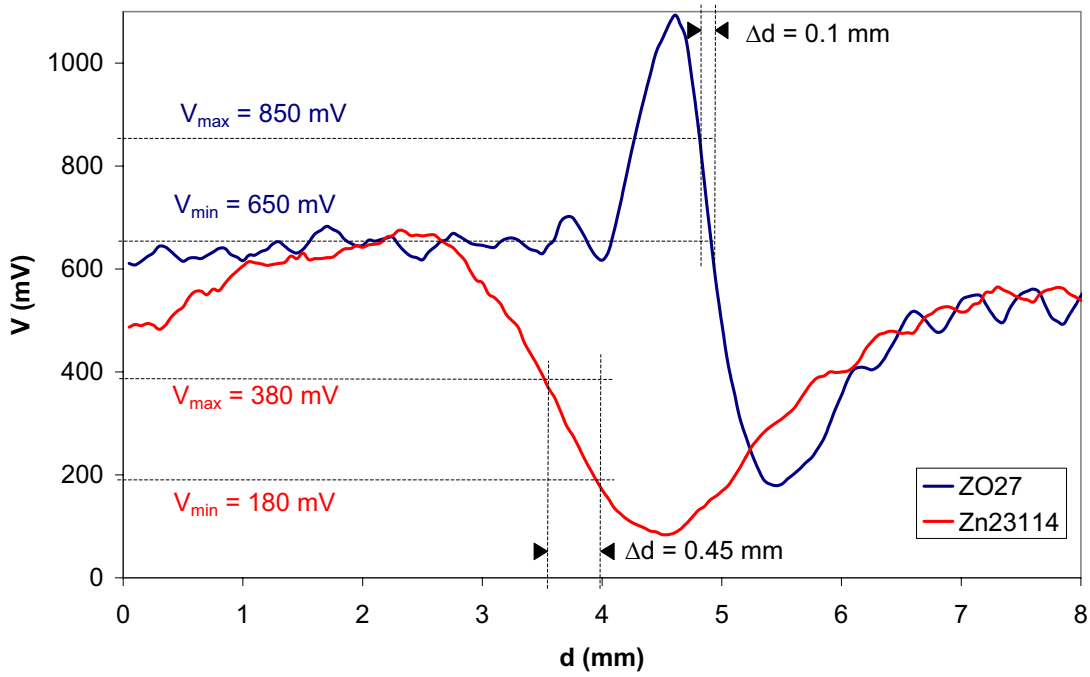


FIG. 5.7 – Profil des m-lines de couches de ZnO. Pour ZO27, la variation du signal est comprise entre V_{min} = 650 mV et V_{max} = 850 mV pour la sensibilité à 1000 ppm de butane (voir Fig.5.3). La variation d'abscisse correspondante est Δd= 0.1 mm. Dans ce cas, $\Delta\theta_s$ = 1.33x10^{-3} rad = 0.0076°

(ΔV = 200 mV, voir Fig.5.7), mais la variation d'indice effectif est beaucoup plus importante pour Zn23114 (ΔN = 3.85x10^{-4}) que pour ZO27 (ΔN = 0.88x10^{-4}). Ceci s'explique par une différence de profil, comme montré sur la Fig.5.7 : si la ligne est fine et contrastée (pente du profil importante), un faible décalage Δd entraîne une variation du signal plus élevée que si la ligne est large. Ceci souligne

l'importance d'avoir des couches homogènes et peu absorbantes de manière à obtenir des lignes fines et contrastées.

5.2.2 Influence des paramètres de dépôt et de la rugosité

Nous allons maintenant déterminer l'influence des paramètres de dépôt et de la rugosité sur la sensibilité des couches en s'appuyant sur les valeurs données dans le tableau 5.2.

Film	$\mathbf{P}_{O_2}$ **(Pa)**	$\mathbf{T}_s$ **(^{o}C)**	**nb pulses**	$\mathbf{d}_{t-s}$ **(cm)**	**Fluence laser (J/cm^2)**	**rugosité RMS (nm)**	**ΔN**
Zox13	5	400	6 500	4	2	50	1.94x10^{-4}
ZO27	13	150	50 000	5	4	5.5	0.88x10^{-4}
ZO28	13	25	50 000	5	2.5	3.5	2.00x10^{-4}
Zn23114	5	300	10 800	4	1.5	1.3	3.85x10^{-4}
ZNIET	-	-	-	-	-	2.5	6.40x10^{-4}

Tab. 5.2 – Comparaison entre la rugosité et la sensibilité des couches de ZnO

D'après le tableau 5.2, la couche la plus sensible, c'est-à-dire celle dont la variation d'indice effectif est la plus importante sous l'effet du butane, est le ZNIET déposé par sputtering (ΔN = 6.40x10^{-4}). Sa rugosité moyenne est de l'ordre du nanomètre si l'on s'en réfère à la partie 3.3.3. Si l'on compare cette valeur avec celle de Zox13 (ΔN = 1.94x10^{-4} avec une rugosité moyenne de 50 nm), la rugosité n'a semble-t'il pas d'influence sur la sensibilité du matériau. L'état de la morphologie de surface n'est donc pas un facteur limitant pour le matériau, que ce soit au niveau de la qualité optique de la couche (voir partie 3.7) ou au niveau de la sensibilité. Par ailleurs, nous remarquons que les paramètres de dépôt ne semblent pas jouer sur la sélectivité. Par exemple, une sensibilité faible peut provenir de l'élargissement de la ligne de mode et/ou de la diminution de contraste. A l'origine de ce phénomène, on retrouve l'absorption optique de la couche qui est directement liée à stœchiométrie de l'oxyde (formation d'agrégats métalliques très absorbants en cas de manque d'oxygène). La couche Zn23114 a été déposée avec une faible pression partielle d'oxygène (5 Pa), et pourtant sa sensibilité

($3.85\text{x}10^{-4}$) est plus importante que celle de ZO27 ($0.88\text{x}10^{-4}$ pour 13 Pa). L'homogénéité de l'indice et de l'épaisseur peuvent aussi entraîner l'apparition de lignes tordues moins contrastées après passage dans la lentille cylindrique (qui sert à focaliser le faisceau sur la photodiode au silicium, voir partie 4.1.3). On peut observer ce genre de défaut pour les couches déposées à température basse ou pour un nombre de pulses important. Or, là encore on remarque que le ZO28 déposé à 25°C avec 10 800 pulses a une sensibilité comparable ($2.00\text{x}10^{-4}$) à celle du Zox13 ($\Delta\text{N}=1.94\text{x}10^{-4}$ pour T=400°C et 6 500 pulses). On en conclut que les paramètres de dépôt et la rugosité des films n'ont pas d'influence sur leur sensibilité. L'alignement optique et le contraste de la ligne nécessaires pour la mesure semblent avoir un impact plus grand sur les résultats.

5.2.3 Influence de l'ordre du mode

Le dispositif est sensé être plus sensible si le champ électromagnétique est exalté à l'interface entre le matériau et le gaz. Les simulations décrites dans la partie 2.4 montrent que cette exaltation est possible en choisissant un mode d'ordre élevé en polarisation TM. Nous avons réalisé des tests de sensibilité en polarisation TM à partir des différentes lignes de modes d'une même couche afin d'estimer l'influence de l'ordre sur la réponse optique du matériau. La Fig.5.8 montre la sensibilité de la couche Zox132, déposée dans les mêmes conditions que Zox13 à 1000 ppm de butane en fonction de la ligne de mode utilisée.

On remarque que les variations de signal pour les modes TM0 et TM1 sont comparables (environ 40 mV). Mais le profil de la ligne de mode de TM1 est plus large et moins contrastée que TM0. En appliquant l'équation 5.1 on voit que $\Delta\text{N} = 2.69\text{x}10^{-4}$ pour TM0 et $\Delta\text{N} = 3.95\text{x}10^{-4}$ pour TM1. La sensibilité est donc plus importante pour TM1 malgré une dynamique du signal semblable. Même s'il faut prendre en compte le contraste de la ligne (comme recommandé après l'étude réalisée au chapitre 3), cette expérience valide les simulations réalisées dans la partie 2.4, à savoir que la sensibilité semble augmenter avec l'ordre du mode (champ évanescent exalté à l'interface gaz-matériau sensible). On notera que pour ces résultats, nous sommes placés plus loin de l'épaisseur de coupure du mode TM1 (327 nm) que de celle du mode TM2 (557 nm). La sensibilité n'est donc pas optimisée pour cette couche. On essayera donc par la suite de toujours se placer avec le mode d'ordre le plus élevé avec une épaisseur légèrement supérieure à l'épaisseur de coupure pour optimiser la sensibilité.

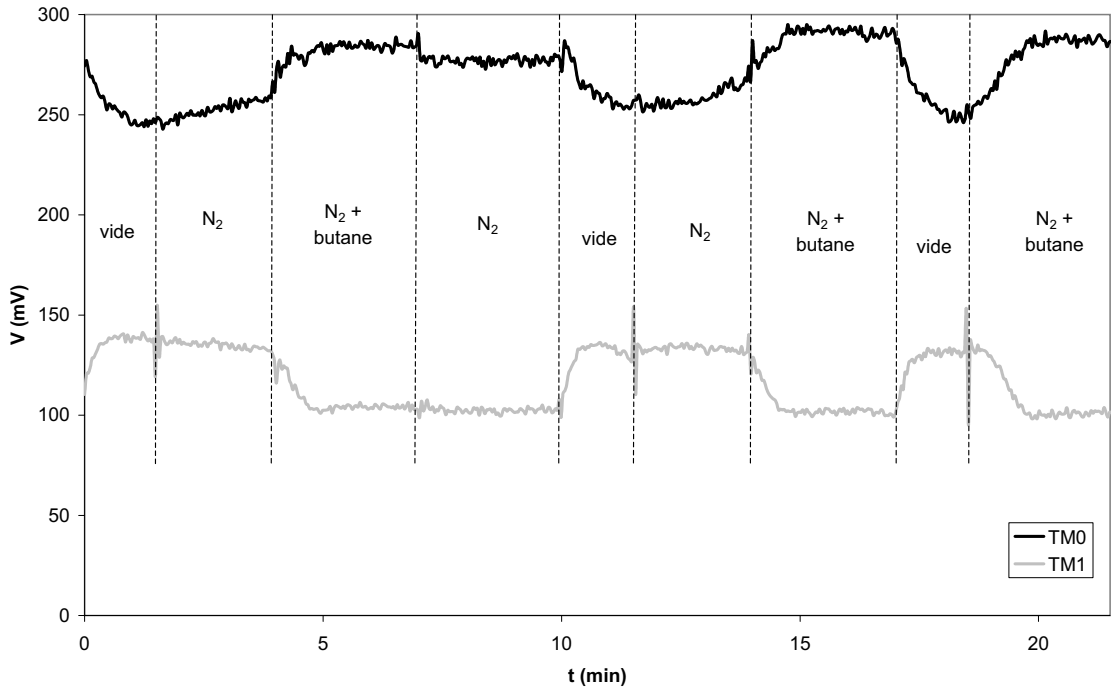


FIG. 5.8 – Réponse optique de Zox132 à 1000 ppm de butane dilué dans l'azote pour les modes TM0 et TM1

5.2.4 Etude de la sélectivité - tests au propane et à l'ozone

Les couches de ZnO précédemment testées ont été exposées à température ambiante au propane (C_3H_8) dilué dans l'azote et à l'ozone (O_3) dans l'air. Le propane a été choisi parce qu'il est de la même famille que le butane (hydrocarbure) et donc chimiquement très proche. L'ozone est quant à elle une molécule très oxydante qui conduit à des réactions totalement différentes de celles obtenues avec les hydrocarbures. De plus sa détection revêt un grand intérêt industriel. Les courbes de sensibilité sont données sur les fig.5.9 et 5.10.

La fig.5.9 montre que les variations de signal entre le propane et le butane sont opposées car les tests ont été réalisés sur le côté opposé de la pente du profil. On constate en revanche que la dynamique du signal et que les temps de réponse sont semblables entre les deux gaz. Il est néanmoins clair que la sélectivité de la couche ZO27 entre le propane et le butane reste faible. La décroissance du signal pour le propane s'explique par une possibilité de fuites au niveau des vannes. Celles-ci se sont effectivement usées tout au long de leur utilisation intensive et n'assurent pas toujours leur fonction d'empêcher les gaz extérieurs polluants ou

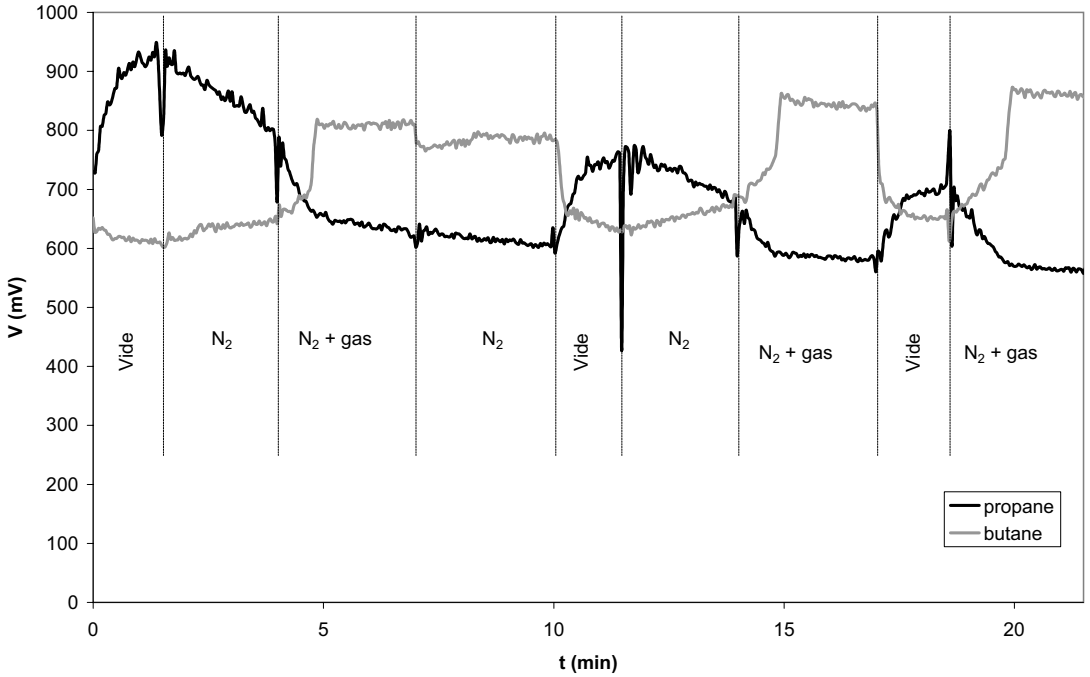


FIG. 5.9 – Réponse optique de Zo27 à 1000 ppm de butane et 1000 ppm de propane dilués dans l'azote pour le mode TM0

l'humidité de rentrer dans l'enceinte.

Concernant la couche ZNIET, la réponse pour le propane est superposable à celle du butane. La dynamique du signal et que les temps de réponse sont semblables entre les deux gaz. Il n'y a apparemment pas d'influence de la technique de dépôt (ablation laser ou sputerring) sur la sélectivité du matériau puisque les réponses des deux couches sont semblables.

Aucune des couches testées ne présente une quelconque sensibilité à l'ozone à température ambiante. On note que pour la couche ZNIET, le signal augmente lors du pompage sous vide, puis il diminue lentement lors de l'introduction de l'air et de l'azote. Ceci est probablement dû à la présence de fuites dans les raccords dont les dimensions ne sont pas normalisées. Des impuretés peuvent entrer dans l'enceinte de gaz et venir perturber le signal. Par ailleurs, des études ont montré qu'une température minimale de l'ordre de 200°C était nécessaire [61] pour obtenir une réponse électrique. Il faut donc réaliser les mêmes tests à plus haute température, ce qui est décrit dans la partie 5.3.

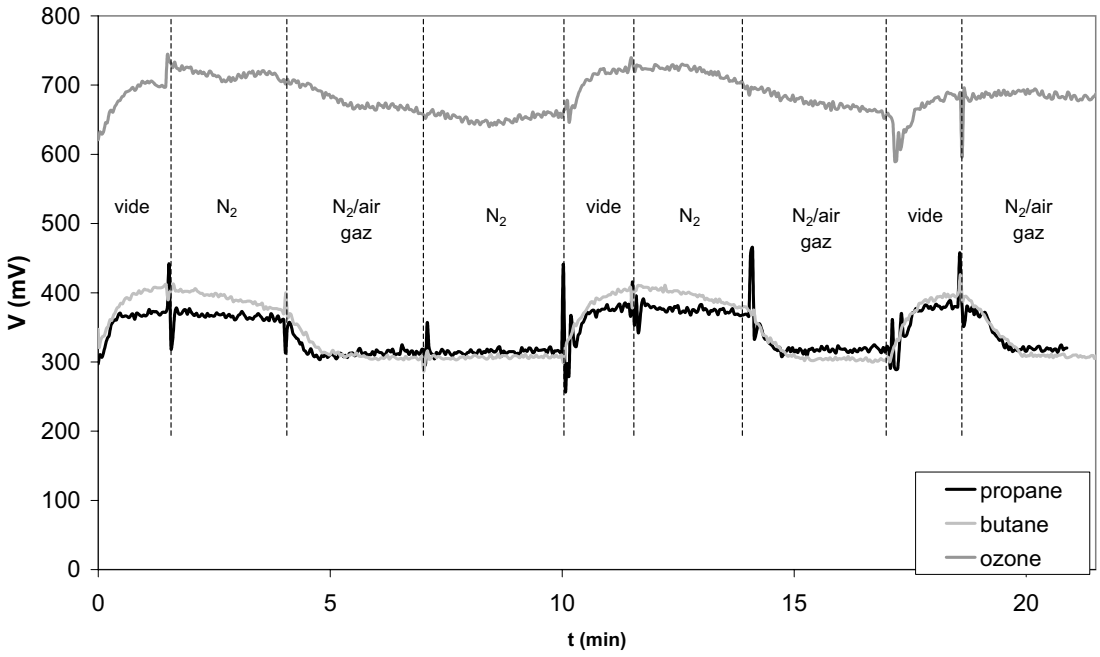


FIG. 5.10 – réponse de ZNIET à 1000 ppm de butane et de propane dilués dans l'azote, et 8 ppm d'ozone dilué dans l'air pour le mode TM0

5.2.5 Analyse de la composition chimique de la surface par XPS

L'analyse XPS (spectroscopie de photoélectrons) est une technique dédiée à la caractérisation des surfaces. Elle permet de connaître les éléments chimiques présents en analysant les photoélectrons émis par les atomes de surface quand ceux-ci sont excités par un rayonnement X (voir annexe II). La couche ZO25 a été exposée au 1000 ppm de butane dilués dans l'air puis caractérisée par XPS, comme le montre la fig.5.11. L'analyse quantitative donne les résultats présentés dans le tableau 5.3. Chaque pic correspond à un électron issu d'une orbitale référencée dans le tableau (par exemple l'orbitale 1s pour l'oxygène) .

