

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université des Frères Mentouri Constantine
Faculté des Sciences de la Technologie
Département d'Électronique



N° d'ordre : 50/D3C/2020

Série : 05/elect/2020

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3^{ème} cycle en LMD, électronique

Option : **Micro et nanotechnologies**

Présentée par :

Mr. AIMER Amer Abdeslam

THEME

Microcapteurs et multicapteurs de gaz : influence de la résistance électrique des éléments sensibles sur l'efficacité de détection

Soutenue le : 16/11/2020

Devant le jury :

Président :	A. HAOUAM	Prof. Univ. Frère Mentouri, Constantine 1
Rapporteur :	F. KERROUR	Prof. Univ. Frère Mentouri, Constantine 1
Rapporteur :	K. AGUIR	Prof. Aix Marseille, France
Examineurs :	A. BELLEL	Prof. Univ. Frère Mentouri, Constantine 1
	R. MAHAMDI	Prof. Univ. Mostefa B. Boulaid, Batna 2
	H. BOURIDAH	Prof. Univ. Mohammed Seddik B. Yahia, Jijel

Remerciements

Avant tout, à **DIEU** tout puissant pour la santé, la patience, et la volonté qu'il m'a donné pendant toutes ces années d'études afin que je puisse atteindre ce stade.

Je tiens en premier lieu à remercier infiniment et à exprimer toute ma gratitude envers mon directeur de thèse, Monsieur **Fouad KERROUR**, professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1. Pour avoir accepté de m'encadrer et proposé le sujet de cette thèse, pour ses précieux conseils, ses nombreux encouragements, ses directives scientifiques et sa disponibilité entière durant cette période afin d'assurer un bon déroulement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude Monsieur **Khalifa AGUIR**, de l'Université d'AIX Marseille, de m'avoir Co-encadré et accueilli au sein de son laboratoire afin d'accomplir des travaux durant mon stage long séjour.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur **A. HAOUAM**, professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine 1, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie chaleureusement Monsieur **R. MAHAMDI**, professeur à l'université Mostefa Benboulaïd de Batna 2, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Mr. **H. BOURIDAH** professeur à l'Université Mohamed Essedik Benyahia de Jijel pour s'être rendu disponible en vue du déplacement à l'Université Constantine 1 en acceptant de juger mon travail et de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **A. BELLEL**, professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine 1, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie infiniment mes collègues du laboratoire **MoDERNa** pour leur collaboration dans ce travail et leurs encouragements et leur sympathie. Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe Micro Capteurs & Instrumentation de l'**IM2NP** de l'Université d'Aix-Marseille en commençant par le Professeur **Marc BENDAHAN**, Responsable de l'équipe **MCI**, Mehdi, Alexandre, virginie qui m'ont enrichi professionnellement et personnellement.

Enfin, j'adresse ma reconnaissance, à tous ceux et celles qui ont de près ou de loin, contribué à l'élaboration de cette thèse.

A ma mère et ma famille pour avoir fait ce chemin avec moi...

Sommaire

Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Liste des acronymes et abréviations.....	ix
Introduction générale	1

Chapitre 1. Etat de l'art et généralités

1.1	Introduction	5
1.2	Qu'est-ce que les MEMS ?	5
1.2.1	Définition des microsystèmes.....	6
1.2.2	Applications des microsystèmes	6
1.3	Les capteurs chimiques.....	7
1.3.1	Définition	7
1.3.2	Les microcapteurs chimiques de gaz	7
1.3.3	Techniques d'analyse.....	7
1.3.4	Avantages des microcapteurs de gaz	9
1.3.5	Types des microcapteurs de gaz.....	9
1.3.6	Les multicapteurs de gaz.....	11
1.3.7	Caractéristiques : les performances recherchées	11
1.4	Les microcapteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (MOX).....	13
1.4.1	Les oxydes métalliques.....	13
1.4.2	Epaisseur et morphologie	14
1.4.3	Etapas de fabrication.....	15
1.5	Paramètres d'influence	16
1.5.1	Influence de la morphologie.....	16
1.5.2	Influence de l'humidité.....	16
1.5.3	Influence de la température	17
1.6	Conclusion.....	18

Chapitre 2. Développement et optimisation de la plateforme chauffante

2.1	Introduction	19
2.2	Composantes des plateformes chauffantes.....	19
2.2.1	Substrat et sa gravure	20
2.2.2	Membrane	21
2.2.3	Résistance chauffante (heater).....	22
2.2.4	Electrodes sensibles	22
2.3	Améliorations technologiques.....	23

2.3.1	Simulation thermique.....	24
2.3.2	Homogénéité de la température.....	25
2.3.3	Avantages de l'uniformité de la température	25
2.3.4	Positionnement du heater et des électrodes	26
2.3.5	Généralités sur les transferts thermiques	27
2.3.5.1	La conduction	28
2.3.5.2	La convection.....	28
2.3.5.3	Le rayonnement	29
2.4	Conclusion.....	30
Chapitre 3. Contrôle de l'interaction gaz/couche sensible		
3.1	Introduction	31
3.2	Interaction solide/gaz.....	31
3.2.1	Adsorption	31
3.2.2	La désorption	32
3.2.3	Théorie fondamentale de l'adsorption	32
3.2.4	La réaction d'oxydo-réduction	33
3.2.5	Conduction électrique dans les oxydes métalliques.....	35
3.3	Les capteurs de gaz à base de trioxyde de tungstène (WO ₃).....	36
3.3.1	Propriétés structurales du WO ₃	37
3.3.2	Propriétés électroniques du trioxyde de tungstène (WO ₃).....	41
3.3.3	Mécanismes réactionnels entre un gaz oxydants et réducteurs et le WO ₃	41
3.4	Rôle des métaux nobles	42
3.5	Facteurs d'influence sur la couche sensible	47
3.5.1	Facteurs affectant la sensibilité	47
3.5.2	Facteurs affectant la stabilité	48
3.5.3	Facteurs affectant la sélectivité	49
3.5.4	Système multicapteurs	49
3.5.5	Modulation en température.....	49
3.6	Conclusion.....	50
Objectifs de la thèse		51
•	Plateforme chauffante (étude thermique)	51
•	Couche sensible (influence de la pression d'O ₂ sur la réponse).....	51
Chapitre 4. Simulation du microsystème de détection		
4.1	Introduction	53
4.2	Approche et rappels	53
4.3	Présentation du modèle général	54
4.3.1	Ancienne plateforme chauffante	54

4.3.2	Design du modèle proposé.....	55
4.4	Méthodologie de modélisation sous COMSOL Multiphysics	56
4.4.1	Définition de l'étude	57
4.4.2	Réalisation de la géométrie.....	59
4.4.3	Paramétrage des matériaux	60
4.4.4	Propriétés et conditions aux limites	61
4.4.4.1	La conduction	62
4.4.4.2	La convection.....	62
4.4.4.3	Le rayonnement (radiation).....	63
4.4.5	Le maillage	64
4.4.5.1	Premier maillage : maillage grossier	64
4.4.5.2	Deuxième maillage : maillage par extrusion	65
4.5	Simulation de la plateforme chauffante.....	66
4.5.1	Validation du modèle de départ (design 0).....	66
4.5.1.1	Améliorations apportées au modèle	66
4.5.1.2	Simulation électrothermique.....	67
4.5.1.3	Comparaison de la modélisation du gradient thermique.....	68
4.5.2	Modèle de 4 électrodes et diamètre de 220µm (Design 0_4_D220)	69
4.5.3	Modèle de 4 électrodes et diamètre de 150µm (Design 0_4_D150)	71
4.5.4	Modèle de 2 électrodes et diamètre de 150µm (Design 0_2_D150)	73
4.6	Optimisation de la plateforme chauffante	74
4.6.1	Différentes largeurs des pistes du heater	74
4.6.2	Etudes des points chauds	75
4.6.3	Etudes du substrat (Si) en fonction de l'épaisseur (gap)	78
4.6.4	Etudes de la puissance consommée.....	79
4.7	Etude de nouveaux designs du heater.....	80
4.7.1	Design 2	80
4.7.2	Design 3	82
4.8	Conclusion.....	86
Chapitre 5. Effets de la pression partielle de l'O₂ et des nano-grains métalliques sur les propriétés de détection des capteurs de gaz à base de WO₃		
5.1	Introduction	87
5.2	Description des procédés de fabrication des capteurs	88
5.2.1	Dispositifs de tests.....	88
5.2.2	Élaboration de la couche sensible	89
5.2.3	Température de recuit de la couche sensible	91
5.2.4	Ajouts des nano-grains d'or (Au) par évaporation thermique.....	91

5.2.5	Bancs de test des capteurs.....	93
5.2.6	Protocoles de contrôle de la température.....	95
5.2.7	Bancs de test des capteurs sous ozone	96
5.3	Résultats et discussions	96
5.3.1	Comportement de la conductivité en fonction de la pression partielle de l'O ₂ ..	96
5.3.1.1	Test de l'échantillon témoin (Ech_0)	97
5.3.1.2	Effet de l'ajout de l'Au sur la conductivité (Ech_3).....	99
5.3.1.3	Comparatif des résultats des échantillons dopés avec l'Au	101
5.3.2	Caractérisation sous ozone (O ₃).....	105
5.3.2.1	Validation de la température du régime de fonctionnement.....	105
5.3.2.2	Effet du recuit (WO ₃ +Au) sur la réponse	106
5.3.2.3	Caractérisation sous ozone pour plusieurs concentrations.....	107
5.3.2.4	Comparatif des réponses de tous les échantillons sous ozone (O ₃).....	108
5.4	Conclusion.....	110
	Conclusion générale	112
	Références	115
	Abstract	125
	ملخص	126
	Résumé	127

Liste des figures

Figure 1.1 Evolution des microsystèmes au fil du temps	6
Figure 1.2 Schéma illustrant les différentes parties d'un détecteur de gaz	7
Figure 1.3 Nombre d'articles et de communications sur les capteurs à oxyde métallique publiés chaque année depuis 1971. Courbe prise d'une recherche Scopus.....	13
Figure 1.4 Techniques de fabrication principales des couches minces ou épaisses	16
Figure 1.5 Rapport entre la sensibilité et la température du ZnO/Al à 1000 ppm de CO	17
Figure 2.1 Exemples d'électrodes parallèles (a) et interdigitées (b)	23
Figure 2.2 Exemples de simulations électrothermiques pour des plateformes chauffantes	25
Figure 2.3 Exemple d'un emplacement des électrodes sensible sur le heater.....	27
Figure 3.1 Représentation d'après Figaro, du principe de fonctionnement d'un microcapteur à oxyde métallique	34
Figure 3.2 Mécanisme de formation des états (001).....	39
Figure 3.3 Illustration de la reconstruction de la surface de WO ₃ (001).....	40
Figure 3.4 Modèle structurelle de la surface WO ₃ (100)	40
Figure 3.5 Effet des nano grains métalliques déposés sur la surface sensible du capteur sur la sensibilité pour plusieurs gaz	42
Figure 3.6 Mécanisme par Spill-over.....	43
Figure 3.7 Mécanisme reverse Spill-over proposé par K. Grass	44
Figure 3.8 Mécanisme par effet électronique selon Morrison.....	45
Figure 3.9 Mécanisme par effet électronique selon Yamazoe	46
Figure 3.10 Effet de taille des grains sur la sensibilité dans les oxydes métalliques	47
Figure 4.1 Design du monocapteur en vue de dessus (a), en vue de coupe (b) et du multicapteur (c)	54
Figure 4.2 Les différentes parties du microcapteur étudié	55
Figure 4.3 Vue en coupe schématique des couches constituant le capteur de gaz.....	55
Figure 4.4 Géométrie 3D de la plateforme chauffante	56
Figure 4.5 Organigramme des étapes de la simulation sous COMSOL Multiphysics	57
Figure 4.6 1ère étape : Définition de l'étude	58
Figure 4.7 Géométrie du capteur sous COMSOL Multiphysics	60
Figure 4.8 Maillage du substrat en Silicium (grossier).....	65
Figure 4.9 Maillage d'extrusion	65

Figure 4.10 Vue 3D de la distribution de la température (design0).....	67
Figure 4.11 Variation de la température à la surface de la plateforme chauffante	68
Figure 4.12 Géométrie 2D du heater (Design 0_4_D220)	70
Figure 4.13 Distribution de la chaleur du design 0_4_D220	70
Figure 4.14 Géométrie 2D du heater (Design 0_4_D150)	71
Figure 4.15 Distribution de la chaleur	72
Figure 4.16 Géométrie 2D du heater (Design 0_2_D150)	73
Figure 4.17 Distribution de la chaleur du design 0_2_D150	73
Figure 4.18 Répartition de la température à la surface du heater pour plusieurs designs	74
Figure 4.19 Variation progressive de la largeur des entre-pistes	75
Figure 4.20 l'ajout d'un trou elliptique à la piste centrale du heater (a et b en μm)	76
Figure 4.21 Positionnement du « a » et « b » sur la piste du heater en μm	76
Figure 4.22 Variation de la température à la surface du heater pour différents axes (a, b) du trou elliptique dans la piste centrale.....	77
Figure 4.23 Représentation du gap sous environnement COMSOL	78
Figure 4.24 Si-gap en fonction de Tmax de la membrane.....	78
Figure 4.25 Comparaison entre la consommation d'énergie de nos résultats de simulation et le résultat expérimental.....	79
Figure 4.26 Géométrie et dimensions du design 2	80
Figure 4.27 Répartition de la température pour le design 2	81
Figure 4.28 Variation de la température à la surface de heater sur les deux axe X et Y(μm). 81	
Figure 4.29 Gravure du substrat (Si) et placement de la membrane ($\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4$).....	82
Figure 4.30 Géométrie et dimensions en 2D du design 3.....	83
Figure 4.31 Géométrie 3D du design 3 sous plusieurs angles.....	84
Figure 4.32 Distribution de la chaleur du design 3	84
Figure 4.33 Iso-surface de la température au niveau du capteur sensible	85
Figure 4.34 Variation de la température ($^{\circ}\text{C}$) à la surface de heater sur l'axe X (μm).....	85
Figure 5.1 Transducteur sans chauffage intégré.....	88
Figure 5.2 Pulvérisation cathodique réactive magnétron RF, a) Schéma de principe et b) Bâti multi cibles de pulvérisation cathodique MCI_IN2MP	90
Figure 5.3 Four de recuit	91
Figure 5.4 Banc d'évaporation thermique sous vide de l'équipe MCI_ IM2NP	92
Figure 5.5 dépôt d'or (Au) sur la couche sensible WO_3	93
Figure 5.6 Schéma du Banc de mesures sous air sec – sous vide	94

Figure 5.7 Schéma du bâti de tests électriques sous air sec – sous vide.....	94
Figure 5.8 Schéma de principe de la génération d’ozone avec la lampe UV	96
Figure 5.9 Représentation de la conductivité σ par rapport à l’inverse de la température [Log $\sigma = f(1000/T)$] de l’échantillon témoin soumis à trois cycles de chauffage/refroidissement successive.....	97
Figure 5.10 (a) Modèle de bande pour le mécanisme de la conduction (b) Diagramme de bande à la surface du WO ₃	99
Figure 5.11 Représentation de la conductivité σ par rapport à l’inverse de la température [Log $\sigma = f(1000/T)$] de l’échantillon_3	100
Figure 5.12 Conductivité des capteurs Ech_0, Ech_1, Ech_2, Ech_3, Ech_4, Ech_5, Ech_6, Ech_7 (WO ₃ _{50nm+Au}) en fonction de l’inverse de la température [V _c = 0,1V_t = 2mins].....	102
Figure 5.13 Energies d'activation Ea du cycle de chauffage (M1, M2, M3) pour T=290°C	104
Figure 5.14 Comparaison des réponses de l’échantillons 5 sous 100ppb d'ozone pour plusieurs températures	106
Figure 5.15 Comparaison des réponses de l’échantillons 5 sous 100ppb d'ozone pour avant et après le 2ème recuit.....	107
Figure 5.16 Histogramme de comparaison entre les réponses du capteur sans (Ech_0) et avec ajout d’or (Ech_5) pour différentes concentrations d’ozone.....	107
Figure 5.17 Comparaison des réponses des divers capteurs sous 100ppb d’ozone (O ₃) à T=290°C	109
Figure 5.18 Dissociation de l’ozone selon le mécanisme Spill-over	109

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Quelques techniques de détection et d'analyse de gaz	9
Tableau 1.2 Comparaison de différents types de capteurs de gaz	10
Tableau 1.3 Liste des principaux oxydes métalliques	14
Tableau 3.1 Les propriétés structurales et physico-chimiques des phases du trioxyde de tungstène (WO_3) selon la température.....	38
Tableau 3.2 Liste de quelques nano grains métalliques ajoutés sur la surface des capteurs à base de WO_3 reportés dans la littérature.....	46
Tableau 3.3 Equations d'adsorption liées à la température du capteur MOX	50
Tableau 4.1 Propriétés des matériaux utilisés dans la simulation	60
Tableau 4.2 Conductivité thermique du silicium en fonction de la température (K)	61
Tableau 4.3 Conductivité thermique du platine en fonction de la température (K)	61
Tableau 5.1 Protocoles de variation de la température.....	95
Tableau 5.2 Réalisation de dépôt des nano-grains d'Au	97
Tableau 5.3 les énergies d'activations extraites des pentes de l'équation d'Arrhenius pour chaque montée-Descente (M-D)	103
Tableau 5.4 Comparaison entre les réponses du capteur sans (Ech_0) et avec ajout d'or (Ech_5) pour différentes concentrations d'ozone	108

Liste des abréviations

COMSOL	Communication solutions and consulting
LIGA	Lithographie, Galvano-formung, Abformung
MEMS	Micro electro mechanical systems (Microsystèmes)
NEMS	Nano electro mechanical systems
MOX	Metal oxide
MST	MicroSystem Technology
SMO	Semiconductor metal oxide
PID	Photo Ionization Detector
FID	Flame Ionization Detector
IR	Infrarouge
CVD	Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
LPFD	Low-Pressure Flame Deposition
ACES	Anisotropic Crystalline Etch Simulation
RIE	Reactive Ion Etching
FEM	Finite Element Method

Introduction générale

La pollution de l'air est devenue une problématique primordiale de nos sociétés actuelles. Selon l'organisation mondiale de la santé, plus de 7 millions de personnes meurent chaque année suite à l'exposition à la pollution atmosphérique, ce qui a incité les scientifiques à chercher une nouvelle technologie, viable et évolutive, de surveillance de la qualité de l'air afin de sauver des vies et de sensibiliser les gens à leur vulnérabilité face aux impacts du changement climatique. Pour faire face à ces enjeux, et afin de répondre à un marché en forte demande des systèmes miniaturisés, avec des dimensions et des coûts de production des capteurs de gaz toujours en baisse. Plusieurs microsystèmes ont été développés et commercialisés grâce à l'exploitation des procédés microélectroniques [1]. Le capteur de gaz à oxyde métallique semi-conducteur (MOX) est un bon candidat, par rapport aux autres capteurs disponibles sur le marché. Grâce à son faible encombrement, sa sensibilité élevée et sa réponse rapide, il peut être utilisé dans de nombreuses applications telles que la surveillance de la qualité de l'air et les aliments, les applications médicales, les appareils portables, les réseaux de capteurs. [2]

Néanmoins, la nécessité de concevoir un capteur de gaz avec des performances améliorées telles qu'une consommation d'énergie ultra-faible, une réponse thermique rapide et une sélectivité améliorée est un effort de recherche continu pour atteindre une large commercialisation de ce dispositif innovant. [3-5]

Les oxydes métalliques sont des matériaux sensibles (SMO), qui ont la particularité d'avoir un comportement semi-conducteur (de type p ou n). Dans le cas d'un oxyde métallique de type n, La structure non stœchiométrique est provoquée par la présence des lacunes d'oxygène dans la structure. Ce déficit en oxygène est à l'origine des propriétés électriques intéressantes pour la réalisation des capteurs de gaz. Cependant, le manque de sélectivité de ce type de capteurs constitue le principal obstacle. Actuellement, de nombreuses recherches sont concentrées sur le développement de capteurs de gaz plus sélectifs et stables.

La modulation en température peut avoir plusieurs effets positifs, notamment sur la sensibilité et la sélectivité. Pour cela, un élément chauffant contrôlable est appliqué sur le capteur. La modification de la tension de cette résistance chauffante entraîne une modification de la température du capteur. Cette modulation en température est efficace car elle est fortement liée à la variation de résistance du capteur lors de l'interaction avec un gaz. En effet, la couche sensible du capteur est également sensible à la température, et la modulation altère alors la réaction cinétique à la surface du capteur.

La problématique générale étudiée dans cette thèse est divisée en deux parties, la première comporte l'étude de la plateforme chauffante du capteur de gaz à base d'oxyde métallique (MOX) ainsi que son design, ceci a pour objectif d'améliorer l'homogénéité de la température et réduire la puissance consommée. L'autre partie est un travail sur l'efficacité de la détection et sa relation avec la résistance électrique des éléments sensibles de capteur de gaz à base d'oxyde métallique, et spécialement le trioxyde de tungstène (WO_3).

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Dans le Chapitre 1, nous abordons des notions sur les microcapteurs chimiques de gaz ainsi que leurs techniques d'analyse. On présentera par la suite les différents types des microcapteurs-multicapteurs de gaz, ainsi que leurs avantages et les performances attendues de ces dispositifs. Dans ce travail, on s'intéresse plus particulièrement aux capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (MOX). Dans ce contexte, on décrira les types des oxydes métalliques, les étapes de leur fabrication, ainsi que les paramètres qui peuvent influencer leur réponse.

Le Chapitre 2 sera dédié au développement et à l'optimisation de la plateforme chauffante. On commencera par une description détaillée des différents éléments qui constituent cette plateforme. Par la suite, on examinera les différentes améliorations technologiques qui pourront être proposées en utilisant la simulation électrothermique. Dans ce contexte, les avantages de l'uniformité de la température sur la fiabilité de la réponse seront exposés, en passant par l'augmentation de la sensibilité et de la stabilité, l'amélioration de la sélectivité et la réduction de la puissance consommée. Enfin on présentera des généralités sur les transferts thermiques afin de comprendre le rôle des coefficients thermiques sur l'ensemble du capteur, nous verrons qu'il s'agit d'un phénomène moins étudié, mais qui semble pouvoir apporter une nouvelle dimension à l'amélioration de la fiabilité des capteurs MOX.

Le chapitre 3 quant à lui présentera les mécanismes associés mis en jeu de la conduction lors de la détection des gaz. En particulier, nous nous intéressons aux différentes théories fondamentales d'adsorption-désorption, en passant par la conduction électrique dans les oxydes métalliques. Ensuite, nous exposons une vue générale sur les propriétés structurales et électroniques de trioxyde de tungstène (WO_3) ainsi que les mécanismes réactionnels entre les gaz oxydants / réducteurs et le trioxyde de tungstène (WO_3). Une partie de ce chapitre sera consacrée aux facteurs d'influence sur la couche sensible, en passant par les facteurs affectant la fiabilité du capteur, et plus particulièrement le rôle des ajouts des métaux nobles. La dernière partie de ce chapitre est une présentation des objectifs visés dans cette thèse.

Le travail effectué dans le chapitre 4 consiste à développer un nouveau design de capteur MOX ainsi qu'étudier son comportement électrothermique. Le point de départ de notre étude dans ce chapitre est un capteur de gaz établi et fabriqué au cœur de la centrale technologique du LAAS-CNRS par N. Dufour [105_107]. À partir de ce modèle nous avons élaboré un prototype 3D sous environnement COMSOL Multiphysics d'une nouvelle structure de plateforme chauffante destinée à être intégrée dans le capteur de gaz à base de d'oxyde métallique. Ce prototype a été optimisé avec plusieurs études (études du substrat (Si) en fonction de l'épaisseur (gap), études des points chauds, différentes largeurs des pistes de la résistance chauffante) afin d'améliorer l'homogénéité de la température au niveau de la zone active ainsi que de réduire la puissance consommée. Finalement, Plusieurs designs de capteurs avec des formes et de tailles différentes ont été proposés pour répondre aux différents besoins des concepteurs de capteurs.

Le cinquième et dernier chapitre présente une étude expérimentale sur le comportement de la conductivité des capteurs à base de trioxyde de tungstène (WO_3) en fonction de la pression partielle de l'oxygène. Dans un premier temps, nous décrivons les procédés de fabrication des capteurs utilisés, le dépôt de la couche sensible (WO_3), le recuit des échantillons ainsi que l'ajout des nano-grains métalliques d'Or (Au). Ensuite nous étudions l'influence de l'air sec (spécialement l'oxygène) sur la conductivité (la réponse du capteur), en fonction de différents protocoles de température (chauffage / refroidissement) et sous trois cycles de pression d'air sec (sous air / sous vide / retour à l'air), afin de déterminer les facteurs qui produisent et influencent la réponse sous ces conditions. Nous avons interprété les résultats sur les mesures de conductivité et les variations de l'énergie d'activation. Dans la deuxième partie, nous étudions l'influence de l'épaisseur des nano-grains d'or sur la conductivité des capteurs à base de trioxyde de tungstène (WO_3). En effet, plusieurs échantillons ont été réalisés, avec différentes épaisseurs de couches d'or. Pour finir, les échantillons ont été testés sous ozone (O_3), les résultats sont présentés et interprétés.

Une conclusion générale clôturera ce manuscrit, dans laquelle nous reprenons les principaux résultats et nous proposons des perspectives à notre travail.

1

Chapitre 1

Etat de l'art et généralités

1.1 Introduction

Au cours des 25 dernières années, motivé par des objectifs de performances et de réduction des coûts et par des perspectives de production de masse, un travail important a été effectué pour miniaturiser toutes sortes de systèmes : mécaniques, électromécaniques, thermiques, fluidiques. Cette volonté de miniaturisation a donné naissance à ce qu'on appelle les microsystèmes : MST (MicroSystem Technology) en Europe, ou MEMS (Micro electro mechanical systems) aux Etats-Unis. Dans ce chapitre, nous allons exposer les généralités sur les capteurs chimiques de gaz à base d'oxydes métalliques. Ce dernier comporte trois parties, la première sera consacrée à un tour d'horizon sur les capteurs et les capteurs chimiques de gaz de façon générale. Dans la seconde partie, nous nous intéresserons à la présentation de capteur de gaz à oxyde métallique (différents types, épaisseur et morphologie, cas de trioxyde de tungstène). Dans la dernière partie, nous regarderons les paramètres d'influence sur l'efficacité de détection du capteur de gaz à oxyde métallique (MOX).

1.2 Qu'est-ce que les MEMS ?

La naissance des microsystèmes revient aux années 1980, c'est la suite logique des développements accomplis en microélectronique à base de semi-conducteur, ainsi des composants destinés à toucher tous les nombreux domaines d'application : environnement, transport, santé, télécoms...

Les productions les plus répandues sont les micro-actionneurs, les accéléromètres et les capteurs de pression, ainsi que les capteurs de gaz.

Les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) sont des dispositifs et des systèmes de machines électriques microscopiques et hautement fonctionnels appliqués et fabriqués avec la technologie de micro-usinage. [1]

Ils ont été développés dans le but de réaliser une fonction de capteur et/ou d'actionneur, avec au moins une structure présentant des dimensions micrométriques. Les dimensions physiques critiques des dispositifs MEMS peuvent varier de bien en dessous du micron à l'extrémité inférieure du spectre dimensionnel, jusqu'à plusieurs millimètres. [2]

La création des MEMS était une évolution dans le monde des capteurs, ce qui a aidé à produire les microcapteurs par la suite, donc c'était la porte vers la miniaturisation, ce qui permet de gagner plus d'argent en réduisant le composant. Après les MEMS, l'évolution des capteurs intelligents ne cesse pas à se développer de plus en plus, les NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) arrivent ! Ces derniers, sont réalisables avec un usinage qui se fait sur la surface et le volume.

A présent, Les chercheurs arrivent même à polariser les structures en remplaçant le silicium par le plastique, voir même sur le galvano (LIGA) ce qui nous donne une idée sur l'immense avancement réalisé dans ce domaine jour après jour. [3, 4]

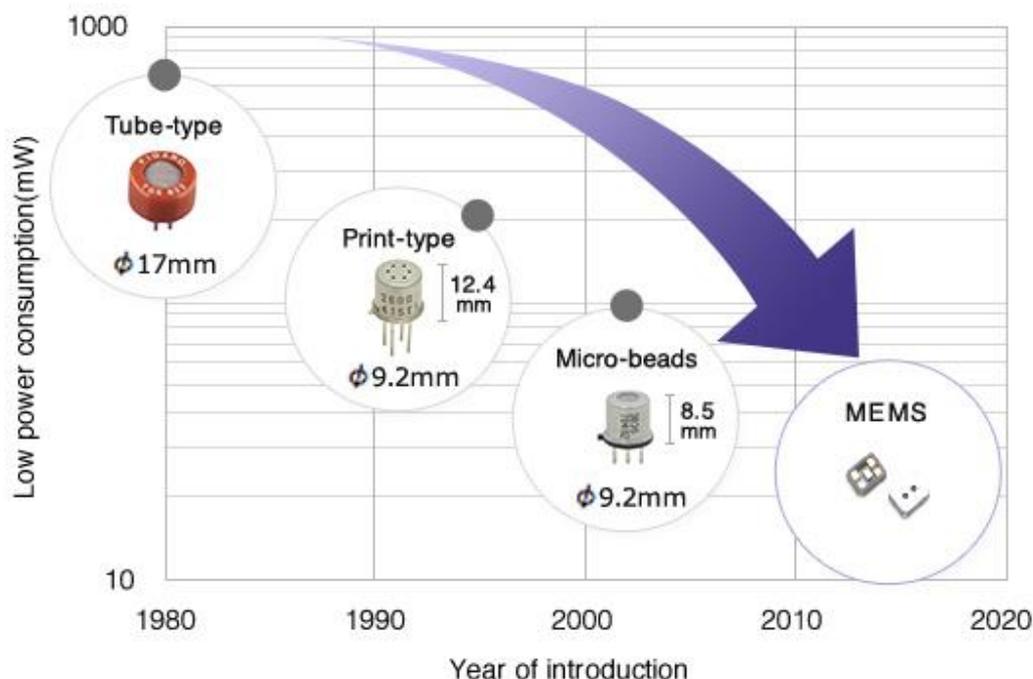


Figure 0.1 Evolution des microsystèmes au fil du temps [5]

1.2.1 Définition des microsystèmes

Les microsystèmes sont des systèmes compacts miniaturisés, multifonctionnels, fabriqués collectivement, qui interagissent avec le monde non électrique par des capteurs et des actionneurs ; ils sont en mesure de partager de l'information et de la communication avec le monde extérieur ou avec d'autres microsystèmes.

Le matériau « Roi » des microsystèmes reste le silicium que nous connaissons bien, dont ses caractéristiques de semi-conducteur appliquées à la microélectronique et que l'on redécouvre avec d'excellentes propriétés mécaniques et d'innombrables possibilités de combinaisons pour réaliser des fonctions optiques, chimiques ou biochimiques. [6]

1.2.2 Applications des microsystèmes

Cette évocation rapide des technologies et des dispositifs suffit à donner une idée sur les nombreuses applications des microsystèmes. Cette approche complète de la microélectronique en y ajoutant un objectif de système complet comportant les capteurs et les actionneurs. Elle oblige à une plus grande spécialisation des réalisations, à un traitement cas par cas des produits. Elle s'impose chaque fois qu'un produit à fort volume de vente est identifié : nous verrons quelques

exemples de produits de ce type, déjà commercialisés. Mais beaucoup d'espoirs sont placés dans des produits de petites séries à forte valeur ajoutée pour des applications médicales, aéronautiques, spatiales et militaires. Il est donc fortement probable que les microsystèmes, comme la microélectronique, représenteront une technologie qui se répandra dans tous les secteurs d'application. [6]

1.3 Les capteurs chimiques

1.3.1 Définition

La Figure 1.2 présente une suite complète d'un processus de détection chimique de gaz. Un capteur chimique est un processus qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal utilisable.

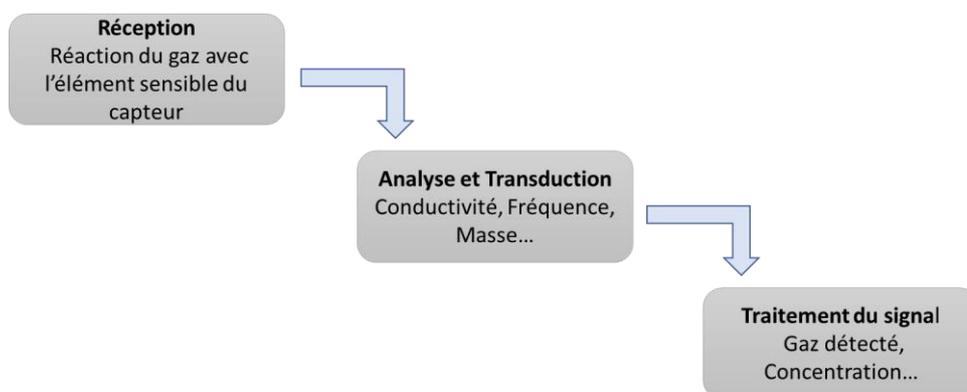


Figure 0.2 Schéma illustrant les différentes parties d'un détecteur de gaz

L'information chimique est le résultat d'une interaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une grandeur physique du système étudié. Un capteur chimique n'est pas un système autonome mais illustre une composante primordiale dans un analyseur.

1.3.2 Les microcapteurs chimiques de gaz

Le microcapteur de gaz est un système qui permet la traduction directe de la concentration d'une espèce chimique ou physique en un signal mesurable (conductance, fréquences acoustiques, signal optique etc.). L'interaction chimique entre le gaz et l'élément sensible du détecteur peut être suivie et quantifiée par des méthodes d'analyses des signaux. [7]

1.3.3 Techniques d'analyse

Nous montrons ici un aperçu sur certaines techniques d'analyse des gaz ainsi que leurs caractéristiques essentielles (domaine de détection, gaz détectés...). Dans le tableau 1.1, nous résumons les principales techniques.

Technique	Principe	Gaz détectés	Avantages	Inconvénients
Chromatographie en phase gazeuse	Séparation de différents gaz sur une colonne suivie d'analyse par FID, PID...	Adaptable à la plupart des gaz selon colonne et détecteurs	-Spécifique -Stable -Très sélective -Très sensible -Analyse d'une atmosphère inconnue	-Volumineuse -Energivore -Complicquée -Temps de réponse assez long -Etalonnage fréquent -Matériel lourd -Chère
Spectrométrie de masse	Molécules gazeuses ionisées puis déviées dans un champ électrique ou magnétique	Adaptable à tous les gaz	-Quantification parfaite -Sélective -Très sensible -Rapide -Simple -Analyse en station	-Matériel lourd -Non portable -Chère
Colorimétrie	Changement de couleur du milieu suite à une réaction entre solution absorbante et le gaz	NH3 H2S Cl2 Vapeurs Toxiques	-Technique simple -Spécifique -Facile à mettre en œuvre	-Précision faible -Sélectivité variable -Interférents -Sensible à l'humidité et la température
Catharométrie	Mesure de la variation de conductivité Thermique	CH4 H2	-assez stable -faible influence aux conditions de la température et de la pression	-Sensibilité moyenne -Influence de l'humidité -Gaz autres que ceux Inflammables
Catalytique	Combustion	CH4, H2, C3H8 Vapeurs inflammables	-Possibilité de détecter plusieurs gaz mais séparés -Faible influence aux conditions de calibrage	-Interférents -Condensation -Présence d'oxygène
PID (Photo ionisation)	Mesure de l'intensité du courant proportionnel au nombre des molécules ionisées par UV	-Vapeurs inflammables -Gaz dont l'énergie d'ionisation est inférieure à l'énergie de la lampe	-Sensible -Rapide -Détection de faibles concentrations	-Interférents -Condensation -Vieillessement rapide de la lampe UV
IR	Absorption d'un rayonnement infrarouge	CH4, C3H8, vapeurs inflammables	-Sensible -Acquisition en temps réel -Procédure simple -Portable -non dispersif	-Faible influence aux conditions de calibrage -Une grande étendue de mesure -Interférence avec vapeur d'eau
Chimiluminescence	Variation d'énergie Lumineuse	NO, NO2	-Très sélective -Rapide -Analyse en continu possible -Très sensible -Pas de limite supérieure -Variable ppb-ppm -Spécifique à certaines espèces moléculaires -Portable -Acquisition en temps réel	-Très sélective -Chère -Sélective seulement aux NO _x -Difficile à adapter en milieu rural

Électrochimique	Réaction d'oxydoréduction	C ₂ H ₄ H ₂	Faible influence de la température et de l'humidité -Faibles concentrations	-Interférents non inflammables -Influence de la Pression
-----------------	---------------------------	---	--	---

Tableau 0.1 Quelques techniques de détection et d'analyse de gaz

Les techniques listées dans le tableau 1.1 sont souvent crédibles et de référence, néanmoins ces méthodes sont souvent volumineuses, chers, consomment beaucoup d'énergies et ne peuvent pas être installées en tout environnement où une mesure est requise. Cela pose également des difficultés dans le cas d'analyses dans des structures plus modestes, de petite taille, de faible budget et utilisées par des particuliers dans les maisons, les habitacles de voiture, les endroits publics, etc...