On peut noter la présence prédominante des éléments Zn, O et surtout C. Le ZnO étant censé être approximativement stœchiométrique, on devrait observer un pourcentage de concentration atomique semblable entre Zn et O. Or la proportion d'oxygène est nettement supérieure à celle du Zn, ce qui laisse supposer qu'après exposition au vide puis au butane, il reste une grande quantité d'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde. Même remarque pour le carbone, qui doit appartenir aux groupements -CH du butane. Cette analyse est donc la preuve que sans apport

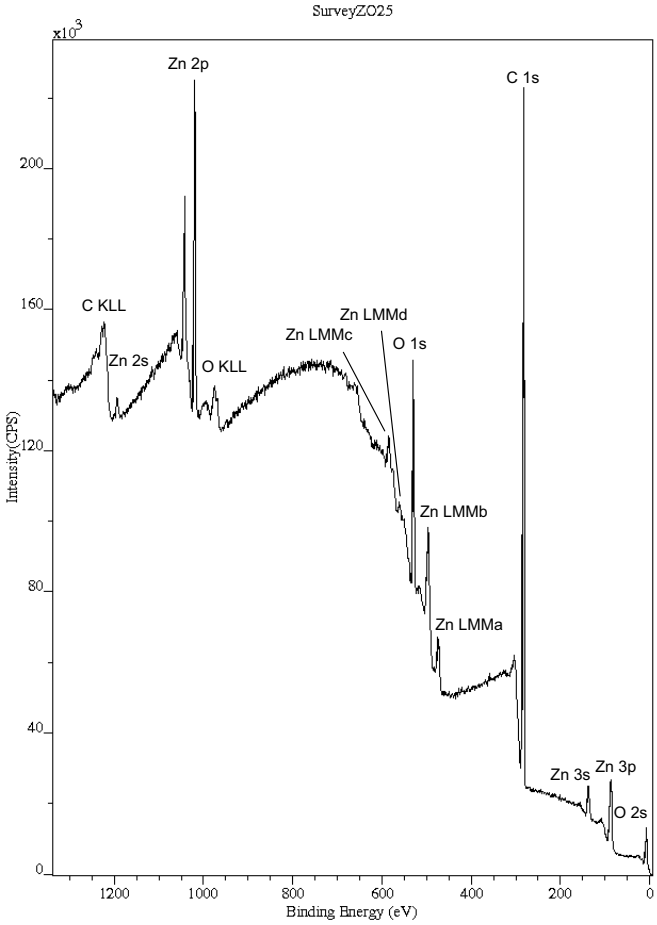


FIG. 5.11 – Spectre XPS de ZO25 exposé à 1000 ppm de butane dilués dans l'air

pic	**concentration atomique (%)**	**concentration massique (%)**
Zn 2p	3.91	17.59
O 1s	10.63	11.71
C 1s	85.46	70.70

Tab. 5.3 – Composition de ZO25 après exposition à 1000 ppm de butane dilués dans l'air

d'énergie ou pompage, les molécules restent adsorbées à la surface de l'oxyde. D'où l'importance du chauffage de la couche ou du pompage sous vide pour permettre la désorption en fin d'exposition au gaz.

Conclusion

Le ZnO est un matériau qui développe des interactions physiques de type adsorption avec le butane. Ces interactions mettent en jeu des liaisons faibles qui peuvent se rompre sous condition d'apport d'énergie (chaleur ou pompage) et conduisent à des variations de propriétés optiques sous exposition au gaz. Ces variations se produisent jusqu'à saturation des sites "actifs" de la surface de l'oxyde. Nous avons démontré dans ce paragraphe les points abordés dans les chapitres précédents (parties 2.1.2, 2.2 et 2.4), à savoir que :

- la variation de la conductivité des oxydes induit aussi une variation de l'indice de réfraction du matériau (ΔN de l'ordre de quelques 10^{-4}),
- les paramètres de dépôts n'ont pas d'influence sur la sensibilité des couches dans la gamme de rugosité des couches testées (de 1 à 70 nm)
- la sensibilité augmente avec l'ordre du mode,
- la désorption ne peut pas se faire sans apport d'énergie,
- la sélectivité entre gaz de même famille est faible voire nulle,
- la sensibilité à l'ozone est nulle à température ambiante.

En revanche on peut noter que la rugosité ne semble pas avoir d'influence sur la sensibilité de la couche (dans la gamme 1 à 50 nm), et que la nature du gaz porteur (ici air sec ou azote) ne joue pas. Dans la suite on s'attachera à tester d'autres matériaux en prenant soin d'utiliser le mode le plus élevé possible avec indifféremment l'air ou l'azote comme gaz porteur.

5.3 Sensibilité du SnO_2

L'échantillon SnPdQ27 a été exposé à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote. La réponse optique est donnée en Fig.5.12.

La couche de SnO_2 dopée au palladium SnPdQ27 présente une réponse optique en présence de butane analogue à celle observée pour l'échantillon ZNIET (voir Fig.5.1) ou pour BTO34 (fig.5.15). Les ordres de grandeurs des variations de signal vont de 15 % pour 100 ppm à 18 % pour 1000 ppm avec un maximum de 20 % pour 500 ppm. L'amplitude des variations et les niveaux atteints dépendent essentiellement de l'alignement de la photodiode sur la ligne de mode, comme spécifié plus haut.

Pour le test à 1000 ppm, la variation de signal est de 72 mV, ce qui correspond à un décalage de la ligne de mode de Δd=0.1mm. La variation résultante de

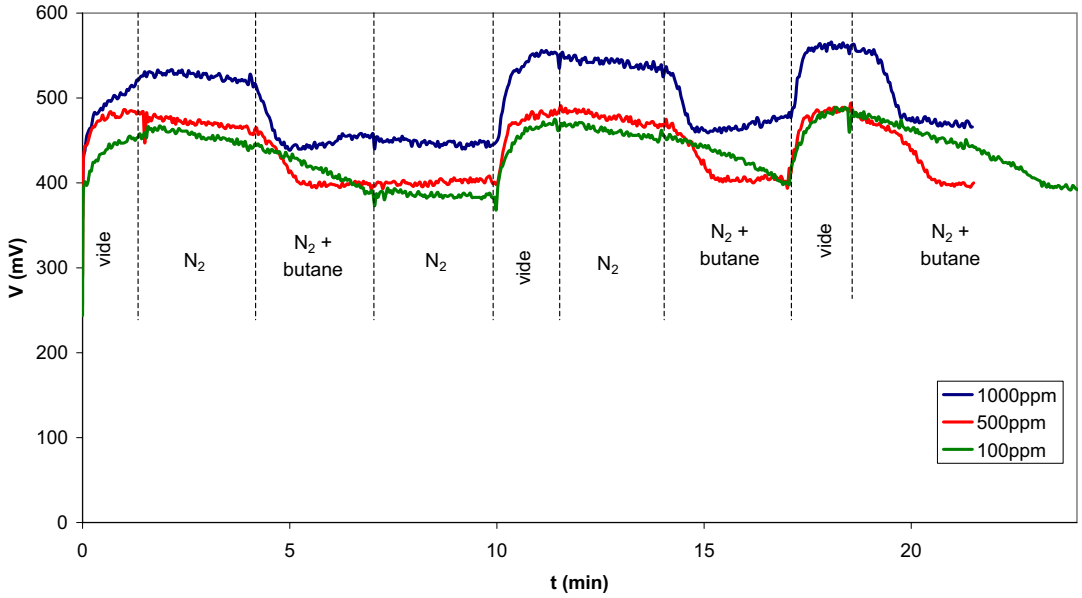


FIG. 5.12 – Réponse optique de SnPdQ27 à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

l'indice effectif est de $\Delta N=10^{-4}$. Cette sensibilité est inférieure à celle du ZnO (sauf pour la couche ZO27). Par ailleurs, on confirme le fait que la rugosité n'est pas un paramètre lié à la sensibilité. En effet, si l'on se reporte à la partie 3.4.2, on peut observer que la rugosité du SnO_2 est nettement supérieure à celle de ZnO et pourtant sa sensibilité reste plus faible.

Des tests de sensibilité au propane et à l'ozone ont aussi été réalisés afin d'étudier la sélectivité du SnO_2. Les résultats sont donnés par la fig.5.13.

On remarque que les réponses des couches pour le butane et le propane sont très similaires. Il n'y a donc pas de sélectivité de la part de ce matériau pour des gaz appartenant à une même famille, bien que le film soit dopé au palladium. Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure où la plupart des capteurs résistifs dont le matériau sensible est le SnO_2 sont peu sélectifs pour les gaz d'une même famille [62]. Ils peuvent le devenir grâce à un dopage adapté (platine, palladium, ...) pour des gaz de nature entièrement différente, comme entre CO et NO_x [62]. Une étude complémentaire sur des matériaux dopés serait donc à mener en vue de la réalisation d'un capteur industriel sélectif.

Après une augmentation du signal due à la mise sous vide de l'enceinte, on n'observe aucune variation lorsque la couche est exposée à l'ozone à température ambiante si l'on ne prend pas en compte la dérive en puissance du laser (due à

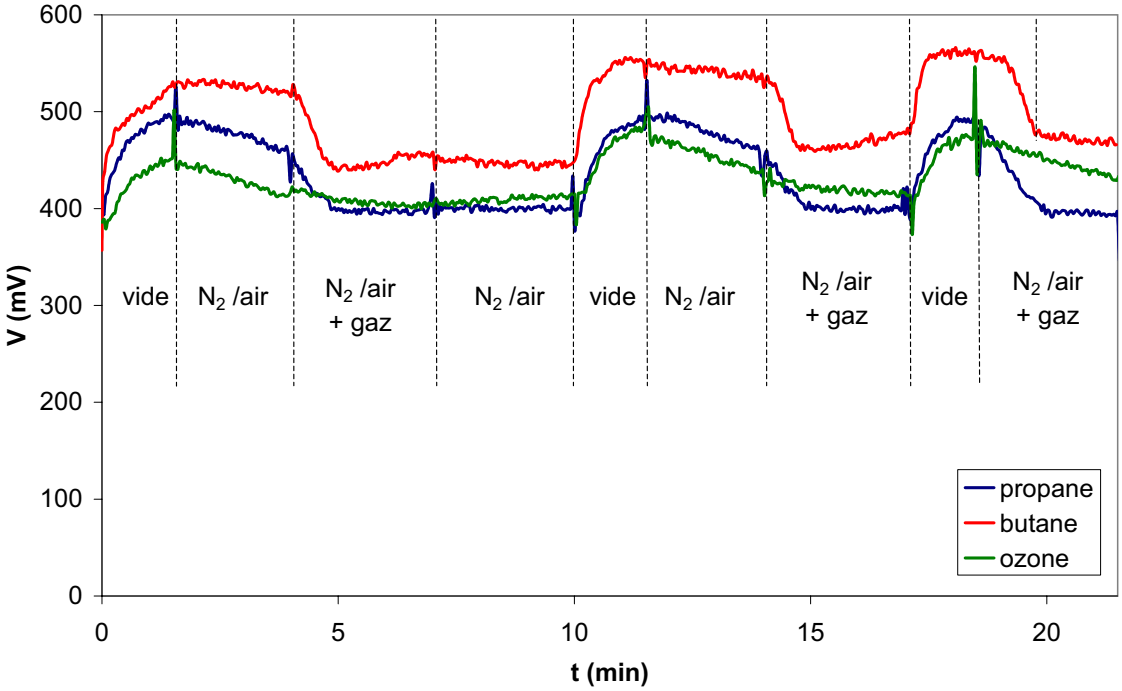


FIG. 5.13 – Réponse optique de SnPdQ27 à 1000 ppm de butane et de propane dilués dans l'azote, et à 8 ppm d'ozone dilué dans l'air

un chauffage insuffisant du laser lors de cette manipulation). Le SnO_2 n'est donc pas sensible à l'ozone à température ambiante.

L'étude de l'influence de la température a été réalisée pour une concentration de 1000 ppm de butane sur l'échantillon SnPdQ27, comme le montre la fig.5.14.

On ne remarque pas de différence notable entre les tests réalisés à différentes températures. En particulier, on n'observe pas de retour du signal à sa valeur atteinte lors du pompage sous vide après l'arrêt de l'introduction du butane dans l'enceinte, même à 100°C. On peut donc en conclure que cette température ne suffit pas à fournir l'énergie nécessaire à la désorption naturelle des molécules de butane. Par ailleurs, la température n'a aucune influence sur les temps de réponse si l'on compare avec la fig.5.12. On remarque une légère baisse de signal lors de l'introduction des gaz pour les courbes à 75 et 100°C. En effet, le gaz arrivant dans l'enceinte refroidit le film car il est à température ambiante. Cette variation brutale de température conduit sans aucun doute à une variation de l'indice de réfraction et donc à un décalage de la ligne [56]. Le calcul de la sensibilité donne $\Delta N = 0.5 \times 10^{-4}$ pour 25°C et 0.9×10^{-4} pour 75 et 100°C. Il faut bien noter que ces valeurs sont inférieures à celles calculées plus haut pour le ZnO mais que, là

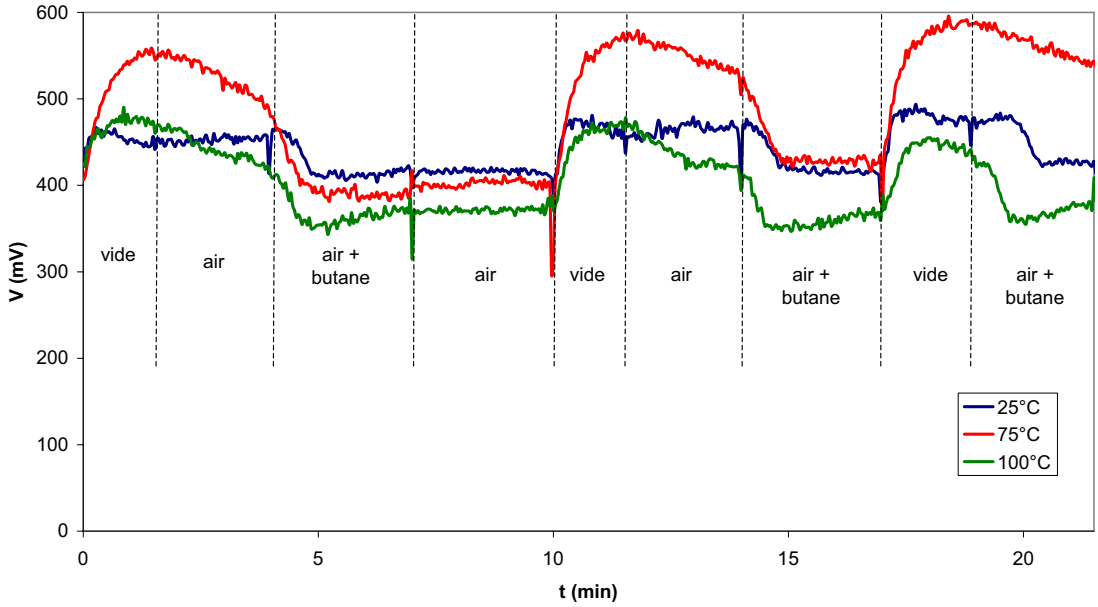


FIG. 5.14 – Réponse optique de SnPdQ27 à 1000 ppm de butane en fonction de la température

encore, l'alignement de la photodiode et le profil obtenu pour faire le test ont une grande influence sur la mesure de sensibilité. On peut donc conclure qu'il faut certainement chauffer le système à une température au moins supérieure à 100°C pour observer une amélioration de la cinétique de réaction du système et une désorption spontanée des molécules adsorbées à la surface (phase de retour à l'équilibre c'est à dire régénération de la surface). On aurait alors un capteur réversible.

5.4 Sensibilité du $BaTiO_3$

L'échantillon BTO34 a été exposé à différentes concentrations de butane dilué dans l'air. La réponse optique est donnée par la Fig.5.15.