C'est dans ce contexte que les capteurs de gaz portables sont apparus et se sont développés. Les études dans ce secteur, s'avèrent encourageantes et présentent une grande préoccupation, précisément, celles qui font appel aux techniques de la microélectronique. La conception de systèmes de capteur miniaturisés qui ne coûte pas cher devient réalisable, avec des performances importantes pour de nombreux secteurs d'applications (détection des gaz toxiques et inflammables, contrôle de la pollution, qualité de l'air intérieur et extérieur, ...).

1.3.4 Avantages des microcapteurs de gaz

Dans ce paragraphe, on aborde les avantages des microcapteurs de gaz, ces derniers présentent des bénéfices irréfutables par rapport à des systèmes de détection de laboratoire ou de station et peuvent satisfaire de nouveaux besoins en termes de détection gazeuse.

Les microcapteurs de gaz sont petits (maniabiles et transportables), peu chers (réalisable à l'aide de techniques de fabrication de masse), présentent une faible consommation d'énergie (Cette dernière étant encore améliorée de jour en jour), sensibles (grande surface active pour un faible volume de matériau sensible), stables dans le temps (une durée de vie à plusieurs années), les méthodes utilisées pour leur mise-en-œuvre sont très bien maîtrisées, rapides (Temps de réponse inférieurs à la seconde parce que les interactions avec le gaz à détecter sont récupérées par transduction électronique).

1.3.5 Types des microcapteurs de gaz

Au cours des dernières décennies, de nombreux types de capteurs de gaz ont été développés sur la base de différents matériaux et méthodes de détection. En effet, les capteurs de gaz sont classés en tant que capteurs à combustion catalytique, électrochimiques, thermo-conducteurs, à absorption infrarouge, paramagnétiques, à électrolyte solide et semi-conducteurs à oxyde

métallique [8, 9]. Liu et al. [10] ont classés les capteurs de gaz en fonction de leurs méthodes de détection et les ont divisés en deux groupes :

- a- Les méthodes basées sur la variation des propriétés électriques.
- b- Les méthodes basées sur la variation des autres propriétés.

Des matériaux comme les oxydes métalliques semi-conducteurs (SMO), les nanotubes de carbone et les polymères sont capables de détecter le gaz en fonction de la variation des propriétés électriques. Les autres variantes sont optiques, acoustiques, chromatographiques en phase gazeuse et calorimétriques.

Comini [11] a classé les capteurs de gaz selon les méthodes de mesure en tant que :

- (1) capteurs de gaz conductométriques DC.
- (2) capteurs de gaz à transistors à effet de champ (FET).
- (3) capteurs de gaz à base de photoluminescence (PL).

Une comparaison de différents types de capteurs de gaz est donnée dans le tableau 1.2 et a été étudiée par Korotcenkov [12].

Paramètres	Type de capteur de gaz				
	Semiconducteur MOX	Combustion catalytique	Electrochimique	Conductivité thermique	Capteur infrarouge
Sensibilité	E	B	B	M	E
Précision	B	B	B	B	E
Sélectivité	P	M	B	M	E
Temps de réponse	E	B	P	B	P
Stabilité	B	B	M	B	B
Durabilité	B	B	P	B	E
Maintenance	E	E	B	B	P
Coût	E	E	B	B	P
Instruments portables	E	B	P	B	M

Performances : E = Excellentes, B = Bonnes, P = Passables, M = Mauvaises.

Tableau 0.2 Comparaison de différents types de capteurs de gaz [12]

Bien qu'il existe de nombreux types de capteurs de gaz disponibles, dans cette thèse notre étude sera consacrée aux capteurs de gaz à oxyde métallique.

1.3.6 Les multicapteurs de gaz

Un système multicapteurs est une combinaison de plusieurs détecteurs complémentaires pour repérer les gaz présents dans un mélange. Ces capteurs peuvent être du même type ou non, et présentent généralement des différences de caractéristiques, généralement au niveau de la sensibilité. Le but d'un tel système est de perfectionner la sélectivité de l'appareil.

Parmi les modèles de multicapteurs qui existent dans la littérature, celui de P. Menini [13] qui multiplie effectivement les capteurs pour améliorer la sélectivité. Yamada et Hiyama [14] utilisent deux capteurs, et ils constatent une augmentation de 30 % de précision sur la détection de l'acétone. Toyooka et al. [15] affirment que l'association de plusieurs capteurs avec des différentes sensibilités permet également de sonder les effets des gaz interférents. Ceci mène donc à une meilleure précision dans l'estimation de la concentration. Pour détecter les gaz souhaités, beaucoup de chercheurs utilisent le système multicapteurs. Ce dernier, est donc capable d'augmenter la sélectivité. En revanche, l'emplacement de différents capteurs sur la même puce rend le dispositif plus grand, ce qui nous amène à augmenter la place dédiée aux capteurs.

1.3.7 Caractéristiques : les performances recherchées

Les performances les plus importantes d'un microcapteur de gaz dans l'analyse sont la sensibilité de l'appareil utilisé, la sélectivité de la méthode, la reproductibilité de la mesure obtenue et la rapidité. L'importance de chaque critère dépend de l'application visée.

La fiabilité d'un microcapteur de gaz est caractérisée par plusieurs paramètres dont les principaux sont présentés couramment par la règle "3S" (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité) auxquels s'ajoutent les temps de réponse et de recouvrement.

- **Sensibilité**

La sensibilité est l'aptitude de l'appareil à pouvoir détecter la plus petite valeur de la grandeur à mesurer. Elle est définie par le rapport entre le signal de sortie (la réponse du capteur) et le signal d'entrée (la variation élémentaire de la grandeur à mesurer, dite la concentration de gaz). Le capteur sera sensible si une grande variation de concentration de gaz entraîne une grande variation du signal. Dans la littérature la sensibilité est souvent confondue avec la réponse du capteur qui s'exprime par le rapport entre les résistances sous gaz et sous air.

- **Sélectivité**

La sélectivité est la capacité d'un microcapteur à discerner quantitativement un gaz en présence d'autres gaz interférents. En d'autres termes, elle est définie par le rapport entre deux sensibilités (de différents gaz) pour des concentrations identiques. Le microcapteur est sélectif

s'il est possible de différencier des gaz dans un mélange et en faire l'analyse séparément, ou si on peut camoufler la présence de gaz interférents afin de détecter un seul gaz cible. C'est un paramètre qui joue un rôle très important vu que le capteur est utilisé très souvent pour analyser un seul gaz dans un mélange.

- ***Stabilité***

C'est un facteur qui caractérise la dérive du signal de capteur au cours du temps. Cette dérive est repérée par une impermanence de la ligne de base et aussi par la variation de la sensibilité du matériau. La stabilité à long terme est représentée comme la capacité du capteur à préserver ses caractéristiques lorsqu'il est utilisé pendant de longues durées. Elle peut être considérée comme une source supplémentaire d'incertitude. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme.

- ***Réversibilité***

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse.

- ***Temps de réponse et de recouvrement***

Le temps de réponse est l'intervalle de temps pendant lequel la résistance du capteur atteint une valeur fixe (généralement 90%) de la valeur finale lorsque le capteur est exposé à un gaz. Le temps de recouvrement représente l'intervalle de temps pendant lequel la résistance du capteur est réduite à 10% de la valeur maximale lorsque le capteur est placé sous air. Généralement un capteur doit avoir un temps de recouvrement court de sorte qu'il puisse être utilisé à plusieurs reprises, le plus rapidement possible.

- ***Reproductibilité***

La reproductibilité d'un capteur de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quels que soient le nombre de mesures et le temps entre les mesures. Un capteur idéal devrait posséder une sensibilité, une sélectivité et une stabilité élevées, un temps de réponse et un temps de récupération faibles et un faible coût de fabrication [16]. En s'appuyant sur le tableau 2, on remarque qu'aucune technique ne permet de réaliser un appareil de détection parfaite et fiable. Cependant, il est possible d'avoir des compromis entre les multiples performances pour améliorer les processus de détection.

Si on compare les performances des différentes technologies, on trouve que les microcapteurs de gaz à base des semiconducteurs présentent un nombre d'avantages plus intéressant par rapport aux autres types des microcapteurs. A ce titre, ils sont des candidats très prometteurs pour la détection des gaz. Au cours des dernières années ils ont soulevé beaucoup d'attention dans le secteur de la recherche, ainsi que de la part des industriels soucieux de la sécurité et de leur économie et des particuliers qui veulent se sentir en sécurité.

Dans le cadre de notre thèse, nos recherches sont concentrées sur les microcapteurs de gaz à base des oxydes métalliques semiconducteurs.

1.4 Les microcapteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (MOX)

Depuis les années 60, il est bien connu que certains oxydes métalliques ont des propriétés semi-conductrices variant selon la nature des gaz qui les entourent [17]. Ces oxydes sont alors bien adéquats pour la détection de gaz. Ce sont des capteurs qui ont une résistance assez grande, dont le paramètre primordial est une couche sensible à base d'un oxyde métallique.

La Figure 3, extraite de la base de données Scopus [18], montre une grande attention du monde académique pour l'étude des capteurs à oxyde métallique, avec un nombre d'articles publiés en forte augmentation.

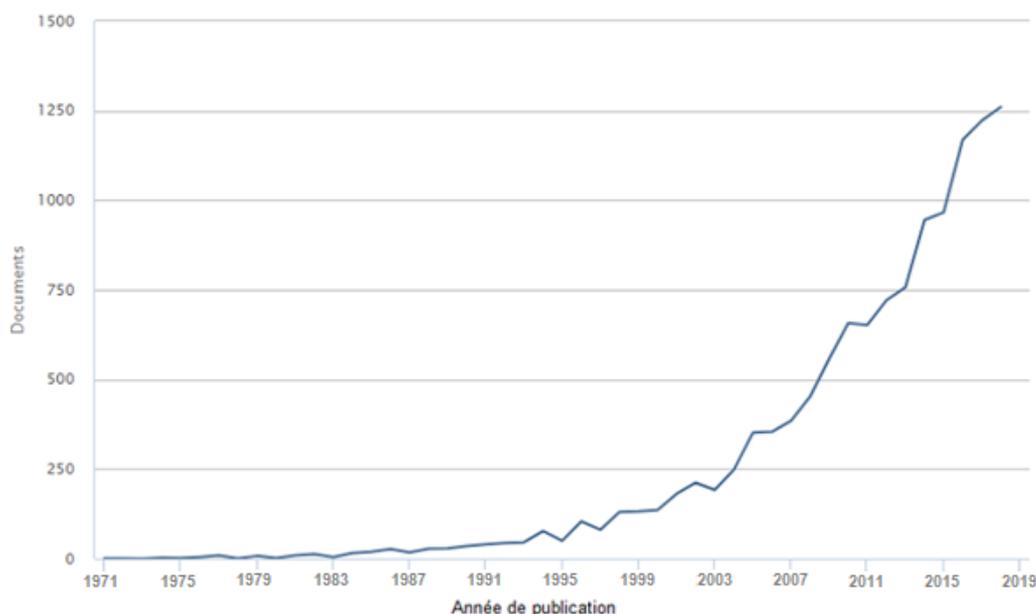


Figure 0.3 Nombre d'articles et de communications sur les capteurs à oxyde métallique publiés chaque année depuis 1971. Courbe prise d'une recherche Scopus [18]

1.4.1 Les oxydes métalliques

On peut trouver deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 1.3). La première regroupe les types P (conduction par trous). La conductivité de cette famille augmente avec

l'augmentation de la pression d'oxygène. Ces oxydes sont relativement peu stables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Ils sont utilisés pour quelques applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La deuxième famille concerne les types N (conduction par électrons). Leur conductivité diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. A cause de leur stabilité et leur propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteur de gaz). Ces oxydes sont fortement utilisés par la majorité des applications de type capteurs de gaz.

Oxyde métallique de type N	Oxyde métallique de type P
SnO_2	NiO
WO_3	PdO
ZnO	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
In_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	$BaTiO_3$
Ga_2O_3	

Tableau 0.3 Liste des principaux oxydes métalliques

1.4.2 Epaisseur et morphologie

La couche sensible d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique se définit selon son épaisseur et sa morphologie. Elle peut être caractérisée par les termes suivants :

- **Couche épaisse** (supérieure à $1\mu m$), la conduction du matériau en fonction des effets de surface (interaction des gaz avec la surface de la couche) et le substrat (propriétés de conduction dans un semi-conducteur massif). Comme la diffusion est un phénomène plus long que les réactions chimiques de surface, la stabilisation de la réponse à un gaz dépendra du temps des interactions ou modifications surface-volume du matériau.
- **Couche mince** (entre 1 et $1000nm$), la conduction du matériau est influencée principalement par les échanges de la surface. Les phénomènes de la diffusion étant négligeable par rapport aux effets de la surface, la sensibilité de la couche est plus importante.
- **Couche compacte** Dans ce cas, la réaction avec le gaz ne se passe qu'en surface. Le gaz ne peut pas se diffuser dans le volume du matériau. La zone active est déterminée par les limites géométriques de la couche.
- **Couche poreuse** Au contraire, le gaz peut pénétrer dans les pores du matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche sensible est plus grande. La sensibilité augmente étant donné que les effets de surface sont plus importants. Les conséquences de

l'adsorption des gaz dans les mécanismes de conduction de cette couche sont plus grandes par rapport à une couche compacte.

Une partie dans le troisième chapitre sera consacrée aux connaissances de l'interaction gaz/oxyde métallique.

1.4.3 Etapes de fabrication

On peut obtenir les oxydes métalliques sous forme de nanoparticules, de film fin ou épais, poudre, ou grains, ... Pour les méthodes de synthèse, on distingue deux approches utilisables :

- **Les techniques Top-down** : ce sont des procédés physiques (corrosion électrique, thermique, ou mécanique ...) sont exercées sur un solide massif pour le décomposer.
- **Les techniques Bottom-up** : cette méthode a pour but de condenser des molécules, ions ou atomes (en phase liquide ou gazeuse). L'oxyde métallique est reconstitué ensuite déposer sur le capteur ou élaboré lors de son dépôt chimique. Trois grandes familles de méthodes de dépôts (associées aux techniques de synthèse) sont prises en compte [19] :
 - **Chemical Vapor Deposition (CVD)**
 - Laser induced CVD
 - Thermal CVD
 - Plasma activated CVD
 - Electroless plating
 - **Physical Vapor Deposition (PVD)**
 - Evaporation
 - Sputtering
 - **Collage (slurry deposition)**
 - Spray deposition
 - Drop deposition
 - Screen-printing
 - Dip coating

Le choix de l'opération de synthèse et de la technique de dépôt définit les propriétés de détection ainsi que la morphologie du matériau. La Figure 1.4 regroupe les principales techniques utilisées pour la synthèse des couches minces et épaisses.

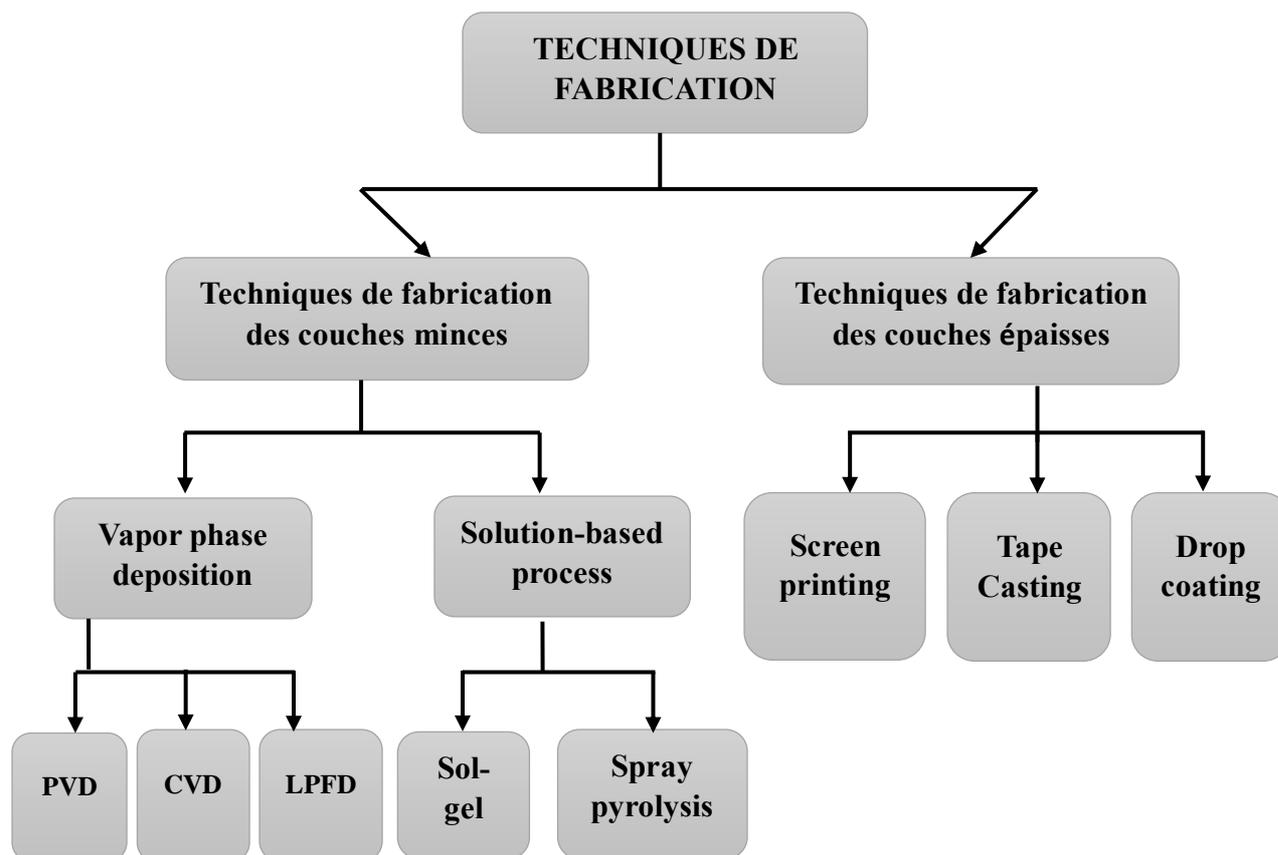


Figure 0.4 Techniques de fabrication principales des couches minces ou épaisses

1.5 Paramètres d'influence

1.5.1 Influence de la morphologie

Divers travaux de recherche [20, 21] ont prouvés que les oxydes métalliques présentant une structure granulaire (grains de petites forme) semblent être des candidats parfaits pour les applications de détection des gaz. Cela signifie que la taille des grains est un élément primordial pour l'élaboration des matériaux sensibles au gaz [22, 23]. Néanmoins, le changement de la résistance du capteur est couramment attribué à la formation de la double barrière de Schottky qui limite le transport des porteurs de charges via les joints des grains. Pour conclure, on note que la sensibilité sera d'autant meilleure que la taille des grains sera petite, ce qui permet d'améliorer, d'une manière incontestable, la réponse du capteur. Dans le chapitre 3, la relation entre la sensibilité et la morphologie de la couche sensible sera détaillée.

1.5.2 Influence de l'humidité

L'humidité est un facteur très important dans la limitation des mécanismes de la détection. Elle est constamment réputée comme un élément déstabilisant pour la détection. Pour des

températures au-dessous de 150°C, l'eau peut être adsorbé sous forme moléculaire H₂O. Quand la température atteint les 250°C, la désorption de l'eau sera sous forme de groupements hydroxyles HO⁻. Ces deux formes ont un effet nuisible sur la réactivité de la surface, cela provoque une atténuation du champ électrique en raison de la présence de porteurs de charge électrique mobiles (écranage des sites d'adsorption). Une manière de contourner ce problème est de travailler à des températures supérieures à celles de la désorption des groupes HO⁻.

1.5.3 Influence de la température

La température permet de contrôler les réactions chimiques à la surface du matériau. C'est un facteur essentiel dans le processus de détection pour les couches sensibles à base d'oxydes métalliques. L'augmentation de la température facilite le transfert de charges (les électrons dans le cas d'un semi-conducteur de type n) agissant ainsi directement sur les propriétés de surface et sur la sensibilité du matériau. La montée de la température de fonctionnement va permettre d'accélérer la cinétique et diminuer les temps de réponse et de recouvrement. En effet une température d'utilisation trop basse entraîne des temps de réponse longs [24]. La plupart des oxydes métalliques sont utilisés à des températures supérieures à 200°C pour un fonctionnement optimal.

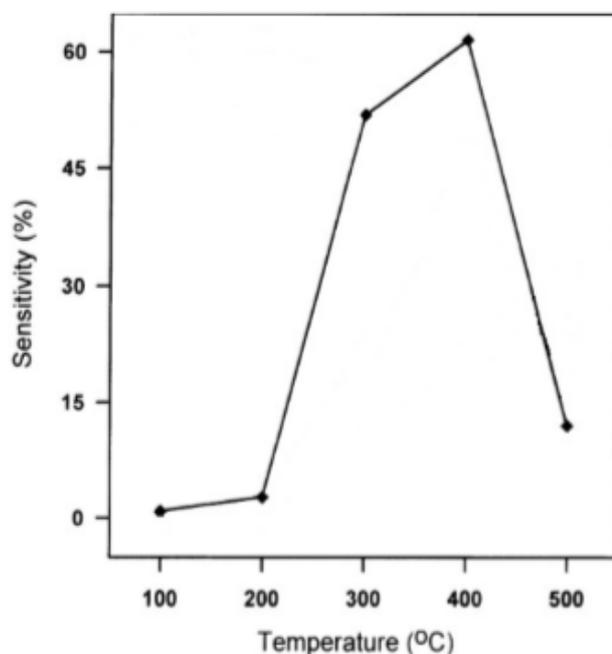


Figure 0.5 Rapport entre la sensibilité et la température du ZnO/Al à 1000 ppm de CO [25]

La figure 1.5 montre un travail qui a été réalisé par Chang [25], qui illustre la relation entre la sensibilité et la température, en utilisant un capteur MOX avec du ZnO/Al comme couche sensible et du CO comme gaz cible. Il apparaît ainsi que la température de fonctionnement soit un moyen d'améliorer la sélectivité à l'égard des gaz. Toutefois, le balayage d'un intervalle de température ou l'utilisation des profils de températures permet la "multi-détection" et notamment la qualification des gaz même avec un seul capteur [26].

1.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre de notre manuscrit, nous avons présenté les différentes techniques et les capteurs utilisés dans la détection des gaz, particulièrement les capteurs de gaz à oxydes métalliques. Nous avons d'abord établi quelques généralités sur ce type de capteurs, en précisant notamment le fait qu'ils ont une bonne sensibilité à de nombreux gaz, qu'ils ont un faible coût et facile à miniaturisé, par contre ils sont sensibles aux variations d'humidité et peu sélectifs. Pour s'affranchir de cela, Nous avons dirigé nos recherches sur les améliorations possibles pour pallier ce manque. Ce chapitre, regroupe aussi les différents facteurs qui influencent les mécanismes de détection des capteurs de gaz à oxydes métalliques et leurs effets sur les performances. Cette première partie de cette thèse se situe donc dans le cadre d'une étude générale sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques. Ce manuscrit est divisé en deux grands volets :

Le premier, est dédié au développement et à l'optimisation de la plateforme chauffante. L'étude bibliographique et les résultats de simulations de ce volet seront présentés dans le deuxième et le quatrième chapitre respectivement.

Le deuxième volet quant à lui, traite de façon générale les facteurs d'influence sur la résistance sensible des capteurs de gaz à oxyde métallique. Dans ce contexte, une étude expérimentale à été réalisée sur des capteurs de gaz à base de trioxyde de tungstène (WO_3) élaborés au sein de l'équipe Microcapteurs-Instrumentation, IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) en collaboration avec le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Système) pour la partie transducteur. L'état de l'art, ainsi que les résultats expérimentaux seront traités dans le troisième et le cinquième chapitre respectivement.

Chapitre 2

**Développement et optimisation de la
plateforme chauffante**

2.1 Introduction

Le premier chapitre nous a permis de passer en revue les différents aspects de la détection des gaz. Nous avons présenté les différents types de capteurs à l'étude ainsi que ceux qui sont commercialisés, avec une attention particulière portée sur les capteurs à base d'oxydes métalliques (MOX). Nous avons vu les caractéristiques essentielles à un capteur ainsi que les mécanismes fondamentaux de la détection des gaz.

En effet, la problématique générale étudiée dans cette thèse est divisée en deux parties, la première comporte l'étude de la plateforme chauffante du capteur MOX ainsi que son design, ceci a pour objectif d'améliorer l'homogénéité de la température et réduire la puissance consommée. L'autre partie est un travail sur l'efficacité de la détection et sa relation avec la résistance électrique des éléments sensibles de capteur de gaz à base d'oxide métallique, et spécialement le trioxyde de tungstène (WO_3).

Dans ce contexte, le présent chapitre traite l'état de l'art de la première partie de notre problématique de façon détaillée. Il sera dédié au développement et à l'optimisation de la plateforme chauffante, en passant par une description détaillée des différents éléments qui constituent cette plateforme, ainsi que les améliorations technologiques qui pourront être proposées. Enfin des généralités sur les transferts thermiques afin de comprendre l'influence de l'alimentation de la couche sensible sur la réponse aux gaz, nous verrons qu'il s'agit d'un phénomène moins étudié et complexe à interpréter, mais qui semble pouvoir apporter une nouvelle dimension à l'amélioration de la sélectivité des capteurs MOX. Les résultats de ce chapitre seront présentés dans le chapitre 4.

2.2 Composantes des plateformes chauffantes

Le capteur de gaz à oxide métallique est un dispositif composé de deux grandes parties :

- Système de chauffage (plateformes chauffantes).
- Élément sensible.

Le système de chauffage d'un capteur de gaz est conçu soit sur un substrat, ou sur une membrane.

- **Sur substrat** : Le matériau utilisé est généralement le silicium. Ce système de chauffage se situe au milieu du substrat, il comporte deux électrodes, la première est l'électrode chauffante (Heater), elle est déposée sur une face qui est responsable du chauffage de la

couche sensible et la deuxième est l'électrode sensible, elle est déposée sur l'autre face, qui permet de mesurer la variation de la résistivité de la couche sensible.

- **Sur membrane** : Dans cette configuration, les deux électrodes de la plateforme chauffantes (électrode sensible et électrode chauffante) sont sur la même face (au même niveau) et elles sont déposées sur une membrane et non pas directement sur le support. Cette technique permet de mieux isoler thermiquement la zone active du capteur, cela va nous permettre d'atteindre une température supérieure à 500°C avec une puissance électrique minimisée.

Pour cela, notre choix s'est porté sur le système de chauffage sur membrane et comme nous avons indiqué ci-dessus, le système chauffant est constitué principalement d'une électrode chauffante, située sur la membrane et isolée par une couche de passivation pour éviter le dysfonctionnement électrique (court-circuit) entre l'électrode chauffante et celles de la couche sensible.

Comme mentionné au début du paragraphe, l'élément sensible est l'un des composants essentiels du microcapteur de gaz MOX, il est constitué de :

- Deux électrodes sensibles pour mesurer la résistance de la couche sensible.
- D'une couche sensible qui contient des matériaux sensibles au gaz cible comme les oxydes métalliques.

On peut considérer que les plateformes chauffantes des capteurs à oxyde métallique (MOX) sont constituées de façon générale de cinq parties principales. Nous allons maintenant détailler les procédés et les matériaux utilisés pour les différentes parties de ces structures. Ces derniers seront déployés par la suite dans le chapitre 4, pour la conception virtuelle sous environnement COMSOL multiphysics de notre modèle de capteur de gaz.

2.2.1 Substrat et sa gravure

Les substrats utilisés dans la littérature sont généralement en silicium. On peut aussi trouver quelques exemples d'autres matériaux tels que le GaAs. Ce dernier, sert de support à la structure du capteur de gaz. Il existe plusieurs méthodes de gravure : la gravure humide et la gravure sèche. Dans notre cas nous utilisons la méthode humide, elle dépend de la nature et de l'orientation du substrat ainsi que de la profondeur et de la forme de la gravure recherchée. Le silicium usiné par gravure humide aura une forme trapézoïdale ou rectangulaire selon l'orientation cristalline car la gravure est anisotrope [27]. C'est une attaque chimique du substrat (réalisée à l'aide de KOH). Ses principaux bénéfices sont essentiellement le faible coût ainsi que la simplicité de sa mise en œuvre ; ses principaux inconvénients sont un contrôle difficile

de la gravure, une durée importante et une contamination facile. La gravure sèche quant à elle, elle consiste à effectuer une gravure ionique réactive (plasma), comme dans le cas de la RIE (Reactive Ion Etching). La gravure sera isotrope et le silicium aura une forme des flancs arrondis. Ses avantages majeurs consistent à son contrôle de la gravure maîtrisé, sa très faible contamination et la durée de gravure faible ; le principal inconvénient de cette méthode est son coût cher. Les travaux réalisés dans cette thèse consistent à modéliser et optimiser un nouveau design de la plateforme chauffante pour améliorer l'homogénéité de la température dans la zone active du capteur, en se basant sur les travaux de Irena Z [27] qui décrivent le processus de la gravure du substrat au Silicium. On note que les paramètres de gravure décrits dans ce paragraphe sont introduits dans le logiciel de simulation ACES (Anisotropic Crystalline Etch Simulation). Ce dernier, permet de générer des profils 3D de la gravure du silicium avec différentes orientations de surface pour des géométries de gravure sélectionnées et des taux de gravure variables. La forme et les dimensions du substrat gravés issue de cette simulation sont utilisés par la suite, pour construire le modèle virtuel de notre capteur sous environnement COMSOL multiphysics. La description de ce processus sera détaillée dans le chapitre 4.

2.2.2 Membrane

La membrane est l'élément essentiel des plateformes chauffantes (type heater sur membrane). Elle peut être composée de différents matériaux diélectriques. Les plus utilisés sont des matériaux tels que l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de silicium (SiO_2) ou le nitrure de silicium (Si_3N_4) [28], on trouve également des membranes en silicium dopé, en carbure de silicium ou en silicium poreux [29]. Dans le cas des microcapteurs, le substrat est constitué d'une double couche de $SiO_2 - Si_3N_4$ sur silicium.

La réalisation de la membrane bicouche est en général la première étape dans la fabrication du capteur. La première couche est une couche de silice (SiO_2), tandis que la deuxième est une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4). Le choix des matériaux (SiO_2/Si_3N_4) est à l'origine de leurs caractéristiques mécaniques et physiques ainsi que ses propriétés électrothermiques. Son rôle est de :

- Limiter les contraintes mécaniques et les pertes thermiques.
- Assurer un fonctionnement optimal du capteur.
- Diffuser la chaleur produite par l'électrode chauffante.
- Isoler la chaleur du substrat.

2.2.3 Résistance chauffante (heater)

Ce système est constitué d'une piste métallique, appelée élément chauffant, résistance chauffante, plateforme chauffante ou encore heater. Elle est déposée sur la membrane avec le procédé lift-off, cette technique consiste dans un premier temps à déposer et structurer une couche sacrificielle par photolithographie en utilisant une résine photosensible, ensuite déposé le heater par évaporation par canon à électrons. Ce dernier est généralement séparé de la partie mesure du capteur par une couche d'isolation (passivation) pour éviter des dysfonctionnements électriques entre les électrodes. Le choix du matériau utilisé comme résistance chauffante est très important dans la détection, car il doit d'une part, supporter des températures élevées, ce qui va permettre de porter la couche sensible aux gaz à la bonne température de travail, et donc assurer une bonne désorption de l'oxyde métallique. D'une autre part, diffuser la chaleur de façon homogène dans toute la zone de détection. Les meilleurs candidats pour cette configuration sont les matériaux en silicium dopé et les métaux. Le matériau le plus utilisé dans la recherche et dans l'industrie est le poly silicium [30]. L'avantage de ce type de matériau est son cout faible. Néanmoins, son inconvénient majeur est sa dérive résistive à long terme. Afin de remédier à ces problèmes de dérive qui nuisent au bon fonctionnement du capteur, les métaux, quant à eux, sont une très bonne alternative au poly silicium. Les métaux les plus utilisés sont le platine (Pt), le tungstène (W) et le nitrure de titane (NiT). Le platine est de plus en plus utilisé dans le domaine de la recherche comme dans l'industrie. C'est un matériau dense, malléable, ductile, précieux. Il est aussi connu pour son comportement stable sous des températures élevées. Ces avantages font du heater en platine une alternative intéressante au heater en poly silicium. [31]

Pour une meilleure accroche du métal à la membrane, une couche l'adhérence en titane (Ti) ou tantale (Ta) est déposée au préalable. Dans notre cas, on a utilisé le platine comme matériau, l'épaisseur de cette dernière est généralement de 150nm, rajoutant celle de Titane 15nm. [32, 33]. La plateforme chauffante est un élément très important dans l'architecture des capteurs de gaz car il a un impact direct sur l'homogénéité de la température de la couche sensible et donc sur la qualité de la détection des gaz. Pour cela, nous avons consacré le 4^{ième} chapitre pour faire une étude approfondie sur cette partie du capteur.

2.2.4 Electrodes sensibles

Ces électrodes métalliques ont pour rôle la récupération du signal lors des réactions surfaciques entre l'élément sensible et les molécules de gaz cible. Les matériaux employés pour

la conception de celles-ci sont les mêmes que pour la résistance chauffante, on retrouve par exemple l'or (Au), l'argent (Ag) ou le platine (Pt). Elles sont en général composées de deux parties symétriques discontinues, sur lesquelles on dépose la couche sensible. Il existe une grande variété de formes pour la géométrie des électrodes, mais les deux géométries récurrentes sont les électrodes parallèles [34] et interdigitées [35].

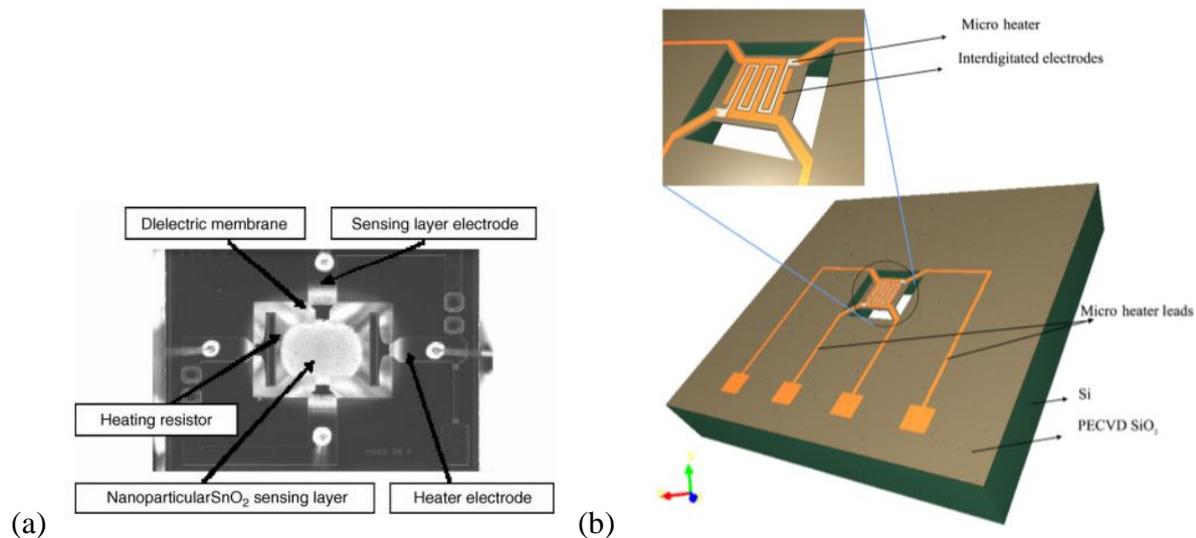


Figure 2.1 Exemples d'électrodes parallèles (a) et interdigitées (b) [34, 35]

Notant que la géométrie des électrodes a une influence sur la sensibilité et la sélectivité du capteur Selon korotcenkov et al. [36, 37]. De mauvaises électrodes peuvent faire un mauvais capteur même si le matériau sensible est bien adapté. De même, plus la surface de contact électrode/couche sensible est grande, plus la résistance mesurée est faible.

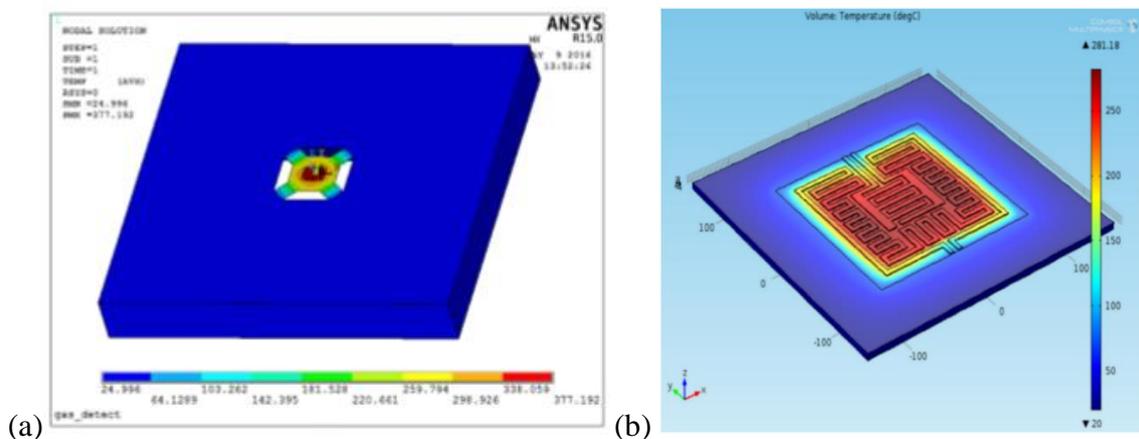
2.3 Améliorations technologiques

Parmi les problématiques fondamentales des capteurs de gaz à oxyde métallique, la réduction de la puissance consommée. Effectivement, les heaters ont besoin d'être chauffées localement à des températures élevées de 300 à 500°C, pour permettre d'effectuer une désorption complète de la couche sensible. Un autre facteur important, particulièrement à ces systèmes, est le besoin d'avoir la meilleure uniformité possible du chauffage au niveau de la zone active, cela dans le but d'engendrer les phénomènes produits par une température élevée dans l'ensemble du matériau sensible. Autrement dit, si l'écart de la température entre les différentes parties de la zone active est faible (quelques degrés C°), les interactions chimiques

produites entre la couche sensible et le gaz cible seront plus ou moins les mêmes au niveau de la zone sensible, cela va nous permettre de récupérer un signal avec le moins de bruit possible. Les principaux centres d'améliorations de ces paramètres sont les matériaux employés pour la fabrication des plateformes chauffantes (membrane-heater-électrodes), leur design et la réalisation de simulations thermiques permettant de les optimiser.

2.3.1 Simulation thermique

Les logiciels informatiques de simulations multiphysiques sont de plus en plus répandus et utilisés dans la recherche et l'industrie. Les possibilités d'études et de calculs de ces logiciels sont en forte croissance. Les trois logiciels leaders de ce domaine sont : ANSYS [38], COMSOL multiphysics [39] et CATIA [40]. Les fonctionnalités proposées par ces trois logiciels sont assez semblables et permettent spécialement d'effectuer des études électrothermiques des plateformes chauffantes. La simulation thermique a pour but de valider la plateforme chauffante et aussi de prévoir, observer et contrôler la répartition de la chaleur et son homogénéité autour de la zone sensible en fonction du dispositif de géométrie, des paramètres du substrat et de la résistance métallique. Cela est très important pour améliorer les propriétés de détection, car les matériaux d'oxyde métallique dépendent fortement de la température. En l'occurrence, il est possible de tester plusieurs designs géométriques des heaters et des électrodes ce qui va nous permettre de diminuer la puissance consommée par la structure, réduire les délais et les coûts de réalisation. Dans cette étude, on a utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics pour gérer la conception virtuelle et développer la simulation thermique par éléments finis. Ce software offre la fonction de couplage des différents phénomènes physiques d'où la notion multi-physiques. De plus, ce logiciel est disponible est bien maîtrisé au sein de notre laboratoire (MoDERNa), ainsi que dans le laboratoire d'accueil (Im2np).



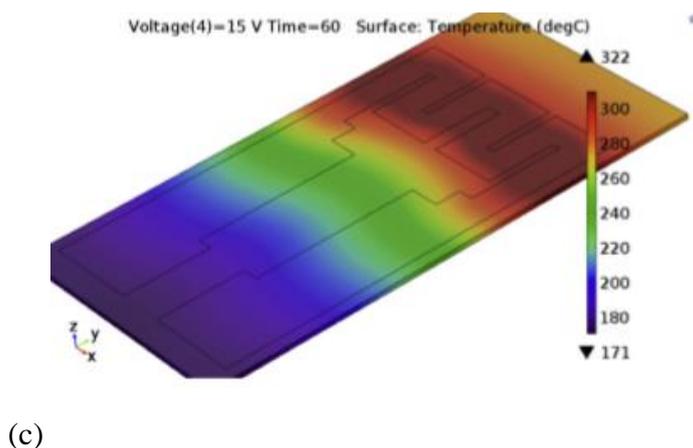


Figure 2.2 Exemples de simulations électrothermiques pour des plateformes chauffantes
(a) par ANSYS [41] et (b), (c) par COMSOL [35], [42]

2.3.2 Homogénéité de la température

La température est un paramètre important dans le mécanisme de détection pour les couches sensibles à base d'oxydes métalliques. Selon korotcenkov [36] l'uniformité de la température au niveau de la zone active influence fortement le signal récupéré des électrodes sensibles, en d'autres termes, il explique que plus l'écart de la température sur toute la surface du matériau sensible est réduit (quelques degrés Celsius), plus la mesure de la résistance sera stable et reproductible. Les points chauds sont à éviter afin d'uniformiser les réactions de surface. Effectivement, les écarts de température importants donnent la possibilité d'avoir beaucoup d'espèces différentes tout le long de la surface et de plus d'augmenter la possibilité de réactions différentes. Un travail sur la forme de la résistance chauffante permet de minimiser ces problèmes.

2.3.3 Avantages de l'uniformité de la température

- **Augmentation de la sensibilité et de la stabilité**

Le nombre d'électrons de la surface augmente en raison d'une excitation thermique, par conséquent, un plus grand nombre de molécules de gaz s'adsorbent sur les sites actifs. Lorsque l'écart de la température est trop élevé entre les extrémités de la zone active, la vitesse de désorption et la vitesse de l'adsorption des gaz sont perturbés (la vitesse de désorption sera plus grande que la vitesse de l'adsorption), cela entraîne une diminution de la sensibilité de l'oxyde métallique dans cette zone. Ces variations de sensibilité entre les différentes parties de la zone active perturbent la stabilité [36, 37]. Dans le cas contraire, les réactions chimiques entre la

couche sensible et le gaz seront pratiquement égales dans toute la zone active, cela va engendrer une grande sensibilité.

- **Amélioration de la sélectivité**

Pour la détection d'un seul gaz, les oxydes métalliques doivent opérer chacun à une température de fonctionnement optimale étant donné que la réponse possède souvent un maximum autour de cette température [43]. Cependant, le balayage d'un intervalle de température ou l'utilisation des profils de températures permet la "multi-détection" et notamment la qualification des gaz même avec un seul capteur. Le mode dit « modulation de températures » (§.3.5.3.2_chapitre 3) qui consiste à faire varier régulièrement la puissance aux bornes du heater. C'est dans ce cas où l'uniformité de la température au niveau de la zone active intervient. En effet, la modulation de la température qui est utilisée pour améliorer la sélectivité sera pleinement exploitable, les temps de transitions entre deux températures seront fortement réduits (quelques millisecondes), et il est ainsi possible d'effectuer des variations très rapides.

- **Réduction de la puissance consommée**

Les contraintes thermiques du gradient de température au niveau du heater et surtout sur l'ouverture des contacts peuvent causer une dissipation d'énergie, et donc une augmentation de la puissance consommée. En général, ce point pourrait être amélioré par la création d'une membrane sous le chauffage permettant de limiter la dissipation de la chaleur. Néanmoins, un bon design de l'élément chauffant qui assure une bonne uniformité de température, peut aussi réduire les contraintes thermiques qui causent la dissipation de l'énergie.

2.3.4 Positionnement du heater et des électrodes

Dans la littérature et l'industrie, il est généralement plus fréquent que la fabrication de l'élément chauffant et les électrodes de mesure se fait sur plusieurs étapes, les électrodes sensibles sont superposées sur le heater, en rajoutant une couche de passivation entre ces deux éléments. Cependant, un problème de l'apparition ponctuelle et aléatoire de courants de fuites entre la résistance chauffante et la résistance sensible, due à leur superposition et à la faible épaisseur du matériau isolant se pose souvent. Ces fuites apparaissent aux croisements des deux résistances (en violet et turquoise sur la figure 2.3 (c)). Pour corriger ce problème, il a été décidé de présenter un design où l'électrode sensible sera intercaler autour de la résistance chauffante cela est fait, en respectant la distance minimale entre la file du heater et celui des électrodes

selon les consignes de Korotcenkov [37] (chapitre 4). Ce changement présente donc aussi l'avantage de réduire le coût de fabrication.

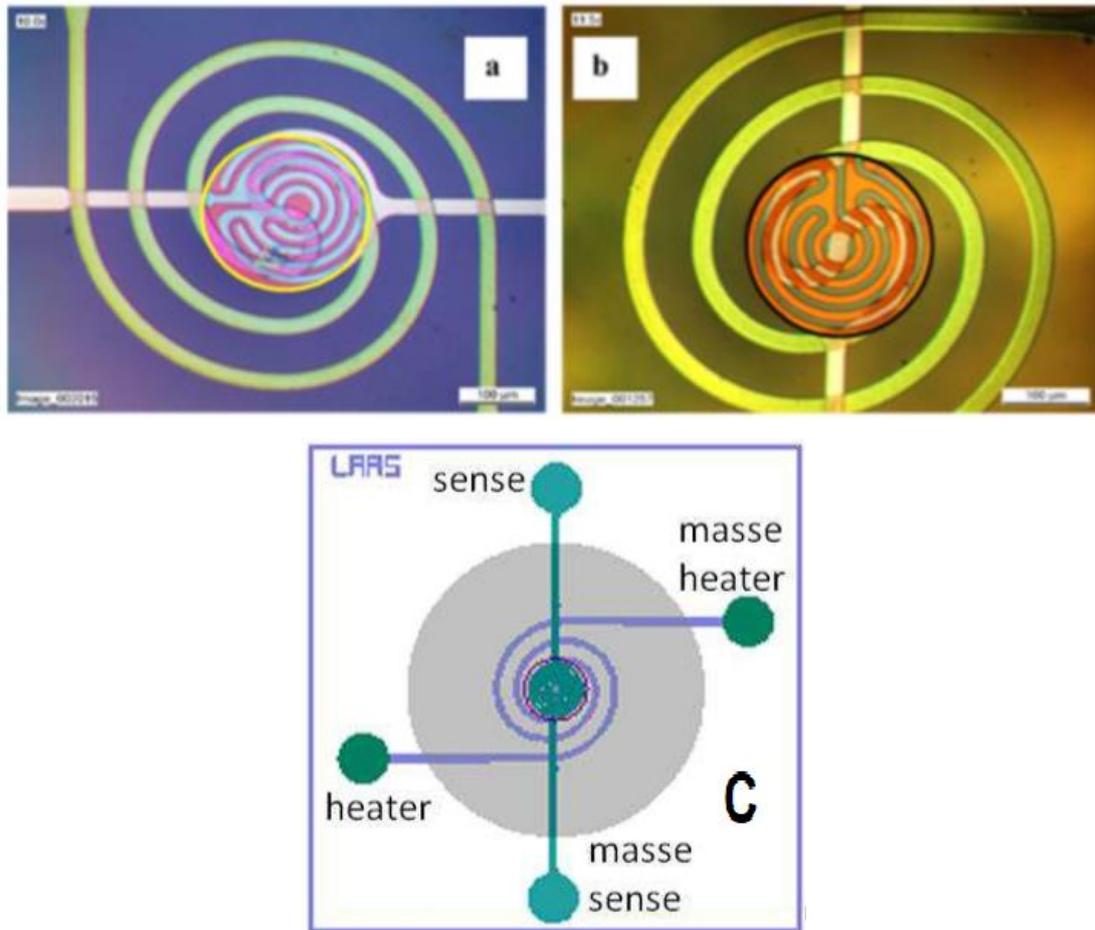


Figure 2.3 Exemple d'un emplacement des électrodes sensible sur le heater [32]

2.3.5 Généralités sur les transferts thermiques

Afin de mieux comprendre les coefficients qui vont intervenir dans la répartition de la chaleur au cœur du microsystème, une partie théorique sur les transferts thermiques est abordée. On peut définir l'équilibre thermique dans un système matériel, par l'isothermie de ce dernier à une température constante ou par l'absence de flux thermique. Cet équilibre est sensible aux contraintes extérieures qui peuvent le déstabiliser. Plusieurs phénomènes de transfert thermique dans les matériaux et aux frontières ont été pris en considération lors des simulations. [44] La température du heater est contrôlée localement par un chauffage électrique par effet joule, ou l'énergie électrique est transformée en énergie calorifique. Une résistance de section S , de longueur L et de résistivité ρ soumise à une différence de potentiel $V_2 - V_1$ est parcourue par un courant électrique I qui va générer une quantité de chaleur q_j telle que :

$$q_J = \frac{\rho L}{s} \times I^2 \quad (2.1)$$

2.3.5.1 La conduction

Dès l'instant où un gradient thermique se manifeste dans le milieu matériel, il y a alors transport d'énergie par des porteurs tels que des molécules, des phonons ou des électrons. C'est la conduction.

Dans un milieu solide les porteurs se limitent aux phonons et éventuellement aux électrons libres présents par défauts dans le réseau cristallin.

La loi de Fourier traduit la relation qui se présente en chaque point d'un corps, entre le flux thermique et le gradient de la température :

$$\vec{q}_{\text{conduction}} = -k \overrightarrow{\text{grad}T} \quad (2.2)$$

Avec \vec{q} Densité de flux de chaleur ($W \cdot m^{-2}$).
 $\overrightarrow{\text{grad}T}$ Gradient de la température ($K \cdot m^{-1}$).
 k Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

2.3.5.2 La convection

La convection peut être représentée par l'évolution énergétique du système liée à des mécanismes de transport macroscopique de masse dans un repère donné qui s'applique donc aux fluides. Ces mouvements sont induits par une différence de pression ou de température. Le mouvement d'un fluide au voisinage de la paroi est donc lié au transfert convectif mais également au transfert conductif dans le fluide qui va modifier la température à proximité de la paroi. C'est le transfert conducto-convectif.

On peut trouver trois modes de convection : la convection forcée, qui se présente par un mouvement de matière imposé par une cause mécanique ; la convection naturelle, qui est spontanée ; et la convection mixte, qui regroupe ces deux phénomènes.

Dans notre étude, seule la convection naturelle est prise en compte, le microsysteme ne subissant aucune contrainte mécanique. Cette convection se caractérise par un flux conducto-convectif local à la paroi (φ_p) d'unité $W \cdot m^{-2}$.

Ce flux est défini par :

$$|\varphi_p^{cc}| = h |T_p - T_c| \quad (2.3)$$

- T_p est la température locale de la paroi.

- T_C est la température caractéristique locale du fluide.
- h exprimé en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$, représente le coefficient de transfert convectif à la paroi.

Ce dernier dépend uniquement des propriétés thermo-physiques du fluide et de la nature de l'écoulement et non pas par la nature de la paroi. Sa valeur est définie par le calcul du nombre de Nusselt (Nu) qui dépend lui-même de ces paramètres. Nous explicitons le calcul de ce coefficient au chapitre 5. Il est à noter que ce coefficient est très important pour la simulation thermique de notre microsysteme.

2.3.5.3 Le rayonnement

Il existe ainsi un échange entre le système matériel et ce que l'on appelle le champ de rayonnement. L'échange d'énergie se fait à travers des photons et s'exprime par les phénomènes d'émission et d'absorption.

Tous les corps émettent de la lumière, en fonction de leur température, et sont eux-mêmes chauffés par la lumière qu'ils absorbent. La loi de Stefan-Boltzmann permet de calculer les échanges entre deux corps respectivement de surface S_1 , température T_1 et de surface S_2 , température T_2

$$Q_{\text{rayonnement}} = \sigma \cdot F_{1,2} \cdot S_1 \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (2.4)$$

Avec

- σ la constante de loi de Stefan-Boltzmann
- $F_{1,2}$ est une grandeur sans dimension appelé facteur de forme et faisant intervenir les émissivités des deux corps.

Quand le corps est opaque, ces échanges se produisent mais sans transmission de rayon incident. Dans ce cas on retrouve seulement les phénomènes d'absorption et de réflexion. Dans un corps transparent, les interactions avec le champ de rayonnement sont inexistantes. Les corps semi-transparents quant à eux prennent en compte toutes les possibilités d'échanges d'énergie par rayonnement.

Dans notre situation, on considère un corps opaque placé dans un milieu transparent tel que l'air, les flux radiatifs engendrés par les interactions d'énergie n'interviennent qu'aux conditions limites aux parois du corps opaque. Dans le cas des matériaux transparents le rayonnement ne sera pas considéré.

Pour résumé, dans la simulation thermique réalisée, il est primordial de prendre en considération le fait que l'équilibre énergétique est dépendant de la conduction thermique à l'intérieur du système, mais aussi des conditions aux limites thermiques sur l'ensemble des

surfaces frontières, c'est à dire les parois extérieures. Il a fallu également prendre en compte les conditions initiales et l'état du système au temps $t = 0$ s.

La distribution de la température dans le microsystème est donc liée à sa géométrie et au caractère anisotrope ou hétérogène des matériaux. Elle dépend des grandeurs physiques telles que la conductivité thermique, la capacité de transfert thermique et le facteur de transfert convectif qui dépendent généralement de la température. L'émissivité du matériau sera également indispensable si on inclut du silicium que l'on considère par approximation comme opaque.

2.4 Conclusion

Ce chapitre consiste dans la présentation de l'étude détaillée sur le capteur de gaz à oxyde métallique (WO_3), qui comporte le premier aspect de notre problématique générale (développement et optimisation de la plateforme chauffante).

Nous avons d'abord étudié les structures des plateformes chauffantes développées, en regardant les différents matériaux et géométries employées, et en cherchant les améliorations récentes, qui sont principalement consacrées aux optimisations des matériaux les constituant, à la réalisation de simulations multiphysiques permettant d'effectuer les meilleurs choix, et enfin à la mise au point de microstructures à plateformes chauffantes dans le but de réduire l'encombrement et augmenter la fiabilité du capteur. Ensuite, nous nous sommes attardés sur les différents modes de contrôle de la température des plateformes chauffantes, en les présentant de façon détaillée.

3

Chapitre 3

**Contrôle de l'interaction gaz/couche
sensible**

3.1 Introduction

Après avoir présenté le développement et l'optimisation de la plateforme chauffante, ce chapitre sera consacré au contrôle de l'interaction gaz/couche sensible. Nous allons voir en détail la théorie fondamentale de l'interaction solide/gaz. Cette étude, est de façon générale, une combinaison entre la théorie des bandes d'énergies (Fermi-Dirac) et la théorie fondamentale de l'adsorption désorption de Wolkenstein. Dans ce chapitre on verra aussi la réaction d'oxydo-réduction de la couche sensible, la conduction électrique dans les oxydes métalliques, nous décrirons aussi les propriétés de l'oxyde métallique retenu pour notre étude à savoir le trioxyde de tungstène (WO_3), en présentons ses paramètres structurales et électroniques. Enfin nous verrons les différents facteurs d'influence sur cette couche sensible.

3.2 Interaction solide/gaz

3.2.1 Adsorption

Lorsqu'un gaz arrive sur la surface d'un solide (la couche sensible du microcapteur), une grande partie de ces molécules gazeuses se fixe à la surface, ce phénomène est appelé l'adsorption. Le solide est appelé l'adsorbant, et le gaz qui s'adsorbe est l'adsorbat. On peut diviser l'adsorption en deux catégories :

- **L'adsorption physique**

Elle est due aux forces de Van Der Waals ou de celles de polarisation électrostatique, dans ce type d'adsorption il n'y aura aucun échange électronique entre la molécule et la surface du matériau (chaleurs d'adsorption insuffisante, 1 à 20 kJ/mol). La faible interaction entre la molécule gazeuse et la surface du solide ne nous permet pas de caractériser facilement la présence d'un gaz.

- **L'adsorption chimique**

Elle est produite lorsque des forces d'énergies avec des chaleurs d'adsorption de l'ordre de 40 à 200KJ/mol entrent en scène durant l'interaction (molécule gazeuse / surface solide), ce

type d'interaction est l'un des principaux paramètres dans le processus de la détection de gaz, ou l'échange d'électrons entre les deux matériaux va provoquer une modification au niveau des propriétés électroniques en surface de la couche sensible du microcapteur. [45]

3.2.2 La désorption

Le phénomène de désorption se produit lorsque la molécule ou l'ion de gaz adsorbé se libère de la surface de l'oxyde métallique sous la présence de certaines conditions.

La quantité d'énergie requise au départ de l'adsorbat dépend de la nature de l'adsorption (physisorption ou chimisorption). En effet, la physisorption est facilement réversible parce que l'énergie nécessaire pour rompre le lien entre la molécule physisorbée et la surface est faible, tandis que la chimisorption sera dans certains cas irréversible à cause de la forte liaison entre la surface et l'espèce chimisorbée, donc un apport d'énergie plus élevé (chauffer et/ou pomper) est indispensable pour briser la liaison, on parle alors d'empoisonnement de la surface du matériau sensible.

Dans d'autres cas, des recombinaisons entre les espèces adsorbées en surface et celles dans la phase gazeuse peuvent également emmener à la désorption. De plus, les espèces adsorbées peuvent se recombiner entre elles et se désorber en présence d'un apport d'énergie convenable.

3.2.3 Théorie fondamentale de l'adsorption

Dans le paragraphe précédent, nous avons aperçu que le comportement entre le gaz et le matériau sensible nous fait remarquer deux phénomènes distincts, l'adsorption et la désorption. Cependant, l'étude de l'adsorption est une nécessité pour comprendre les phénomènes aux interfaces solide-gaz, et ceci en fixant les facteurs qui influencent la relation entre la quantité de gaz adsorbée, la température, la pression partielle du gaz et la réponse de l'adsorbant (solide considéré). Il est donc important de s'intéresser aux principes théoriques des différents mécanismes qui se passent lors de l'adsorption des gaz. Dans un premier temps, nous allons présenter les modèles d'adsorption les plus connues dans la littérature. Une illustration de ces modèles sera faite par le biais des isothermes d'adsorption.

Le modèle de Langmuir

Prouvé par Irving Langmuir en 1916 [46], ce modèle est envisagé comme le cas idéal de l'adsorption où l'énergie de surface du solide est uniforme. Il est établi sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules de gaz se fixent sur des sites d'adsorption déterminés et identiques, ou une seule molécule peut être adsorbée et caractérisée par site.
- L'énergie de connexion entre la molécule adsorbée et son site d'adsorption ne dépend pas de la présence (ou de l'absence) d'autres molécules, en d'autres termes, l'adsorption se produit sans que les molécules interagissent entre elles.
- Le nombre total de sites d'adsorption est une donnée fixe de la surface du solide, il ne dépend pas de la chaleur d'adsorption ni du taux de recouvrement.

Le modèle de Wolkenstein

C'est une autre théorie intéressante contrairement aux méthodes de Langmuir qui s'avèrent être inadéquates dans certains cas. Dans le modèle décrit par Wolkenstein [47], l'interaction électronique entre la surface et l'adsorbat et son impact sur la capacité d'adsorption du solide sont mis en évidence [48]. Cette hypothèse considère que si un électron (ou un trou) se trouve aux alentours d'une particule adsorbée, les interactions entre cette dernière et les atomes de surface changent étant donné que l'électron se trouve impliqué. De ce fait, l'énergie d'activation de l'adsorption et la chaleur d'adsorption ne sont pas considérées uniformes ni dépendent du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. [49]

Ce modèle se divise entre deux espèces de chimisorption :

- La chimisorption « faible » : Dans ce cas la liaison entre la molécule adsorbée et son site d'adsorption se fait sans la participation des porteurs de charges, en d'autres termes, la molécule chimisorbée reste neutre.
- La chimisorption « forte » : Dans ce cas la liaison s'établit par l'intervention d'un défaut du matériau, électron ou trou, ce qui nous conduit vers un transfert de charge.

3.2.4 La réaction d'oxydo-réduction

Le principe de détection du microcapteur MOX est fondé sur une réaction d'oxydo-réduction entre la partie sensible du gaz et le gaz cible. Dans ce paragraphe on va présenter cette

interaction en détail. Les images suivantes (Figure 3.1), sont prélevées du site internet de Figaro [50], une société qui fabrique des microcapteurs MOX. Celles-ci illustrent le fonctionnement d'un microcapteur à oxyde métallique de type n. les explications sont détaillées en dessous de chaque figure, ces dernières sont inspirées de Barsan et Weimar [51] et Varpula et al. [52]

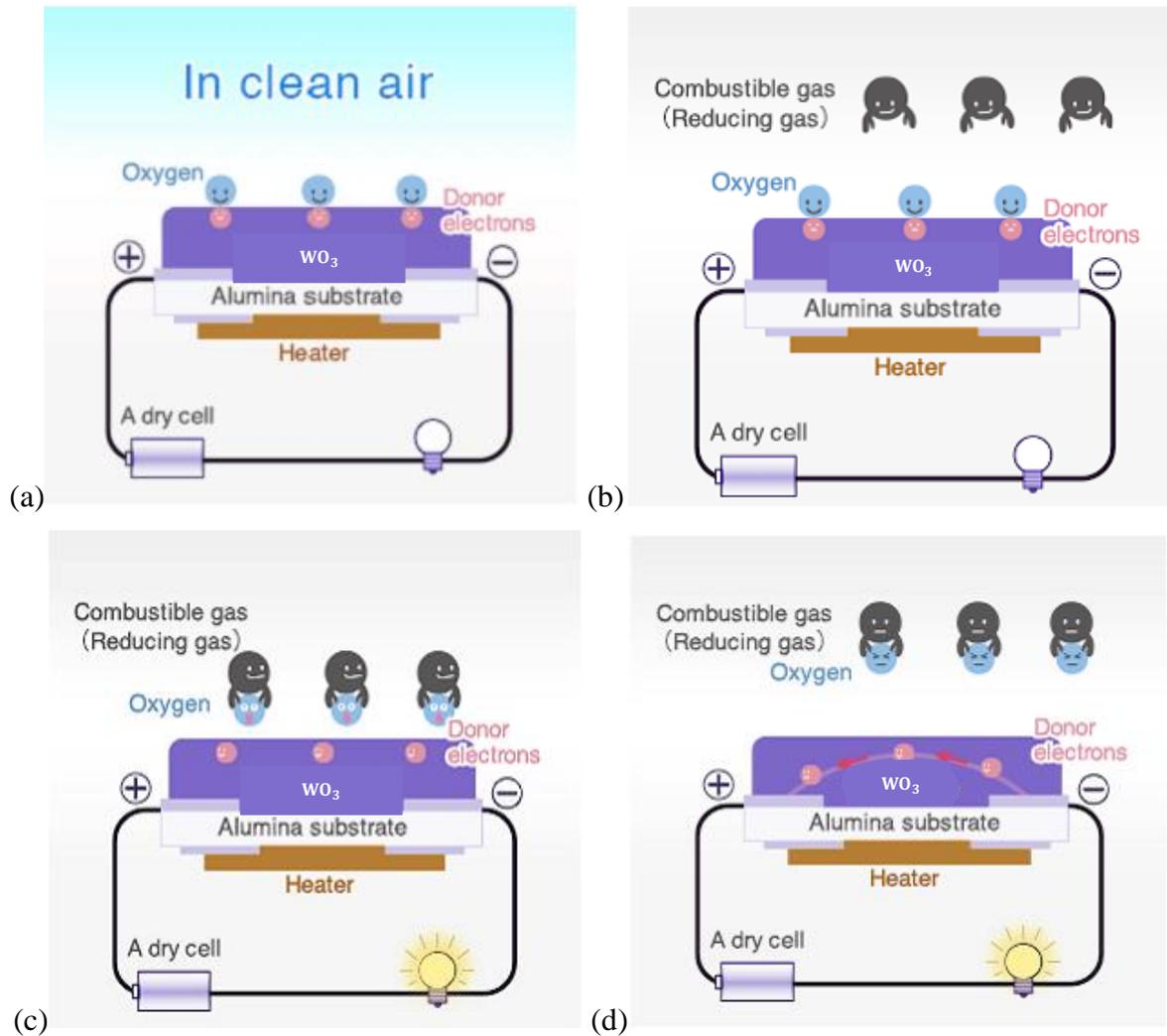


Figure 3.1 Représentation d'après Figaro, du principe de fonctionnement d'un microcapteur à oxyde métallique [50]

- a) O^- réparti à la surface du matériau : Au repos, l'oxygène existant dans l'air est porté par des sites d'absorption à la surface du matériau (S_{abs}) :



O_{ads} est l'oxygène adsorbé.

Sur le schéma, on constate qu'un élément chauffant (heater) se trouve sous la surface sensible du microcapteur et permet alors de contrôler sa température. Lorsque le

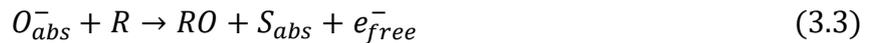
microcapteur est chauffé, et que la température de ce dernier atteint par exemple les 300 voire 400°C, l'oxygène s'ionise :



Ainsi, à forte température, il s'agit d'ions O^- qui sont répartis à la surface du matériau.

b) Réaction du gaz avec O^- : quand un autre gaz arrive dans l'air, l'ion O^- et le gaz vont s'associer, libérant un électron par réaction d'oxydo-réduction.

c) Interaction d'oxydo-réduction : Une réaction d'oxydo-réduction a alors lieu entre les ions O^- à la surface du matériau et la molécule cible R du gaz. Cette réaction aboutit à la création d'un site d'absorption (S_{abs}), d'un ensemble RO et surtout à la libération d'un électron :



d) Changement électronique (variation de la résistance) : Cet électron en se déplaçant pour se remettre à l'équilibre va provoquer un changement de résistance, qui est alors mesurable à travers une variation de tension.

3.2.5 Conduction électrique dans les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux qui possèdent un comportement souvent semiconducteur. Les propriétés des oxydes métalliques sont variables en fonction des procédés de fabrications, de la température, de l'atmosphère ambiante et des conditions opératoires.

Supposons qu'on applique un champ électrique de faible amplitude à un oxyde métallique, et calculons le courant électrique qui en résulte [53].

D'après la loi d'Ohm, la conductivité électrique σ (qui est l'inverse de la résistivité) est reliée à la densité de courant par relation :

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (3.4)$$

Si on suppose que les particules monocinétiques, et d est la densité de charge, la densité de courant d'électrons s'écrit :

$$\vec{J}_n = d \cdot \vec{v}_{dn} = -q \cdot n \cdot \vec{v}_{dn} \quad (3.5)$$

Ou \vec{v}_{dn} est la vitesse moyenne d'entraînement des porteurs, cette vitesse est exprimée par la relation :

$$\vec{v}_{dn} = -\mu_n \cdot \vec{E} \quad (3.6)$$

Donc :

$$\vec{J}_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

De la même manière, la densité de courant de trous s'écrit :

$$\vec{J}_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot \vec{E} \quad (3.8)$$

La densité de courant total a donc pour expression :

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \cdot \vec{E} \quad (3.9)$$

En identifiant les équations (3.4), et (3.5), on obtient :

$$\sigma_n = q \cdot n \cdot \mu_n \quad , \quad \text{et} \quad \sigma_p = q \cdot p \cdot \mu_p$$

$$\Rightarrow \sigma_T = \sigma_n + \sigma_p = q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad (3.10)$$

σ_n , σ_p et σ_T sont respectivement les conductivités dues aux électrons, aux trous, et à l'ensemble des porteurs. q est la charge élémentaire de l'électron. μ_n , μ_p représentent les mobilités des électrons et des trous respectivement.

Les expressions de σ peuvent être simplifiées en fonction du type semi-conducteurs :

- **Semi-conducteur de type N** : pour un semi-conducteur de type N nous avons $n \gg p$
 $n \approx N_D$, donc $\sigma_T \approx \sigma_n \approx q \cdot N_D \cdot \mu_n$
- **Semi-conducteur de type P** : dans le cas du semi-conducteur de type P :
 $p \gg n$, $p \approx N_A$, donc $\sigma_T \approx \sigma_p \approx q \cdot N_A \cdot \mu_p$

3.3 Les capteurs de gaz à base de trioxyde de tungstène (WO₃)

Le trioxyde de tungstène (WO₃) est un oxyde métallique très utilisé pour les applications liées à la détection de vapeur de gaz [53_57]. En effet, le premier article sur la détection des gaz par le trioxyde de tungstène a été publié par Shaver et al [58] en 1967. Ce dernier a montré que la conductivité de WO₃ modifié avec du platine augmente en présence de H₂. Depuis, beaucoup de chercheurs qui travaillent sur des capteurs de gaz MOX s'intéressent au WO₃. Il a été remarqué que ce matériau est l'un des matériaux prometteurs pour la détection de nombreux gaz tels que O₃, NO, NO₂, SO₂, H₂S, H₂, CH₄, NH₃, CO, C₂H₅OH, etc.