La couche BTO34 présente des variations de signal comparables à celles du ZnO : 14% pour 1000 ppm, 19% pour 500 ppm et 22% pour 100 ppm. Les variations d'indice effectif correspondant sont ΔN=2.28x10^{-4} pour 1000 ppm, 2.28x10^{-4} pour 500 ppm et 1.44x10^{-4} pour 100 ppm. Ces écarts sont dus à des alignements de photodiode différents et à des dérives de puissance du laser entre chaque mesure. Les temps de réponse sont les mêmes que pour le ZnO : approxi-

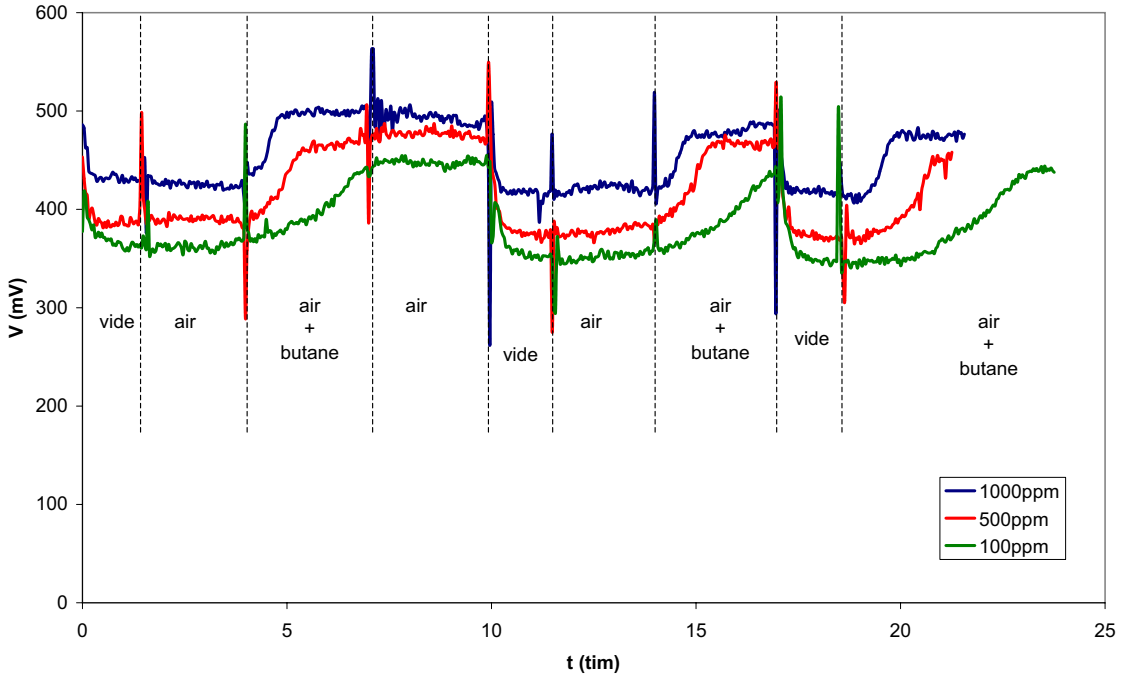


FIG. 5.15 – Réponse optique de BTO34 à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

mativement 45 secondes pour 1000 ppm, 1 min 30 pour 500 ppm, et 2 min 30 pour 100 ppm.

La couche BTO34 a aussi été exposée au propane et à l'ozone pour l'étude de la sélectivité, comme le montre la fig.5.16.

On constate que les réponses pour le propane et le butane sont très semblables. Les temps de réponses sont les mêmes. L'équation 5.1 donne $\Delta N=1.30x10^{-4}$ pour le propane, valeur comparable à celles calculées pour le butane et pour les différentes couches de ZnO. Il n'y donc pas de sélectivité entre le propane et le butane de la part du $BaTiO_3$. On n'observe aucune variation de signal lorsque la couche est exposée à l'ozone. Le $BaTiO_3$ n'est donc pas sensible à l'ozone à température ambiante.

5.5 Sensibilité du WO_3 et du TiO_2

Les échantillons Ti150903 et W76d ont été exposés à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote et dans l'air. Leurs réponses optiques sont données en Fig.5.17.

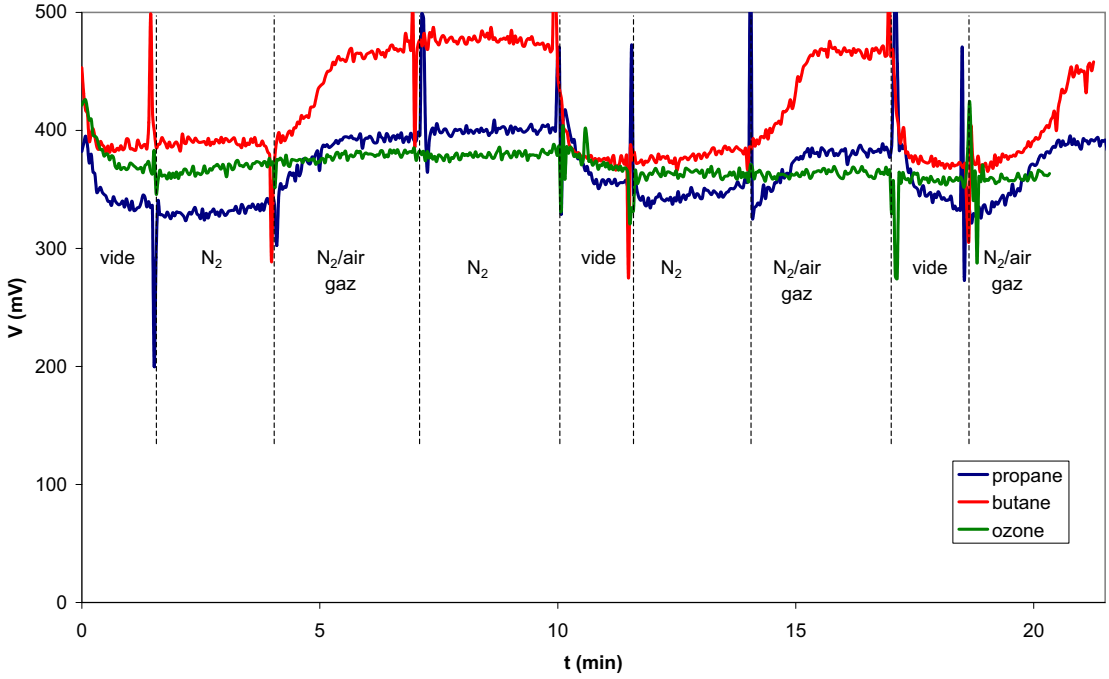


FIG. 5.16 – réponse de BTO34 à 500 ppm de butane et de propane dilués dans l'azote, et 8 ppm d'ozone dilué dans l'air

La Fig.5.17 montre que le TiO_2 déposé par PLD présente une faible réponse optique en présence de butane (voir parties de courbe entre 4 et 7 minutes pour les réponses à 100 ppm et à 500 ppm), mais celle-ci n'est pas reproductible ni sur la durée du protocole ni d'une concentration à l'autre. La dérive de puissance du laser empêche d'observer nettement les variations (pour 1000 ppm par exemple). Il est donc impossible d'évaluer les temps de réponse. On peut éventuellement imputer ce phénomène à une difficulté des ions oxygènes de s'adsorber à la surface de l'oxyde, à cause notamment d'une surface moins réactive (stœchiométrie différente du ZnO ou du SnO_2). Il n'y a pas possibilité de développer des interactions avec certaines molécules comme le butane. Le TiO_2 n'est donc pas sensible au butane. Ceci est en bon accord avec la littérature, où il est spécifié que le TiO_2 est n'utilisé que pour la détection de O_2, CO, H_2, SO_2, H_2S avec une température de fonctionnement de 450 à 500°C [3].

Une réponse très faible a été observée lors de l'exposition du WO_3 à 1000 ppm de butane. La variation de signal se différencie à peine du bruit tout au long de la manipulation. Ceci est probablement dû à l'absence de chauffage de la couche qui d'après la littérature est nécessaire pour activer les cinétiques [3, 61]. Aucune

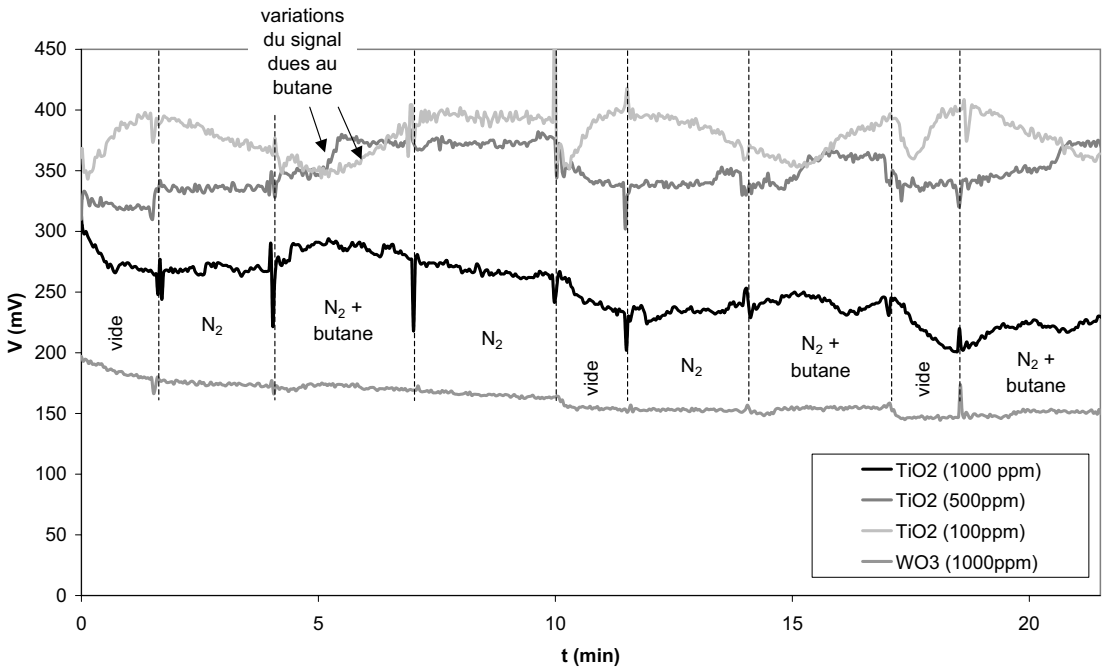


FIG. 5.17 – Réponse optique de Ti150903 et W76d à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

énergie n'est disponible pour permettre l'adsorption et la désorption des molécules de butane. Le WO_3 est donc très peu sensible au butane à température ambiante.

Les échantillons Ti150903 et W76d ont aussi été exposés au propane dilué dans l'azote et à 8 ppm d'ozone dilués dans l'air à température ambiante et à 100°C (pour le W76d). Aucune variation de signal n'a pu être observée. Le TiO_2 et le WO_3 ne sont donc pas sensibles aux hydrocarbures et à l'ozone à température ambiante.

5.6 Sensibilité du PolyHeptylMethylSiloxane

Les polysiloxanes sont des élastomères : leur transition vitreuse T_g se trouve en dessous de 0°C. Leur caractère mou, élastique et collant à température ambiante en fait un matériau peu adapté à la caractérisation par m-lines, puisqu'il va être impossible de presser la couche sans l'écraser sur la base du prisme (modification de l'épaisseur). Il a donc été choisi de déposer une épaisseur de 5 nm de PolyHeptylMethylSiloxane (PHMS, T_g<-40 °C) sur un réseau bidimensionnel

en Ta_2O_5 (matériau non sensible au butane). Ce réseau a été gravé au L2M de Bagneux par Reactive Ion Etching (voir caractérisation par AFM en fig.5.18). Rappelons que le réseau a la même fonction que le prisme, c'est-à-dire qu'il peut se substituer pour réaliser le couplage de la lumière dans la couche (voir partie 2.3.2). Le dépôt de la couche sensible de PHMS a été réalisé par spray coating à Thalès-TRT (Orsay). La mesure du décalage de la ligne de mode s'effectue sur le faisceau transmis par le réseau. La fig.5.19 donne la courbe de sensibilité du PHMS à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote.

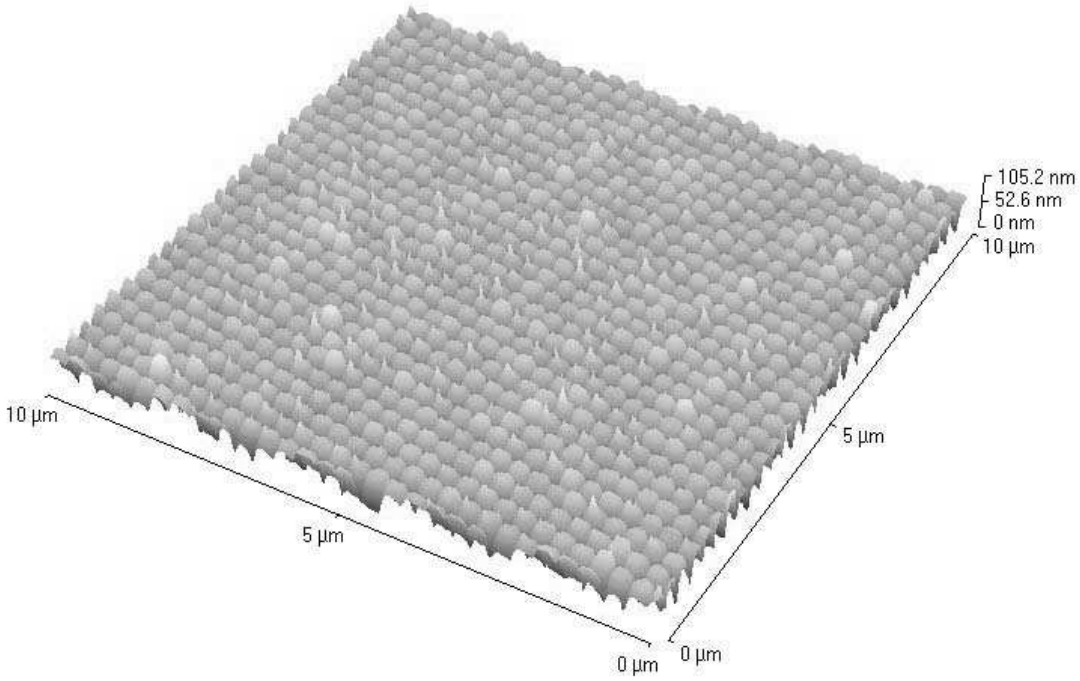


FIG. 5.18 – Image par microscopie à force atomique du réseau bidimensionnel gravé par RIE dans une couche de Ta_2O_5 (L2M Bagneux)

La fig.5.19 montre indiscutablement que le PHMS présente une sensibilité au butane. Des variations de signal de 17% (500 et 100 ppm) et de 24% (1000 ppm) sont observées. Les temps de réponses sont comparables à ceux des autres matériaux testés : environ 45 secondes pour 1000 ppm, 1 min 30 pour 500 ppm, et 2 min 30 pour 100 ppm. Concernant la variation d'indice effectif, si on considère que le dépôt de PHMS est partie intégrante du réseau, et en différentiant l'eq.2.28, on obtient :

$$\Delta N = cos\theta_s \Delta\theta_s \tag{5.2}$$

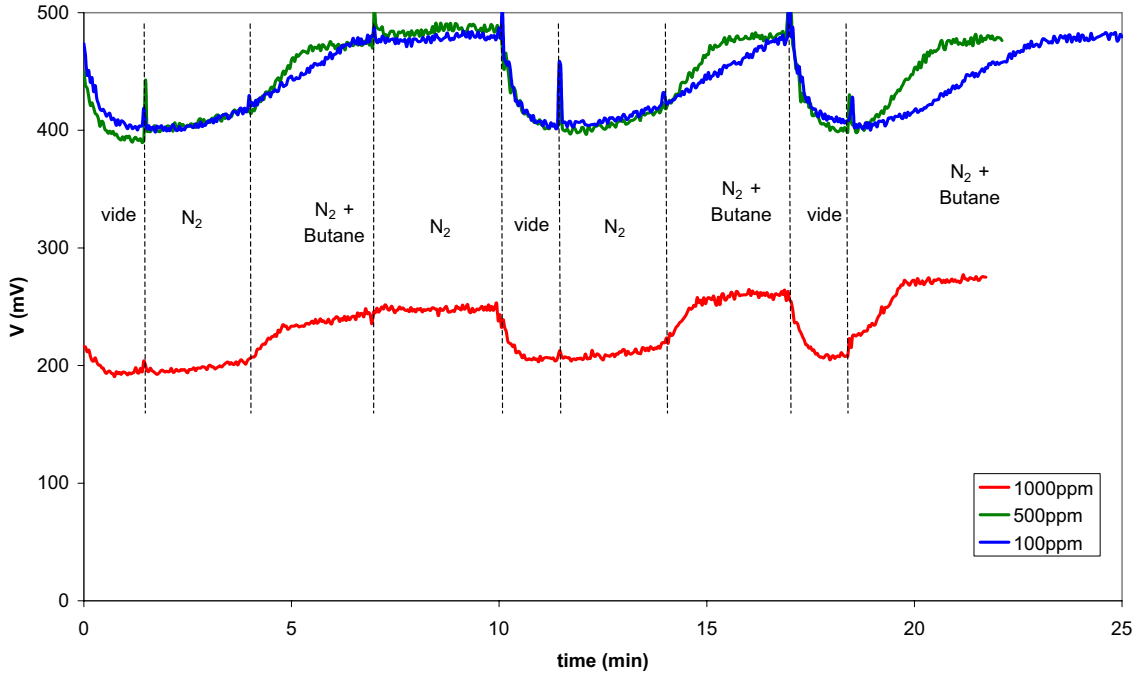


FIG. 5.19 – Réponse optique du PHMS à différentes concentrations de butane dilué dans l'azote

Avec un angle de synchronisme $\theta_s = 6.107^{\circ}$, on obtient $\Delta N = 1.31\text{x}10^{-4}$ pour 1000 ppm et $\Delta N = 0.65\text{x}10^{-4}$ pour 500 et 100 ppm. Cet écart s'explique par un alignement différent de la photodiode pour la courbe de sensibilité de 1000 ppm ainsi qu'une dérive de la puissance du laser entre les séries de mesure. Si tous les tests avaient été réalisés à partir du même profil, les variations d'indice effectif auraient été sans aucun doute les mêmes, car le matériau se sature identiquement quelle que soit la concentration en gaz. Seul le temps pour atteindre cette saturation varie en fonction de la concentration en gaz. La sensibilité est comparable à celles du ZnO et du SnO_2.