3.3.1 Propriétés structurales du WO₃

La structure cristalline de l'oxyde de tungstène correspond à celle du trioxyde de rhénium ReO₃, elle peut être vue comme une dérivée de la structure cubique de type pérovskite (forme d'une structure d'un minéral) [57]. Dans cette structure, les atomes métalliques de tungstène se positionnent aux sommets d'un cube tandis que les atomes d'oxygène sont localisés au centre des arêtes du cube. Chaque atome métallique est entouré de six atomes d'oxygène. La structure peut être présentée comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres (WO₆), reliés entre eux par les atomes d'oxygène constituant leurs sommets. Cette structure est légèrement distordue car les atomes de tungstène sont décalés par rapport au milieu des octaèdres, cette distorsion n'étant pas locale mais tridimensionnelle. Les déformations dépendent de la température, plusieurs recherches [59_63] ont montrés que la structure de l'oxyde de tungstène peut être sous plusieurs formes (tétragonale, orthorhombique, monoclinique ou triclinique) en fonction des domaines de températures dans lesquelles il se trouve [64]. A température ambiante, la structure du WO₃ sera dans la phase triclinique ou monoclinique. Néanmoins, pour des températures plus élevées les transitions de phase seront orthorhombiques ou tétragonales comme montré dans le tableau 3.1. Comme expliqué précédemment, parmi les objectifs abordés dans notre thèse, la modélisation du comportement dynamique du capteur MOX à WO₃. Pour cela nous avons étudié la conductivité du capteur dans une plage de température (de T atmosphérique jusqu'à T=350C°). La phase cristallographique que nous étudions dans ce travail est en grande partie le γ -WO₃ Monoclinique (de la température ambiante jusqu'à 320°C) et aussi le début de la phase β -WO₃ Orthorhombique aux vues des températures utilisées lors des manipulations réalisées que l'on va présenter dans le chapitre 5 (Comportement de la conductivité en fonction de la température et de la pression partielle de l'O₂). Le tableau 3.1 présente les propriétés structurales et physico-chimiques des différentes phases du trioxyde de tungstène (WO₃).

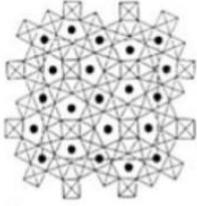
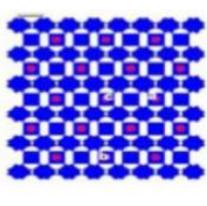
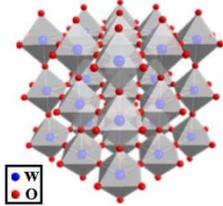
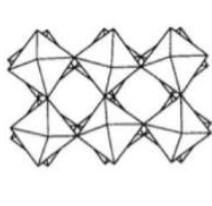
Phase	Tétragonale $\alpha - \text{WO}_3$ [57]	Orthorhombique $\beta - \text{WO}_3$ [55,65]	Monoclinique $\gamma - \text{WO}_3$ [32]	Triclinique $\delta - \text{WO}_3$ [55,66]
Structure des différentes phases cristallines				
Domaine de stabilité (T°)	$T > 720 \text{ C}^\circ$	$720 \text{ C}^\circ > T > 320 \text{ C}^\circ$	$320 \text{ C}^\circ > T > 17 \text{ C}^\circ$	$17 \text{ C}^\circ > T > -40 \text{ C}^\circ$

Tableau 3.1 Les propriétés structurales et physico-chimiques des phases du trioxyde de tungstène (WO_3) selon la température [33]

Comme la plupart des oxydes métalliques, les défauts les plus fréquents sont les lacunes d'oxygène, c'est le cas aussi pour le trioxyde de tungstène. Dans la phase cristallographique β - WO_3 Orthorhombique (avec des paramètres de maille $P_{\text{nm}b}$, $a=7,34\text{\AA}$, $b=7,54\text{\AA}$, $c=7,75\text{\AA}$ à $T>320^\circ\text{C}$). Les atomes d'oxygène se trouvent au centre de toutes les arêtes, tandis que l'atome de tungstène se positionne au milieu d'un octaèdre régulier formé par les atomes d'oxygène. Des déformations ont été constatées. Ils sont provoqués par la mise en commun des arêtes et des faces des différents octaèdres ce qui entraîne leur inclinaison ou leur rotation. Pareillement, il a été remarqué qu'un déplacement de l'atome de tungstène par rapport au centre de l'octaèdre se produise. Ces déformations dépendent de la température de recuit et influencent les performances du trioxyde de tungstène pour les applications de détection de gaz. D'autres facteurs peuvent impacter la structure du WO_3 et par conséquent ses performances pour la détection des gaz. On parle de la pression partielle en O_2 au moment du dépôt par pulvérisation cathodique réactive, ce qui engendre la modification de la taille des grains et donc la morphologie de la structure du WO_3 [67]. Bendahan et al [68] ont étudié la réponse de différentes couches sensibles de WO_3 à l'ozone. Ces couches ont été réalisées par pulvérisation cathodique réactive magnétron en utilisant différents ratio Ar/O_2 dans le plasma réactif. Ils expliquent dans leur papier que la pression partielle d'oxygène dans le mélange de gaz pulvérisateur a une influence sur la réponse des capteurs aux gaz, particulièrement sous ozone. Dans la phase monoclinique $P_{21/n}$ ($a = 7,30\text{\AA}$, $b = 7,54\text{\AA}$, $c = 7,68\text{\AA}$, de 17°C à 320°C), le déficit en oxygène peut être expliqué par un écart à la stœchiométrie représenté pas x dans la formule WO_{3-x} . Selon Gillet et al [43] les lacunes d'oxygène ont tendance à créer des plans de cisaillement (crystallographic shear planes : c.s planes) qui s'associent suivant des directions

spécifiques dite directions de Magnéli. Pour un faible manque en atomes d'oxygène (cas du $WO_{2.9998}$), les plans de type (102) vont apparaître, mettant en jeu la mise en commun de trois arêtes par quatre octaèdres. Au même rythme que x augmente, ces plans deviennent ordonnés typiquement pour une composition $WO_{2.97}$. La figure suivante présente un très bon exemple de la formation de l'un de ces plans.

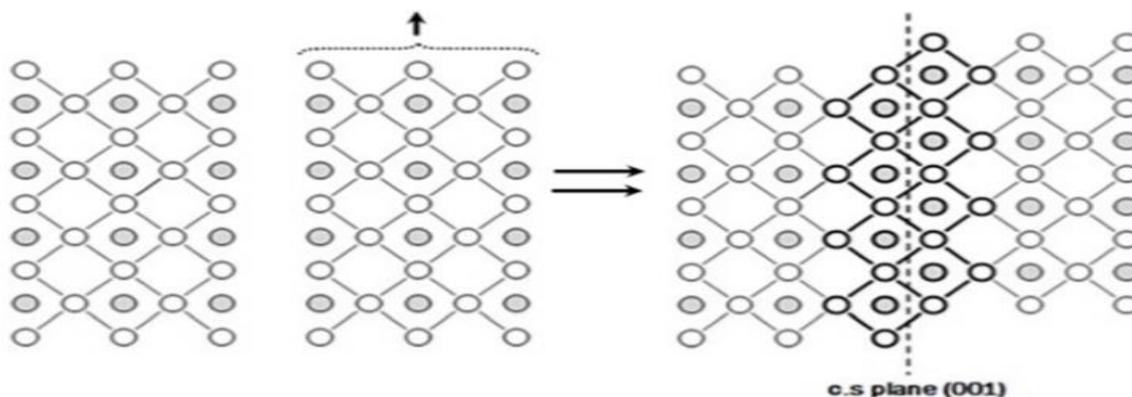


Figure 3.2 Mécanisme de formation des états (001) [32]

L'oxyde de tungstène est un semi-conducteur à large bande interdite. La phase monoclinique à température ambiante présente un milieu d'absorption important. La compréhension de processus de détection des gaz est fortement dépendante des caractéristiques structurales de la surface de WO_3 . Le taux de la réactivité à la surface de WO_3 dépend fortement des sites actifs à la surface ainsi que les sites de coordination insaturés comme les ions de tungstène insaturés W^{+5} , les anions d'oxygène insaturés O^- et les lacunes à la surface [69]. Ces sites sont des coefficients qui jouent un rôle très important dans les applications de détection des gaz ainsi que les propriétés électriques du capteur. Selon les types d'orientations cristallines, diverses formes pour la surface sont étudiées. Pour commencer, on a les surfaces de type (001) dans le système monoclinique. Selon Wang et al [70] cette forme de surface possède l'énergie minimale avec différentes situations de recombinaisons selon la méthode de traitement de surface [71].

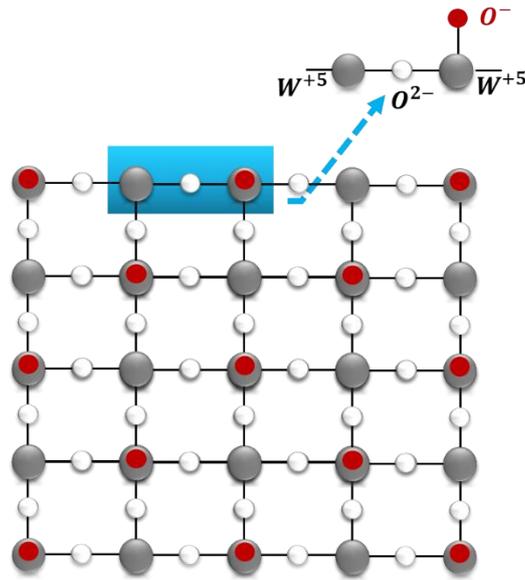


Figure 3.3 Illustration de la reconstruction de la surface de WO₃ (001) [32]

La figure 3.3 présente une parmi d'autres orientations existantes. Dans cette configuration (001), 50% des atomes d'oxygènes dans la dernière couche (atomes présentés en rouge) ont été décollés pour avoir une surface stable et neutre électriquement.

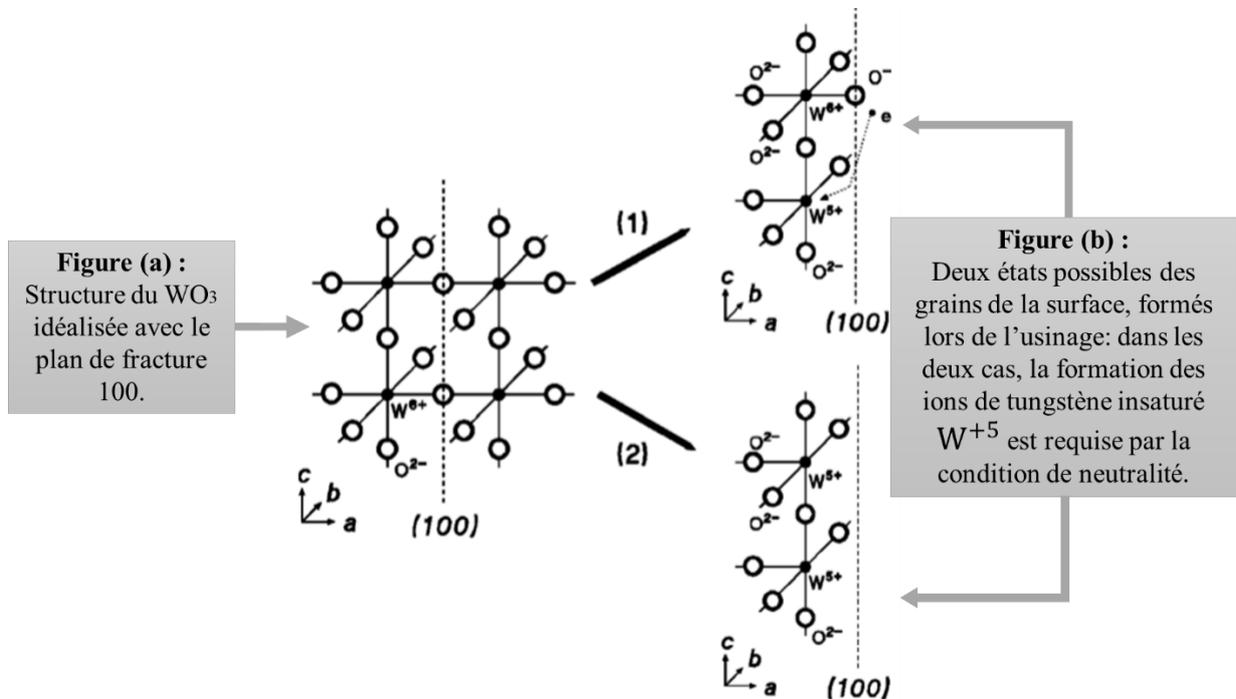


Figure 3.4 Modèle structurelle de la surface WO₃ (100) [72]

La deuxième configuration est celle des surfaces de type (100), Selon Kuzmin et al [72], il existe deux situations pour les surfaces d'orientation (100), comme présenté dans la figure 3.4. Dans la situation (b_1), 50% des atomes de tungstène W⁺⁶ sont associés aux ions d'oxygène qui cèdent un de leurs électrons au tungstène le plus proche pour lui permettre de passer à un

état W^{+5} . Dans le deuxième cas (b_2), la surface d'état (100) est une couche de molécules $W^{+5}O_2$, en d'autres termes, tous les atomes de tungstène ont un état d'oxydation 5^+ .

3.3.2 Propriétés électroniques du trioxyde de tungstène (WO_3)

Cet oxyde métallique est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite à gap direct (l'énergie d'activation E_G varie entre 2,6eV et 3,3eV). Son énergie d'activation sous température ambiante est $E_G = 2,6 \text{ eV}$ (très résistif à température ambiante) [73]. Les propriétés électriques du WO_3 sont très influencées par les défauts qui se trouvent dans le volume et à la surface des cristaux. Ces défauts sont directement liés aux lacunes d'oxygène associées à des composés sous stœchiométriques [74]. Electroniquement parlant, les lacunes d'oxygène provoquent l'augmentation de la densité électronique sur les ions de tungstène amenant à la formation d'états donneurs d'électrons. Les atomes de tungstène sont dans un état d'oxydation 6^+ ce qui donne des niveaux d'impuretés dans la bande interdite. Ces niveaux d'énergie se comportent comme des points de piégeage pour les électrons.

3.3.3 Mécanismes réactionnels entre un gaz oxydants et réducteurs et le WO_3

Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment (§ 3.2.4) la réaction d'oxydo-réduction dans le de façon générale dans les oxydes métalliques, cela s'applique de la même façon sur le WO_3 . Les molécules d'oxygène adsorbés à la surface interagissent avec les gaz oxydants (tels que O_3 , NO_2) ces derniers, accueillent des électrons de la bande de conduction de WO_3 . Quand les électrons sont piégés, cela provoque une augmentation de la résistance du trioxyde de tungstène. Néanmoins, l'inverse de cette interaction se produit dans le cas des gaz réducteurs, on aura donc une diminution de la résistance en surface de WO_3 (type n). Les gaz réducteurs tels que l'éthanol (EtOH), l'acétone, le monoxyde de carbone interagiront avec les oxygènes adsorbés en surface en abandonnant les électrons auparavant piégés par les espèces oxygénées. Cependant, il est encore très compliqué de définir précisément les mécanismes réactionnels responsables de la détection du gaz, ce qui rend donc la compréhension de la variation de la résistance du matériau sensible encore mystérieuse pour les chercheurs. Effectivement, la désorption de l'oxygène déjà chimisorbée à la surface suite à l'interaction avec le gaz provoque la libération d'un site d'adsorption qui sera le banc d'une compétition entre différentes espèces gazeuses qui risquent de s'y adsorber à nouveau.

3.4 Rôle des métaux nobles

Il est bien évident que le principal défaut des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques est la sélectivité. Dans certains cas, les chercheurs proposent plusieurs solutions pour résoudre ce problème, grâce à des techniques telles que la filtration à l'aide des membranes chimiques ou physiques, ou encore par l'utilisation des profils de température. Cette dernière est limitée pour plusieurs raisons pratiques comme l'absence de détection des gaz à basses températures, ou encore à la dégradation des couches sensibles (ou même les électrodes de mesure). Également, la filtration avec des membranes est limitée par la saturation des pores de la membrane. La technique souvent utilisée pour rendre ces capteurs plus sélectifs est le dopage. Il ne s'agit pas du dopage classique connue dans la littérature. Dans notre cas, le principe consiste à l'ajout d'une faible quantité d'un métal catalytique. Ce dernier, va se coaguler sous forme de nano-grains sur la surface de la couche sensible. Il ne s'agit donc pas de dopage classique des semi-conducteurs qui se fait dans le volume du matériau. On parle dans ce cas du dopage en surface du matériau sensible. La figure 3.5 présente un exemple de l'effet des ajouts métalliques sur la réponse d'un capteur à base de SnO_2 sous différents gaz.

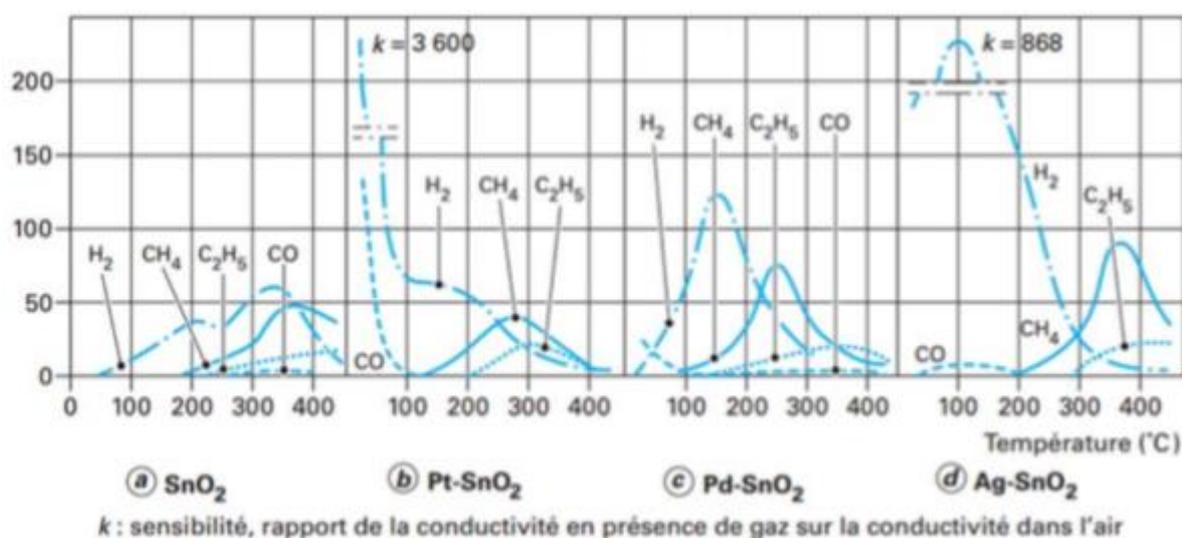


Figure 3.5 Effet des nano grains métalliques déposés sur la surface sensible du capteur sur la sensibilité pour plusieurs gaz [75]

On voit que l'ajout de quelques nano grains métalliques nobles sur la surface de la couche sensible, provoque d'une part, une augmentation de la sensibilité/sélectivité de ces capteurs. Et d'une autre part, une amélioration de la vitesse des réactions chimiques ainsi qu'une réduction de la température de fonctionnement de ces capteurs. En revanche, malgré ces améliorations de l'efficacité du capteur, l'origine de ces comportements des propriétés de détection de ces

matériaux, restent difficiles à expliquer théoriquement pour la communauté scientifique. Pour comprendre les mécanismes qui provoquent ces variations lors de l'interaction des deux matériaux de nature différente (le métal et l'oxyde semiconducteur), nous présentons dans le paragraphe qui suit deux approches théoriques : le mécanisme par effet électronique et le mécanisme par effet chimique.

- **Mécanisme par effet chimique :**

D'après D. Kohl [76], l'action du métal se distingue en deux mécanismes :

Mécanisme par Spill-over (to Spill : se répandre) :

Suite au contact des nano grains métalliques, la molécule d'oxygène se dissocie. Les atomes de cette dernière, se répandent vers la surface de l'oxyde.

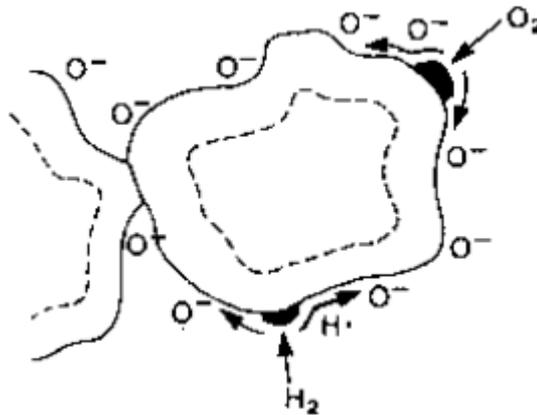
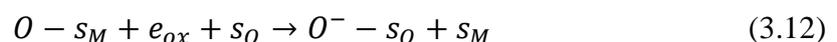


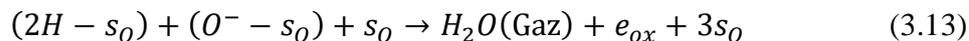
Figure 3.6 Mécanisme par Spill-over

Les électrons issus de l'ionisation de ces atomes d'oxygène s'accrochent donc à un site d'adsorption de l'oxyde. Cela se traduit par un changement de la zone de charge d'espace de l'oxyde.



s_O , s_M Symbolisent les sites d'adsorption de l'oxyde et du métal respectivement.

En ce qui concerne le cas de H_2 , le modèle spill-over implique une dissociation de H_2 sur le métal, accompagnée d'une réaction avec l'oxygène déjà adsorbé.



Dans ce premier mécanisme, seule la consommation des oxygènes adsorbés provoque un changement des propriétés électriques de l'oxyde métallique. La réaction d'oxydation du gaz ne se fait pas à la surface du métal. Le seul rôle de ce dernier, est de favoriser la vitesse de dissociation des gaz en contact. La bonne dispersion des nano grains métalliques est primordiale pour avoir un effet important.

Mécanisme par reverse Spill-over :

Ce mécanisme décrit le cas opposé du Spill-over proposé par K. Grass [77], il explique que l'oxygène peut se répandre sur l'oxyde ou/et sur le métal. Dans ce cas, les sites d'adsorption sont pareils.

Toutefois, les chercheurs prennent seulement en considèrent les sites où les réactions se passent, désigné s_R :



Et s est un site quelconque (du métal ou de l'oxyde).

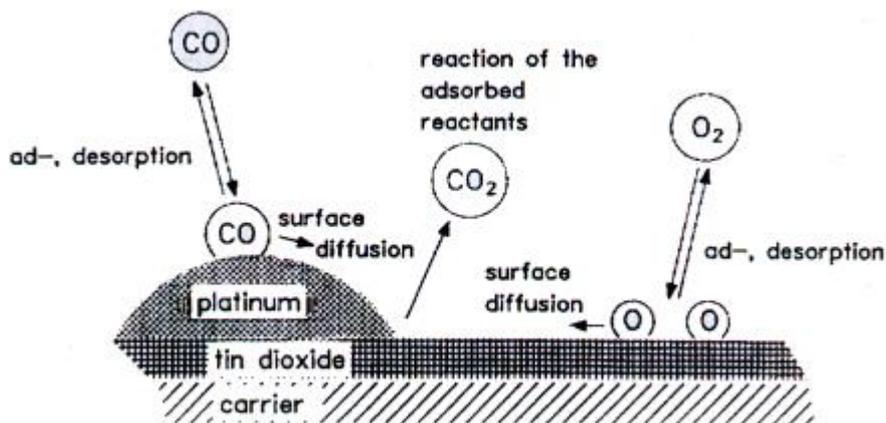
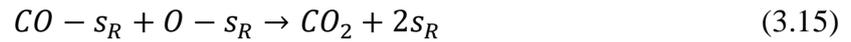


Figure 3.7 Mécanisme reverse Spill-over proposé par K. Grass [77]

La figure 3.7 présente un exemple proposé par l'auteur [77] qui explique ce mécanisme de réaction. Le gaz (cas du CO) reçu et adsorbé sur la surface du métal (Pt), migre vers des sites où les réactions peuvent se dérouler (s_R). La réaction finale est représentée par l'équation suivante :



- **Mécanisme par effet électronique**

Cette approche est fondée sur l'échange électronique entre les nano grains métalliques et l'oxyde. A l'issue de cette interaction, une zone de charge d'espace est produite dans l'oxyde métallique suite au particules métallique. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer ces échanges.

Cas proposé par S. Morrison [78]

L'adsorption de l'oxygène est montrée dans la figure 3.8.

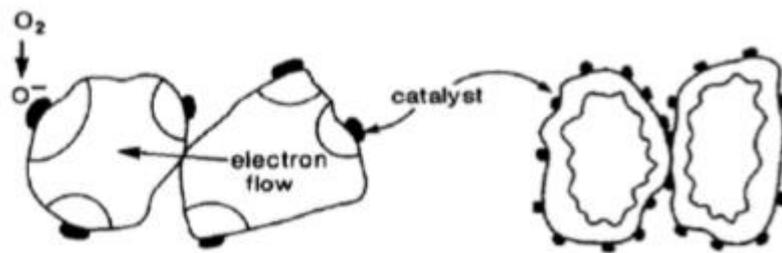


Figure 3.8 Mécanisme par effet électronique selon Morrison [78]

Suite à cette adsorption de l'oxygène sur le métal, un transfert de charge est créé selon l'équation :



e_M : électron du métal

Les électrons issus du métal provoquent un échange d'électrons entre les deux matériaux. Cela est à l'origine d'une modification de la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur.

Cas proposé par Yamazoe : [79, 80]

Dans cette approche, Yamazoe [79, 80] prend en compte la formation d'une couche d'oxyde en surface du métal, suite à l'adsorption de l'oxygène. Ce dernier, va perturber l'interface oxyde métallique/métal (surface oxydée).

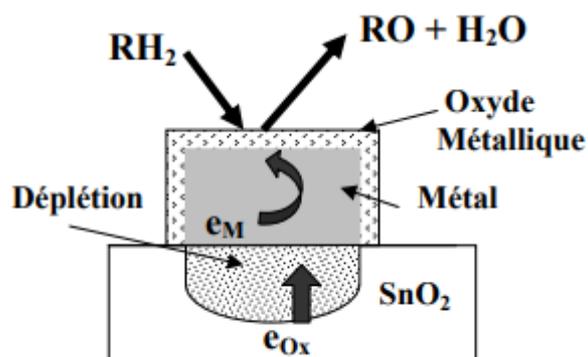


Figure 3.9 Mécanisme par effet électronique selon Yamazoe [79, 80]

Comme indique la figure 3.9, l'auteur explique qu'une zone de charge d'espace (ZCE) se forme à l'aplomb (vertical) du métal. Néanmoins, selon G. Barbotin [81] l'épaisseur de cette ZCE au niveau de l'interface gaz/métal est très faible (quelques angströms). Compte tenu de la faible épaisseur de la ZCE, il est difficile d'imaginer que cette dernière est la cause de la perturbation au niveau de l'interface métal/semiconducteur. Cette remarque rend ainsi la proposition de S. Morrison plus proche de la réalité, que celle de N. Yamazoe.

Peu importe le type de l'interaction (électronique ou chimique), plusieurs travaux de recherches montrent l'importance de l'ajout des nano grains métalliques sur la fiabilité du capteur à oxyde métallique.

Quelques résultats portant sur la détection des gaz par des couches sensibles à base de trioxyde de tungstène (WO_3), dopées par différents métaux sont regroupés dans le tableau suivant.

Matériau	Gaz cible	Température (°C)	Concentration (ppm)	Sensibilité	Réf
WO₃+Au	NH ₃	450	50	40	[82]
	NO ₂	150	10	430	[83]
	H ₂ S	250	100	50	[84]
	CO	230	90	1,7	[32]
WO₃+Pt	NH ₃	260	1000	1000	[85]
	H ₂	200	200	8.5	[86]
WO₃+Pd	H ₂	200	200	10	[87]
	NO ₂	280	10	19,2	[32]
WO₃+Ag	O ₃	260	400	24,4	[32]

Tableau 3.2 Liste de quelques nano grains métalliques ajoutés sur la surface des capteurs à base de WO_3 reportés dans la littérature

En examinant le tableau 3.2, on peut apercevoir que l'effet des nano-grains métalliques se distingue d'un gaz à un autre. Par exemple, si on regarde le capteur WO_3+Pt , on voit que la sensibilité est plus intéressante pour le NH_3 et en même temps elle est faible pour le H_2 .

La reconnaissance du mécanisme réactionnel exact présente un grand problème pour la plupart des oxydes métalliques, y compris pour le trioxyde de tungstène. L'une des sources de ce problème est l'apparition des nouvelles espèces lors de l'interaction du gaz avec la surface de WO_3 . Selon ce contexte, on a étudié les différents mécanismes réactionnels sous vide et sous air sec, en fonction de la température, ce qui fait l'objet de notre étude sur les propriétés de détection de WO_3 (chapitre 5).

3.5 Facteurs d'influence sur la couche sensible

3.5.1 Facteurs affectant la sensibilité

Dans cette partie, on va expliquer la relation entre la sensibilité et la morphologie de la couche sensible. En effet, la sensibilité du capteur peut être augmentée de manière significative en modifiant la microstructure comme la taille des grains. La dépendance de la taille des grains D avec l'étendue de la zone de charge d'espace (L), a été observée expérimentalement par Bochenkov [88]. Pour mettre en évidence les cas possibles et les processus qui contrôlent la résistance de la couche sensible, trois cas sont possibles :

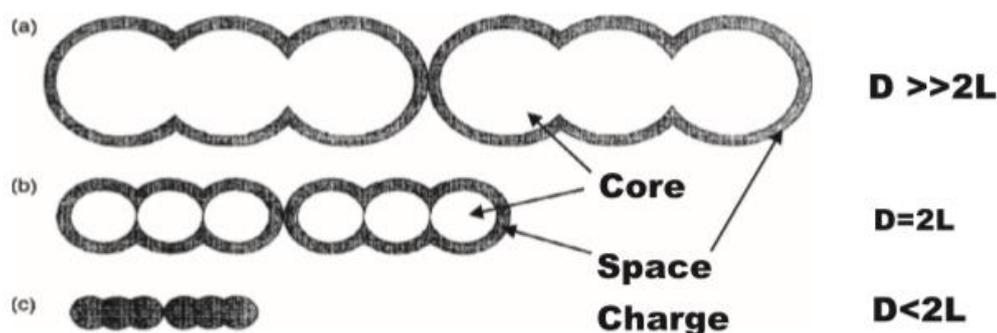


Figure 3.10 Effet de taille des grains sur la sensibilité dans les oxydes métalliques [89]

- $D \gg 2L$, c'est le cas des grains larges avec une zone de charge d'espace étroite, ce sont les barrières de Schottky au niveau des joints des grains qui assurent le contrôle de la résistance de la couche.
- $D = 2L$, ceci est une indication du rétrécissement du canal de conduction entre deux grains adjacents. Dans ce cas, la résistance de la couche sensible est contrôlée par deux

paramètres essentiels : la surface de la section transversale entre les deux grains et la hauteur de la barrière.

- $D < 2L$, dans ce cas, ce sont les grains qui contrôlent la résistance de la couche. En effet, la zone de charge d'espace est très étendue dans le grain, donc la résistance augmente d'une manière significative puisque les grains sont presque dépourvus des porteurs.

Les oxydes métalliques poreux avec une plus grande surface d'exposition au gaz, présentent une plus grande sensibilité [90]. Cette dernière, peut être donc améliorée par l'ajout des dopants ou d'impuretés tels que les métaux nobles Pt [91, 92], Nb [93], l'oxyde métallique PdO [94] et l'oxyde de terre rare CeO₂ [95]. La figure 3.10 illustre les trois mécanismes de la dépendance de la taille des grains à la conductance dans les matériaux de détection de gaz semi-conducteurs. En résumé, la plus petite taille de grain est meilleure pour la sensibilité des capteurs de gaz, mais une diminution excessive de la taille des grains a un effet néfaste sur la stabilité du capteur au fil des années [96]. L'humidité de l'environnement est un facteur important pour les capteurs de gaz MOX. L'augmentation de l'humidité réduit la sensibilité des capteurs d'oxyde métallique [96].

3.5.2 Facteurs affectant la stabilité

La stabilité est l'un des paramètres clés dans le développement de capteurs de gaz pour le marché réel car les capteurs doivent produire un signal stable et en même temps reproductible au moins pendant 2 à 3 ans, ce qui correspond à 17 000 h à 26 000 heures de fonctionnement [36]. Dans les capteurs, on distingue deux types de stabilité. L'une est liée à la reproductibilité des caractéristiques du capteur pendant une certaine période de temps dans des conditions de travail qui prennent en considération une température élevée ainsi qu'une présence d'un analyte (substance à mesurer) connu. Cette stabilité est appelée la stabilité active. L'autre stabilité est liée au maintien de la sensibilité et de la sélectivité pendant une période de temps, dans des conditions atmosphériques normaux, comme la température ambiante et l'humidité ambiante. Selon Korotcenkov et Cho [36, 37] les facteurs qui pourraient être responsables de l'instabilité sont la transformation de la structure, la transformation de phase (morphologie), l'empoisonnement, la dégradation des contacts et des plateformes chauffantes, la diffusion en masse (dépôt), l'erreur de conception, le changement d'humidité, l'instabilité de la température dans l'atmosphère environnante et les effets d'interférences. Il n'y a pas d'approche uniforme pour augmenter la stabilité des capteurs d'oxyde métallique. La stabilité peut être augmentée dans certaines mesures par chauffage et recuit. Le dopage des oxydes métalliques avec d'autres

métaux, ou encore la combinaison d'oxydes mixtes augmente également la stabilité des éléments du capteur [88].

La bonne sélection des composants d'un système de détection, l'incorporation de filtres supplémentaires, l'amélioration de l'homogénéité, la stabilité de la température au niveau de la zone active peut également éliminer les problèmes de stabilité du capteur. [36]

3.5.3 Facteurs affectant la sélectivité

L'un des défis des capteurs de gaz à oxyde métallique semi-conducteur est d'obtenir une sélectivité élevée. En général, il existe deux approches pour améliorer la sélectivité d'un capteur de gaz MOX. La première consiste à faire un capteur qui sera sélectif pour un gaz, et en même temps qui a une très faible sensibilité voire nulle pour d'autres gaz qui pourront être présents dans l'atmosphère. La deuxième approche consiste à faire la distinction entre plusieurs gaz dans le mélange. Ceci est généralement réalisé soit par modulation de la température [88], soit en utilisant des réseaux de capteurs (multicapteurs) [88, 97]. L'ajout des dopants ou d'impuretés aux oxydes métalliques ou la synthèse d'oxydes métalliques mixtes améliore également la sélectivité des capteurs de gaz car chaque matériau est sélectif pour des espèces de gaz spécifiques. Les dopants / impuretés améliorent la qualité et les performances des capteurs [89, 98].

3.5.4 Système multicapteurs

Un système multicapteurs signifie l'association de plusieurs capteurs complémentaires pour détecter les gaz présents dans un mélange. Ces capteurs peuvent être du même type ou non, et présentent généralement des différences de caractéristiques, souvent au niveau de la sensibilité. Le but d'un tel système est d'améliorer la sélectivité du dispositif. Dans la littérature, de nombreux auteurs utilisent plusieurs capteurs afin de détecter les gaz souhaités [99, 100]. Les multicapteurs sont donc efficaces pour améliorer la sélectivité mais oblige à avoir différents capteurs et alors à grossir le dispositif. Néanmoins, avoir plusieurs capteurs signifie d'abord augmenter la place dédiée aux capteurs, et optimiser l'emplacement des capteurs, mais également augmenter la consommation d'énergie.

3.5.5 Modulation en température

Une autre approche pour augmenter la sélectivité est de varier la température de fonctionnement du capteur. D'après Liu et al [101], cette variation de température peut avoir plusieurs effets positifs, notamment sur la sensibilité et la sélectivité. Pour cela, un élément

chauffant est appliqué sur le capteur. La modification de la tension de cette résistance chauffante entraîne une modification de la température du capteur. Cette modulation en température est efficace car elle est fortement liée à la variation de résistance du capteur lors de l'interaction avec un gaz. En effet, la couche sensible du capteur est également sensible à la température, et la modulation altère alors la réaction cinétique à la surface du capteur (§3.2.4), une réaction d'oxydo-réduction a lieu avec les ions O^- dans des conditions idéales de température (200-500°C) lors de l'interaction avec un gaz cible. Quand la température varie, les ions oxygènes peuvent alors être de nature différente : O_2^- (si la température est < 200 °C) ou encore O^{-2} (si la température est > 500 °C) [101, 43] (Tableau 3.3). Néanmoins, ce dernier cas (avec O^{-2}) est instable et n'intervient pas dans la détection du gaz. Il a également été montré que différents gaz avaient des températures d'oxydation différentes ce qui aide à discriminer les gaz.

Température	Equation d'adsorption
25-150 °C	$O_2 _{gaz} \leftrightarrow O_2 _{ads}$
150-200 °C	$O_2 _{ads} + e^- \leftrightarrow O_2^- _{ads}$
200-500 °C	$O_2 _{ads} + 2 e^- \leftrightarrow 2 O^- _{ads}$
> 500 °C	$O^- _{ads} + e^- \leftrightarrow O^{2-} _{ads}$

Tableau 3.3 Equations d'adsorption liées à la température du capteur MOX [43]

3.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire une étude explicite sur les principales propriétés du matériau que nous avons choisi comme couche sensible de notre capteur, à savoir le trioxyde de tungstène (WO_3). Nous avons présenté d'abord les propriétés structurales et les différentes configurations de la surface ainsi que les propriétés électroniques. Ce sont ces propriétés intéressantes qui donnent au matériau un grand intérêt pour les applications de détection du gaz. Nous avons détaillé par la suite les mécanismes réactionnels de WO_3 avec les gaz oxydants et réducteurs choisis comme gaz cibles lors de notre étude.

Le choix de cette méthode peut être justifié par la nécessité d'améliorer les propriétés de détection et pour trouver une solution fiable au problème de l'influence de la résistance électrique des éléments sensibles sur l'efficacité de détection.

Objectifs de la thèse

- **Plateforme chauffante (étude thermique)**

Les plateformes chauffantes jouent un rôle primordial dans la fiabilité des capteurs de gaz à oxyde métallique. Effectivement, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, particulièrement dans le paragraphe 2.2.3 (Avantages de l'uniformité de la température), l'uniformité de la zone active permet de :

- Augmenter la sensibilité et la stabilité [36, 37, 102, 103].
- Améliorer la sélectivité [98, 102, 103].
- Réduire la puissance consommée [43, 35].

Pour ces raisons, des simulations thermiques ont donc été réalisées sous environnement COMSOL Multiphysics. Une étude paramétrique est faite sur le design de l'élément chauffant ainsi que sur les matériaux utilisés, l'épaisseur et la géométrie de la membrane ainsi que le substrat. Ce travail a pour but d'analyser le comportement du micro-chauffage, ainsi que de l'améliorer. Cette partie sera traitée dans le chapitre 4.

- **Couche sensible (influence de la pression d'O₂ sur la réponse)**

La reconnaissance du mécanisme réactionnel exact présente un grand problème pour la plupart des oxydes métalliques, y compris pour le trioxyde de tungstène. Il est encore très compliqué de définir précisément les mécanismes réactionnels responsables de la détection du gaz, ce qui rend donc la compréhension de la variation de la résistance du matériau sensible encore difficile à comprendre pour les chercheurs. En effet, la désorption de l'oxygène déjà chimisorbée à la surface suite à l'interaction avec le gaz engendre la libération d'un site d'adsorption, ce dernier causera l'apparition de nouvelles espèces au moment de l'interaction du gaz avec la surface de WO₃.

On a vu précédemment dans ce chapitre, et précisément dans le paragraphe 3.5 et 3.3.1 (Facteurs d'influence sur la couche sensible_ Propriétés structurales du WO₃) que le processus de détection des gaz et leur fiabilité sont fortement dépendants de plusieurs paramètres, par exemple, les caractéristiques structurales de la surface de WO₃, la pression partielle en O₂ (modification de la morphologie), etc. [67_69]

Dans le dernier chapitre, Une étude sur la conductivité de l'oxyde métallique WO_3 de notre capteur de gaz sous des conditions différentes (sous vide et sous air sec) en fonction de la température a été réalisée, cela permet de s'approfondir dans la compréhension des différentes interactions dans ces conditions. Plusieurs protocoles de variation de la température ont été testés pour minimiser les effets d'interaction dynamique des gaz avec la surface de la couche sensible. Par ailleurs, nous avons étudié l'influence des ajouts de nano grains d'or sur la conductivité des capteurs.

Le traitement de cette problématique fera l'objet de notre étude sur l'efficacité de la détection et sa relation avec la résistance électrique des éléments sensibles qui sera présenté dans le chapitre 5.

4

Chapitre 4

Simulation du microsysteme de détection

Etude des dimensions et des matériaux & L'influence de la température sur l'efficacité de détection

4.1 Introduction

Le principe de fonctionnement du capteur de gaz à oxide métallique repose sur le chauffage de la couche de détection, pour atteindre la température de fonctionnement qui varie selon le gaz cible ($250^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$). La température de fonctionnement requise dépend du matériau de détection utilisé et de l'espèce de gaz visé. Pour atteindre et maintenir cette température, le heater est la composante clé. Ce travail cible principalement l'amélioration de la distribution de la température là où la couche de détection sera déposée, tout en maintenant la consommation d'énergie au minimum, ce qui est un point critique pour la stabilité de la ligne de base de notre capteur.

Nous avons exposé dans le chapitre 2, et précisément dans le paragraphe 2.3.3, les avantages de l'uniformité de la température au niveau de la zone active, cela nous a permis de constater qu'un petit changement de la température au niveau de la zone active affecte la fiabilité du capteur. De plus, travailler à une température non uniforme active plus d'interactions entre le gaz et la couche sensible, ce qui a un effet néfaste sur la sensibilité, la sélectivité, la stabilité du capteur, la stabilité de la membrane et la consommation d'énergie. Ces caractéristiques sont une exigence cruciale pour les applications portables telles que les vêtements de sport portables, les montres intelligentes et les bagues intelligentes [104, 121].

Le travail effectué dans ce chapitre consiste à développer un nouveau design de capteur MOX ainsi qu'étudier son comportement électrothermique. Le repère de départ de notre étude dans ce chapitre est le capteur de gaz établi et fabriqué au cœur de la centrale technologique du LAAS-CNRS par N. Dufour [105_107]. À partir de ce modèle nous avons élaboré un prototype 3D de la structure d'un capteur de gaz à base de WO_3 . Ce dernier est analysé sous environnement COMSOL Multiphysics [108] (logiciel de simulation qui utilise la méthode des éléments finis FEM) afin de valider notre modèle proposé. Ensuite, ce prototype a été optimisé avec plusieurs études (études du substrat (Si) en fonction de l'épaisseur de la cavité (gap), études des points chauds, différentes largeurs des pistes du heater).

Finalement, Plusieurs designs de capteurs avec des formes et de tailles différentes ont été proposés pour répondre aux différents besoins des concepteurs de capteurs.

4.2 Approche et rappels

La simulation numérique présente un outil primordial dans la recherche et l'industrie. Les logiciels du marché sont capables de simuler pratiquement tous les phénomènes physiques, ils

offrent surtout une diminution du nombre de prototypes à fabriquer, ainsi que le nombre de tests à effectuer, ce qui nous fait gagner énormément de temps et d'argent. Effectivement, comme évoqué dans le paragraphe 2.3.1 dans le chapitre 2, le logiciel COMSOL Multiphysics a été utilisé pour faire la modélisation de la plateforme chauffante, ce dernier est facile à prendre en main et rapide pour concevoir des modèles simples, il offre notamment la fonction du couplage des différents phénomènes physiques d'où la notion multi-physiques. Il existe aussi des modules optionnels qui propose des interfaces spécialisées dans les domaines : géophysique, acoustique, Plasma, électromagnétisme, Batteries & Piles à Combustible, génie chimique, mécanique des structures, transfert de chaleur, MEMS, etc.

De plus, ce logiciel est disponible est bien maîtrisé au laboratoire (MoDERNa, Im2np).

4.3 Présentation du modèle général

4.3.1 Ancienne plateforme chauffante

Le point de départ de notre étude dans ce chapitre est le capteur de gaz développé au cœur de la centrale technologique du LAAS-CNRS. Les différents éléments du capteur ont été réalisés dans le cadre d'une coopération entre le LAAS et l'IM2NP. Une représentation détaillée des différentes réalisations technologiques du transducteur se trouve dans les travaux réalisés par H. Chalabi [109], N. Yoboue [110], N. Dufour [105_107] et M. Othmane [111] respectivement. La couche sensible est une couche de WO_3 réalisée à l'IM2NP. La géométrie des différents éléments du capteur est présentée dans la figure 4.1 et 4.2.

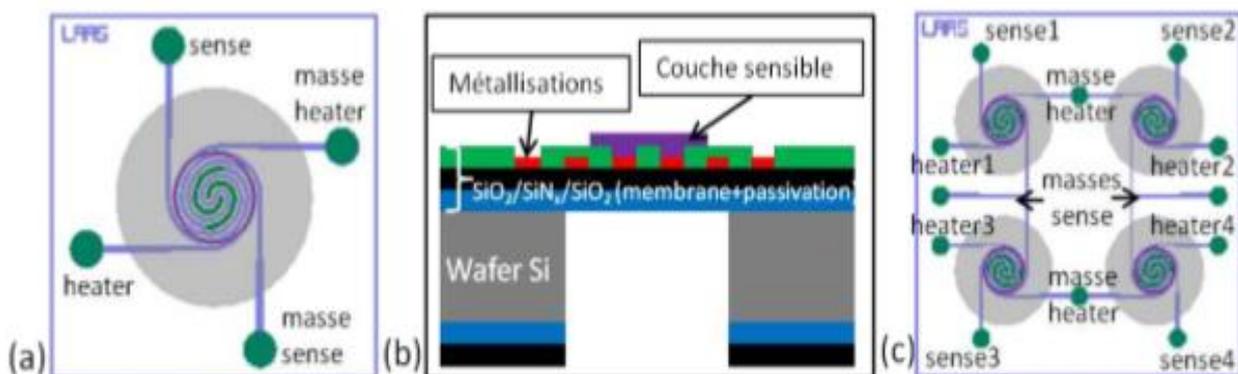


Figure 4.1 Design du monocapteur en vue de dessus (a), en vue de coupe (b) et du multicapteur (c) développé par Dufour [105_107]

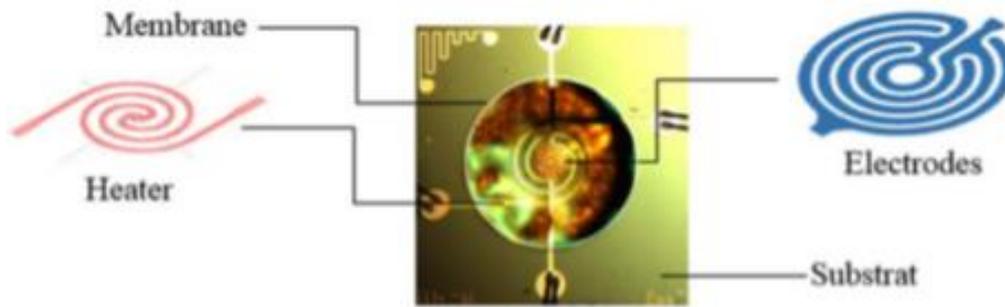


Figure 4.2 Les différentes parties du microcapteur étudié par Othmane [111]

Cette ancienne plateforme présente la capacité de monter jusqu'à 500°C , pour une puissance consommée correspondante de 55 mW.

4.3.2 Design du modèle proposé

La figure 4.3 représente les diverses couches constituant le modèle du capteur de gaz que nous proposons. Le platine a été utilisé comme élément chauffant avec une épaisseur de 100 nm et une largeur des pistes de $10\mu\text{m}$, la largeur d'entre pistes quant à elle, est de $25\mu\text{m}$, c'est l'espace où les électrodes sensibles seront positionnées. Ces dernières sont aussi en platine et de même épaisseur que le heater (100 nm). Les pistes des électrodes sont d'une largeur de $5\mu\text{m}$. Les électrodes se positionnent au milieu des pistes de l'élément chauffant. Ce dernier est supporté par une membrane en suspension de deux couches de $\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4$. Cette membrane est de côté $1\times 1\text{ mm}$ et d'une épaisseur de $1.5\mu\text{m}$ pour le SiO_2 et de $0.5\mu\text{m}$ pour le Si_3N_4 qui sera au-dessus. En effet, la membrane est utilisée comme isolant électrique à haute température. Cette membrane mince ($0,2\mu\text{m}$) est utilisée afin de réduire les pertes de conduction, et pour sa stabilité (faible contrainte résiduelle dans la plage de température de travail), et suffisamment solide (renforcée par 8 poutres) pour porter le heater sans risque de se briser comme on le voit sur les figures 4.3 et 4.4.

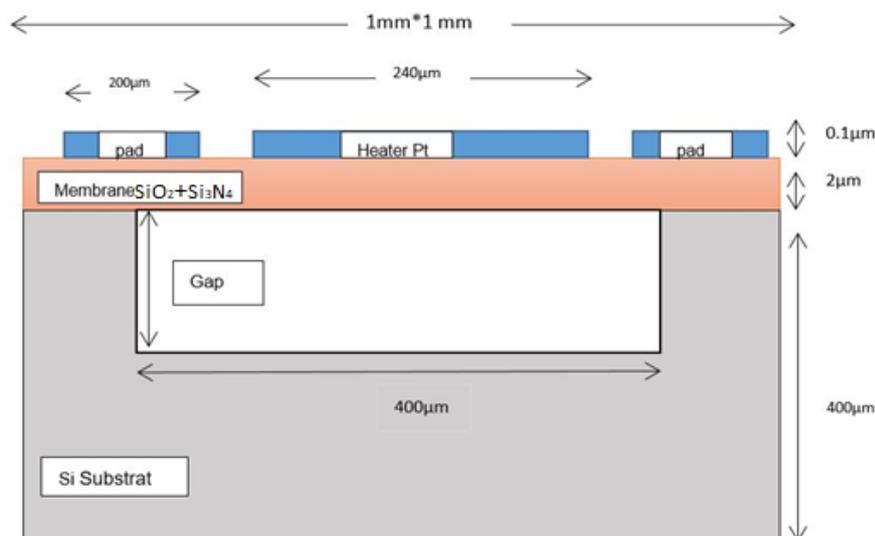


Figure 4.3 Vue en coupe schématique des couches constituant le capteur de gaz

Le choix du matériau de chauffage est déterminé par une plage de températures de fonctionnement adaptée aux besoins, ainsi qu'une bonne homogénéité sur la surface active. Le platine (Pt) présente divers avantages tels qu'une densité plus faible, une bonne capacité thermique spécifique, une conductivité électrique élevée, etc. C'est également un matériau dense, malléable, ductile, précieux. C'est donc le métal le moins réactif. Il possède également de très bonnes propriétés spécifiques de chaleur et de chauffage. En réduisant les dimensions de la géométrie, une température plus élevée peut être atteinte.

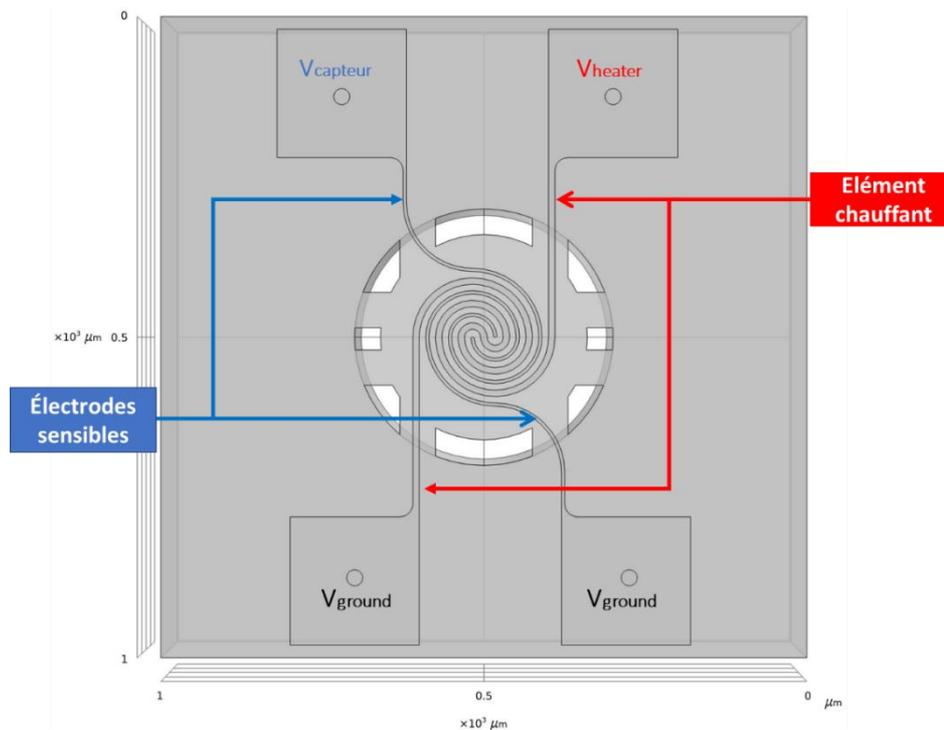


Figure 4.4 Géométrie 3D de la plateforme chauffante

4.4 Méthodologie de modélisation sous COMSOL Multiphysics

Une étude complète à l'aide de COMSOL 5.2 s'effectue en 5 étapes successives. Nous allons présenter ces différentes étapes, et pour chacune d'elles nous expliquerons les choix établis pour notre propre étude :

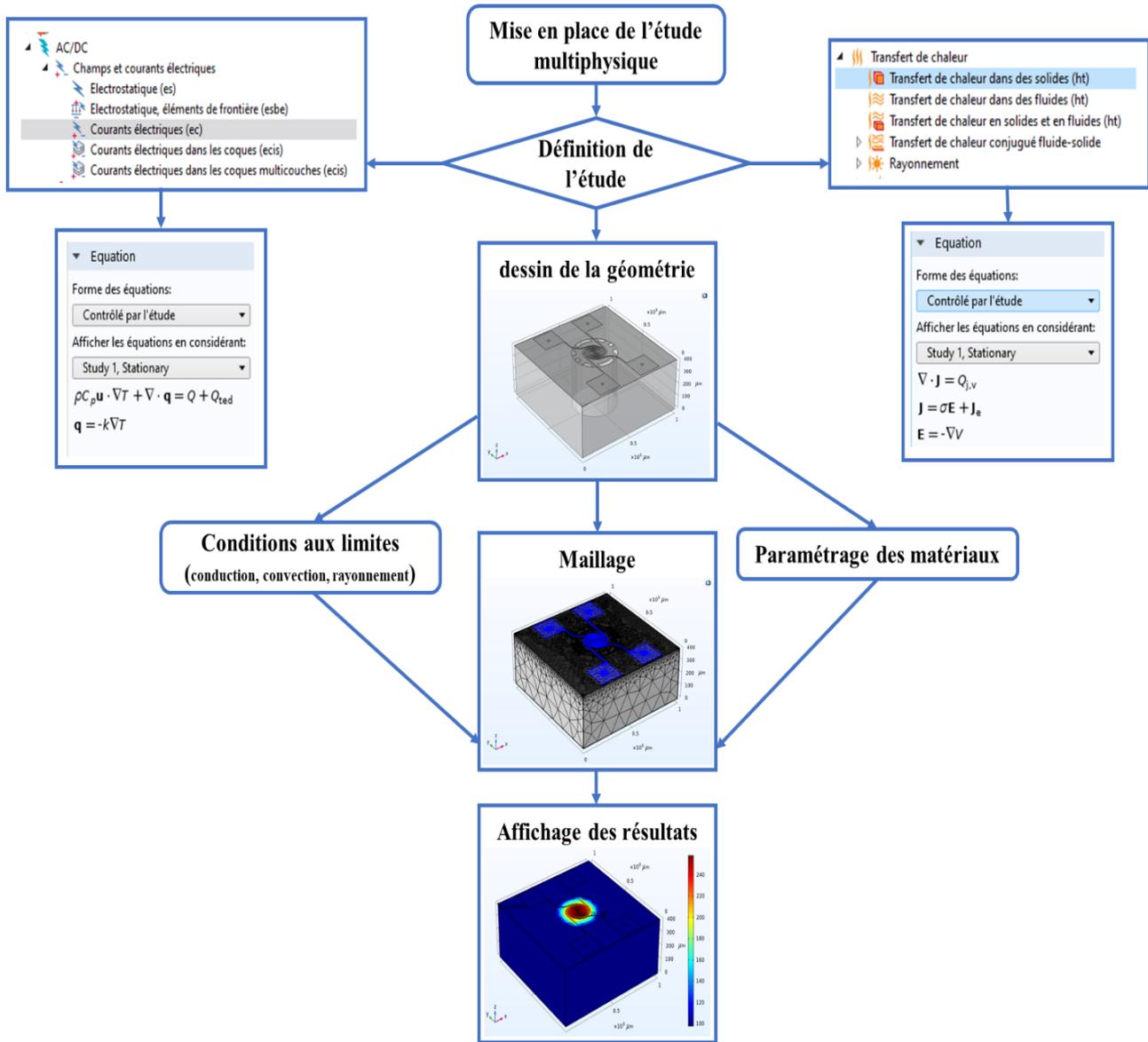


Figure 4.5 Organigramme des étapes de la simulation sous environnement COMSOL Multiphysics

4.4.1 Définition de l'étude

Dans notre cas, nous avons choisi un environnement en trois dimensions. Nous avons couplé deux modules physiques : le « Mode DC » pour l'alimentation du capteur en tension, le module « Transfert de Chaleur ».

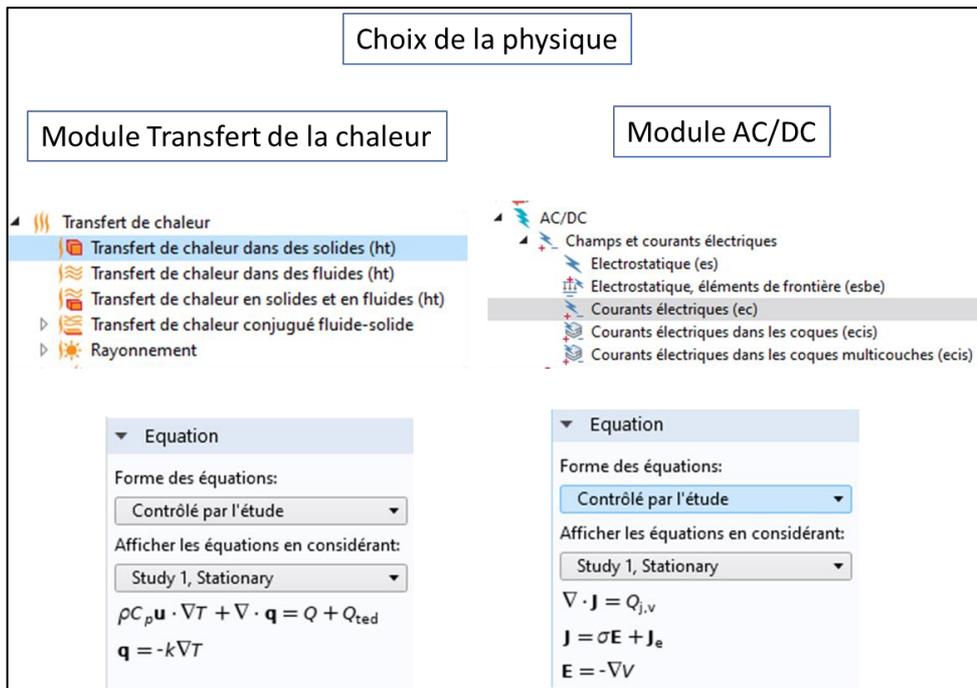


Figure 4.6 1ère étape : Définition de l'étude

Comme on peut le voir sur la figure 4.6, l'équation de transfert de la chaleur par effet joule est donnée par la formule (4.1) :

$$Q = \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} - \Delta(k \cdot \Delta T) \tag{4.1}$$

Où :

Q : flux de chaleur (W/m³),

C_p : capacité calorifique à pression constante (J/kg. K),

T : température (K),

ρ : masse Volumique (Kg/m³),

K : conductivité thermique (W/m. K).

La chaleur résistive générée **Q** est proportionnelle au carré de l'amplitude de la densité de courant électrique **J** qui est à son tour est proportionnelle au champ électrique, ce qui correspond à la forme négative de la pente du potentiel **V**, nous avons donc :

$$Q = \rho |J^2| \tag{4.2}$$

En effet, la température augmente en raison de l'échauffement résistif par effet Joule. La chaleur résistive générée **Q** est proportionnelle au carré de l'amplitude de la densité de courant électrique **J**.

En utilisant la relation (4.3) entre la densité de courant et le champ électrique

$$J = \sigma(T)E \quad (4.3)$$

En remplaçant l'expression de la densité de courant dans l'équation (4.2), et sachant que le champ dérive d'un potentiel, nous obtenons :

$$Q = \sigma |\nabla V|^2 \quad (4.4)$$

$$Q = \frac{1}{\sigma} |J|^2 = \frac{1}{\sigma} |\sigma E|^2 = \sigma |\Delta V|^2 \quad (4.5)$$

Avec σ qui est donnée par :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \alpha(T - T_0)} \quad (4.6)$$

En outre, la consommation d'énergie est décrite comme :

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (4.7)$$

Où V est la tension et R représente la résistance de l'électrode chauffante. Ici, la consommation électrique est directement proportionnelle à la tension appliquée et inversement proportionnelle à la résistance du matériau. Les équations ont été résolues numériquement dans des conditions aux limites mixtes (Dirichlet et Neumann), en utilisant la méthode des éléments finis sous environnement COMSOL Multiphysics.

4.4.2 Réalisation de la géométrie

Pour notre application, dans l'onglet géométrie, nous avons tracé un cube pour illustrer le substrat en Si, avec des opérations booléennes d'union et de différence nous avons constitué la gravure du substrat, puis nous avons importé le design de la membrane et du heater-électrodes en 2D respectivement à partir d'un autre logiciel compatible avec COMSOL Multiphysics qui s'appelle cleWin et nous les avons extrudés sur COMSOL selon le plan Z.

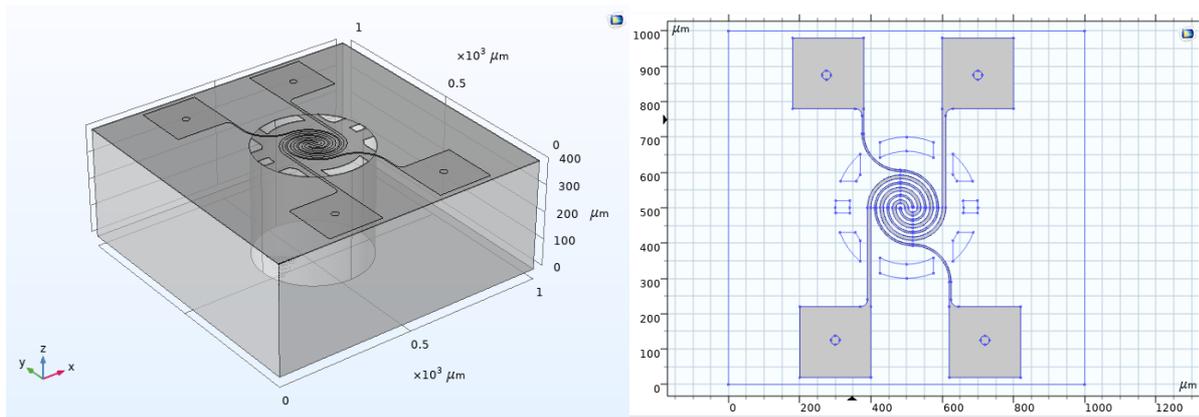


Figure 4.7 Géométrie du capteur sous COMSOL Multiphysics

4.4.3 Paramétrage des matériaux

Le résultat de la répartition de la chaleur est fortement dépendant des propriétés optiques et thermiques des matériaux constituant le microsystème. Afin de bien contrôler le gradient thermique dans la zone active de notre microcapteur, il est donc primordial de choisir les valeurs des grandeurs des matériaux utilisés avec soin. Le logiciel COMSOL Multiphysics propose un accès à une bibliothèque de données sur les matériaux les plus utilisés dans la physique. Néanmoins, les valeurs de ces grandeurs couramment utilisées sont remises en question, surtout pour les matériaux déposés en couche mince et utilisés pour la réalisation du microcapteur. Les propriétés thermiques des matériaux employés dans notre étude (Si, SiO₂, Si₃N₄, Ti/Pt) ont été définies le plus précisément possible afin d’approcher au mieux la réalité. Les principales grandeurs caractéristiques de ces matériaux utilisées pour la simulation sont la conductivité thermique, la capacité thermique massique et le facteur de rayonnement (émissivité). La plupart de ces paramètres ont été saisi manuellement en se basant sur les études expérimentales de [109, 110]. Les caractéristiques retenues pour la modélisation figurent dans le tableau 4.1.

Matériau	Densité $\rho_v (Kg.m^{-1})$	Capacité calorifique à pression constante $C_p (J. Kg^{-1}. K^{-1})$	Conductivité thermique $\lambda (W.m^{-1}. K^{-1})$	Résistivité électrique $\rho (\Omega.m)$
Si	2330	702	148,0	$3,0.10^8$
SiO ₂	2270	1000	1,4	$1,0.10^{13}$
Si ₃ N ₄	3100	790	17,4	$1. 10^{14}$
Poly-Si	3280	700	180,0	$1,5.10^{-05}$
Pt	21440	132	73,0	$3,4.10^{-07}$

Tableau 4.1 Propriétés des matériaux utilisés dans la simulation [109, 110]

Notifiant que ces paramètres figurant dans le tableau au-dessus sont valables pour une température de 20°C. Pour avoir plus d'exactitude, les calculs ont ensuite été considérés avec des valeurs caractéristiques variables en fonction de la température. Notamment, pour les températures envisagées entre 150°C et 350°C, les propriétés de ces matériaux changent de façon importante. Il a donc fallu saisir une expression de la conductivité thermique en fonction de la température dans le logiciel de la simulation.

- **Le silicium**

Dans le cas du silicium les grandeurs de la conductivité thermique prises pour la simulation sont des valeurs standards. Elles sont montrées dans le tableau 3.2 [112].

T (K)	273	373	473	573	673
$\lambda_{Si} (W.m^{-1}. K^{-1})$	168	109,8	82,3	65,8	53,8

Tableau 4.2 Conductivité thermique du silicium en fonction de la température (K) [112]

- **Le platine**

Le platine constitue une partie importante du capteur de gaz, de plus il représente le composant clé du chauffage du microsystème, Il a été donc nécessaire de prendre en compte ces propriétés. La conductivité thermique du platine a d'abord été définie pour différentes températures à partir des données physiques standards du platine en volume, tableau 4.3 [112].

T (K)	293	373	473	573	673
$\lambda_{Pt} (W.m^{-1}. K^{-1})$	71,5	71,5	72	72,8	73,8

Tableau 4.3 Conductivité thermique du platine en fonction de la température (K) [112]

Pour la conductivité électrique, notant que la piste est alimentée électriquement à partir du logiciel.

4.4.4 Propriétés et conditions aux limites

Pour déterminer les conditions aux limites, il est indispensable d'identifier le type de transfert thermique présent entre les surfaces et l'atmosphère externe, ainsi qu'aux frontières des deux matériaux en contact. Fixer ces conditions permet davantage de s'affranchir de plusieurs phénomènes qui s'avèrent négligeables dans la réalité du système, et donc de simplifier la détermination du problème. Nombreux phénomènes d'échanges thermique dans les matériaux et leurs extrémités ont été pris en compte durant les simulations. On trouve la conduction thermique dans le matériau solide, la convection naturelle existante aux frontières entre les solides et l'air et le rayonnement.

4.4.4.1 La conduction

L'environnement de simulation COMSOL Multiphysics propose un onglet pour définir la conduction des différents matériaux selon l'équation (2.2) mentionnée dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.5.1). Cette dernière a été paramétrée pour chaque matériau dans les parties 3D du modèle. La conduction de la partie en platine est élevée et doit donc être paramétrée comme couche « très conductrice ».

4.4.4.2 La convection

Le phénomène de convection entre en jeu dans l'équilibre thermique et influence la valeur de la température. Il est donc important de le prendre en compte. Selon l'équation (2.3), le chapitre 2, (paragraphe 2.3.5.2) la convection est définie par un coefficient de transfert thermique « h » ($Wm^{-2}K^{-1}$). Suivant des précédentes études dans la littérature [113_115], le coefficient de transfert de la chaleur convectif « h » est généralement fixé à $125 Wm^{-2}K^{-1}$ pour la surface et les parois latérales de la puce (substrat), et à $60 Wm^{-2}K^{-1}$ pour la face arrière de la membrane. Néanmoins, et pour avoir plus de précision dans notre simulation, nous avons calculé le coefficient de transfert de chaleur convectif spécifique à notre modèle, avec les conditions aux limites qui l'entourent.

Pour les faces en contact avec l'environnement extérieur, il faut prendre en compte l'existence d'un flux convectif de chaleur dans l'air avoisinant. Comme il a été expliqué dans le chapitre 2, une convection naturelle est présente à la paroi lorsqu'on chauffe le capteur dans l'air.

Le coefficient « h » dépend de la température des deux milieux considérés mais aussi de la nature du l'environnement externe (densité volumique, viscosité dynamique, coefficient de dilatation), de la dimension caractéristique du milieu solide et de la position verticale ou horizontale de la plaque. Il est aussi important de considérer la source du chauffage et la nature de l'écoulement du fluide par lequel s'effectue la convection (régime), dans le cas présent c'est l'air.

Pour ce qui concerne la surface supérieure du capteur, on se positionne dans le cas d'un plan horizontal dans l'air avec l'effet convectif partant vers le haut. Le coefficient de transfert thermique dans ce cas est calculé selon [116] avec l'équation :

$$h = 1,32 \times \left(\frac{\Delta\theta}{1}\right)^{0,25} \quad (4.8)$$

Cela signifie que,

$$h(T) = 1,32 \times \left(\frac{T-T_0}{1,36}\right)^{0,25} \quad (4.9)$$

Avec $T_0=293K$

Cette équation dépend au nombre de Nusselt (Nu) (4.8) qui dépend de même du régime du flux le long des parois de la puce que l'on peut considérer comme laminaire (écoulement fluide dans la même direction). Il dépend d'un côté de la géométrie qui est déterminée par la longueur de l'appareil et d'un autre côté de la direction vers le haut de la face chauffante.

$$Nu = C. (Ra)^n \quad (4.10)$$

Avec $n=0,25$

$$Ra = Gr. Pr \quad (4.11)$$

$$\text{avec } Gr = \frac{l^3 \rho^2 g \beta \Delta \theta}{\mu^2}$$

et $Pr = 0,707$

l = longueur de la plaque

ρ = masse volumique du fluide

g = accélération de la pesanteur

β = coefficient de dilatation volumique du fluide $= 1/T_K$ dans le cas de l'air

$\Delta \theta$ = différence de température

Ra = nombre de Rayleigh

Pr = nombre de Prandtl

Gr = nombre de Grashof

Ra (équation 4.11) représente le nombre de Rayleigh connu pour définir le régime des fluides dans le cas d'une convection naturelle. Le nombre de Grashof indique le type de convection présente dans le système. Le nombre de Prandtl quant à lui détermine l'importance des effets thermiques et visqueux dans le transport de matière.