Cette expérience valide la possibilité d'utiliser un polymère comme matériau sensible au butane. Les interactions qui ont lieu ne font pas intervenir de variation de conductivité mais d'autres phénomènes comme le gonflement du polymère ou encore une variation de réfractivité molaire sous l'effet de l'absorption puis de la diffusion du gaz dans la couche (voir partie 1.2.2). On prouve aussi qu'il est possible de recouvrir un guide d'onde (ici le Ta_2O_5 dans lequel la lumière est couplée par le réseau bidimensionnel) par un matériau de faible indice de réfraction, et que

le couplage par réseau dans la couche guidante est encore possible. En revanche, on montre qu'il n'y a pas de retour à l'équilibre quand on arrête l'alimentation en butane dans l'enceinte. La désorption des molécules ne se fait donc pas de manière naturelle par le polymère. Il faut apporter de l'énergie, ce qui est délicat puisqu'il n'est pas possible de chauffer le polymère sans risquer une dégradation du matériau. La fig.5.20 montre l'analyse thermogravimétrique réalisée sous atmosphère neutre. Cette technique permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon lorsque celui est chauffé. Cette perte peut être due à l'évaporation de solvant, à la désorption de gaz ou encore à la dégradation de matériau.

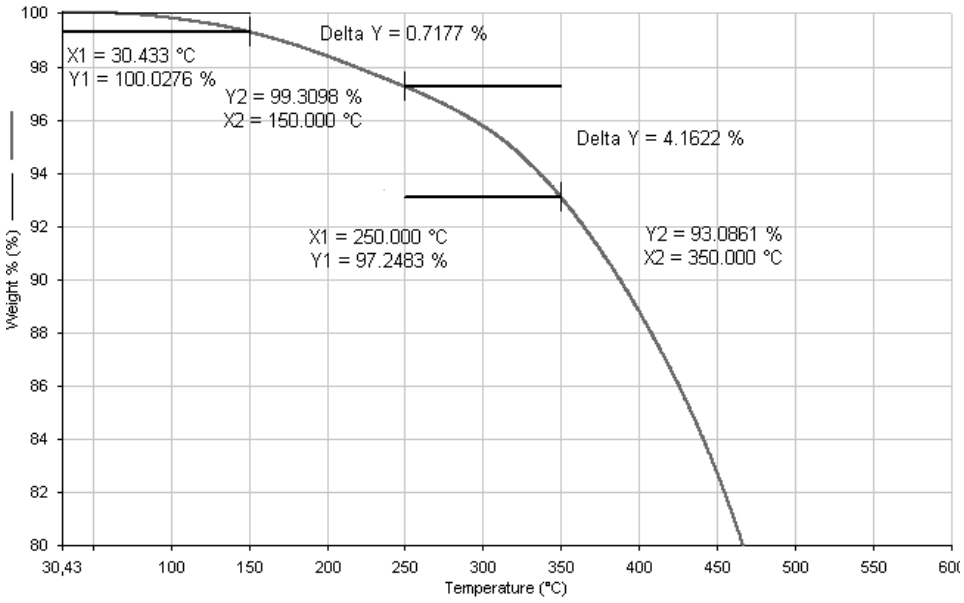


FIG. 5.20 – Analyse thermogravimétrique du PHMS développé par Thalès-TRT

Sur la fig.5.20, on remarque que la perte de masse du PHMS commence dès 70°C. Elle est de 0.7 % pour une température de 150°C, de 2.8 % à 250°C, et de 6.9 % à 350°C. Il est donc impossible de chauffer le polymère à plus de 70°C pour désorber le butane si on veut l'utiliser en tant que matériau sensible pour le capteur.

Le PHMS a été exposé au propane (dans l'azote) et à l'ozone (dans l'air) pour l'étude de la sélectivité, comme le montre la fig.5.21.

On constate que les courbes obtenues pour le propane et le butane sont inversées. Ceci vient du fait que les deux tests n'ont pas été réalisés avec le même côté du profil d'intensité de la ligne de mode. On trouve $\Delta N = 3.32 \text{x} 10^{-4}$ pour

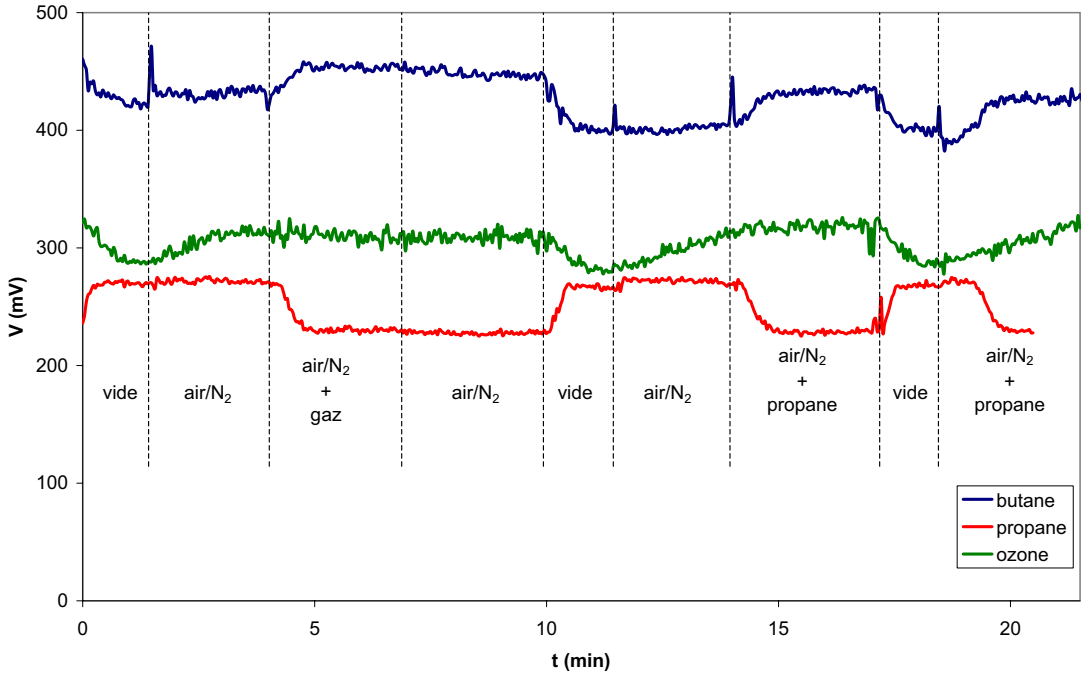


FIG. 5.21 – Réponse optique du PHMS à 1000 ppm de butane et de propane dilués dans l'azote, et 8 ppm d'ozone dilué dans l'air

le propane, valeur supérieure à celle trouvée pour le butane ($1.31\text{x}10^{-4}$) mais restant quand même dans le même ordre de grandeur. Les temps de réponses sont similaires. Concernant l'ozone, on observe un retour progressif du signal à la ligne de base après la mise sous vide. Ceci est probablement dû à la présence de fuites sur le montage d'alimentation en ozone qui viennent fausser la mesure. Il n'y aucune variation significative du signal lors de l'introduction d'ozone. On peut donc conclure que le PHMS n'est pas sélectif entre le butane et le propane, et il ne détecte pas la présence de l'ozone à température ambiante.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la sensibilité du ZnO, du SnO_2, du $BaTiO_3$, et du PHMS au propane et au butane à température ambiante ($\sim$25°C). La sélectivité entre ces deux hydrocarbures est très faible pour ces matériaux. Il faudrait compléter cette étude avec des tests sur des couches dopées par différents catalyseurs (or, platine, ...).

Les molécules de gaz sont très certainement adsorbés par les oxygènes présents

à la surface de l'oxyde. La limite de détection est de 100 ppm, mais cette limite est due à la calibration des débitmètres utilisés dans le banc de dilution des gaz. Il n'est pas exclu qu'on puisse descendre à des concentrations encore plus basses. Ni les paramètres de dépôts, ni la rugosité (dans les gammes testées, de 1 à 70 nm) n'ont d'influence sur la sensibilité des couches. Les temps de réponses sont de l'ordre de 45 secondes pour 1000 ppm de butane (ou de propane) et de 2 min 30 pour 100 ppm. Les variations d'indice effectif observées sont de l'ordre de $\Delta N = 10^{-4}$.

Le TiO_2 et le WO_3 en revanche ne sont pas sensibles au propane ni au butane à température ambiante. Aucun des matériaux testés ne présente de réponse à l'ozone à température ambiante.

Il faut apporter de l'énergie pour désorber les molécules, sous peine d'avoir un capteur non réversible. Le principal problème technique rencontré a été de ne pas pouvoir chauffer les matériaux à une température supérieure à 100°C, alors qu'il faudrait se situer à au moins 250°C pour observer une réversibilité de la réponse ou une sensibilité éventuelle à l'ozone, si l'on se réfère aux capteurs résistifs. Les travaux réalisés dans ce chapitre ont mené à la publication scientifique de deux articles [63, 64] et au dépôt de deux brevets [65, 66].

Il a toutefois été choisi d'utiliser le ZnO et le PHMS en vue de l'intégration du capteur dans un démonstrateur de principe basé sur le couplage par réseau (voir chapitre 6).

Chapitre 6

Intégration du capteur optique pour gaz

Introduction

Dans le chapitre 5, nous avons validé le concept de sensibilité optique de matériaux déposés en couche mince à différents gaz (butane, propane et ozone). Nous avons choisi des matériaux dont la réponse optique à la présence de butane était particulièrement prononcée afin de les utiliser pour l'intégration du capteur sous forme d'un démonstrateur. L'objet de ce chapitre est d'apporter des éléments de réponse aux problèmes suivants :

- la miniaturisation du banc de test présenté au chapitre 4
- l'intégration des composants optiques
- le développement d'un algorithme permettant de traiter le signal issu du capteur (qui sera une image).

6.1 Utilisation d'un réseau

Les propriétés optiques des couches sensibles sont modifiées en présence du gaz à détecter. Ce dernier entraîne une perturbation des conditions de propagation de la lumière dans la couche. Le principe a été validé lorsque le couplage est réalisé à l'aide d'un prisme. Dans la mesure où l'on a identifié le matériau qui se prête le mieux à la détection des hydrocarbures, il est possible de graver un réseau coupleur dans ce matériau pour remplacer le prisme et diminuer de manière significative les dimensions du dispositif. Une autre alternative consiste à déposer

une fine couche de matériau sensible sur un réseau non sensible déjà existant comme cela a été décrit à la fin du chapitre 5 pour le test du PHMS.

6.1.1 Spécifications du réseau coupleur gravé dans le ZnO

Un réseau a été gravé dans une couche qui a montré une sensibilité optique à la présence de butane. La couche en question est le Zox5, qui a été sélectionnée en raison des résultats de tests de sensibilité (ces résultats ne sont pas reportés dans la partie 5.2.1).

On a cherché à obtenir un réseau coupleur pour lequel le couplage du mode TM0 a lieu en incidence normale, c'est-à-dire $\theta_s = 0$ (voir fig.6.1).

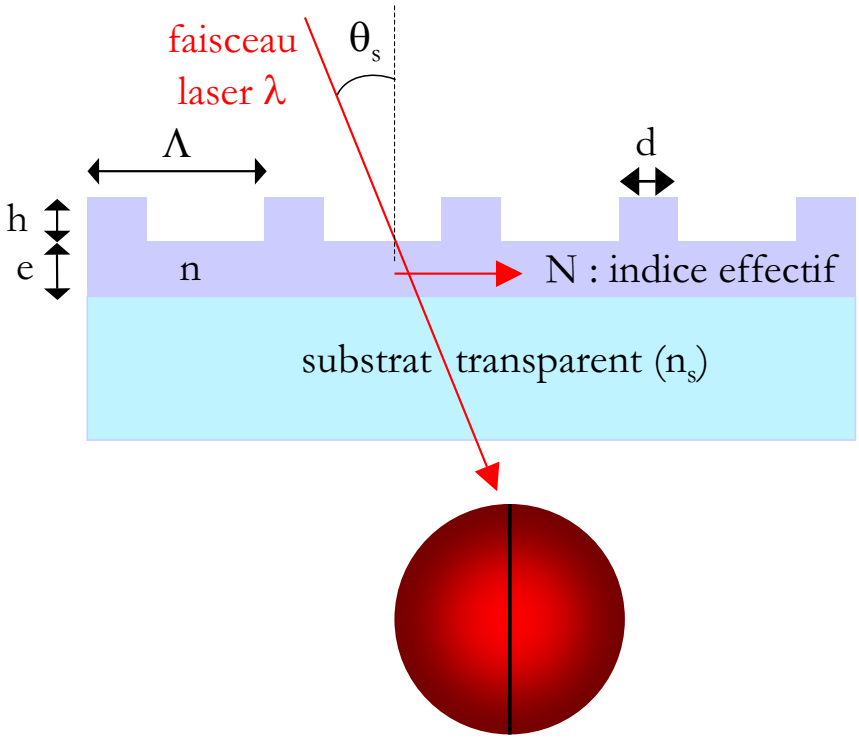


FIG. 6.1 – couplage de la lumière dans le guide d'onde sensible par un réseau gravé dans le guide

Si on pose f le facteur de remplissage tel que f = d/Λ, il faudra choisir les paramètres du réseau décrits sur la fig.2.6 (voir chapitre 2) à partir des équations suivantes [53] :

$$f = \frac{n_s - 1}{n^2 - 1} \tag{6.1}$$

$$h = \frac{\lambda}{4\sqrt{n_s}} \tag{6.2}$$

$$\Lambda = \lambda \frac{|m|}{N} \tag{6.3}$$

où n_s est l'indice de réfraction du substrat, n celui de la couche guidante, λ la longueur d'onde de la lumière, m un nombre entier (différent de l'ordre du mode) et N l'indice effectif du mode guidé dans la couche d'épaisseur e+h avant la gravure du réseau.

Pour la couche Zox5, on a e = 500 nm et $n_{TM} = 2.004$, les paramètres calculés sont donnés dans le tableau 6.1 :

h (nm)	**Λ (nm)**	**d (nm)**
131	326	49

Tab. 6.1 – Paramètres du réseau gravé dans la couche Zox5

Le réseau a été gravé par faisceau d'ions focalisé (FIB) par la société FEI Company en Angleterre. Cette technique ne permet la gravure que sur de très petites surfaces (de l'ordre de quelques dizaines de μm^2) car le procédé est très long et très coûteux. Il a été possible de réaliser 5 réseaux de 100 μm de côté sur la couches Zox5, comme montré sur les fig.6.2 et 6.3.

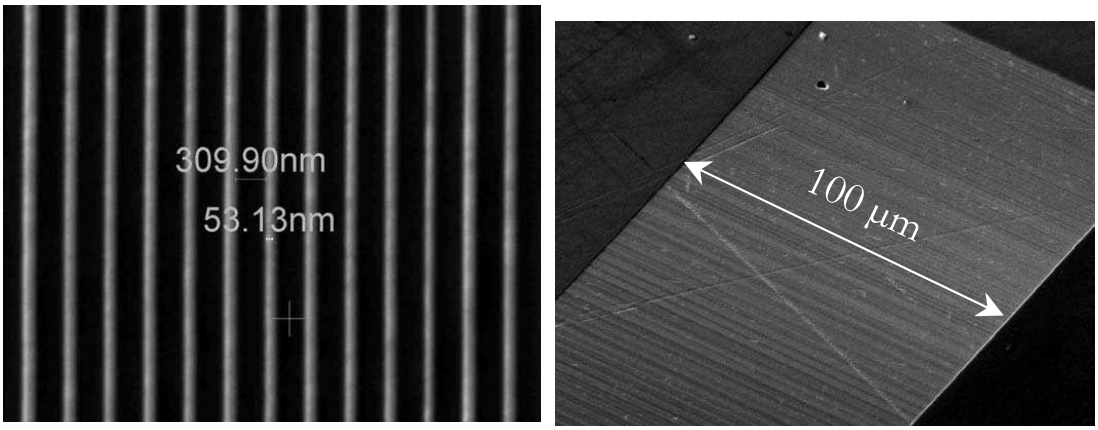


FIG. 6.2 – Images MEB du réseau gravé par FIB dans la couche Zox5

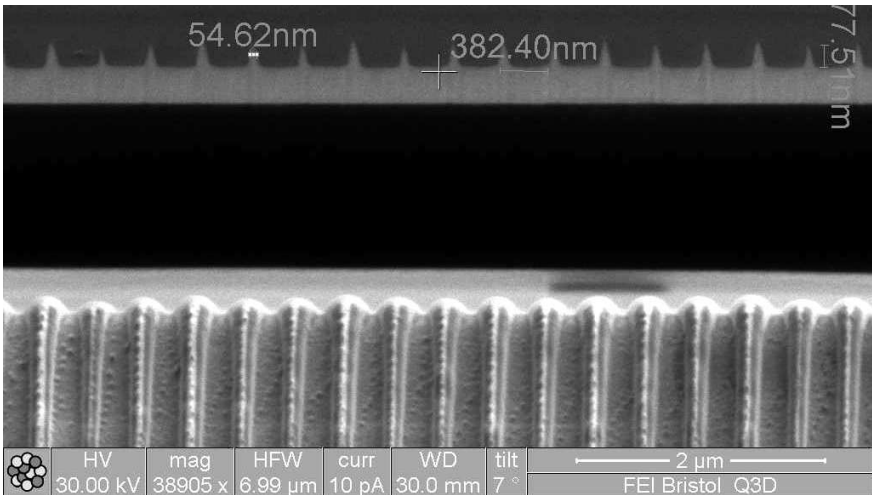


FIG. 6.3 – Coupe du réseau gravé

Le tableau 6.2 compare les paramètres spécifiés à ceux mesurés sur le réseau gravé.

paramètre	**spécification**	**mesure**
h (nm)	131	177
Λ (nm)	326	382
d (nm)	49	55

Tab. 6.2 – Comparaison des paramètres spécifiés avec ceux mesurés sur le réseau gravé dans la couche Zox5

La différence entre les paramètres du réseau obtenus par FIB et les valeurs spécifiées va entraîner un couplage du mode TM0 pour une incidence qui sera légèrement tiltée par rapport à la normale.

Malheureusement il n'a pas été possible de tester ce réseau en raison de ses dimensions trop réduites. Il a en effet été impossible de focaliser le faisceau (largeur typique de 30 à 50 μm) sur une surface aussi petite et d'observer une quelconque ligne de mode. La technique de gravure par FIB n'est donc pas adaptée à la réalisation d'un réseau en vue de son intégration dans un capteur à des fins industrielles.

Il existe néanmoins une solution alternative en cours de développement au laboratoire : la réalisation du réseau par lift-off [67]. Une première couche de

ZnO sur un substrat transparent est recouverte par un motif de résine obtenu par insolation et développement. Une autre couche de ZnO est déposée sur le tout. La résine est ensuite éliminée par traitement chimique adapté. A la fin du process, il ne reste que des "îlots" de ZnO sur la couche initiale (voir fig.6.4) , formant ainsi le réseau nécessaire à la réalisation du prototype.

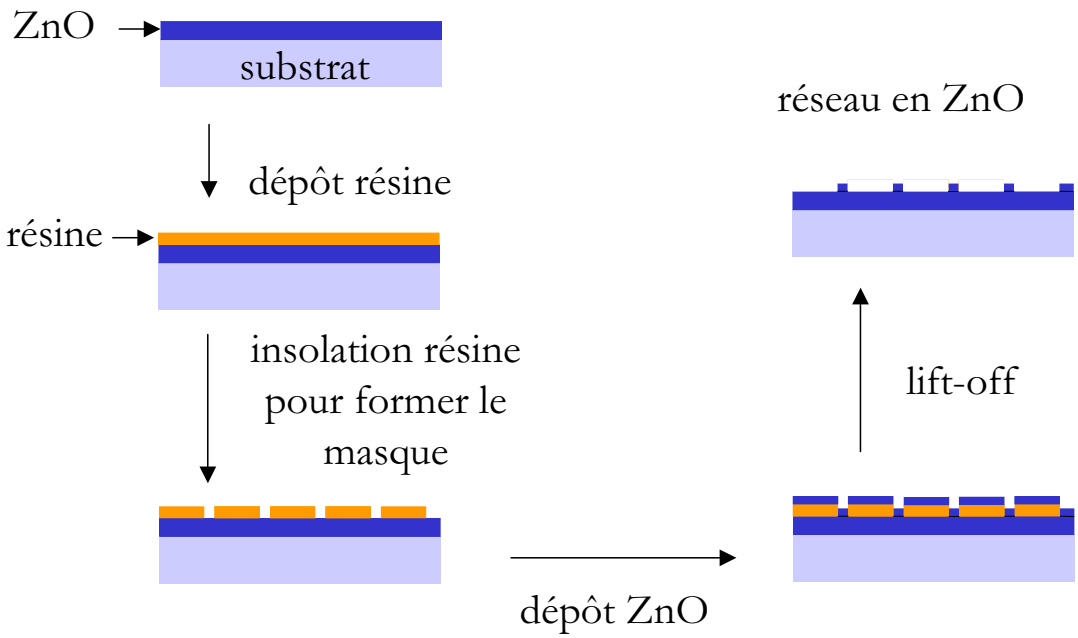


FIG. 6.4 – Réalisation d'un réseau en ZnO par lift-off

Les plus petits motifs réalisables par cette technique vont dépendre :

- du procédé d'insolation de la résine : UV (jusqu'à 800 nm) ou faisceau d'électrons (jusqu'à 100 nm),
- de la qualité du développement de la résine,
- de la couverture de marche de la couche déposée : l'épaisseur de la couche déposée doit être très inférieure à celle de la résine.

La fig.6.5 montre un réseau réalisé par cette technique avec du SnO_2 à l'Institut of Electron Technology à Varsovie. L'épaisseur initiale de la couche est de 2 μm, l'épaisseur déposée de 1 μm, le trait gravé mesure 782 nm de large.

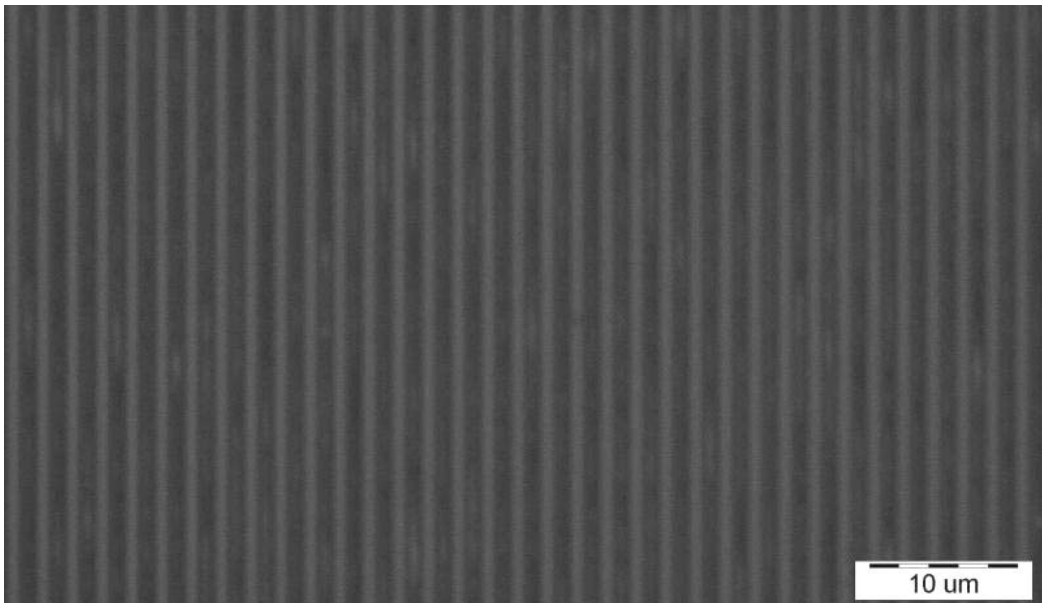


FIG. 6.5 – Réseau en SnO_2 obtenu par la technique de lift-off. La largeur des traits est de 782 nm

6.2 Réalisation d'un démonstrateur

6.2.1 Réalisation mécanique

Dans un souci de miniaturisation, le banc de test développé a été intégré dans un démonstrateur de dimensions réduites. Le laser He-Ne est ainsi remplacé par une diode laser, et la photodiode par une caméra C-MOS. La fig.6.6 décrit le montage intégré.

Le faisceau issu de la photodiode est focalisé sur le réseau. Il est recueilli par la caméra C-MOS placée dans l'axe de la diode laser. Le réseau est placé sur une platine de rotation qui permet de faire varier l'angle d'incidence θ du faisceau sur la couche sensible. On règle ainsi le couplage de la lumière dans la couche de manière à observer une ligne de mode dans le faisceau transmis. L'avantage de ce montage est qu'il n'y a besoin d'aucun réglage mécanique une fois que la ligne de mode est réglée au centre du spot. De plus, on mesurera un déplacement angulaire de la ligne de mode et non pas une variation d'intensité comme précédemment. On s'affranchit donc d'éventuelles fluctuations de puissance de la diode laser. La structure mécanique du démonstrateur réalisé au laboratoire est présenté en fig.6.7.

La fig.6.7 ne montre que la structure du capteur. Celui-ci est enfermé de

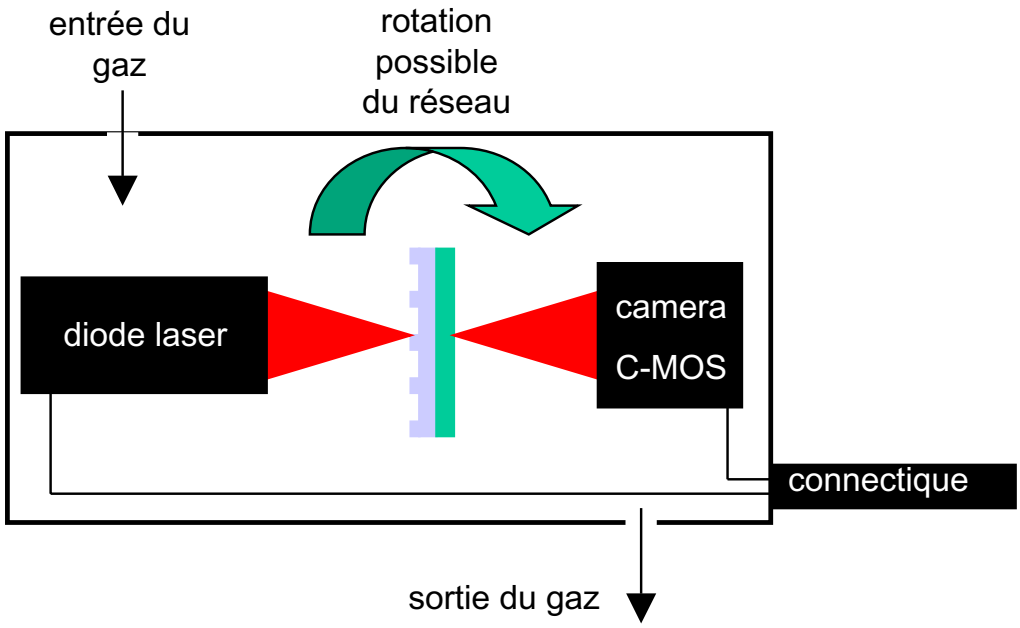


FIG. 6.6 – Schéma fonctionnel du capteur intégré

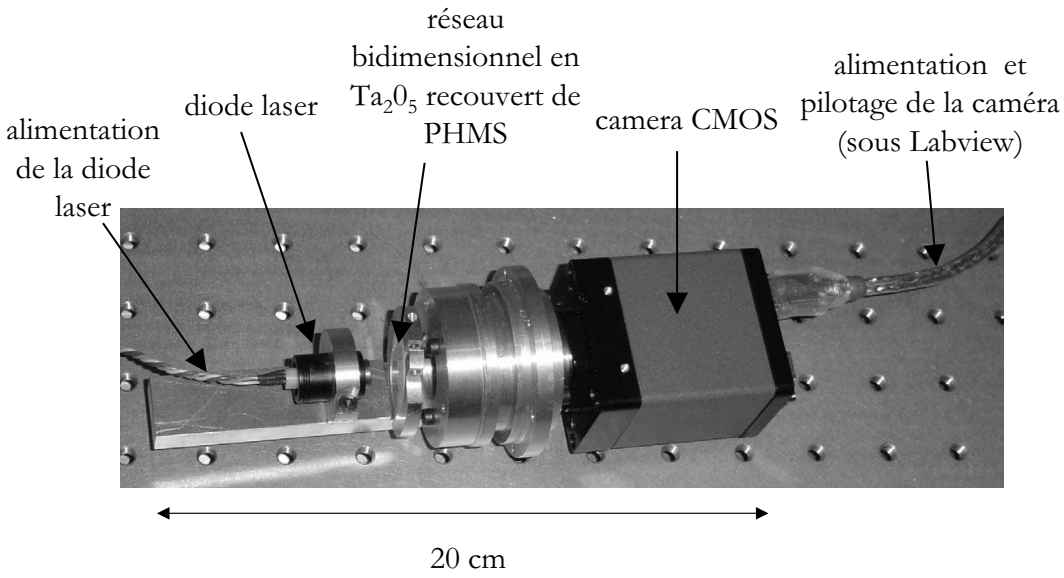


FIG. 6.7 – Structure mécanique du prototype développé au laboratoire

manière hermétique dans un cylindre d'un volume demi-litre environ non présenté sur la fig.6.7 avec une entrée et une sortie prévues pour les gaz. Ce démonstrateur se substitue directement au banc de test décrit dans le chapitre 4 dans le cas où

le moyen de couplage de la lumière dans la couche sensible s'effectue à l'aide d'un réseau.

6.2.2 Traitement du signal associé à l'image enregistrée par la caméra CMOS

La caméra C-MOS numérique N&B Prosilica PRO-CV640 qui récolte le spot comporte une matrice de 640 x 380 pixels. Chaque pixel renvoie un niveau de gris codé sur 8 bits, soit une valeur comprise entre 0 (aucune lumière reçue) et 255 (saturation du pixel). La caméra est reliée à une carte Adaptec FireConnect 4300, 400 Mbits/s qui assure son alimentation et l'acquisition des données, réalisable sous Labview. Le traitement du signal va consister à détecter la présence de la ligne dans un premier temps, puis à mettre en évidence son déplacement lorsque la couche va être exposée au gaz.

Détection de la ligne

La caméra, constituée d'une matrice de pixel, est positionnée en face du spot de manière à faire correspondre l'axe de la ligne de mode avec les colonnes de pixels. La fig.6.8 montre le type d'image obtenue avec caméra.

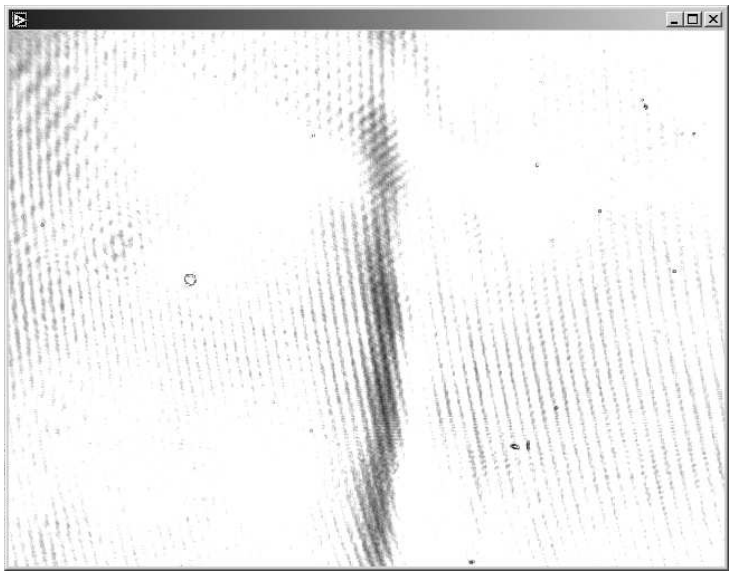


FIG. 6.8 – Image d'une ligne de mode enregistrée par la caméra CMOS

L'image obtenue sur la fig.6.8 est très bruitée par divers éléments perturbants :

speckle, interférences, inhomogénéités des diverses optiques intermédiaires, tâches de diffraction parasites, etc... Une solution grossière mais simple pour isoler la ligne est de moyenner les valeurs de niveaux de gris sur les colonnes à chaque acquisition de l'image. Le bruit ne disparaîtra pas mais la ligne est détectée par des niveaux de gris plus faibles sur une largeur bien définie de colonnes de pixels. Une application Labview renvoie la valeur de la moyenne des colonnes de pixels en fonction du numéro de cette colonne. Ces valeurs peuvent se mettre sous la forme d'un vecteur ligne X_t dont les composantes $x_t(i)$ sont les valeurs moyennées des niveaux de gris des pixels de la colonne i. La fig.6.9 donne la moyenne qui correspond à l'image capturée représentée en fig.6.8.

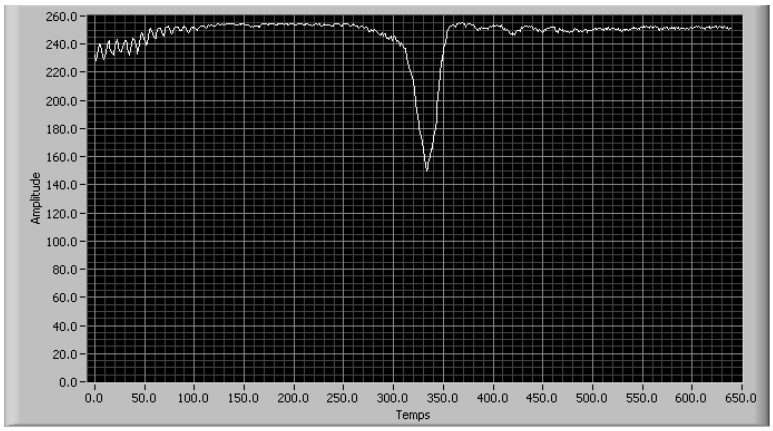


FIG. 6.9 – Profil de la ligne de mode obtenue par moyennage des niveaux de gris sur chaque colonne. L'axe horizontal représente le n° de la colonne de pixels, l'axe vertical la valeur du niveau de gris codé sur 8 bits.

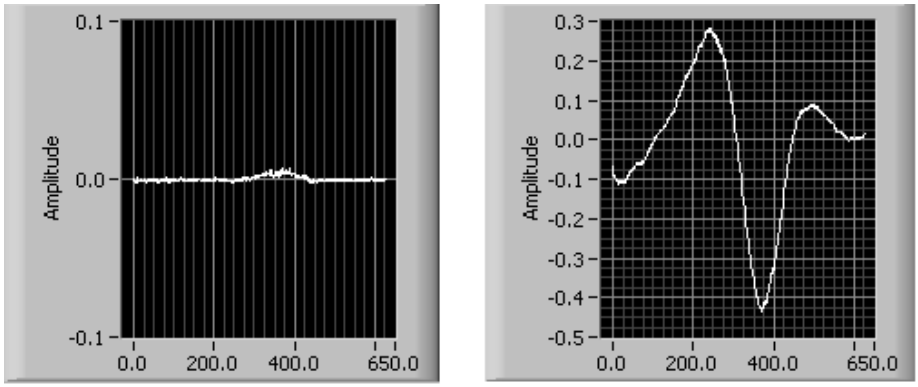
La fig.6.9 montre qu'il est possible de détecter la position de la ligne par ce type de moyennage. Les modulations dues aux interférences peuvent être atténuées à l'aide d'un filtre passe-bas. La fréquence de coupure est inférieure à celle des modulations. Labview propose un Virtual Instrument (VI) qui réalise ce genre de filtrage à l'aide d'une fenêtre de Hamming.