Le calcul du nombre de Rayleigh nous permet de fixer les grandeurs utilisées pour calculer le nombre de Nusselt, et d'établir la forme de l'équation du coefficient de transfert convectif :

$$10^2 < Ra < 10^4 \text{ Selon la température et donc } h = 1,32 \times \left(\frac{\Delta \theta}{1}\right)^{0,25} \text{ (équation 4.8). [116]}$$

La valeur du coefficient thermique h pour la puce est incluse entre 10 et 20 selon la température. Pour la condition à l'interface entre le bas du substrat et l'air nous avons choisi dans un premier temps de fixer comme une isolation thermique intégrale. Ceci semblait indispensable pour s'affranchir du support sur lequel sera posé le substrat ce qui permet de se positionner dans un cas idéal. Cela permet également de considérer un minimum de pertes de chaleur et de pouvoir obtenir un résultat comparatif plus proche de la réalité.

4.4.4.3 Le rayonnement (radiation)

Les effets du rayonnement sur le transfert de chaleur doivent également être pris en considération comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.5.3).

Les effets de rayonnement se manifestent essentiellement dans le cas du silicium qui transmet peu de rayons. Le coefficient de flux radiatif est lié à l'émissivité globale moyenne du matériau. Cette valeur dépend de la température, de la lumière extérieure, de la forme et la rugosité de la surface du matériau.

L'émissivité du silicium a été considérée comme 0,37 selon l'article de Böhnke et al [117]. Par souci de précision, des valeurs d'émissivité voisines de 0,32 et 0,42 ont également été testées. On a alors remarqué que cette différence possible n'influçait que légèrement le résultat de la simulation.

Ces équations, discrétisées en EDP, seront résolues par le logiciel d'analyse numérique COMSOL durant la simulation de notre structure de plateforme chauffante.

4.4.5 Le maillage

Le maillage consiste à déterminer les points pour lesquels le logiciel exécutera le calcul de base de la température et qui permettront d'acquérir par extrapolation le résultat pour l'ensemble du système étudié.

Le logiciel propose d'effectuer des mailles de base rectangulaire ou triangulaire et des maillages de finesses différentes.

Ce maillage est indispensable pour accomplir une bonne simulation mais ne doit pas affecter le résultat. Un maillage trop grossier empêchera de calculer les valeurs inconnues sur les parties fines voire extrêmement fines, de ce fait la solution ne convergera pas. Néanmoins, un maillage trop fin exigera un grand espace de stockage et un gain de temps trop élevé pour mettre au point la résolution numérique. Le but de cette combine de maillage est de s'adapter à la taille et à la précision nécessaire pour tout élément du système mais aussi d'emmagasiner de la mémoire tout en préservant une précision convenable pour les résultats. Pour ces raisons, il a fallu trouver le meilleur compromis entre la finesse des calculs effectués et le temps mis. Nous avons combiné ces deux types de maillages de la façon suivante :

4.4.5.1 Premier maillage : maillage grossier

Pour le substrat en Si, le maillage a été grossier en utilisant le maillage libre triangulaire sur les parties les plus grandes, comme montré sur la figure 4.8.

Ce maillage a par contre le désavantage de ne pas prendre en considération de façon précise les écarts de dimensions entre le système de chauffage et le bloc du Si. Effectivement, la largeur des pistes du heater et des électrodes de mesure sont de 10 μm et 5 μm respectivement, et épaisse de 100 nm alors que le substrat est d'une largeur de 1 \times 1 mm sur une épaisseur de 400 μm . On a donc un très grand facteur d'écart d'épaisseur entre les deux parties. A ce fait, nous avons utilisé une option sur le logiciel qui nous permet de raffiner le maillage progressivement du bas vers le haut du

substrat Si d'une façon qu'il soit compatible avec le maillage de la membrane qui sera en dessus comme on peut le constater dans la figure 4.8.

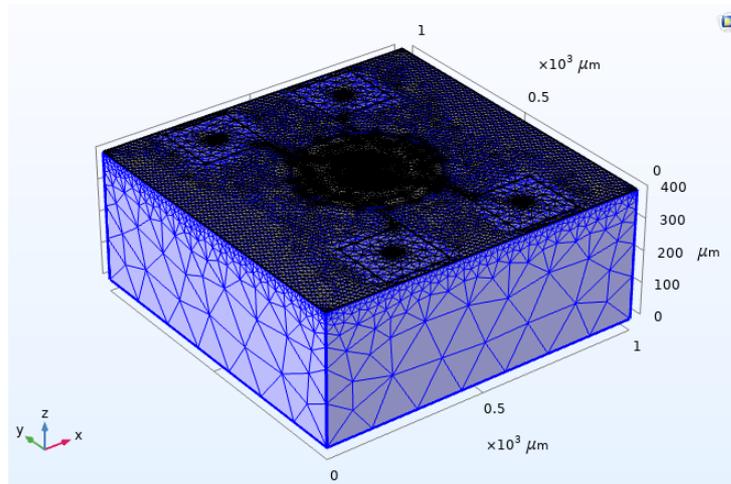


Figure 4.8 Maillage du substrat en Silicium (grossier)

4.4.5.2 Deuxième maillage : maillage par extrusion

Le maillage par extrusion consiste à définir une surface source (de départ) et une autre surface de destination (d'arriver) de maillage, tout en choisissant la méthode d'extrusion (hexaèdres, triangulaire...), dans notre cas on a choisi la méthode triangulaire, pour être compatible avec le maillage de substrat qui a été déjà réalisé en premier.

Dans cette étape on a déterminé la taille de maillage comme « Plus fin » pour la couche de SiO₂ (1.5 μm d'épaisseur), et comme « Extra fin » pour la couche de Si₃N₄ (0.5 μm d'épaisseur). Ensuite, la face de bas de la membrane a été extrudé de SiO₂ vers l'extérieur pour atteindre la couche de Si₃N₄. La même procédure à été exécutée pour cette dernière (couche de Si₃N₄) en l'extrudant vers le bas de la couche de la résistance et les électrodes en platine (figure 3.9 (a)). Le maillage a été ensuite projeté avec la même procédure sur 100 μm depuis le dessin du chauffage intégré, les capteurs de mesure et les pads, avec une taille de maillage défini « Extrêmement fin » (figure 4.9 (b)).

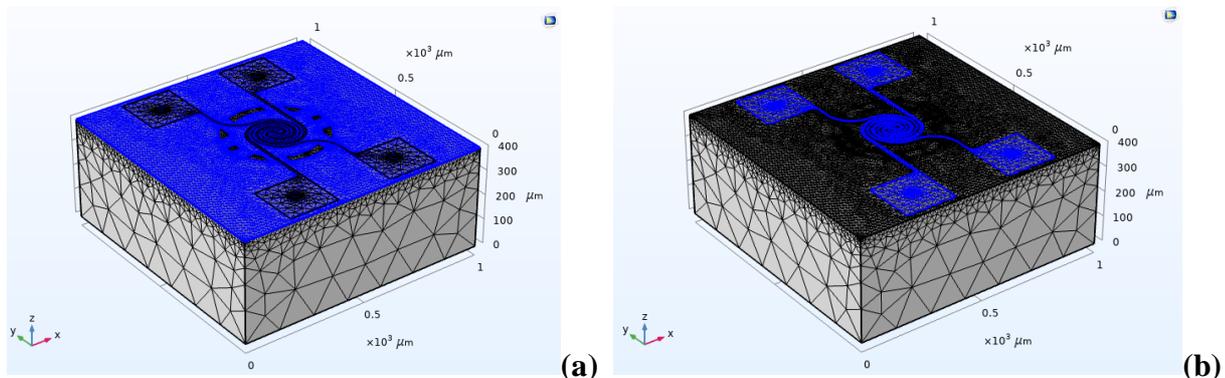


Figure 4.9 Maillage d'extrusion : la membrane (a) et le heater + les électrodes sensibles (b)

Cette configuration nous a permis donc d'assurer la cohérence des tailles de mailles entre chaque partie de la plateforme chauffante (dispositif de chauffage + membrane+ substrat) et de résoudre le défaut rencontré dans le cas des premiers tests de maillage.

Ce maillage a notamment trouvé son importance dans le cas du couplage thermoélectrique de la couche mince de platine qui a été représentée en 3D dans le modèle.

4.5 Simulation de la plateforme chauffante

Dans les paragraphes qui suivent, plusieurs résultats de simulation thermique sont exposés. Les premiers résultats concernent la simulation de la distribution de la température de notre modèle de capteur de départ qu'on a appelé design 0, qui est constitué d'un substrat, une membrane, un heater et des électrodes de mesures (capteurs de mesures) comme présenté dans les paragraphes précédents. Ces résultats nous permettront de valider notre modèle de départ et de passer ensuite à son optimisation dans les travaux qui vont suivre.

Finalement, d'autres résultats qui concernent d'autres designs avec des différents paramètres géométriques vont permettre d'améliorer encore plus la fiabilité de notre capteur.

4.5.1 Validation du modèle de départ (design 0)

Pour valider notre design de départ, nous avons choisi de comparer le design réalisé par N. Dufour [105_107] avec le nôtre. Effectivement, les paramètres des matériaux ainsi que les conditions aux limites sont identiques. Il faut aussi préciser que la résolution Multiphysics du problème a été réalisée en mode stationnaire, c'est-à-dire une étude indépendante du temps dans laquelle le système est dans un état stabilisé. Les mêmes paramètres d'étude sont utilisés pour les deux modèles, la seule différence étant le design et aussi les calculs des paramètres des transferts de la chaleur convectif comme évoqué dans le paragraphe 4.4.4.

4.5.1.1 Améliorations apportées au modèle

Avant de passer à la comparaison des modèles, nous allons d'abord évoquer les causes qui nous ont encouragés à opter pour ces modifications de design :

- **Modification apportée à la membrane**

Selon Wang et al. [118], la plateforme chauffante qui contient une membrane creusée de $\text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4$ pourrait effectivement réduire les pertes thermiques et apporter des améliorations dans la distribution uniforme de la température au centre de l'élément chauffant. Autrement dit, la membrane creusée donne plus de chaleur par rapport à la membrane non creusée pour la même alimentation, et donc elle consomme moins d'énergie.

- Sur heater

L'épaisseur du heater et des électrodes est réduite à 100nm, ce qui procure plus de chaleur selon l'équation 2.1 dans le chapitre 2 paragraphe 2.3.5.

$$q_J = \frac{\rho L}{s} \times I^2 \quad (2.1)$$

La miniaturisation des éléments du capteur aide aussi à réduire la puissance consommée comme explique Zhou et al. [119] et Firtat et al. [120] dans leurs travaux.

- Paramétrage et calcul

Le calcul des équations des transferts thermique (convection) permet l'optimisation des paramètres des matériaux introduit dans le logiciel (paragraphe 4.4.3_4.4.4).

Faire plusieurs capteurs de mesure dans le même capteur amplifie le signal d'une part récupérer ce qui nous procure une meilleure fiabilité et d'une autre part il nous permet d'utiliser ces électrodes comme capteurs de température ce qui nous aide a amélioré l'homogénéité d'après Lahlalia et al. [115].

4.5.1.2 Simulation électrothermique

La tension appliquée aux bornes de la résistance chauffante, ainsi que les électrodes sensibles sont 5V et 0.1V respectivement. Le but de cette simulation est d'examiner la répartition de la chaleur sur la surface de la plateformes chauffantes ainsi que de relever les améliorations et les différences. La représentation des résultats en 3D nous permet d'avoir une idée globale de la distribution de la chaleur. Les courbes à deux axes (la longueur de l'axe selon x (μm) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$)) nous aiderons à avoir des données plus explicites sur l'uniformité de la chaleur au niveau de la zone sensible.

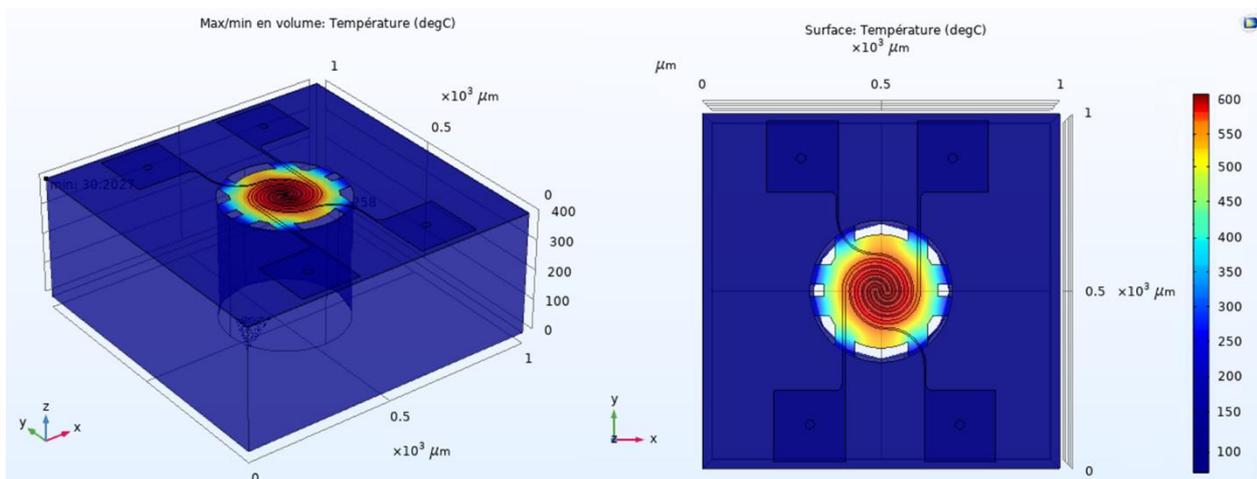


Figure 4.10 Vue 3D de la distribution de la température (design0)

L'illustration 3D de la température à la surface du capteur nous dévoile une répartition de forme circulaire avec ce premier design, ce qui est déjà un pas favorable pour l'homogénéité de la température au niveau de la couche sensible, qui sera par la suite déposée au-dessus de la plateforme chauffante.

4.5.1.3 Comparaison de la modélisation du gradient thermique

Avec une alimentation de $V_h=5V$ pour le heater et de $V_c=0.1V$ pour les capteurs de mesures, la température maximale atteinte par le modèle de Dufour [105_107] est de $550^{\circ}C$ comme on peut le constater dans la figure 4.11. Pour notre modèle la température maximale est de $600^{\circ}C$ avec la même alimentation de $5V$ pour le heater et de $0.1V$ pour les électrodes de mesures. Pour tracer le graphique précédent (figure 4.10), nous avons utilisé une ligne de coupe horizontale (selon l'axe x) à la surface de la plateforme chauffante qui passe par le centre du capteur. La courbe qui représente cette coupe horizontale est illustrée dans la figure 4.11.

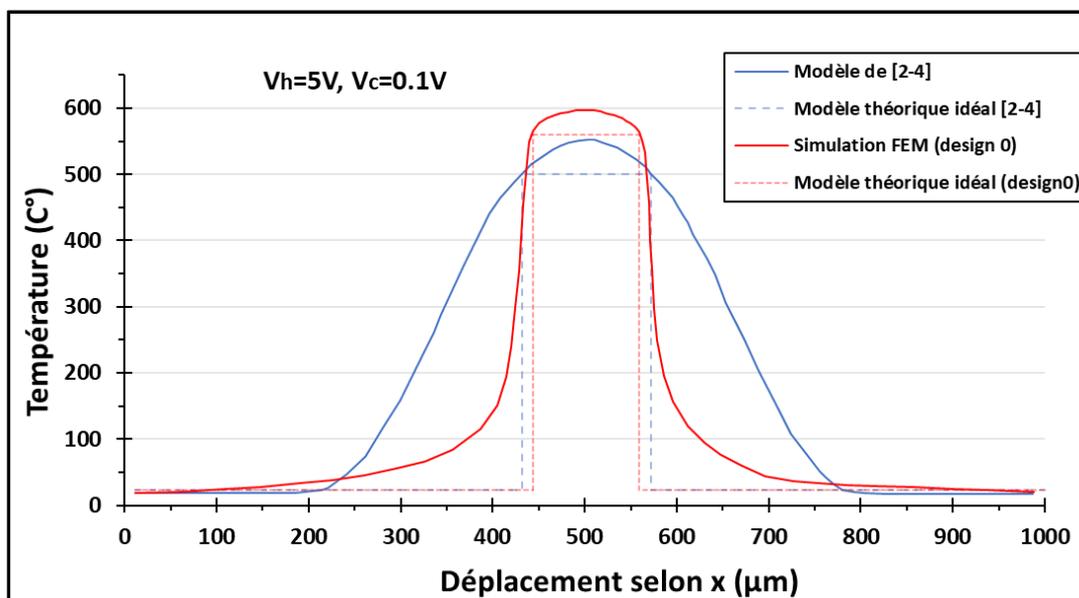


Figure 4.11 Variation de la température à la surface de la plateforme chauffante pour $V_h = 5V$

Pour la validation de notre modèle (design 0) nous avons rajouté la courbe qui montre le modèle réalisé par N. Dufour [105_107] dans le même graphique afin de comparer les deux résultats.

On remarque que les deux courbes qui présentent la variation de la température des deux designs ont pratiquement la même allure générale, mais elle n'est pas totalement identique. En effet, on peut constater une différence qui se situe au centre du capteur (zone active), où l'on trouve la température maximale ; avec une valeur qui atteint $600^{\circ}C$ pour notre design (design 0), tandis qu'elle n'est que de $550^{\circ}C$ pour le design de N. Dufour [105_107]. Cet écart est principalement dû à la modification du design, et spécialement à la forme suspendue de la membrane. Cette dernière possède une forme circulaire suspendue par 8 micros pouds. Wang et al. [118] a fait un travail similaire où il compare deux designs de capteurs de gaz MOX, un avec une membrane normale, et l'autre design avec une

membrane suspendue avec des micropoutres, il explique dans ses travaux que cela permet de gagner davantage en puissance consommée. On note aussi que le calcul des coefficients de transfert de la chaleur qu'on a effectué est plus précis, et il procure un comportement thermique plus réaliste que le modèle simulé.

Par ailleurs, il est important de relever le gradient de température de la zone où le dépôt du matériau sensible sera effectué. Effectivement, plus la température de la couche sensible est homogène, plus la mesure de la résistance est stable et reproductible comme évoqué dans le chapitre 2. Nous avons donc inséré, sur le graphique ci-dessus, les deux courbes théoriques de l'uniformité idéale qu'on veut atteindre dans les deux zones active des deux modèles. Pour le design de N. Dufour [105_107], la température au bord de cette zone est d'environ 500°C, tant dis que pour le design 0, elle est aux alentours de 560°C. Le gradient de température entre le centre et le bord de la zone active est donc de 50°C pour la géométrie de Dufour et de 40°C pour le design 0. Ce dernier, améliore donc de 10°C l'homogénéité de la température dans la région sensible dite « active ».

La comparaison de la distribution de la chaleur à la surface de ces deux designs de plateformes chauffantes nous a donc aidé à constater qu'en plus des simplifications et améliorations technologiques, la nouvelle géométrie propose de meilleures propriétés thermiques. Il va donc être intéressant d'étudier son comportement de manière approfondie à l'aide de différentes simulations, présentées dans les paragraphes suivants.

4.5.2 Modèle de 4 électrodes et diamètre de 220µm (Design 0_4_D220)

Maintenant qu'on a pu valider notre design, nous allons rajouter plus de capteurs de mesures dans la zone active. Cela va contribuer à renforcer le signal récupéré des électrodes de mesure. On peut aussi utiliser les électrodes sensibles comme des capteurs de température ce qui nous permet d'avoir la valeur précise de la température en temps réel dans la région active, ce paramètre est très important pour l'amélioration de l'uniformité de la température.

Effectivement, comme on va utiliser le WO₃ comme couche sensible, on sait d'après le chapitre 3 que les conditions idéales de température requise sont de 300_350°C. Désormais, pour les modèles qui vont suivre, on utilise une alimentation de tension qui nous permettra d'atteindre cette température.

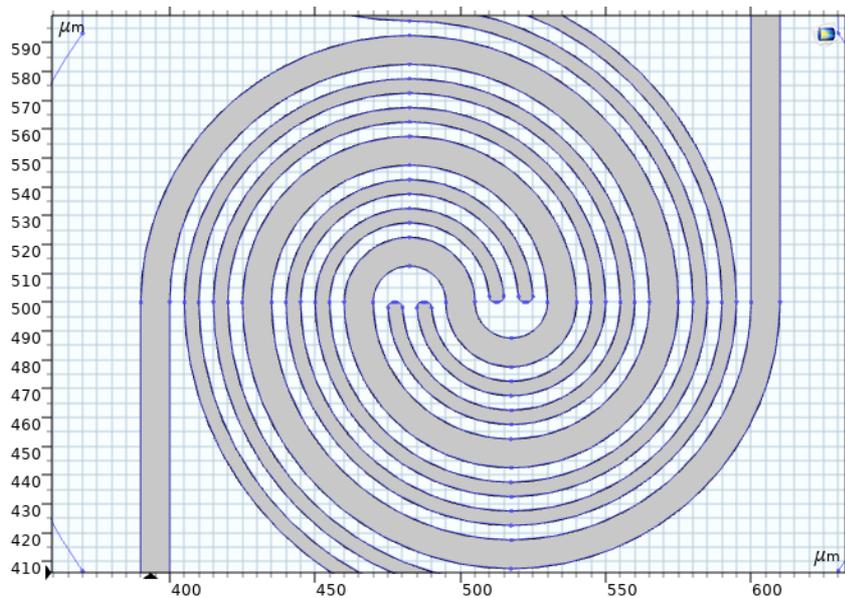


Figure 4.12 Géométrie 2D du heater (Design 0_4_D220)

La figure 4.12 décrit la géométrie de la plateforme chauffante proposée pour embarquer 4 électrodes dans un diamètre de zone active $D=220\mu\text{m}$. En effet, les modifications apportées par rapport au modèle de départ (Design 0) sont ; largeur d'entre-pistes est de $5\mu\text{m}$ pour toutes les entre-pistes (heater et électrodes), la largeur des pistes des électrodes sensibles est à $5\mu\text{m}$, tandis que la largeur des pistes du heater reste toujours à $10\mu\text{m}$.

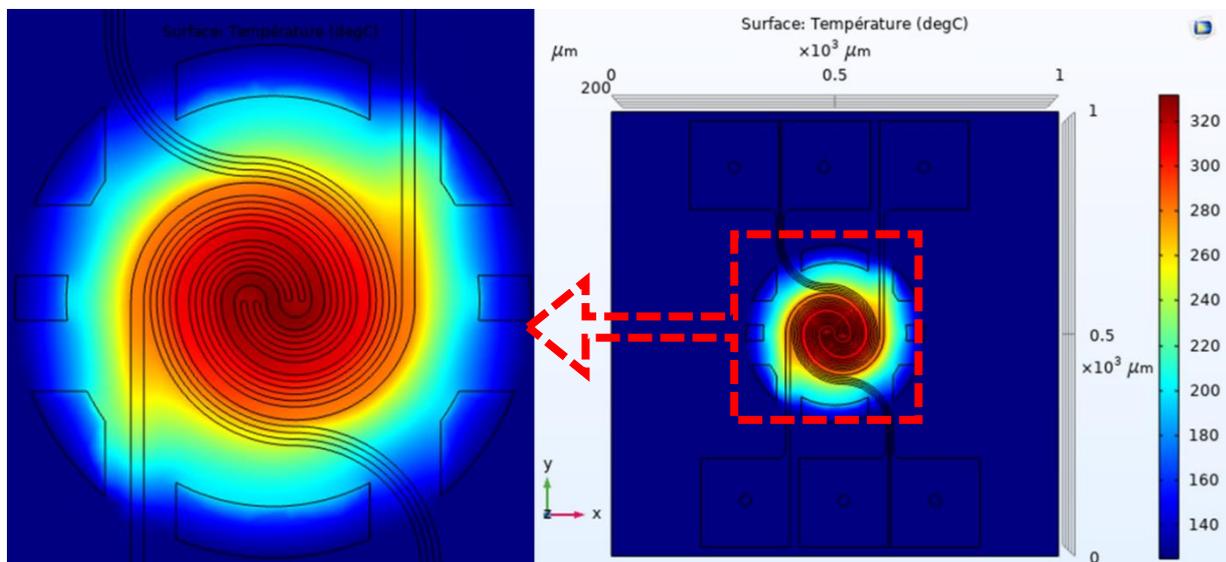


Figure 4.13 Distribution de la chaleur du design 0_4_D220 pour $V_h=3\text{V}$, $V_c=0.1\text{V}$

Pour une alimentation de $V_h=3\text{V}$ pour le heater et de $V_c=0.1\text{V}$ pour les capteurs de mesures, la température maximale atteinte par ce design après l'ajout de deux électrodes sensibles est aux alentours de 330°C comme on peut le constater dans la Figure 4.13.

La température aux extrémités de la zone active est de voisinage de 290°C , donc le gradient de température entre le milieu et les bouts est de 40°C , donc l'ajout de plus de capteurs de mesures en gardant la même surface active ($D=220\mu\text{m}$) n'affecte pas l'homogénéité.

4.5.3 Modèle de 4 électrodes et diamètre de $150\mu\text{m}$ (Design 0_4_D150)

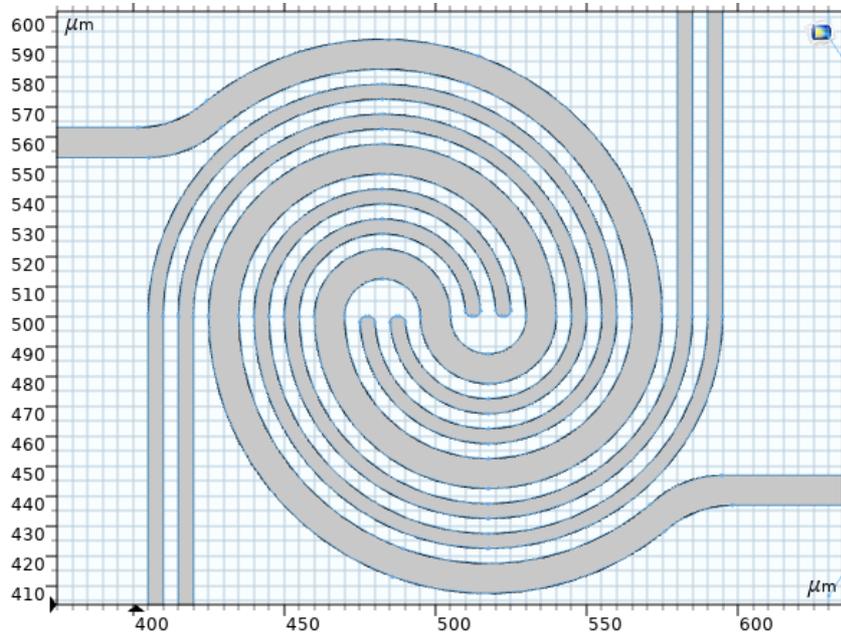


Figure 4.14 Géométrie 2D du heater (Design 0_4_D150)

La figure 4.14 décrit la géométrie de la plateforme chauffante dans la surface active avec un diamètre de $D=150\mu\text{m}$. 4 capteurs de mesure sont positionnés entre les pistes du heater. On note que l'espacement pour toutes les entre-pistes (heater et électrodes) est annoncée à $5\mu\text{m}$. La largeur des pistes des électrodes sensibles reste à $5\mu\text{m}$ et la largeur des pistes du heater est fixée également à $10\mu\text{m}$. Le changement effectué par rapport au design 0_4_D220 est l'enlèvement d'un quart de cercle de chaque piste du heater et aussi le positionnement des pads ainsi que les sorties des pistes métalliques.

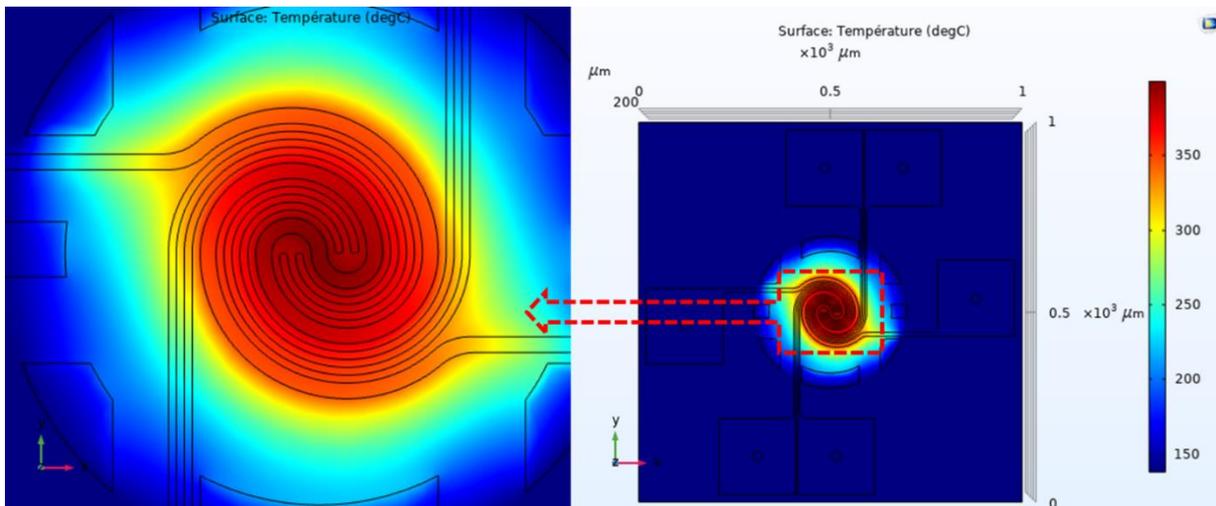


Figure 4.15 Distribution de la chaleur pour $V_h=3V$, $V_c=0.1V$

Sur la figure 4.15, on constate une augmentation de 55°C de la température maximale obtenue pour ce design (395°C) par rapport au design précédent (design 0_4_D220), où la température maximale été affichée à 340°C . En effet, cette augmentation en température peut être expliquée par la réduction de la longueur des pistes du heater.

Comme on peut le voir à partir de l'équation (2.1) :

On a déjà vu que :

$$q_J = RI^2 = \frac{\rho L}{S} \times I^2 = VI = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Et on a aussi :

$$I = V/R$$

Et donc on aura :

$$\Delta T = V^2 / m \cdot c \cdot R \Rightarrow \Delta T = V^2 / m \cdot c \cdot \frac{\rho L}{S}$$

Où L : est la longueur de piste du heater

s : la surface (le produit de l'épaisseur de la piste 'e' et la largeur 'l' de la piste)

R : la résistance de la piste du heater

q_J : la quantité de chaleur en [kJ]

m : Masse traitée en [kg]

c : Chaleur massique en [kJ/kg.K]

Donc on voit que la température ΔT est inversement proportionnelle à la longueur de la piste du heater L .

La température aux extrémités de la zone active est de voisinage de 350°C , tant dis qu'au centre elle est de 395°C . Le gradient de la température entre le milieu et les bouts est donc de 45°C , on constate donc que la réduction d'un quart de cercle des pistes du heater afin de diminuer le diamètre D de la surface active (de $220\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$) influence négativement l'écart de l'uniformité. Effectivement, on remarque que la température est beaucoup plus concentrée dans le centre du heater.

4.5.4 Modèle de 2 électrodes et diamètre de 150 μm (Design 0_2_D150)

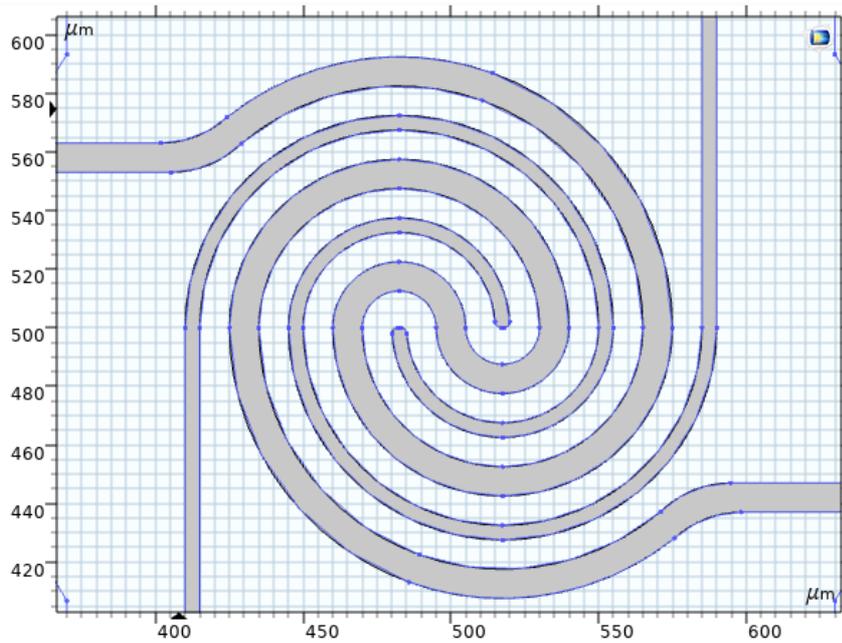


Figure 4.16 Géométrie 2D du heater (Design 0_2_D150)

La figure 4.16 montre la géométrie de la plateforme chauffante proposée pour intégrer 2 capteurs de mesure dans une région active de 150 μm . Effectivement, seulement la distance d'entre-pistes change, elle est affichée à 10 μm pour toutes les entre-pistes (heater et électrodes), la largeur des pistes des électrodes sensibles reste à 5 μm , aussi la largeur des pistes du heater reste invariable (10 μm).

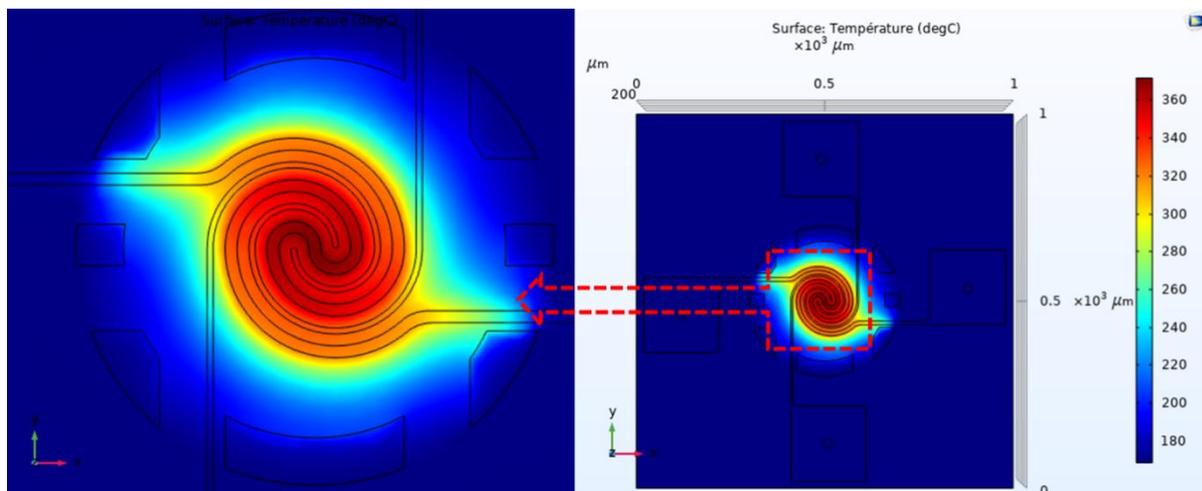


Figure 4.17 Distribution de la chaleur du design 0_2_D150 pour $V_h= 3\text{V}$, $V_c=0.1\text{V}$

La figure 4.17 présente la répartition de la chaleur du design qui comporte 2 électrodes de mesures avec un diamètre de surface active de 150 μm . La température maximale obtenue est autour de 370 $^{\circ}\text{C}$. On observe une réduction de la température maximale de 25 $^{\circ}\text{C}$ pour ce design par rapport design précédent (design 0_4_D150), ou la température maximale est de 395 $^{\circ}\text{C}$. Cela est dû à l'enlèvement des deux électrodes de mesure. La température aux extrémités de la zone active quant

à elle, est d'environ 325°C. Hormis, la température au centre du heater est de 370°C. L'écart de l'uniformité est affiché donc à 45°C, cette augmentation est provoquée par la réduction d'un quart de cercle des pistes du heater comme expliqué dans le paragraphe précédent (paragraphe 4.5.3).