Détection du déplacement de la ligne

Le déplacement de ligne se repère par rapport à une position de référence. La première image enregistrée par la caméra va servir de référence. Les images acquises par la suite sont comparées à celle-ci. On applique le traitement suivant sur l'image :

$$\Delta(i) = log\frac{x_t(i)}{x_0(i)} \tag{6.4}$$

où $\Delta(i)$ est la perturbation intervenue sur la colonne i entre le vecteur x_t(i) associé à l'image relevée à l'instant t et le vecteur x_0(i) associé à l'image de référence acquise à l'instant t=0 (lorsqu'on lance l'acquisition). L'utilisation du logarithme du rapport se justifie par le fait qu'il s'agit de détecter des perturbations sur une image [68]. De plus, la fonction logarithme renvoie des valeurs comprises entre -∞ et +∞ et amplifie donc la dynamique du signal. Δ(i) est une droite axée sur y=0 tant qu'il n'y a aucune perturbation, aux fluctuations de puissance du laser près, comme le montre la fig.6.10(a). Dès qu'il y a déplacement de la ligne comme sur la fig.6.10(b), on obtient deux extrema visibles : un minimum et un maximum.



(a) (b)

FIG. 6.10 – Fonction Δ en fonction du n° de colonne de la caméra avant déplacement de la ligne (a), et après (b)

On appelle m et M les positions respectives du minimum Δ(m) et du maximum Δ(M) de la fonction Δ(i). La position de ces extrema est directement reliée à la position du minimum d'intensité du profil au cours du déplacement de la ligne. Si on prend l'exemple de la fig.6.10(b), la position du maximum Δ(M) correspond à la colonne i où x_t(i) est le plus grand devant x_0(i), c'est à dire la position initiale du minimum d'intensité. De même, la position du minimum Δ(m) correspond à la position du minimum d'intensité après déplacement de la ligne. La valeur de M-m donne le décalage effectif de la ligne. Le signe de M-m nous renseigne si la ligne se déplace vers la gauche (M-m>0) ou vers la droite (M-m<0).

La dernière étape du programme consiste à détecter la position des extrema M et m de Δ. Cette acquisition est répétée à l'aide d'une boucle "while" dont la condition d'arrêt est une variable booléenne de type "ON/OFF". Ainsi, à chaque boucle, le vecteur X_t est comparé au vecteur X_0 par l'intermédiaire de la fonction Δ. La valeur de M-m est renvoyée sur un graphe en fonction du temps. Cette fonction est assurée par des VI de Labview. Le schéma fonctionnel du programme est résumé en fig.6.11.

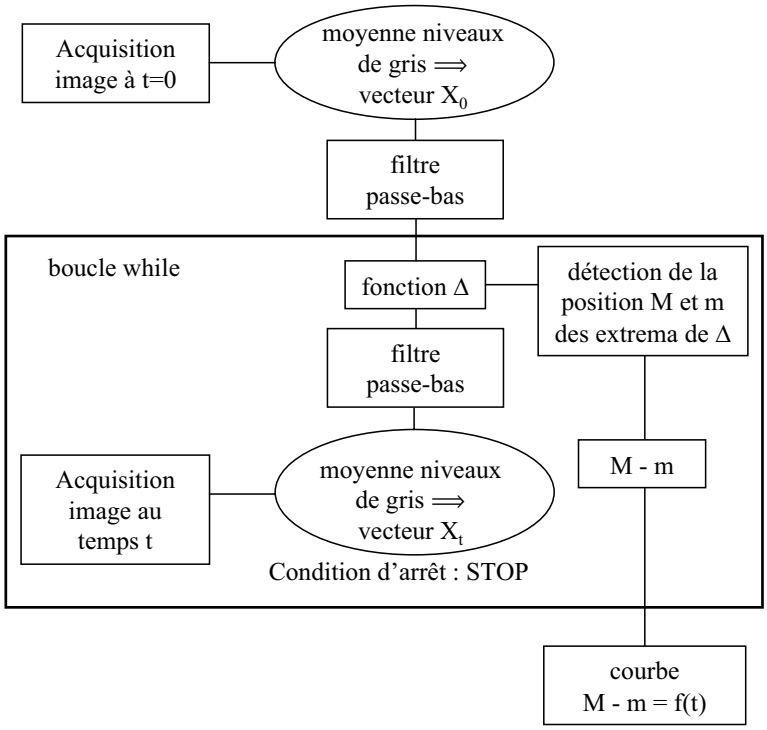


FIG. 6.11 – Diagramme fonctionnel du programme pour la détection du déplacement de la ligne de mode

Résultats expérimentaux préliminaires

La couche de PHMS déposée sur le réseau gravé dans du Ta_2O_5 a été exposée au butane dilué dans l'azote avec le banc de test décrit dans le chapitre 4. La mesure du déplacement de la ligne a été effectuée par la caméra CMOS (placée à 60 cm du réseau) avec le programme décrit dans la partie 6.2.2. La fig.6.12 montre la réponse optique du PHMS obtenue pour différentes concentrations.

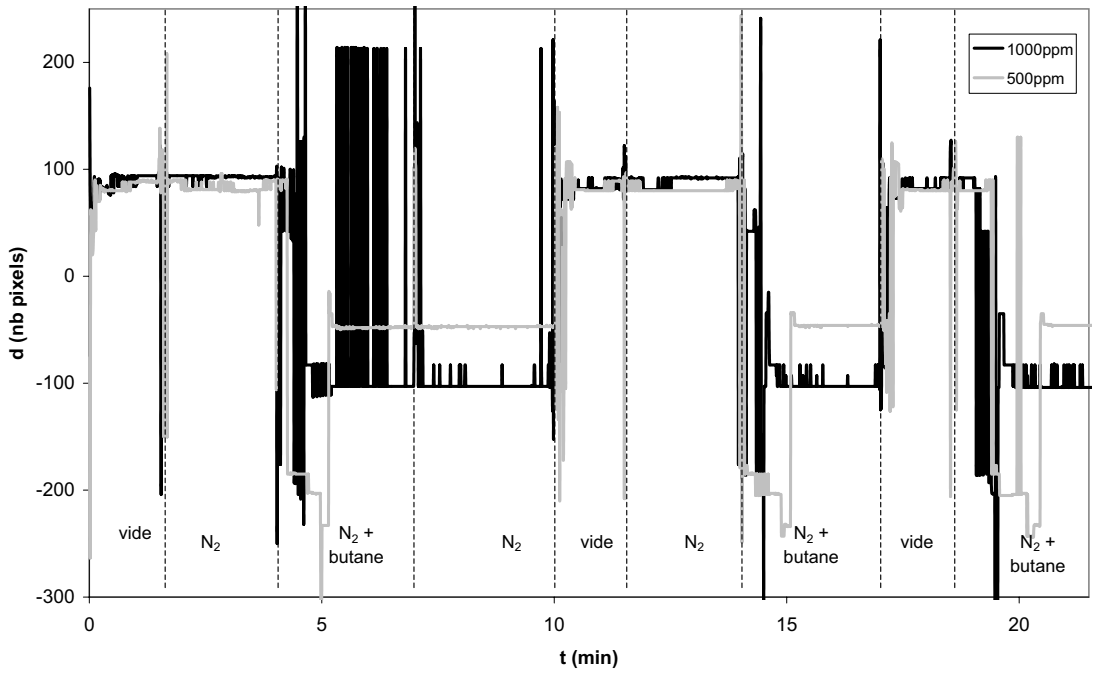


FIG. 6.12 – Réponse optique du PHMS obtenue pour différentes concentrations de butane dans l'azote par acquisition avec la caméra CMOS

On remarque que le signal varie en fonction des cycles de gaz introduits dans l'enceinte. La présence d'artéfacts vient perturber la lecture des courbes, surtout du pompage sous vide (entre 10 et 11 min 30) ou l'introduction du butane (courbe de 1000 ppm, entre 4 et 7 minutes). Nous avons donc schématisé les réponses optiques de la fig.6.12 en utilisant des droites pour exploiter les informations données par le programme. Le résultat est donné en fig.6.13

Le signal subit une variation pendant le pompage sous vide et pendant l'introduction du butane, comme lorsqu'on utilise la photodiode. Cette variation du signal est due au déplacement de la ligne de mode. Le signal ne varie pas en présence de l'azote et reste stabilisé à un décalage de 100 pixels quelle que soit la concentration. En revanche, la ligne se déplace de 200 pixels lorsqu'on introduit 1000 ppm de butane, et de seulement 150 pixels pour 500 ppm. La largeur de chaque pixel est de 10 μm (donnée constructeur de la caméra). On a donc un décalage angulaire de $\Delta\theta_s = 5$ x 10^{-4} rad pour 1000 ppm et $\Delta\theta_s = 3.75$ x 10^{-4} rad pour 500 ppm. On trouve alors avec $\theta_s = 6.107^\circ$ ΔN = 4.97 x 10^{-4} pour 1000 ppm et ΔN = 3.72 x 10^{-4} pour 500 ppm. Cette différence peut s'expliquer par un réglage différent de l'alignement des optiques entraînant un contraste de

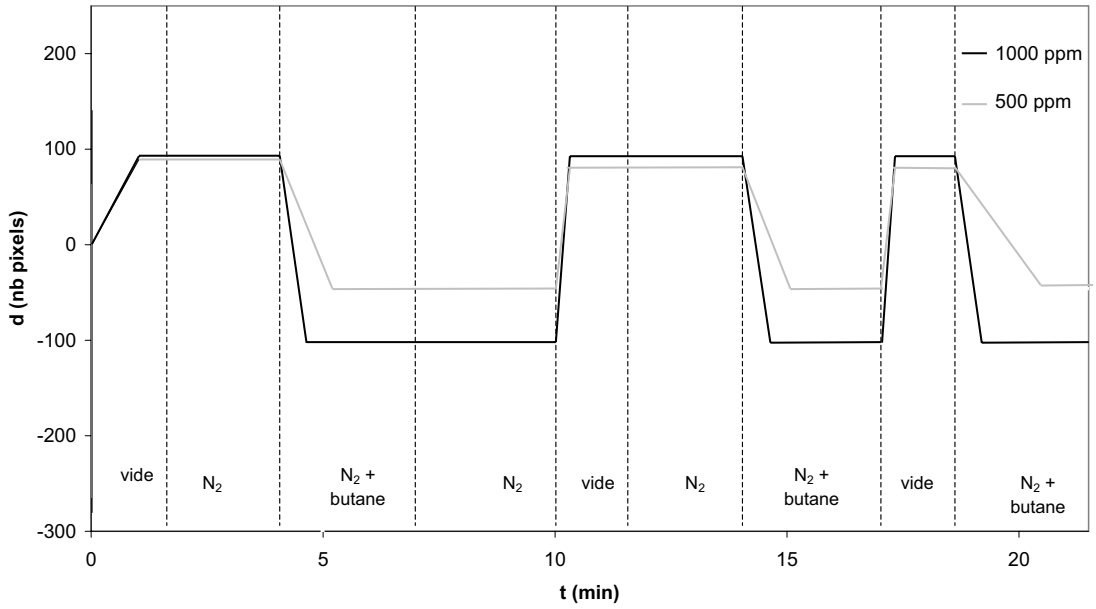


FIG. 6.13 – Réponse optique simplifiée du PHMS à partir de la fig.6.12

ligne de mode moins prononcé pour la courbe 500 ppm. Il faut toutefois noter la stabilisation du signal une fois qu'il y a saturation de tous les sites actifs à la surface du film. On observe que le temps mis par le signal pour se stabiliser décroît avec la concentration. Si l'on fait l'analogie avec le chapitre 5 en considérant ces temps comme les des temps réponses, alors on trouve des valeurs comparables : environ 45 secondes pour 1000 ppm, 1 min 30 pour 500 ppm. Enfin, on peut remarquer la bonne reproductibilité des niveaux atteints par le signal : le vide stabilise toujours le signal à 100 pixels, et le butane induit un décalage de 200 pixels pour 1000 ppm et de 150 pixels pour 500 ppm. La mesure pour 100 ppm n'est pas reportée sur cette figure car elle présente trop de fluctuations.

6.3 Résultats expérimentaux obtenus avec le démonstrateur

6.3.1 Utilisation de la fonction Δ

Le réseau en Ta_2O_5 recouvert de PHMS a été placé dans le démonstrateur afin de réaliser des tests de sensibilité à l'aide de la diode laser et de la caméra CMOS. La fig.6.14 donne un aperçu de l'image de la ligne délivrée par la caméra

et de son profil obtenu par le programme décrit plus haut.

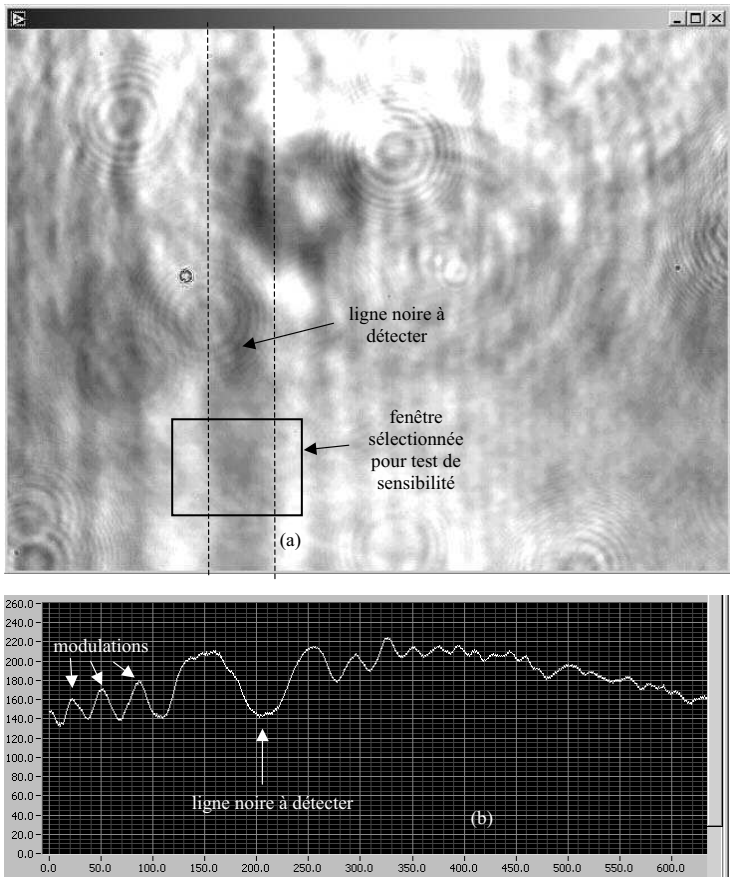


FIG. 6.14 – Image de la ligne de mode recueillie par la caméra CMOS (a) et son profil (b) quand le réseau est placé dans le prototype et éclairé avec la diode laser

La fig.6.14(a) montre que l'image recueillie par la caméra est extrêmement bruitée. La présence d'impuretés sur les différentes surfaces optiques (lentille de la diode laser, surface du réseau, hublot assurant l'étanchéité), de modulations en intensité, du speckle et du contraste faible perturbent fortement le signal. Le faisceau issu de la diode laser est de moins bonne qualité que celui du laser He-Ne utilisé pour les tests du chapitre 5. On remarque d'ailleurs sur le profil représenté sur la fig.6.14(b) que la ligne n'est pas bien isolée des autres modulations présentes dans l'image. Ces modulations introduisent des minima locaux comparables à celui de la ligne que l'on veut détecter. Pour cette raison, il a été ajouté dans le programme la possibilité de réduire manuellement la dimension de la matrice de pixels traités pour augmenter ainsi le contraste. En réduisant ainsi la matrice à une fenêtre ne comprenant que les bords de la ligne, seul le minimum

de l'intensité représentant la ligne de mode est sélectionné. Par exemple, pour le test de sensibilité présenté ci-après en fig.6.15, nous avons appliqué un fenêtrage sur la zone montrée en fig.6.14(a) afin de se débarrasser des oscillations présentes de part et d'autre de la ligne de mode.

Le démonstrateur a été testé suivant le protocole décrit dans la partie 4.2. Les mêmes durées d'exposition ont été choisies bien que le volume à remplir par les gaz soit plus réduit (0.5 L contre 2 à 3 L pour l'enceinte en verre) afin de pouvoir comparer les résultats. La fig.6.15 donne la réponse du démonstrateur pour du butane dilué dans l'azote.

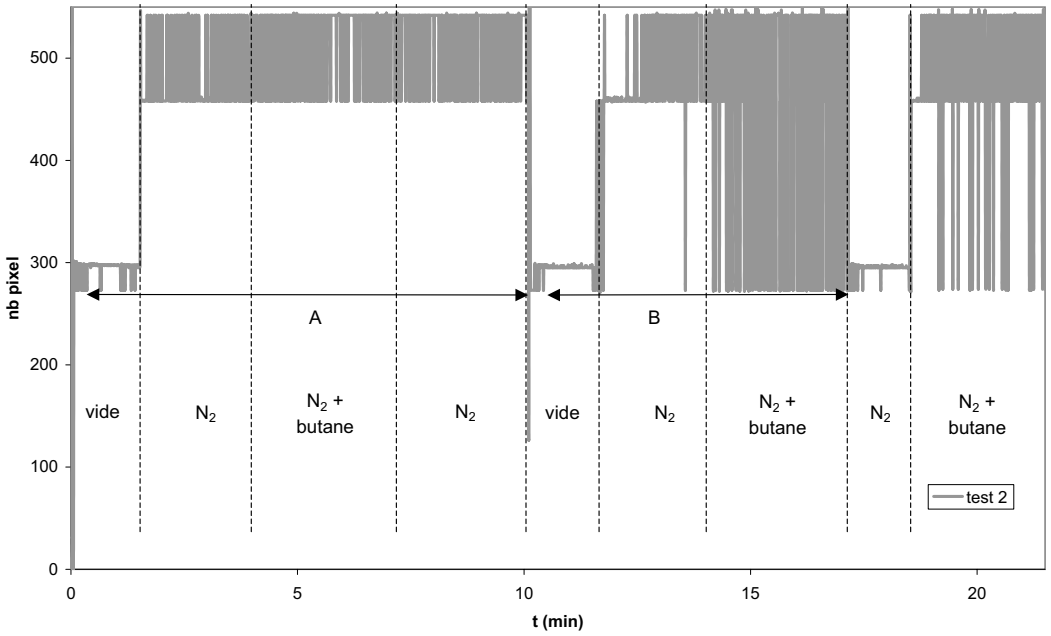


FIG. 6.15 – Réponse du prototype à 1000 ppm de butane dilué dans l'azote

La fig.6.15 montre un décalage de 150 pixels sous l'effet de la mise sous vide. Quand l'azote est introduit, on constate une variation immédiate du signal qui devient fortement bruité. On peut attribuer ce comportement à la présence de fuites au niveau des raccords des tubulures du démonstrateur. On assiste en effet à une remontée rapide la pression dans le démonstrateur dès l'arrêt du pompage. Ces fuites font entrer des impuretés et de l'humidité qui peuvent perturber la réponse du capteur. Il n'y a pas de différence de la réponse lorsqu'on introduit le butane. Le signal continue à osciller entre un décalage de 450 et 550 pixels. Il redescend à un décalage de 300 pixels quand on refait le vide. La partie B de la courbe montre que le signal n'est pas répétable lorsqu'on applique le même en-

chaînement d'exposition aux gaz. En particulier, lors de la deuxième exposition au butane, le signal fluctue sur plus de 250 pixels. Ceci provient probablement du fait que le décalage de la ligne est tellement faible entre chaque acquisition d'image qu'il est masqué par les fluctuations de puissance de la diode laser, comme précédemment observé. Par ailleurs, si le décalage angulaire dû à la présence du butane est le même que pour l'expérience décrite dans le paragraphe "Résultats expérimentaux préliminaires" dans la partie 6.2.2, il sera plus difficile de le détecter à cause de la distance très réduite entre la caméra et le réseau (environ 3 cm). Il semble que le programme ne soit pas adapté à la détection de décalages aussi faibles issus d'un signal fortement bruité. Son utilisation pour le prototype est donc compromise. Il faut donc trouver un moyen de réduire le bruit pour avoir une image plus exploitable, et trouver un algorithme plus performant.

6.3.2 Solution alternative

Un traitement de l'image par une méthode améliorée d'un algorithme développé au laboratoire est en cours d'étude [69]. Il est utilisé pour détecter la présence d'une droite dans une image bruitée, ce qui est parfaitement adapté à notre cas. Nous ne détaillerons pas ici le fonctionnement de cet algorithme écrit sous Mathlab® et qui rentre dans le domaine du traitement du signal. Précisons seulement que cette méthode propose un formalisme particulier afin de transcrire le contenu d'une image en un signal. Il emploie des méthodes "Haute Résolution" du traitement d'antenne afin de retrouver deux paramètres caractérisant une droite comprise dans une image :

- son angle θ par rapport à la verticale (algorithme d'estimation TLS-ESPRIT) [70]
- son offset distance à un côté de l'image x_d (algorithme d'estimation MF-BLP) [71]

Dans notre cas, le traitement renvoie en plus une droite qui représente la ligne. La fig.6.16 est le résultat du traitement appliqué à l'image de la fig.6.14.

La fig.6.16 montre que la ligne de mode est bien détectée grâce à l'algorithme. La démarche va consister à insérer ce traitement à chaque acquisition d'image. Le temps de calcul total pour une matrice de 250x250 pixels est de 0.66 s pour l'angle et de 1.2 s pour le calcul de l'offset. Si on cherche à afficher le résultat du traitement pour chaque acquisition d'image, un temps de 12 secondes est nécessaire. Cette option rédhibitoire pour la réalisation d'un capteur rapide est facultative

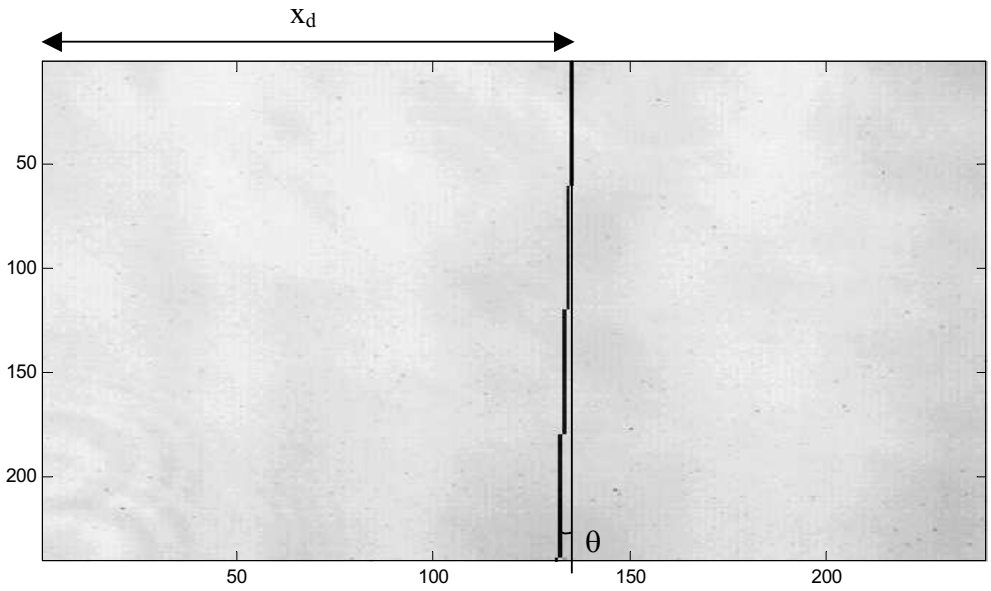


FIG. 6.16 – Application des algorithmes TLS-ESPRIT et MFBLP sur l'image de la ligne de mode de la fig.6.14

puisqu'il s'agit de traiter les valeurs de l'offset x_d. Par ailleurs, les premiers tests réalisés à partir d'images issues du démonstrateur montrent que les résultats du traitement dépendent fortement du contraste de la ligne, qui reste beaucoup trop faible à ce jour. Une étude sur le traitement du bruit est en cours d'étude pour pallier à ce problème. Par ailleurs, une étude des améliorations (mécanique, source optique, qualité des couches utilisées) à apporter au démonstrateur pour valider son fonctionnement doit encore être menée.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à réduire les dimensions du banc de mesure. Pour cela, nous avons remplacé le prisme par un réseau qui assure avantageusement le couplage de la lumière dans la couche de matériau sensible. Le laser He-Ne a été remplacé par une diode laser, et la photodiode Si par une caméra CMOS.

La réalisation du réseau se heurte à plusieurs obstacles : la gravure doit être réalisée sur une surface minimale de 1x1 cm^2 si l'on veut pouvoir focaliser de manière efficace le laser sur la surface structurée. Ceci demande un temps de gravure de l'ordre de 5 à 6 heures, ce qui est rédhibitoire pour une application industrielle.

La gravure du réseau par photolithographie et lift-off est en cours d'élaboration en partenariat avec plusieurs laboratoires. Nous pourrons donc bientôt réaliser des test de sensibilité à partir d'un réseau gravé directement dans une couche sensible.

Enfin, nous avons développé un programme pour traiter les données issues de la caméra. Ce programme est capable de détecter les déplacement de la ligne de mode, mais du fait du bruit important présent dans le signal, les informations relatives à la concentration de gaz introduite dans l'enceinte de mesure sont perdues. Ces résultats préliminaires sont encourageants dans la mesure où il est possible d'extraire une information de la caméra. En revanche, le programme s'avère inefficace dans le cas où il est utilisé avec le démonstrateur. Une autre méthode basée sur l'algorithme ESPRIT est en cours de développement au laboratoire. Son utilisation devrait permettre d'apporter une solution adaptée.

Conclusion Générale

Les capteurs à gaz trouvent de nombreuses applications aujourd'hui : dans le secteur pétrochimique (surveillance des installations chimiques, raffineries, plates-formes pétrolières), dans la surveillance de l'environnement, dans les centres de retraitement des eaux, dans la distribution de gaz, dans l'industrie du semi-conducteur ou pour les process médicaux et biologiques. Il apparaît que l'aspect optique pour la détection d'espèces chimiques occupe une place qui ne cesse de croître si l'on se réfère à l'abondante bibliographie relative à cette thématique. Il s'agit de répondre, entre autres, à un besoin axé sur des limites de détection toujours plus basses, une fiabilité plus restrictive, des coûts plus faibles, à cause notamment de législations plus draconiennes. La solution proposée dans le cadre de ce travail est la mesure des variations des propriétés optiques d'un matériau déposé en couche mince sous l'effet d'un gaz. L'utilisation de l'optique guidée confère au système de détection une grande sensibilité à tout évènement extérieur perturbateur.

Ce travail aura permis de démontrer qu'il est possible de déposer en couches minces des oxydes métalliques sensibles habituellement utilisés dans des capteurs dits résistifs basés sur la mesure de la variation de la conductivité consécutive à l'adsorption de gaz à la surface du matériau. Ces couches minces présentent des performances optiques qui autorisent l'utilisation de l'optique guidée comme moyen de détection. Nous avons montré que la variation de conductivité s'accompagnait nécessairement d'une modification de l'indice de réfraction de l'oxyde.

Nous avons caractérisé une gamme de matériaux sélectionnés dans la littérature pour leur sensibilité aux hydrocarbures et/ou à l'ozone : le ZnO, le SnO_2,

le $BaTiO_3$, le PolyHeptylMethylSiloxane (PHMS), le TiO_2 et le WO_3. Ces matériaux ont été déposés par les différents partenaires européens du projet Nanophos. Nous avons montré que les paramètres de dépôts choisis n'avaient qu'une faible influence sur la qualité optique des couches, leur morphologie ou leur microstructure.

Le montage développé au laboratoire autour du dispositif du coupleur à prisme a permis de mesurer des variations d'indice effectif de couches guidantes de l'ordre de 10^{-4} et de détecter des concentrations de butane ou de propane aussi faibles que 100 ppm pour le ZnO, le SnO_2, le $BaTiO_3$ et le PolyHeptylMethylSiloxane. Nous avons ainsi validé le concept de "sensibilité optique" de matériaux à un gaz. Toutefois, les contraintes techniques liées à la réalisation d'un système de chauffage efficace permettant d'atteindre 250 à 300°C ont empêché les mesures de dépendance en température. Ainsi, nous n'avons pas pu étudier la cinétique de désorption naturelle des gaz qui nécessite de l'énergie apportée par chauffage. La solution adoptée pour le moment est la mise sous vide de l'enceinte de test pour désorber les molécules de gaz des matériaux en couches minces. Nous n'avons pas non plus pu mettre en évidence la sensibilité des matériaux testés à l'ozone à température ambiante. Il est primordial de trouver un système permettant d'atteindre une température d'au minimum 250°C pour estimer l'amélioration de la sensibilité, de la sélectivité et surtout de la réversibilité de ce système de détection. Le chauffage des matériaux devrait permettre de détecter une sensibilité à l'ozone. Une étude complémentaire sur le dopage des matériaux sera aussi nécessaire pour statuer sur la sélectivité des couches.

Nous avons réalisé un démonstrateur en remplaçant le système de couplage de la lumière par prisme dans le matériau par un réseau. Nous avons adopté un système diode laser - réseau - caméra CMOS pour détecter le déplacement de la ligne de mode correspondant au mode guidé au cours de temps. Les premiers résultats montrent qu'il est possible de recouvrir un réseau non sensible par une couche de polymère très fine (quelques nanomètres) pour détecter des concentrations de butane aussi faibles que 100 ppm. En revanche, le remplacement de la photodiode par une caméra CMOS de la ligne de mode s'est avéré assez compliqué du fait du profil d'intensité. En effet, le contraste de la ligne de mode étant très faible et l'image très bruitée, l'algorithme développé au laboratoire montre vite ses limites pour un dispositif avec des dimensions aussi réduites. Des codes de traitement

du signal basés sur l'algorithme ESPRIT sont en cours d'étude pour pallier à ce problème.

Cette technique de détection, même si elle n'en est qu'à ses débuts, offre des applications prometteuses. Certes, il reste des problèmes techniques à solutionner tels que le système de chauffage ou encore le traitement de l'image. Mais il est possible de décliner le concept de détection pour n'importe quel gaz si l'on prend soin de déterminer auparavant le matériau susceptible de développer une interaction avec ce gaz. Il reste encore aujourd'hui des espèces chimiques qui sont peu ou mal détectées, comme dans le domaine militaire (gaz bactériologiques et explosifs) où il existe un réel besoin de méthodes de détection optiques efficaces.

Bibliographie

[1] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi. SO_2 gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism. *Solid State Ionics*, 126(1-2) :175–179, November 1999.

[2] http ://www.zirox.de.

[3] H. Meixner and U. , Lampe. Metal oxide sensors. *Sensor and Actuators*, B33(1-3) :198–202, 1996.

[4] H. Nanto, Y. Yokoi, T. Mukai, J. Fujioka, E. Kusano, A. Kinbara, and Y. Douguchi. Novel gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator for environmental monitoring. *Materials Science and Engineering*, C12 :43–48, August 2000.

[5] C. Zimmermann, D. Rebiere, C. Dejous, J. Pistre, E. Chastaing, and R Planade. A love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds. *Sensors and Actuators*, B76 :86–94, June 2001.

[6] Paolo Bondavalli. *Microsystèmes optomécaniques à base d'InP pour l'analyse de gaz*. PhD thesis, Université Lyon, 2000.

[7] Oh D. B. and Hovde D. C. Wavelength-modulation detection of acetylene with a near-infrared external cavity. *Applied Optics*, 34(30) :7002–7005, October 1995.

[8] M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, and N. Jaffrezic-Renault. Simple intrinsic optical-fibre chemical sensor. *Sensors and Actuators*, B8 :161–166, May 1992.

[9] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, H. Gagnaire, C. Veillas, B. Berkova, M. Chomat, and V. Matejec. Optical fibre sensor coated with porous silica layers for gas and chemical vapour detection. *Sensors and Actuators*, B44 :495–498, 1997.

[10] J Homola, S. Yee, and G Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors : review. *Sensors and Actuators*, B54 :3–15, 1999.

[11] Samuel Choblet. Capteur à onde évanescente pour la détection de gaz et pour l'analyse biologique. Master's thesis, Université Aix-Marseille III.

[12] G. L. Duveneck, A. P. Abel, M. A. Bopp, G. M. Kresbach, and M. Ehrat. Planar waveguides for ultra-high sensitivity of the analysis of nucleic acids. *Analatyca Chemica Acta*, 469(1) :49–61, September 2002.

[13] JUNG CHONG HAK, JUNG HYUNG JIN, and KIM TAE SONG. Bar-type NO_x gas sensor having WO_3 sensing film. *European Patent Office, http ://ep.espacenet.com/*, (Patent # US6113859), 2000.

[14] ADDIEGO WILLIAM P. Metal oxide semiconductor catalyst hydrocarbon sensor. *European Patent Office, http ://ep.espacenet.com/*, (Patent # US6109095), 2000.

[15] Matsushita Electric Ind Co. Ltd and I. et al ATSUSHI. Reducing gas sensor. *European Patent Office, http ://ep.espacenet.com/*, (Patent # US4045178), 1977.

[16] Siemens AG, H Meixner, M. Seth, and M. Fleischer. Gas sensor and method for manufacturing the same. *European Patent Office, http ://ep.espacenet.com/*, (Patent # US6012327), 2000.

[17] C. Texas Instruments, Mahesan and A. Adam. Method and apparatus for infrared sensing of gas. *European Patent Office, http ://ep.espacenet.com/*, (Patent # US6067840), 2000.

[18] http ://www.ti.com/snc/docs/sensors/4gs.htm.

[19] Telaire Systems Inc. and J. Wong. Ndir gas sensor. *United States Patents and Trademark Office, http ://www.uspto.gov/*, (Patent # 5444249), 1994.

[20] Cerberus AG and M. Forster. Optoacoustic gas sensor. *United States Patents and Trademark Office, http ://www.uspto.gov/*, (Patent # 6 006 585), 1999.

[21] http ://www.estcal.com/techpapers/cargocontainerodors.doc.

[22] Ltd British Technology Group, J. Silver, K. R. Rickwood, and M. T. Ahme. Gas sensors and compounds suitable therefor. *United States Patents and Trademark Office, http ://www.uspto.gov/*, (Patent # 5 733 50), 1998.

[23] U. Hoefer, J. Frank, and M. Fleischer. High temperature Ga_2O_3-gas sensors and SnO_2-gas sensors : A comparison. *Sensors and Actuators*, B78(1-3) :6–11, August 2001.

[24] C. K. Kim, S. M. Choi, I. H. Noh, J. H. Lee, C. Hong, H. B. Chae, Jang G. E., and H. D. Park. A study on thin film gas sensor based on SnO_2 prepared by pulsed laser deposition method. *Sensors and Actuators*, B77(1-2) :463–467, June 2001.

[25] A. Lopes, E. Fortunato, P. Nunes, P. Vilarinho, and R. Martins. Correlation between the microscopic and macroscopic characteristics of SnO_2 thin film gas sensors. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8) :1349–1351, December 2001.

[26] P. Nunes, E. Fortunato, A. Lopes, and R. Martins. Influence of the deposition conditions on the gas sensitivity of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8) :1129–1131, December 2001.