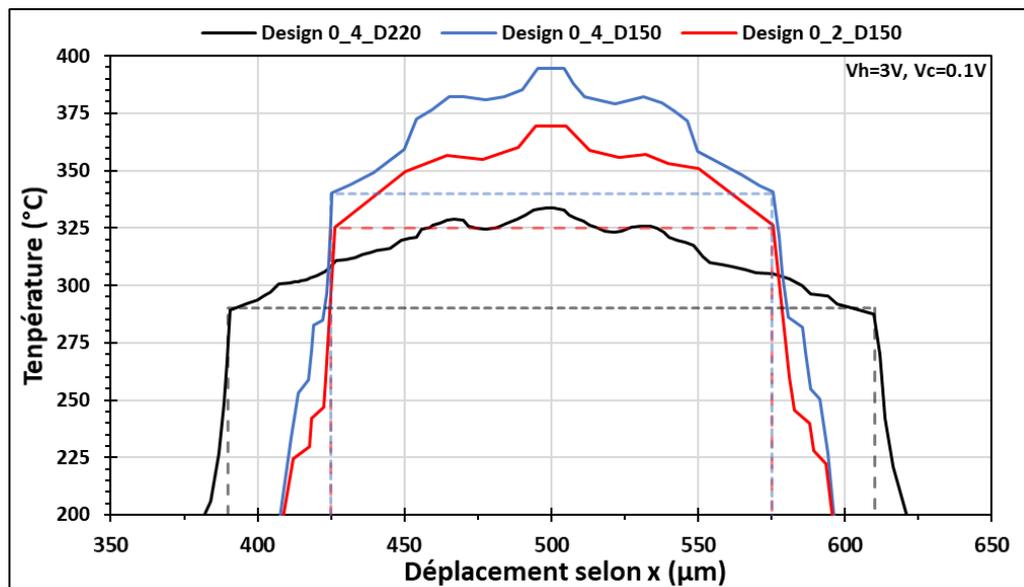


Figure 4.18 Répartition de la température à la surface du heater pour plusieurs designs

La figure 4.18 représente une comparaison des différentes modifications apportées au design 0, l'écart de l'homogénéité de la température varie entre 40°C et 45°C.

La température concentrée dans le centre du heater pose un problème majeur pour l'homogénéité dans la zone active. Dans les études qui vont suivre, nous allons proposer des solutions pour ce problème en faisant une optimisation du modèle en question.

A partir des résultats précédents, on constate que l'ajout des électrodes sensibles n'affecte pas l'allure générale de la distribution de la chaleur, par contre ça permet de gagner quelques degrés de plus en température. Pour cette raison, dans les prochaines études, nous avons effectué les simulations sans mettre les électrodes de mesure, ce qui nous a permis de simplifier la simulation, prendre moins de temps dans le calcul et de conserver plus de mémoire.

4.6 Optimisation de la plateforme chauffante

4.6.1 Différentes largeurs des pistes du heater

La première solution proposée pour diminuer l'écart de l'uniformité de la température dans la région active, est de faire une modification dans la largeur entre les pistes de la résistance chauffante. Comme on peut le voir sur la figure 4.19, la modification a été faite en partant d'une largeur d'entre-piste de 12 μm (centre de la zone active) à 8 μm (les bords de la zone active). Néanmoins, cet élargissement progressif des entres-pistes du heater ne s'applique pas sur les pistes

du heater. La largeur de la piste (l) doit être fixe pour garder un flux de courant constant, et aussi pour simplifier le calcul de la densité de courant qui circule dans les pistes en platine.

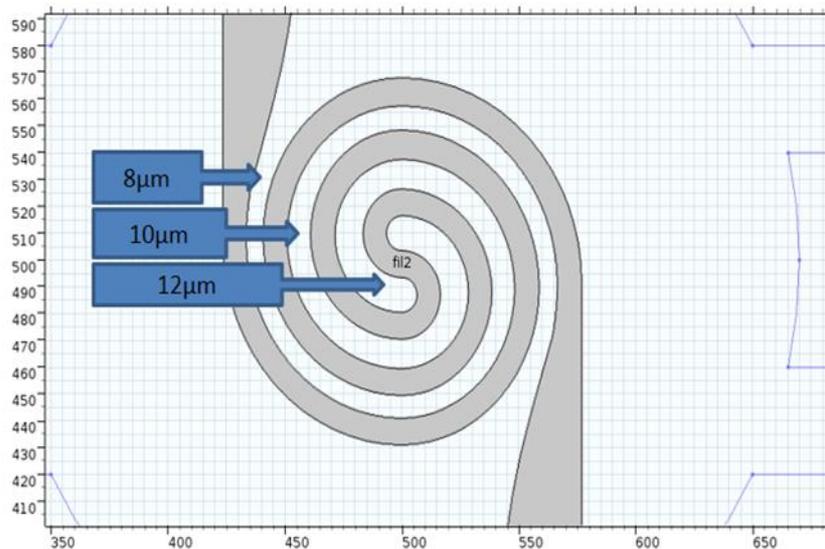


Figure 4.19 Variation progressive de la largeur des entre-pistes

Elargir la distance des entres-pistes au centre, et la resserrer en même temps sur les bords, a pour but d'atténuer l'augmentation de la température dans le milieu, et de l'accroître sur les bords.

4.6.2 Etudes des points chauds

La deuxième solution proposée est le remplacement des deux demi-cercles situés au centre de la résistance chauffante par une forme elliptique, comme montré sur les figures 4.20 et 4.21.

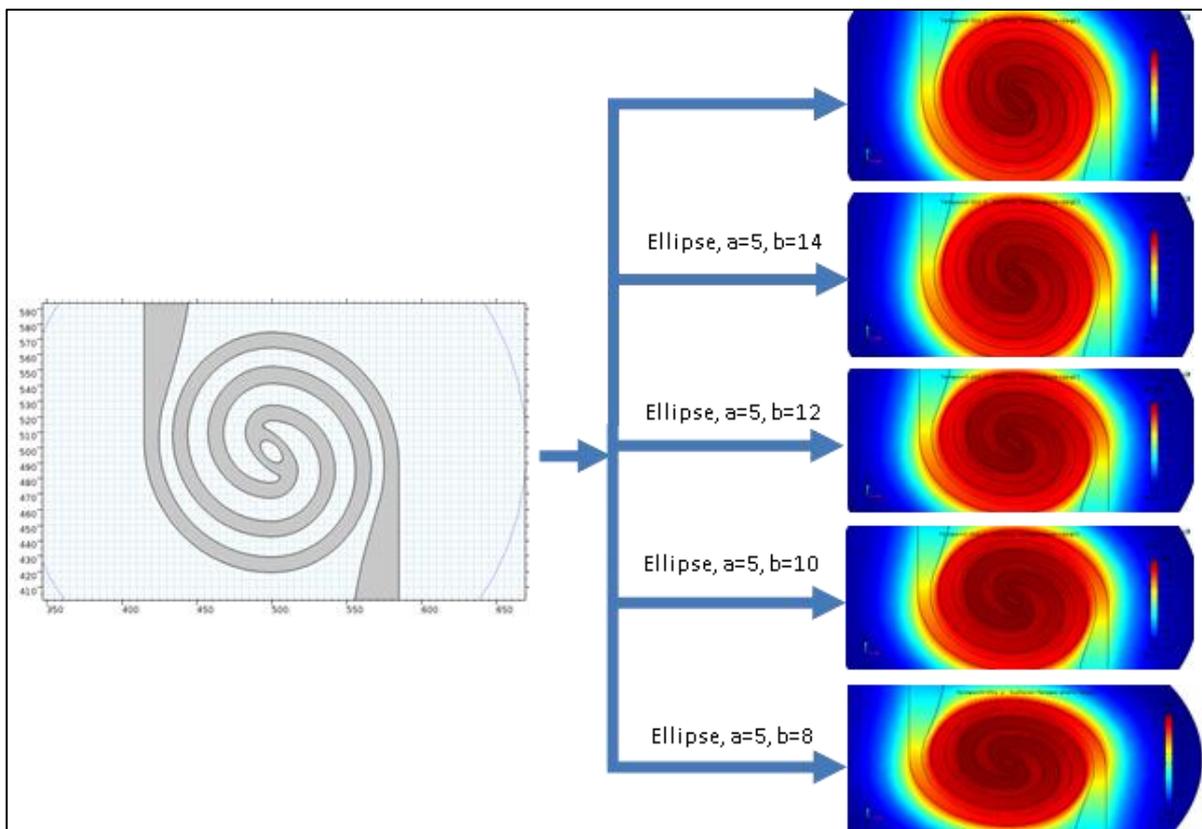


Figure 4.20 l'ajout d'un trou elliptique à la piste centrale du heater (a et b en μm)

Cette modification a pour but de réduire la température concentrée au milieu du heater. Cependant il faut garder une densité de courant uniforme dans l'élément chauffant, et donc garder la même largeur de la piste tout le long de la résistance métallique. Par conséquent, un trou au milieu de l'ellipse est suggéré afin que la densité de courant reste stable dans la piste du heater, comme indiqué sur les figures 4.20 et 4.21.

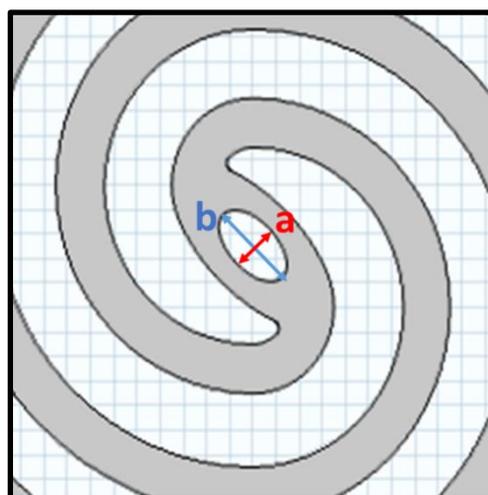


Figure 4.21 Positionnement du « a » et « b » sur la piste du heater en μm

La figure 4.22 représente une comparaison paramétrique entre différentes dimensions du trou de la forme elliptique ajoutée dans la piste centrale du heater. « a » représente la diagonale horizontale

du trou elliptique et « b » est la diagonale verticale comme montré dans la figure 4.21. « a » est fixé à $5\ \mu\text{m}$, tandis que « b » prend des valeurs différentes de $16\ \mu\text{m}$ à $8\ \mu\text{m}$.

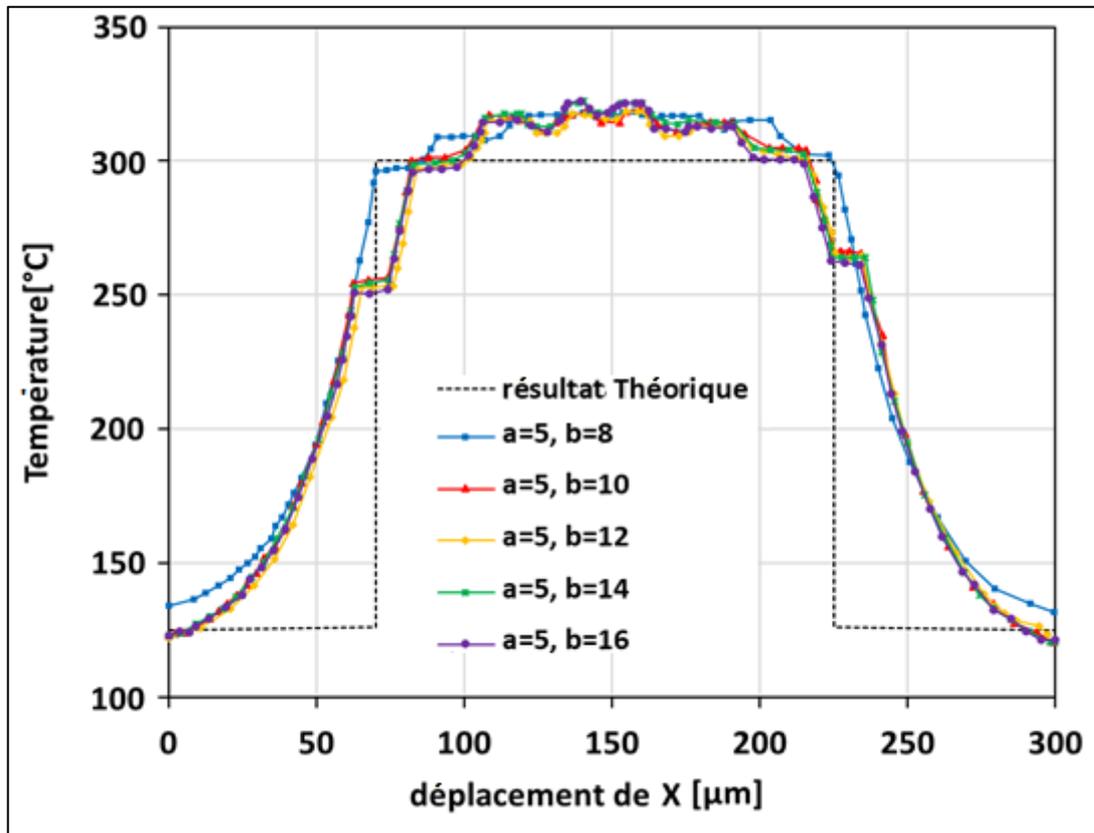


Figure 4.22 Variation de la température à la surface du heater pour différents axes (a, b) du trou elliptique dans la piste centrale

Les résultats montrent que le trou elliptique avec $a = 5\ \mu\text{m}$, $b = 8\ \mu\text{m}$ est celui qui correspond le plus à la courbe théorique. Cette dernière, illustre l'uniformité idéale de la température dans la zone active (de $70\ \mu\text{m}$ à $225\ \mu\text{m}$). Dans le cas de la courbe en bleu ($a = 5\ \mu\text{m}$, $b = 8\ \mu\text{m}$), on constate que l'écart de la température entre les extrémités et le centre de la zone active est réduit (moins de $15\ ^\circ\text{C}$), ce qui est très prometteur pour améliorer la fiabilité du capteur comme évoqué précédemment dans le chapitre 2. Ce résultat est effectué tout en préservant l'équilibre entre la densité de courant dans la piste de platine ($10\ \mu\text{m}$) et la somme des densités de courant des deux petites pistes de la zone elliptique.

4.6.3 Etudes du substrat (Si) en fonction de l'épaisseur (gap)

Le gap représente le vide entre le substrat du silicium et la membrane, il est représenté dans la figure 4.23 en bleu. L'objectif de cette étude est de voir l'influence du changement de volume du gap sur la distribution de la température au niveau de la membrane.

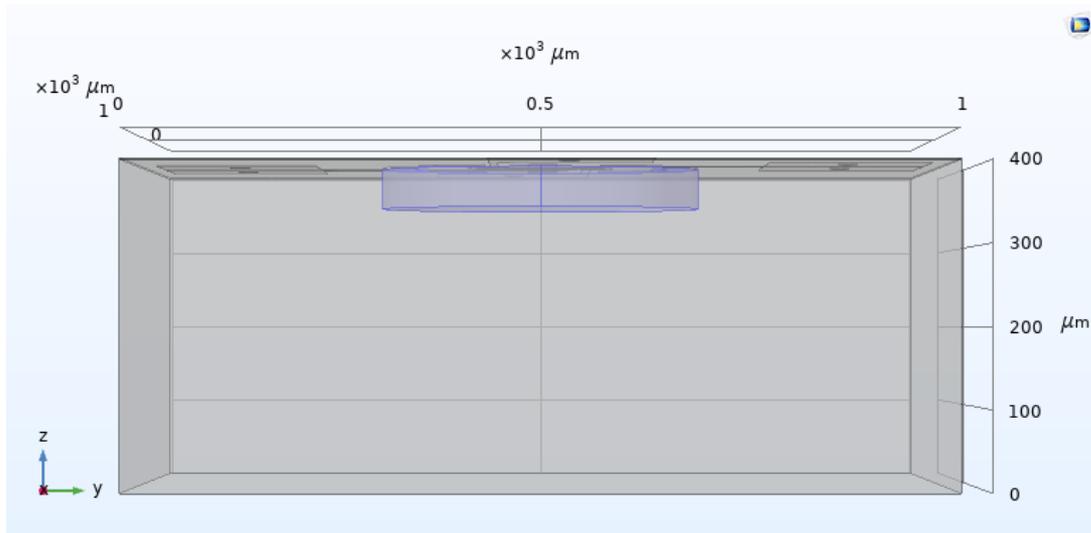


Figure 4.23 Représentation du gap sous environnement COMSOL

On a varié le gap selon Z (verticalement) comme le montre la courbe de la figure 4.24

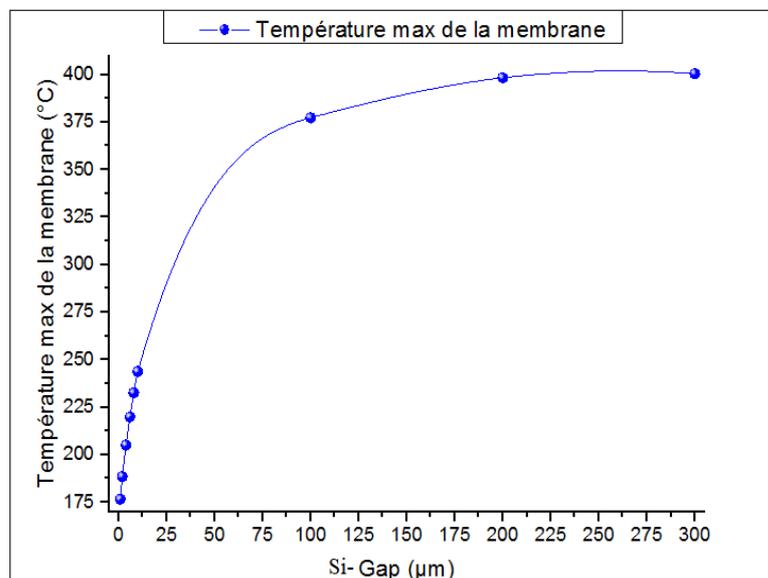


Figure 4.24 Si-gap en fonction de Tmax de la membrane

Si-gap représente le vide en dessous de la membrane, autrement dit, le volume de la couche du silicium gravée sous la membrane. On sait que chaque couche sensible a sa propre température de fonctionnement pour chaque gaz. Si on arrive à contrôler la température de la puce on peut aussi contrôler la température de fonctionnement, et faire en sorte que le capteur soit le plus sélectif possible pour chaque gaz.

Dans cette étude on constate que plus la couche de silicium est loin de la membrane plus la température est élevée au niveau de capteur, cette étude est très importante parce qu'elle nous permet de modifier la température atteinte par le capteur en jouant sur les paramètres de gravure du substrat.

4.6.4 Etudes de la puissance consommée

Pour simplifier et diminuer les temps de calcul, une étude paramétrique a été ajoutée à l'intérieur de l'étude stationnaire. Cela consiste à utiliser un paramètre créé au cours de la définition de l'étude et à le faire varier pour des valeurs choisies. Dans notre cas, nous allons utiliser le paramètre V_h .

Comme le montre la figure 4.26, la température a été tracée en fonction de la consommation électrique correspondante. Le graphique rouge présente notre première simulation utilisant le modèle de base (design 0). Le bleu montre notre simulation après l'optimisation faite sur la géométrie, l'ellipse et le gap (design 1), en tenant compte des conditions aux limites et des paramètres géométriques. Le graphique en noir est le résultat expérimental de Iwata et al. [114].

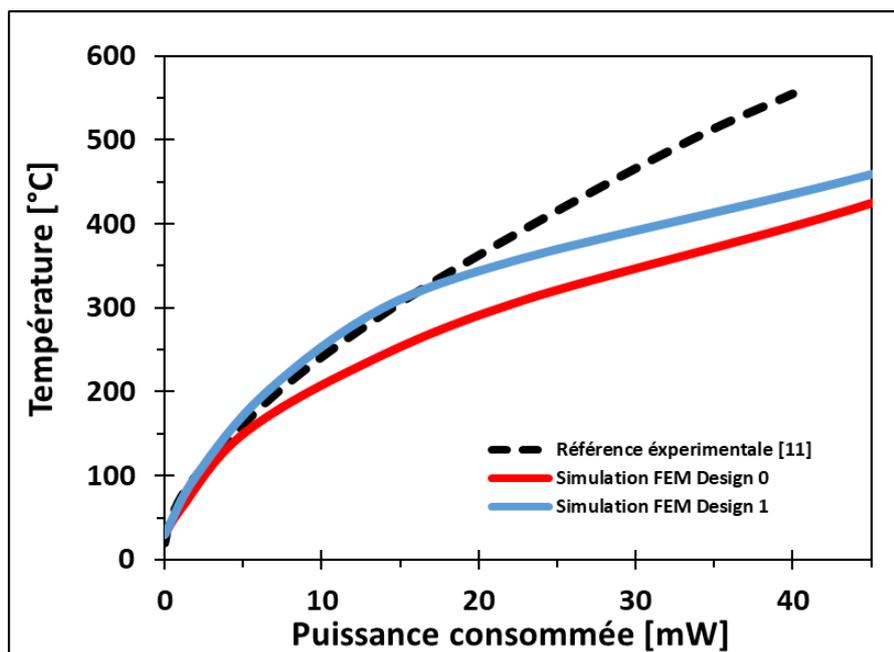


Figure 4.25 Comparaison entre la consommation d'énergie de nos résultats de simulation et le résultat expérimental de Iwata et al [114]

La consommation d'énergie à 300 ° C de température est d'environ 13,4 mW dans le cas du design 1. L'optimisation apportée au modèle du départ nous a permis de gagner 8 mW de moins en consommation d'énergie par rapport à notre première simulation (design 0), et 0,6 mW par rapport au capteur de Iwata et al. [114] ce qui est très intéressant comme résultat. Cette amélioration en

puissance consommée peut être expliquée par les calculs des coefficients de transfert de chaleur, le heater et la conception de la membrane, et les optimisations géométriques.

L'utilisation du design 1 donne des résultats plus satisfaisants aux alentours de 300°C voir moins, en termes de consommation de puissance. On constate que la consommation électrique du capteur de Iwata et al. [114] est inférieure à nos deux modèles pour des températures qui dépassent les 300°C, cela peut s'expliquer par les améliorations apportées sur la membrane par l'ajout d'une couche SU-8 sur son heater, cela lui permet d'avoir un fonctionnement stable sous une tension constante pendant 100 min.

4.7 Etude de nouveaux designs du heater

4.7.1 Design 2

Dans cette partie, nous présentons un nouveau design de la plateforme chauffante en gardant la même membrane utilisée pour le design 1, ainsi que les dimensions de la puce. Ce nouveau design comporte deux capteurs sensibles qui seront positionnées entre trois heater. La géométrie et les dimensions utilisées pour ce design sont indiquées dans la figure 4.26.

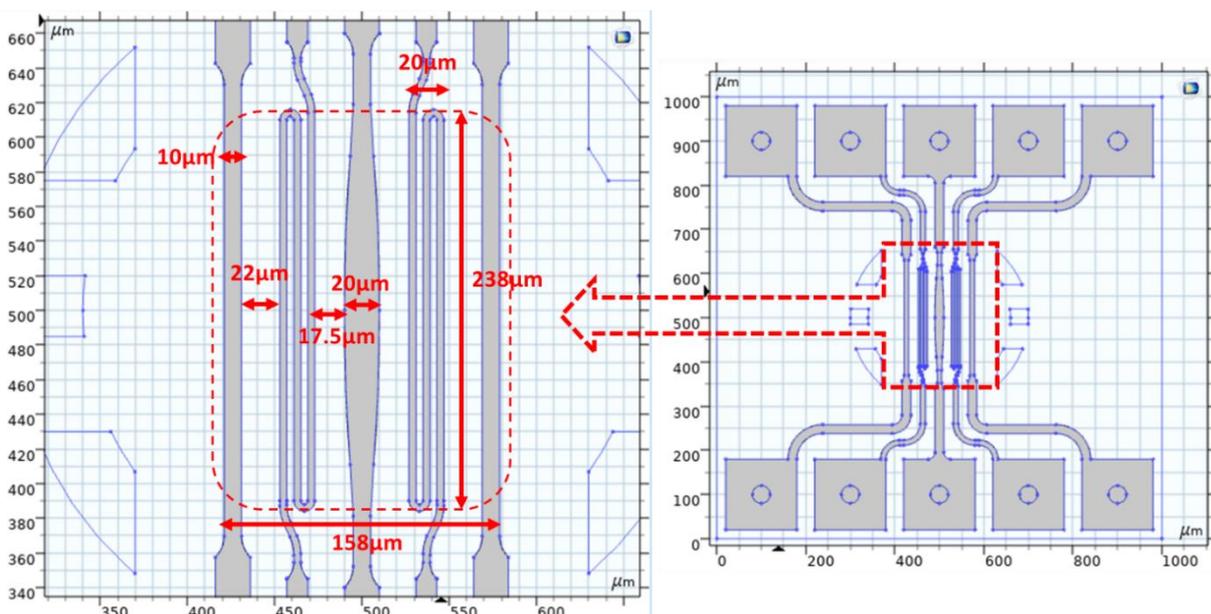


Figure 4.26 Géométrie et dimensions du design 2

Comme on peut le voir sur la figure 4.26, les pistes des deux heaters qui sont sur les côtés sont plus longues que la piste située au milieu, cela engendre une résistance plus grande de la piste du milieu que les deux sur le bord comme on l'a déjà expliqué dans le paragraphe 4.5.3. Néanmoins, notre objectif est d'avoir une répartition de chaleur uniforme pour les trois heater. Pour compenser la longueur des deux pistes sur les côtés, la piste centrale du heater a été élargis graduellement en

allant de $20\mu\text{m}$ (au milieu) jusqu'à $10\mu\text{m}$ à la sortie de la zone active, comme on peut le voir sur le schéma précédent avec des traits discontinus en rouge. Cette modification permettra aussi de diminuer l'effet du point chaud au centre du heater.

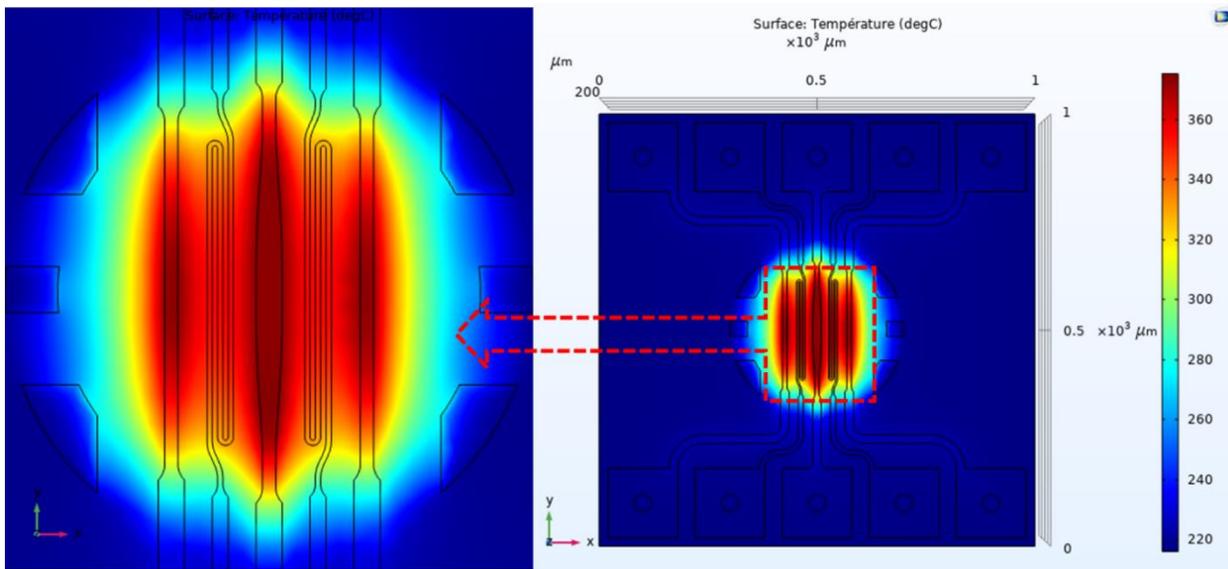


Figure 4.27 Répartition de la température pour le design 2

Avec une alimentation de 3V pour le heater et de 0.1V pour les électrodes sensibles, la température maximale atteinte est d'environ 375°C . on a trois points chauds au milieu des trois heater (Figure 4.27), ou les trois atteindront la température maximale. L'intérêt de ce design est non pas d'avoir une température uniforme dans toute la zone active mais d'avoir une très bonne homogénéité dans la zone où les deux capteurs sensibles (électrodes de mesure) se situent. On note que la longueur des pistes des capteurs sensibles pour ce design est moins que celle des designs précédents.

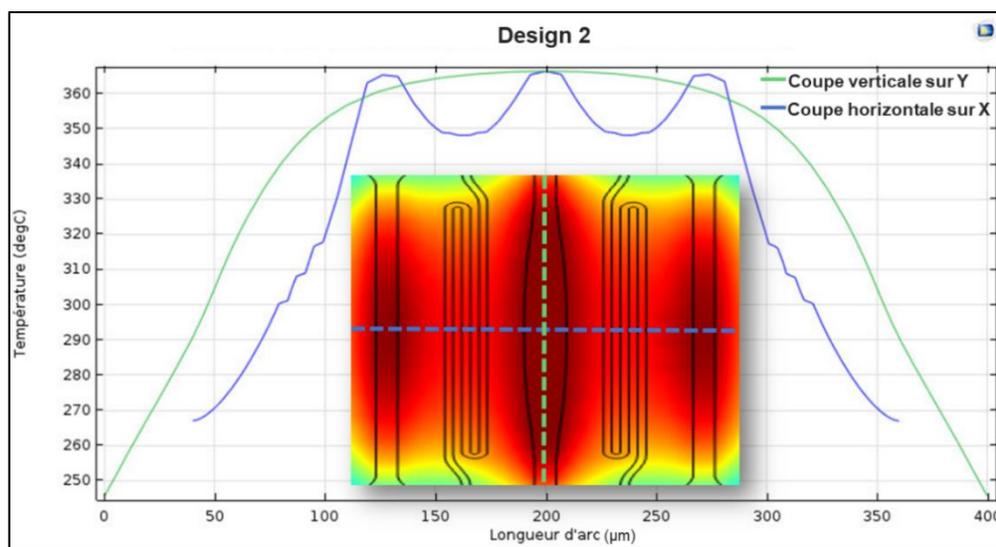


Figure 4.28 Variation de la température à la surface de heater sur les deux axe X et Y (μm)

Toutefois, on a une très bonne uniformité de température dans la région sensible des deux capteurs comme il est montré dans la figure 4.28. L'écart est vraiment négligeable (moins de 5°C) avec une température atteinte de 350°C. Ce résultat est très intéressant, le bruit du signal récupéré des électrodes sensible sera presque négligeable.

4.7.2 Design 3

La gravure du substrat Si est très importante dans le processus de fabrication du capteur comme on a pu voir précédemment dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.1). La plupart des études numériques, et les modélisations des modèles est designs dans la littérature négligent le processus réel de la gravure dans les simulations. Dans le paragraphe 4.6.3, une étude sur le GAP du Si ainsi que l'influence de l'épaisseur de la gravure sur la température du capteur a été effectuée. En utilisant le logiciel ACES (Anisotropic Crystalline Etch Simulation) qui est un logiciel de simulation 3-D, qui permet de générer des profils 3D de la gravure du silicium avec différentes orientations de surface, pour des géométries de gravure sélectionnés et des taux de gravure variables. Pour le silicium l'orientation de la gravure est de 100 pour la surface ainsi que les bords. Pour le type de la gravure on sélectionne la gravure KOH humide. Après avoir pris les dimensions et l'orientation des angles de la gravure, on applique ces paramètres sur notre modèle COMSOL comme on peut le constater sur la figure 4.29.

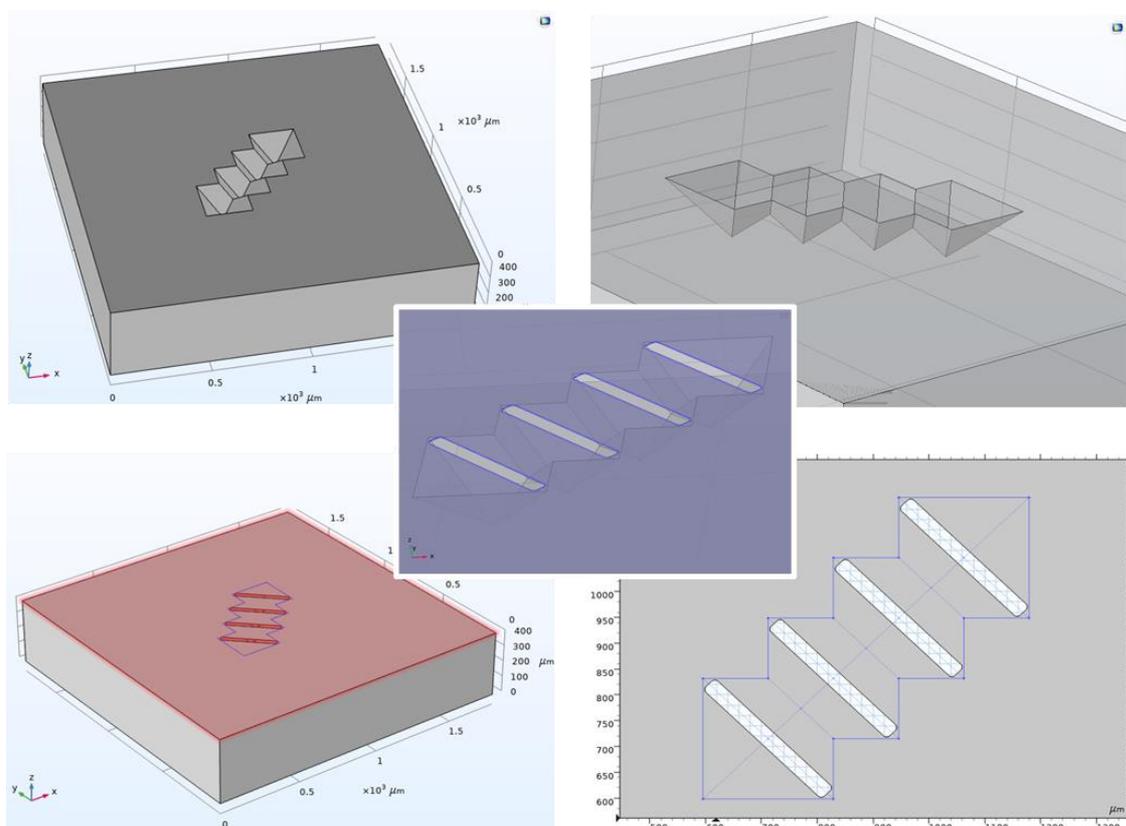


Figure 4.29 Gravure du substrat (Si) et placement de la membrane ($\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4$)

La gravure issue du logiciel ACES est représentée sous environnement COMSOL par 4 blocs combinés, d'une forme pyramidale. Ces derniers, sont orientés vers le bas (selon l'axe Z), et pivotés (selon les axes XY) avec un angle de 45° . La longueur du bloc pyramidale est de $235\mu\text{m}$ et sa profondeur est de $130\mu\text{m}$. La membrane est ensuite placée sur le substrat Si avec 4 cavités rectangulaires pivoter avec un angle de 45° , comme montré dans la figure 4.29. On note qu'on a gardés les mêmes épaisseurs des couches (substrat Si= $400\mu\text{m}$, membrane : $\text{SiO}_2 = 1.5\mu\text{m}$, $\text{Si}_3\text{N}_4=0.5\mu\text{m}$ et le heater+électrodes (Pt)= 100nm). Cependant, Les dimensions XY de la puce changent pour $1.8 \times 1.8\text{ mm}$.