[27] Hong Youl Bae and Gyeong Man Choi. Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method. *Sensors and Actuators*, B55(1) :47–54, April 1999.

[28] P. Nunes, E. Fortunato, and R. Martins. Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8) :1125–1128, December 2001.

[29] P. Mitra, A. P. Chatterjee, and H. S. Maiti. ZnO thin film sensor. *Materials Letters*, 35(1-2) :33–38, April 1998.

[30] W. S. HU, Z. G. LIU, J. SUN, S. N. ZHU, Q. Q. XU, D. FENG, and Z. M. JI. Optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(6) :853–857, June 1997.

[31] E. Özkan and F. Z. Tepehan. Optical and structural characteristics of sol-gel deposited tungsten oxide and vanadium-doped tungsten oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(3-4) :265–277, June 2001.

[32] M. Ruske, G. Brauer, J. Pistner, U. Pfaefflin, and J. Szczyrbowski. Properties of SnO_2 films prepared by dc and mf reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 351(1-2) :146–150, August 1999.

[33] S. A. Aly, N. Z. El Sayed, and M. A. Kaid. Effect of annealing on the optical properties of thermally evaporated ZnO films. *Vacuum*, 61(1) :1–7, April 2001.

[34] J.L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C.G. Granqvist, and V. Lantto. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. *Thin Solid Films*, 391(2) :255–260, July 2001.

[35] M. I. Baraton, L. Merhari, H. Ferkel, and J. F. Castagnet. Comparison of the gas sensing properties of tin, indium and tungsten oxides nanopowders : carbon monoxide and oxygen detection. *Materials Science and Engineering*, C19(1-2) :315–321, January 2002.

[36] S. Sekimoto, H. Nakagawa, S. Okazaki, K. Fukuda, S. Asakura, T. Shigemori, and S. Takahashi. Fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide. *Sensors and Actuators*, B66(1) :142–145, 2000.

[37] W. Göpel and K. D. Schierbaum. SnO_2 sensors : Current status and future prospects. *Sensors and Actuators*, B26(1-3) :1–12, 1995.

[38] G. Hanisch, R.P. Podgorsek, and H. Franke. Origin of optical anisotropy in planar polymer waveguides. *Sensors and Actuators*, B51(1-3) :348–354, August 1998.

[39] B. P. J. de Lacy Costello, P. Evans, N. Guernion, N. M. Ratcliffe, P. S. Sivanand, and G. C. Teare. The synthesis of a number of 3-alkyl and 3-carboxy substituted pyrroles ; their chemical polymerisation onto poly(vinylidene fluoride) membranes, and their use as gas sensitive resistors. *Synthetic Metals*, 114(2) :181–188, August 2000.

[40] COLLA JEANNINE O and THOMA PAUL E. Nitrogen dioxide sensing element and method of sensing the presence of nitrogen dioxide. *European Patent Office, http ://ep.espacenet.com/*, Patent # US4142400.

[41] H. Nanto, Y. Yokoi, T. Mukai, J. Fujioka, E. Kusano, A. Kinbara, and Y. Douguchi. Novel gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator for environmental monitoring. *Materials Science and Engineering*, C12(1-2) :43–48, August 2000.

[42] Isabelle Ronot-Trioli. *Etude de polymères spécifiques pour la détection du méthane et de vapeurs chimiques à l'aide d'un capteur intrinsèque à fibre optique.* PhD thesis, Université Saint Etienne, 1992.

[43] J. W. Grate and M. H. Abraham. Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays. *Sensors and Actuators*, B3 :85–111, 1991.

[44] T. E. Brook and R. Narayanaswamy. Polymeric films in optical gas sensors. *Sensors and Actuators*, B51(1-3) :77–83, August 1998.

[45] M Benounis, N Jaffrezic-Renault, J-P Dutasta, K Cherif, and A Abdelghani. Study of a new evanescent wave optical fibre sensor for methane detection based on cryptophane molecules. *Sensors and Actuators*, B107 :32–39, 2005.

[46] Hidehito Nanto. Intelligent chemical sensor using polymer-film-coated quartz resonator. *Materials ; Journal of Engineering and Applied Science*, 2 :2090–2094, 1996.

[47] J. D. Wright, A. Cado, S. J. Peacock, V Rivalle, and A. M. Smith. Effects of nitrogen dioxide on surface plasmon resonance of substituted phthalocyanine films. *Sensors and Actuators*, B29(1-3) :108–114, October 1995.

[48] J. Brandrup and E.H. Immergut. *Polymer Handbook, Part VI.* Wiley Sciences, 3rd edition, 1989.

[49] Krevelen. *Properties of Polymers, Part III.* Elsevier, 1976.

[50] S. R. Morrison. *Semiconductor sensors.* S. M. Sze, john Wiley and Sons inc. edition.

[51] Bruhat. *Cours de physique générale.* Ed. Masson and Cie, 1959. chap. XVII.

[52] P.K. Tien, R. Ulrich, and R.J. Martin. Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 14(9) :291–294, May 1969.

[53] Fabien Lemarchand. *Etude et réalisation de réseaux de diffraction pour le filtrage optique bande étroite.* PhD thesis, Université Aix-Marseille III, 1995. chap. 3, page 34.

[54] M. Vrňata, V. Myslik, F. Vysloužil, M. Jelinek, J. Lančok, and J. Zemek. The response of tin acetyl acetylacetonate and tin dioxide-based gas sensors to hydrogen and alcohol vapours. *Sensors and Actuators*, B71 :24–30, 2000.

[55] B. Angleraud, F. Garrelie, Tetard F., and A. Catherinot. Study of particules ejected after pulsed laser ablation of a graphite target. *Applied Surface Science*, 138-139 :507–511, 1999.

[56] Serge Monneret. *Coupleur à prisme à deux faisceaux pour la caractérisation d'effets non linéaire thermiques dans les couches minces.* PhD thesis, Université Aix-Marseille III, 1996.

[57] Pascal Huguet-Chantôme. *Mesure de propriétés thermiques de matériaux diélectriques en couches minces par optique guidée.* PhD thesis, Université Aix-Marseille III, 2001.

[58] Ji Nan Zeng, Juay Kiang Low, Zhong Min Ren, Thomas Liew, and Yong Feng Lu. Effect of deposition conditions on optical and electrical propoerties of ZnO films prepared by pld. *Applied Surface Science*, 197-198 :362–367, september 2002.

[59] M. Manso-Silván, L. Fuentes-Cobas, R. J. Martín-Palma, M. Hernández-Vélez, and J. M. Martínez-Duart. $BaTiO_3$ thin films obtained by sol-gel spin coating. *Surface and Coatings Technology*, 151-152 :118–121, March 2002.

[60] http ://www.intlsensor.com.

[61] M. Bendahan, R. Boulmani, J.L. Seguin, and K. Aguir. Characterization of ozone sensors based on WO_3 reactively sputtered films : influence of O_2 concentration in the sputtering gas, and working temperature. *Sensors and Actuators*, B100 :320–324, 2004.

[62] S.J. Gentry and T.A. Jones. The role of catalysis in solid-state gas sensors. *Sensors and Actuators*, 10 :320–324, 1986.

[63] T. Mazingue, L. Escoubas, F. Flory, L. Spalluto, G. Socol, C. Ristoscu, E. Axente, S. Grigorescu, I. Mihailescu, and N. Vainos. Nanostructured ZnO coatings grown by pulsed laser deposition for optical gas sensing of butane. *Journal of Applied Physics*, 98 :074312, 2005.

[64] T. Mazingue, L. Escoubas, F. Flory, P. Jacquouton, A. Perrone, E. Kaminski, A. Piotrowska, I. Mihailescu, and P. Atanasov. Optical characterizations of ZnO, SnO_2, and TiO_2 thin films for butane detection. *Applied Optics*, 45, Issue 7 :1425–1435, 2006.

[65] L. Escoubas, K. Aguir, T. Mazingue, F. Flory, M. Bendahan, and C. Forestier. Détecteur et procédé de détection optique et électrique d'au moins un gaz déterminé dans une atmosphère ambiante. (FR2871573), 2005.

[66] L. Escoubas, T. Mazingue, F. Flory, and C. Forestier. Procédé de détection et détecteur optique de gaz. (FR2871571), 2005.

[67] P. Candeloro, A. Carpentiero, S. Cabrini, E. Di Fabrizio, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, and A. Gerardino. SnO_2 sub-micron wires for gas sensors. *Microelectronic Engineering*, 78-79 :178–184, mars 2005.

[68] Y. Bazi, L Bruzzone, and F. Melgani. An unsupervised approach based on the generalized Gaussian model to automatic change detection in multitemporal SAR images. *IEEE Trans. Geoscience Remote Sensing*, 43(4) :874–887, April 2005.

[69] Julien Marot. Rapport de dea : Caractérisation d'objets dans les images par des méthodes haute résolution. Master's thesis, Université Aix-Marseille III, 2004.

[70] H. K. Aghajan and T. Kailath. Sensor array processing techniques for super resolution multi-line-fitting and straight edge detection. *IEEE Trans. on IP*, 2, issue 4 :454–465, 1993.

[71] S. Bourennane and J. Marot. Line parameters estimation by array processing methods. *IEEE int. conf. ASSP*, 4 :965–968, 2005.

Annexe 1 : Paramètres de dépôt des couches

Dépôt du ZnO par ablation laser

Echantillons préliminaires

echantillon	**Pression O_2 (Pa)**	**T substrat (°C)**	**Décharge RF**	**nb pulses**
ZO1	5	200	off	5000
ZO3	5	400	off	4000
ZO13	1	300	off	2500

Echantillons optimisés

distance cible substrat : 4 cm
pression O_2 : 5 Pa
température substrat : 400 ^{o}C
fluence du laser 2 J/cm^2

echantillon	**nb pulses**	**remarques**
Zox2	5468	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox3	6016	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox4	6560	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox5	8000	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox6	7200	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox7	6600	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox8	6920	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox9	7000	substrat FS 1 x 1 cm^2
Zox11	7000	substrat ϕ 25 mm
Zox12	6000	substrat ϕ 25 mm
Zox13	6500	substrat ϕ 25 mm
Zox14	5500	substrat ϕ 25 mm

Echantillons pour étude de répétabilité du process : Zox18, Zox19, Zox20, Zox21 et Zox22

distance cible substrat : 4 cm
pression O_2 : 5 Pa
température substrat : 400 ^{o}C
fluence du laser 2 J/cm^2
substrat : FS 1 x 1 cm^2
nombre de pulses laser : 7000
Zox18, Zox19 and Zox20 ont été déposées avec une face de la cible, Zox20 et Zox21 avec la face opposée.

Dépôt du $BaTiO_3$ par ablation laser

film	**pression O_2 (Pa)**	**T_S (^oC)**	**Energie laser (mJ)**	**dim spot (mm^2)**	**Fluence laser (J/mm^2)**	**distance c-s (cm)**	**Nb pulses**
BTO11	0.5	670	300	3.5 x 1.5	3.8	6	8 000
BTO13	0.5	670	300	3.1 x 1.1	5.9	5	12 000
BTO15	0.5	760	300	3.1 x 1.1	5.9	7	15 000
BTO17	0.1	670	300	3.1 x 1.1	5.9	7	20 000
BTO18	0.1	760	300	3.1 x 1.1	5.9	7	20 000
BTO20	0.5	760	300	2.8 x 1.0	7.1	7	35 000
BTO22	0.5	760	300	3.5 x 1.5	3.8	7	30 000
BTO25	0.5	760	320	4.3 x 2.3	2.2	4	30 000
BTO31	0.1	760	300	3.1 x 1.1	5	7	21 000
BTO32	0.1	760	300	3.1 x 1.1	5	7	21 000
BTO33	0.1	760	300	3.1 x 1.1	5	7	21 000
BTO34	0.1	760	300	3.1 x 1.1	5	7	21 000
BTO35	0.1	760	300	3.1 x 1.1	5	7	21 000

Dépôt du SnO_2 par ablation laser

distance cible-substrat : 6 cm

echantillon	**pression O_2 (Pa)**	**T substrat ($^\circ$C)**	**fluence ($J.cm^{-2}$)**	**nb pulses**
SnPd02	10	25	10	15 000
SnPd25	10	350	10	20 000
SnPd27	10	500	10	20 000
SnPd29	10	350	10	20 000

Les échantillons SnPdQ25, 27 et 29 ont été refroidis à une vitesse de 3°C/min. SnPdQ29 a en plus subi un recuit par laser (25 pulses d'une fluence de 65 $mJ.cm^{-2}$ dans l'air).

Dépôt de ZnO et TiO_2 par ablation laser (NIL-PRP)

Tous les films ont été déposés sur des substrats en silice (001).

echantillon	**cible**	**pression O_2 (Pa)**	**Temp. substrat (°C)**	**distance c-s (cm)**	**fluence ($J.cm^{-2}$)**	**nb pulses**
TO29	TiO_2 :Pt3%	26	550	6	3.6	50 000
ZO25	ZnO	13	350	5	3.6	50 000
ZO27	ZnO	13	150	5	4	50 000
ZO28	ZnO	13	25	5	2.5	50 000

Dépôt de ZnO et TiO_2 par ablation laser (IEBAS)

Tous les films ont été déposés sur des substrats en silice (001).

échantillon	**pression O_2 (Pa)**	**T_S (^oC)**	**Fluence laser (J/cm^2)**	**distance c-s**	**Nb pulses**
Zn11034	5	300	1.5	4	10 800
Zn23114	5	300	1.5	4	10 800
Ti150903	10	500	1.5	4	10 800

Dépôt du WO_3 par pulvérisation

échantillon	**pression totale (Pa)**	**pression O_2 (Pa)**	**puissance RF (W)**	**T° (^oC)**	**temps dépôt (min)**
W76a	2.3×10^{-1}	1.1×10^{-1}	60	25	30
W76d	2.3×10^{-1}	1.1×10^{-1}	60	25	30

Dépôt du ZnO par pulvérisation

La couche de ZnO a été déposée sur un substrat en quartz par pulvérisation à partir de cible en ZnO avec un plasma d'argon.

échantillon	**pression totale (Pa)**	**courant cathode (mA)**	**vitesse de dépôt (nm/min)**
ZNIET	1	160	60

Annexe 2 : Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques. Depuis deux décennies, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs :

– l'analyse quantitative,

– l'information sur la nature chimique des éléments.

On rappelle ici les principes de la photoémission et les caractéristiques techniques de la spectrométrie XPS.

Principe de la photoémission

En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie hν. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 KeV.

Les sources X fréquemment utilisées, le magnésium et l'aluminium émettent, par exemple, respectivement à 1253.6 et 1486.6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome.

Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'or-

bitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie hν :

$$h\nu = E_{cintique} + E_{liaison} + \Phi_{travail\ de\ sortie} \tag{6.5}$$

avec hν : énergie incidente du faisceau de rayon X.
$E_{cintique}$: énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon.
$E_{liaison}$: énergie de liaison de l'électron dans l'atome.

Energie du photoélectron

Le photoélectron quitte la matière lorsqu'il possède une énergie cinétique suffisante . Pour déterminer l'énergie de liaison qu'il avait dans cette matière, nous devons d'abord connaître son énergie cinétique à la sortie.

Un système de lentille attire l'électron vers un analyseur hémisphérique. Cet analyseur est constitué de deux plaques, elles mêmes portées à un potentiel. L'électron en entrant dans l'analyseur est soumis à un champ électrique E dont les forces résultantes lui font décrire une trajectoire répondant à l'équation.

$$F = qE = m(V^2/R) \tag{6.6}$$

avec F : Force, V : vitesse, R : rayon de la trajectoire, E : champ électrique résultant du potentiel U, m : masse de l'électron et q : sa charge.

D'aprés cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel U, correspond une énergie cinétique. L'analyseur hémisphérique se comporte en filtre d'énergie.

Résumé

Les capteurs à oxyde métallique sont couramment utilisés pour la détection d'espèces chimiques. Le principe de mesure repose sur la variation de la conductivité de surface d'un film d'oxyde métallique consécutif à l'adsorption d'un gaz. Il a été démontré que cette variation de conductivité s'accompagne d'une modification de l'indice de réfraction du matériau sensible. Le travail de thèse a consisté à élaborer un nouveau type de capteur basé sur la variation de l'indice de réfraction de tels matériaux sensibles soumis à un gaz. Ce capteur utilise la technique des "m-lines" (lignes de modes) pour détecter la variation d'indice. La littérature a permis d'identifier certains matériaux susceptibles d'être sensibles aux gaz que Cybernétix souhaite détecter (le butane et l'ozone). Ces matériaux ont été déposés et caractérisés et afin d'optimiser leur propriétés optiques (faible absorption optique, faible diffusion, ...), leur propriétés morphologiques (rugosité) et leur sensibilité au gaz. Un banc de mesure a été réalisé pour la mesure de la sensibilité au butane, au propane et à l'ozone en fonction de la concentration de gaz et de la température (jusqu'à 100°C) . Un démonstrateur du principe de capteur a été développé à l'aide d'un réseau coupleur pour l'intégration optique du dispositif.

Abstract

Metal oxide sensors are widely used for chemical species detection. They are based on the electric conductivity variation measurement of a thin semiconductor layer subjected to the target gas exposure. It has been proved that the conductivity variation is linked to a modification of the refractive index of the material. This work deals with the study of a new type of gas sensor based on the measurement of refractive index variations of a sensitive film. Sensitive materials for specific gas detection (butane and ozone) have been identified in the literature. They have been depostited and characterised by various methods to enhance their optical and morphological properties for an optimal gas sensitivity. Sensivitivity and selectivity to other gases as function of gas concentration and working temperature have been studied. Integration of optical elements has lead to the realisation of an industrial demonstrator.

Mots-clés :
Optique guidée, indice de réfraction, adsorption, absorption, capteurs, technique des "m-lines"