La figure 4.30 est un plan 2D de la géométrie du heater + électrodes sensibles qui seront places au-dessus de la membrane, le design de la plateforme chauffante comporte trois électrodes interdigitées (2 doigts entre 3 doigts), chaque capteur se trouve au milieu de deux heaters.

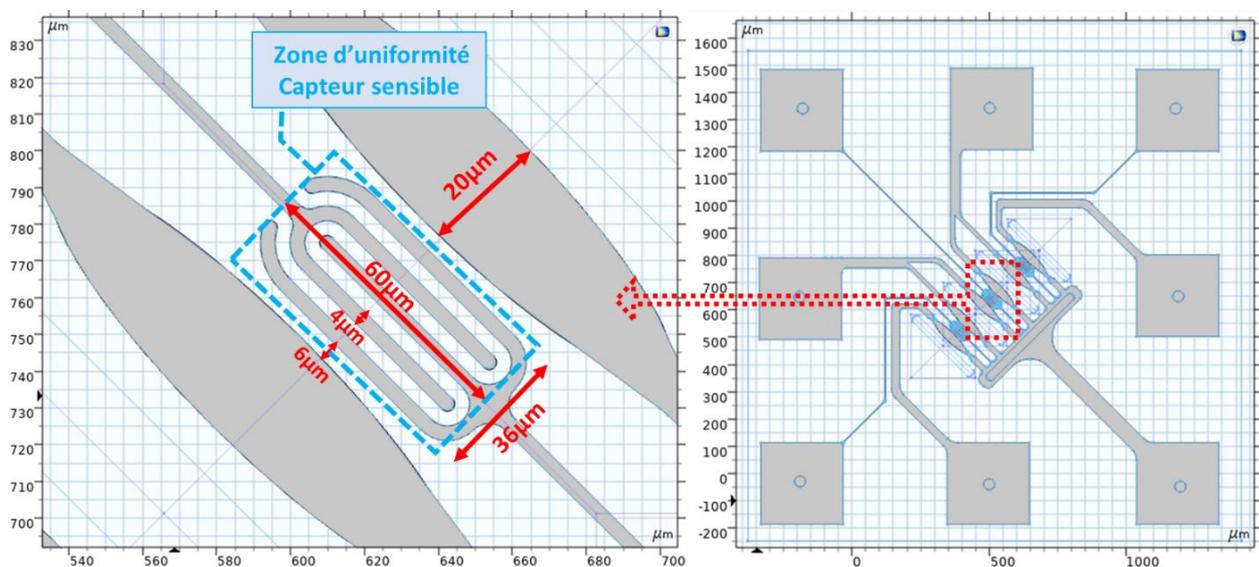


Figure 4.30 Géométrie et dimensions en 2D du design 3

La forme finale du design 3 est illustrée en 3 dimensions dans la figure 4.31 sous différents angles. On note que la masse est commune pour tous les heater et les électrodes sensibles.

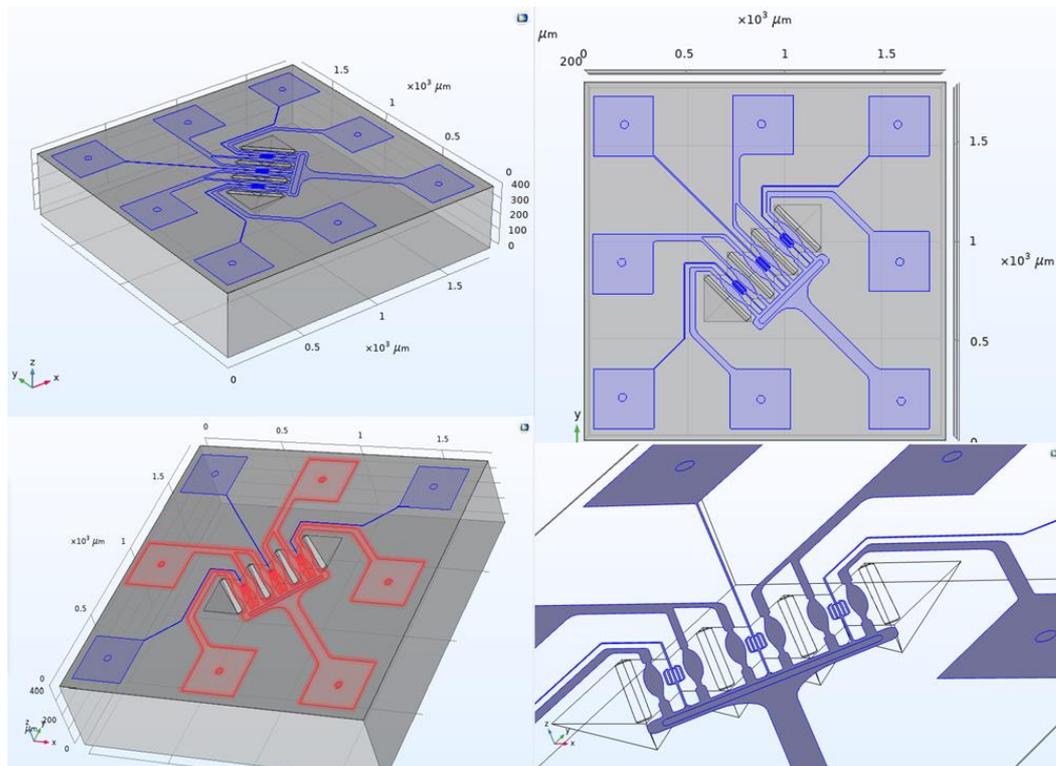


Figure 4.31 Géométrie 3D du design 3 sous plusieurs angles

Les heater sont alimentés par $V_h=3V$ et les électrodes sensibles $V_c=0.1V$. Pour cette configuration la température maximale obtenue est d'environ $300^{\circ}C$.

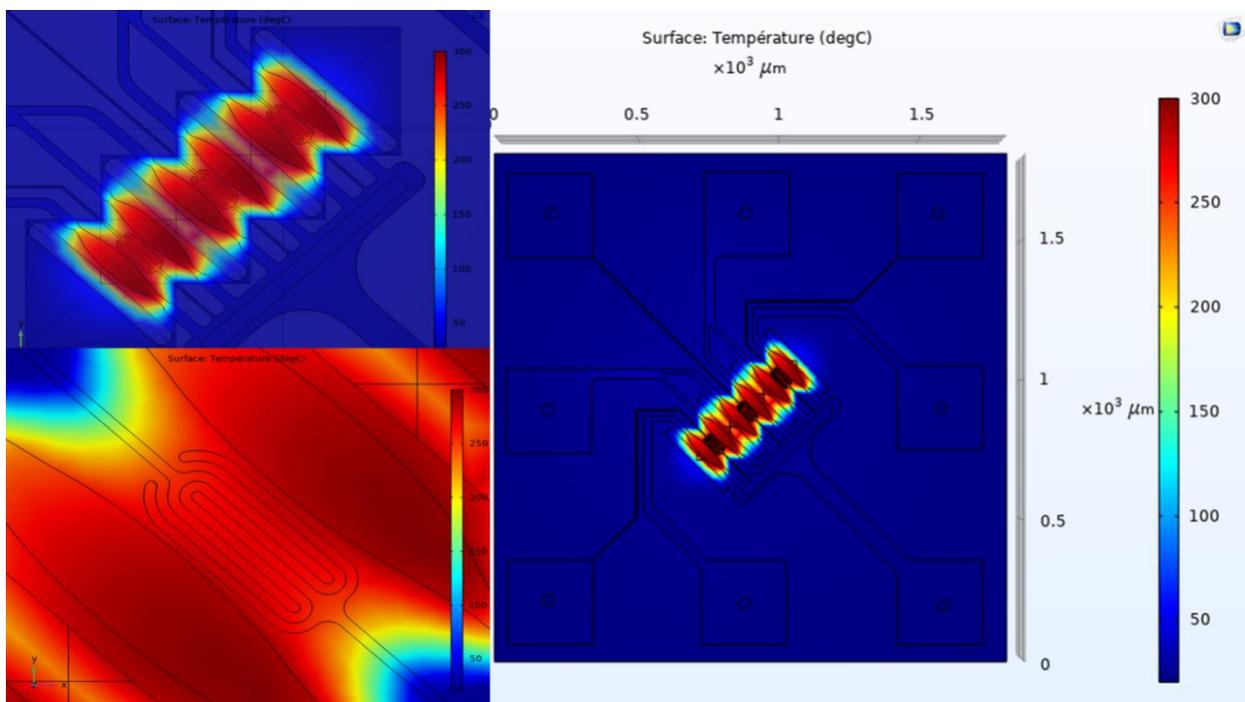


Figure 4.32 Distribution de la chaleur du design 3

Cette dernière est moins intéressante par rapport la température maximale sur le design 2, cela est expliqué par la modification apportée à la gravure du substrat ainsi que l'augmentation de la puce par $800 \times 800 \mu\text{m}$ par rapport au design 2.

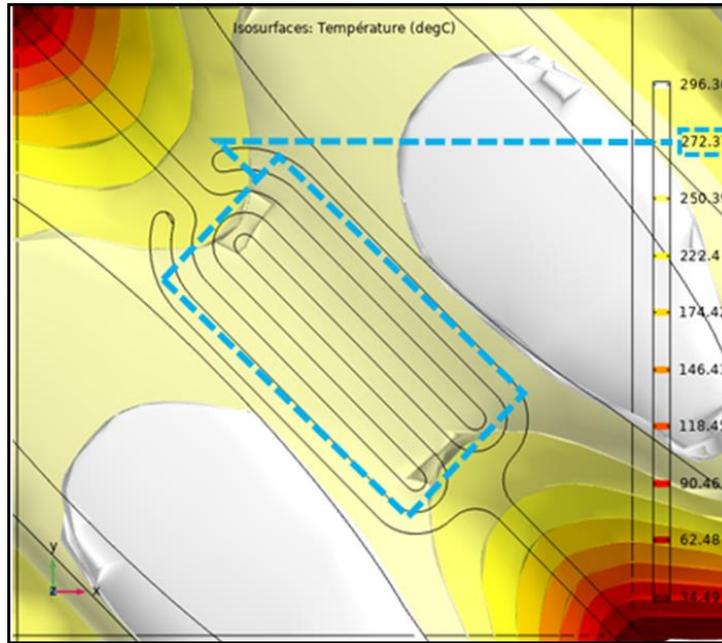


Figure 4.33 Iso-surface de la température au niveau du capteur sensible

La figure 4.33 présente la distribution de la chaleur en mode Iso-surface, ce qui est une sorte d'analogie en 3D d'une courbe de degrés de températures. Cette figure montre de façon plus claire les différentes régions de la température au niveau de la zone active du capteur sensible.

On peut constater clairement que l'électrode sensible à presque la même température de 272.37°C dans sa zone active, cela est très intéressant comme résultat d'uniformité de la température.

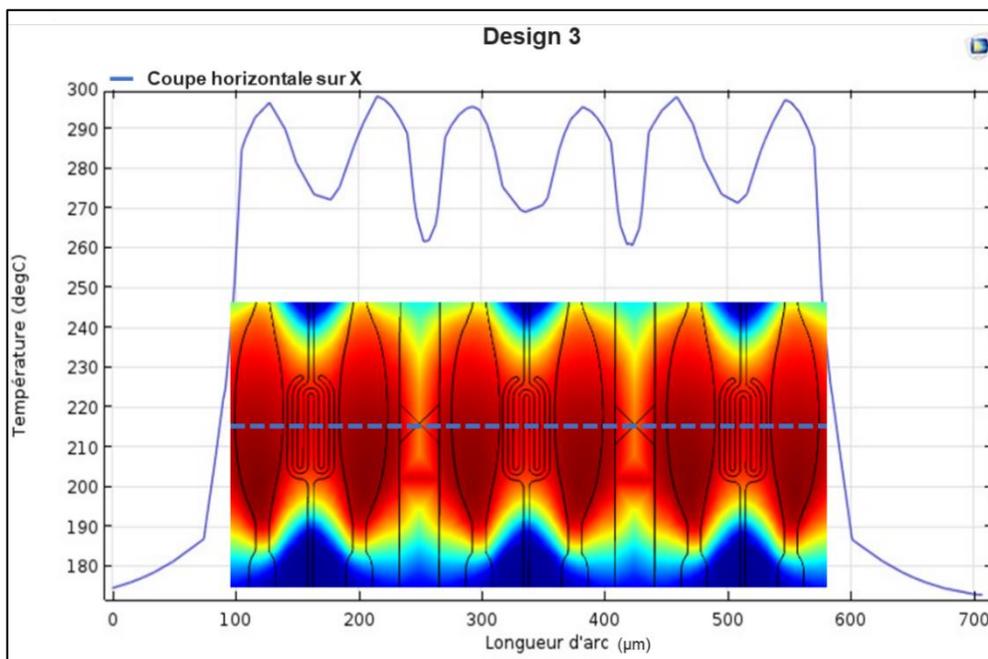


Figure 4.34 Variation de la température ($^\circ\text{C}$) à la surface de heater sur l'axe X (μm)

La dernière courbe de ce chapitre est illustrée dans la figure 4.34. Cette courbe représente la variation de la température au niveau la surface de la plateforme chauffante, la coupe est prise à partir de l'axe XY avec un angle de 45°C. la température dans la zone du capteurs sensibles sur les bords de la zone active est d'environ 273°C, tant dit que sur le capteur au milieu on note une température de 270°C. Ce design présente un résultat très satisfaisant, l'uniformité de la température est très remarquable, avec un écart de température presque négligeable (2 à 3°C). Ce dernier modèle présente une très bonne amélioration pour la fiabilité du capteur en question.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs designs des capteurs avec des formes et de tailles différentes sont proposés pour répondre aux différents besoins des concepteurs de capteurs. À cet effet, les designs ont été modélisés en utilisant différentes structures afin de diminuer la consommation d'énergie, et améliorer l'uniformité de la température dans la zone active. Après avoir validé notre modèle de départ. Nous avons intégré les électrodes de mesure dans la zone active. On a constaté que la nouvelle géométrie propose de meilleures propriétés thermiques. Néanmoins, la température au milieu de la zone active était plus élevée. Il a fallu donc proposer des solutions pour régler ce problème. Effectivement, nous avons procédé à une optimisation de la plateforme chauffante avec différentes largeurs des pistes du heater, une étude sur les points chauds, une étude du substrat (Si) en fonction de l'épaisseur (gap), ainsi qu'une étude de la puissance consommée. Cela nous a permis de gagner au moins 15 °C de moins en écart de température par rapport aux extrémités de la zone active, et aussi d'atteindre une consommation d'énergie d'environ 13,4 mW dans le cas du design 1, est donc nous avons gagné 8 mW de moins en consommation d'énergie par rapport à notre première simulation (design 0), ce qui est très satisfaisant comme résultat. Suite à ça nous avons proposé deux autres designs, le design 2, avec un écart de température très satisfaisant (moins de 5°C) entre les zone actives des électrodes de mesure est avec une température atteinte de 350°C. le design 3 quant à lui, présente un résultat très remarquable, l'écart de la température est presque négligeable (2 à 3°C). Ce dernier modèle présente une très bonne amélioration pour la fiabilité du capteur en question. Ces caractéristiques sont une exigence cruciale pour les applications portables comme évoqué dans l'introduction. Les capteurs sont rigoureusement analysés à l'aide de simulations d'éléments finis utilisant l'environnement COMSOL Multiphysics [108]. Les designs proposés et les conceptions virtuelles obtenues sont interprétés et discutés.

Chapitre 5

Effets de la pression de l'O₂ et des nano-grains métalliques sur les propriétés de détection des capteurs de gaz à base de WO₃

5.1 Introduction

La nécessité de concevoir un capteur de gaz avec des performances améliorées telles qu'une consommation d'énergie ultra-faible, une réponse thermique rapide et une sélectivité améliorée est un effort de recherche continu. Dans le chapitre 4 nous avons pu améliorer l'homogénéité de la température et réduire la puissance consommée à partir d'une étude détaillée sur la plateforme chauffante ainsi que son design, destinée à intégrer le capteur de gaz à base d'oxyde métallique (WO₃). Le manque de la sélectivité de ce type de capteurs constitue un de ses défauts principaux.

D'après Liu et al [101], la modulation en température peut avoir plusieurs effets positifs, notamment sur la sensibilité et la sélectivité. Pour cela, un élément chauffant contrôlable est appliqué sur le capteur. La modification de la tension de cette résistance chauffante entraîne une modification de la température du capteur. Cette modulation en température est efficace car elle est fortement liée à la variation de résistance du capteur lors de l'interaction avec un gaz. En effet, la couche sensible du capteur est également sensible à la température, et la modulation altère alors la réaction cinétique à la surface du capteur.

L'étude des propriétés de détection de trioxyde de tungstène WO₃ est motivée non seulement en raison de ses propriétés physico-chimiques intrinsèques mais aussi en raison de ces capacités de détection de plusieurs gaz. En effet, Le WO₃ est un semi-conducteur à oxyde métallique de type n, dont la concentration en électrons est déterminée principalement par la concentration de défauts stœchiométriques quand des lacunes d'oxygène sont présents dans le matériau, comme dans d'autres semi-conducteurs à oxyde métallique. Ces lacunes jouent un rôle important dans le processus de détection. La conductivité de ces couches sensibles varie en fonction de la température, en présence de gaz comme l'ozone et l'oxygène.

L'effet de l'ajout des différents nano-grains métalliques sur les propriétés de détection des gaz par les oxydes métalliques est largement étudié [121, 122]. En particulier, l'état chimique des métaux, ainsi que la dispersion des nano-grains sur la surface de WO₃, représentent des paramètres importants qui permettront d'assurer une meilleure détection de certains gaz par rapport à d'autres.

Dans ce chapitre, nous présentons les outils utilisés ainsi que les résultats de nos mesures. Dans un premier temps, nous décrivons les procédés de fabrication des capteurs utilisés, le dépôt de la couche sensible (WO₃), le recuit des échantillons ainsi que l'ajout des nano-grains métalliques d'Or (Au). Ensuite nous étudions l'influence de l'air sec (spécialement l'oxygène)

sur la conductivité (la réponse du capteur), en fonction de différents protocoles de température (chauffage / refroidissement) et sous trois cycles de pression d'air sec (sous air / sous vide / retour à l'air). Ce qui nous permet de déterminer les facteurs qui produisent et influencent la réponse sous ces conditions.

Dans la deuxième partie, nous étudions l'influence de l'épaisseur des nano-grains d'or sur la conductivité des capteurs. A cet effet, plusieurs échantillons ont été réalisés, avec différentes épaisseurs de couches d'or. Pour finir, les échantillons ont été testés sous ozone (O₃), les résultats sont présentés et discutés.

5.2 Description des procédés de fabrication des capteurs

5.2.1 Dispositifs de tests

L'étude qu'on a menée sur le comportement de l'oxyde métallique WO₃ nécessite un support pour mesurer les changements de la conductivité de la couche sensible pendant les réactions surfaciques avec les molécules de gaz. Pour cette étude, nous avons réalisé les dépôts des différentes couches sensibles sur des transducteurs sans chauffage intégré, adapté aux tests sous pointes.

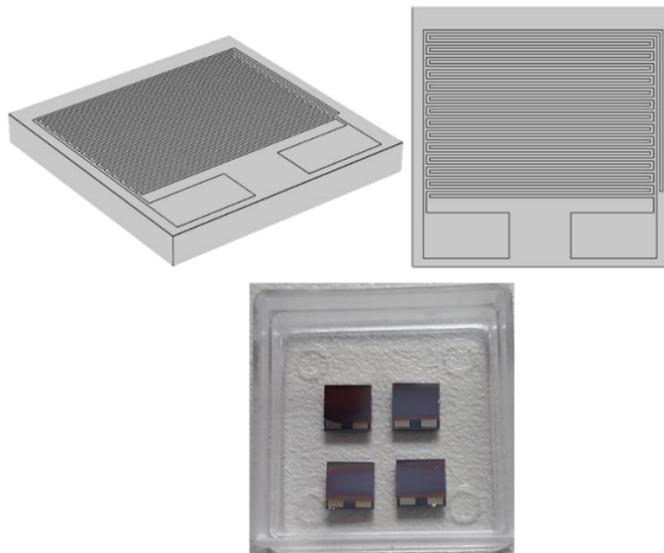


Figure 5.1 Transducteur sans chauffage intégré

Le dispositif sous test comprend donc un micromanipulateur à pointes avec une résistance chauffante, ainsi qu'une sonde de température. Les transducteurs sans chauffage intégré sont composés de deux électrodes en platine de 100 nm d'épaisseur, 50 μm de largeur et de 50 μm

de distance entre les pistes, déposées par pulvérisation cathodique magnétron RF sur un substrat de SiO₂, après le dépôt d'une fine couche d'accroche en titane. La figure 5.1 expose le design de ces transducteurs.

5.2.2 Élaboration de la couche sensible

Comme évoqué dans le chapitre 1, il existe plusieurs techniques pour la réalisation des couches minces. La technique choisie doit assurer une élaboration fiable des propriétés spécifiques aux matériaux obtenus. La pulvérisation cathodique réactive magnétron RF «sputtering» est une méthode très utilisée dans la microélectronique [123]. Elle se présente comme l'une des techniques plasma les plus utilisées dans l'industrie microélectronique, particulièrement pour le dépôt de couches minces métalliques et semiconductrices [124,125]. Cette technique est employée pour le dépôt de nos couches sensibles d'oxydes métalliques à base de trioxyde de tungstène (WO₃), parce qu'elle est facile à utiliser, et compatible avec les méthodes de fabrication des microcomposants, MEMS, etc...

Le principe de cette technique est la création d'un plasma froid, constitué d'atomes neutres ou excités, d'électrons, d'ions et de photons. Le type de plasma utilisé, est appelé plasma froid, car le taux d'ionisation est très faible (de l'ordre de 10^{-4}).

Un mélange de gaz neutre, habituellement l'argon (Ar), avec un autre gaz réactif (oxygène dans notre cas) est ensuite introduit dans l'enceinte du bâti. Les ions Ar⁺ sont accélérés par l'énergie qu'ils libèrent pendant leur impact avec la surface de la cible. Cela, favorise l'éjection des atomes par l'échange de quantité de mouvement, causé par le choc entre les ions Ar⁺ et la cible. Le matériau sensible à déposer est fixé sur la cathode. Cette dernière, est reliée à une alimentation de courant de type courant continu (DC), ou radiofréquence (RF), suivant la nature du matériau à pulvériser. L'utilisation de plasmas RF est recommandée dans le cas des dépôts d'oxydes (SiO₂, Al₂O₃, WO₃...) et des nitrures (CrN, ZrN). En effet, l'accumulation de charges procurées par les ions Ar⁺ sur la cible, cause l'annulation du champ électrique et l'extinction du plasma. Ce problème peut être éliminé par l'utilisation d'une alimentation radiofréquence (RF). La fréquence utilisée est de 13.56 MHz. Elle est pratiquement élevée pour permettre, d'un côté de se trouver au-dessus de la fréquence de résonance des ions, et d'un autre côté, elle est inférieure à la fréquence de résonance des électrons.

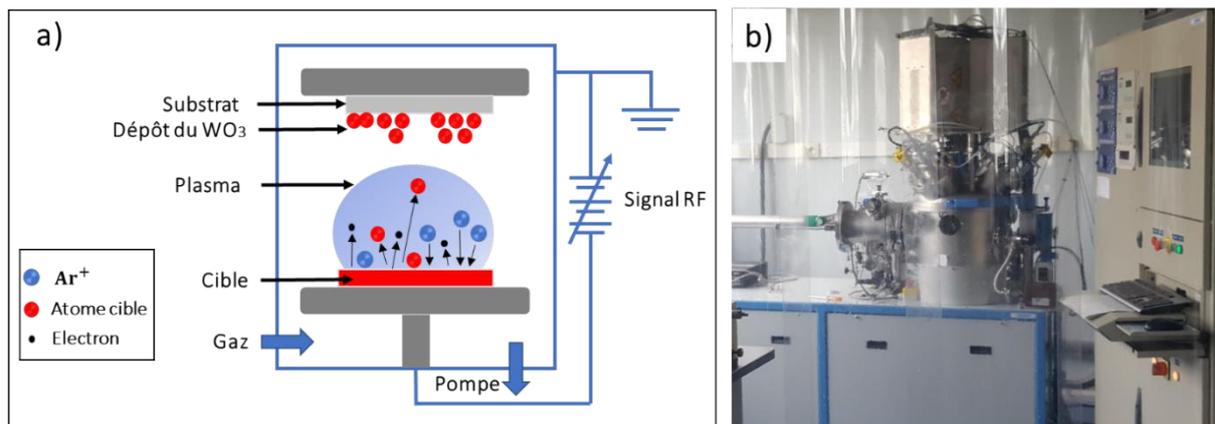


Figure 5.2 Pulvérisation cathodique réactive magnétron RF, a) Schéma de principe et b) Bâti multi cibles de pulvérisation cathodique MCI_IN2MP

Le plasma est généré lors de l'application d'une différence de potentiel, entre l'anode (porte-échantillon) et la cathode (la cible), dans un milieu où l'atmosphère est à basse pression. Sous l'effet du champ électrique, cette différence de potentiel produit une décharge entre les électrodes. Les ions positifs du plasma entrent en collision avec la cathode, provoquant ainsi la pulvérisation d'atomes de la cible. Ces derniers, vont se condenser sur le transducteur plaqué sur l'anode [126].

Le dépôt des couches minces de trioxyde de tungstène (WO₃) a été préparé par pulvérisation cathodique réactive magnétron RF en utilisant des cibles de tungstène (W) pures à 99,99%. Le matériau sensible a été déposé sur les transducteurs dans une atmosphère réactive sous différents mélanges d'oxygène et d'argon. Les flux d'argon et d'oxygène sont tous deux contrôlés par des contrôleurs de débit massique.

Dans notre situation, les conditions expérimentales de dépôt des couches minces de trioxyde de tungstène (WO₃) sont résumées ainsi :

- Placement des transducteurs sur le porte-échantillon.
- Pompage (primaire/secondaire) à vide dans l'enceinte ($P = (5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar})$) par une pompe turbo-moléculaire.
- Injection de l'argon dans l'enceinte du bâti, pour stabiliser la pression de travail dans l'enceinte à quelques 10^{-3} mbar , avec un débit de 5 sccm (centimètre cube par minute).
- Injection de l'oxygène avec un débit de 5 sccm.
- Ajustement de la pression dans l'enceinte (environ $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$).
- Pré-pulvérisation pendant 1 h.

- Elaboration de la couche sensible pendant 25 min pour avoir une couche d'épaisseur de 50 nm (vitesse 2 nm/min).

5.2.3 Température de recuit de la couche sensible

Après le dépôt de trioxyde de tungstène (WO₃) sur nos transducteurs, la couche élaborée est amorphe, une étape de recuit est donc primordiale avant toute caractérisation afin d'obtenir un matériau polycristallin, avec des grains de taille nanométriques.

Le traitement thermique des couches sensibles à base d'oxydes métalliques est une étape obligatoire avant tous tests. Le recuit est un procédé pour stabiliser la structure chimique des couches sensibles qui se réorganisent sous forme des grains de tailles différentes [127,128].

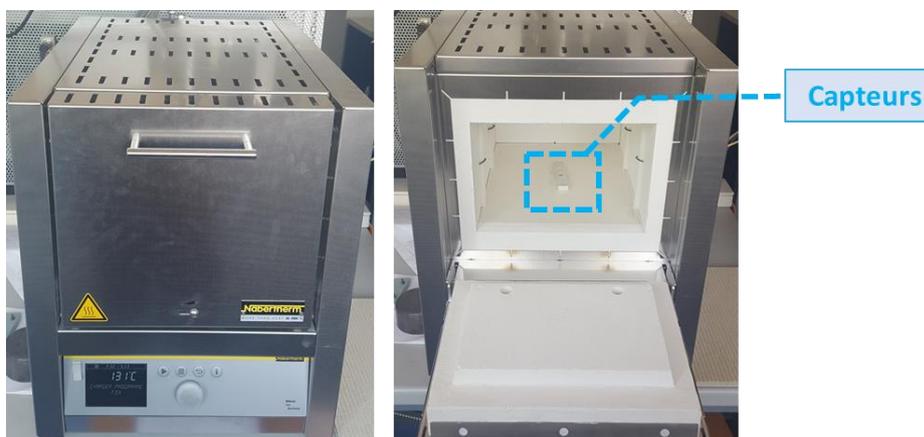


Figure 5.3 Four de recuit

L'effet du recuit sur la structure a été établi par une étude réalisée sur les couches minces à base de trioxyde de tungstène qui prouve que ces dernières passent d'une structure amorphe à une structure polycristalline pour des températures de recuit supérieures à 350°C [129]. La formation polycristalline de la couche a été validé lors des travaux par rayons X [33]. Ce changement de structure est accompagné souvent par une augmentation de la rugosité et de la taille moyenne de grains. Dans cette étude, les échantillons subissent un recuit à 500°C durant 4 heures.

5.2.4 Ajouts des nano-grains d'Or (Au) par évaporation thermique

Cette méthode consiste simplement à chauffer un matériau métallique par effet Joule. Dans notre cas le choix s'est porté sur l'or (Au) comme matériau, pour ces qualités conductrices, son rôle de catalyseur et aussi sa disponibilité au laboratoire d'accueil. Ce dernier, va se déposer sur les transducteurs par vaporisation. Dans un premier temps, et pour atteindre le point de

fusion de l'or (Au), on le chauffe par effet joule sous vide secondaire sous une pression de 4.10^{-6} mbar. Puis, quand le matériau atteint son point de vaporisation, il se dépose sur la surface cible. Le processus de chauffage se fait avec une alimentation variable de 0V à 50V avec un pas de 10V chaque minute. La vitesse de dépôt est de 0.1 Å/s, l'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par une balance à quartz qui permet de détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz suite à la modification de sa masse lors du dépôt [130].

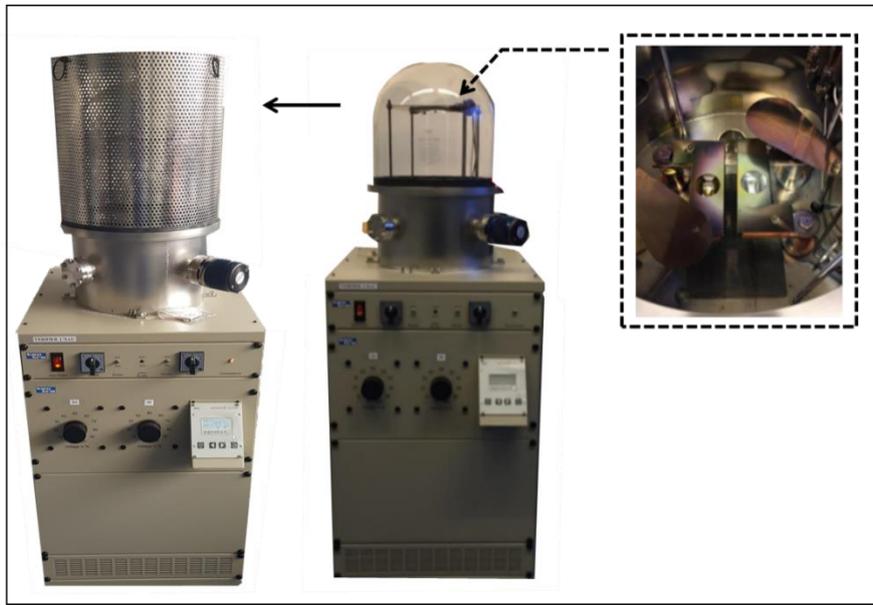


Figure 5.4 Banc d'évaporation thermique sous vide de l'équipe MCI_ IM2NP

Cette technique est applicable aussi pour le dépôt de platine, l'aluminium, le cobalt et le palladium. La figure 5.4 montre le bâti utilisé au sein de laboratoire IM2NP pour réaliser une évaporation thermique.

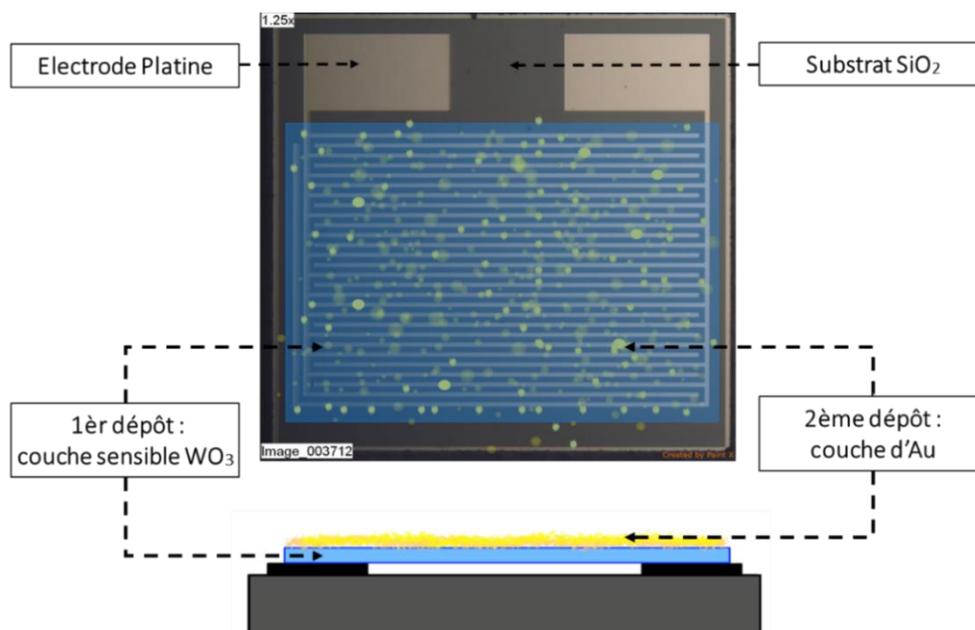


Figure 5.5 dépôt d'or (Au) sur la couche sensible WO₃

La figure 5.5 présente une image prise par le microscope électronique qui montre l'emplacement des nano-grains métalliques sur la couche sensible de trioxyde de tungstène (WO₃).

5.2.5 Bancs de test des capteurs

Notre banc de test est conçu essentiellement d'un circuit de génération de gaz, d'une enceinte de mesure, d'un système d'acquisition de données ainsi qu'une pompe à vide primaire et secondaire.

Le système d'acquisition de données est constitué d'un ordinateur avec deux programmes. Le premier est un programme de pilotage développé sous environnement LabVIEW. Il permet de commander la variation de la température du heater, de l'ambiante à 350°C (montée) et de 350°C à l'ambiante (descente). Ce programme nous a permis de contrôler les tensions de chauffage et de voir le changement de la température instantanément.



Figure 5.6 Schéma du Banc de mesures sous air sec – sous vide

Le deuxième programme sous logiciel HP VEE dédié à l'analyser des mesures du courant de la couche sensible à travers une interface IEEE. La mesure du courant électrique est assurée par un source-mètre de type Keithley 2450. Ce programme permet ainsi de calculer et tracer la variation de la résistance de la couche sensible en fonction du temps.

Lors de la manipulation, ces deux programmes sont lancés simultanément. Les valeurs de mesures de ces deux derniers, sont récupérés, fusionnés et affichés sous Excel et Origine.

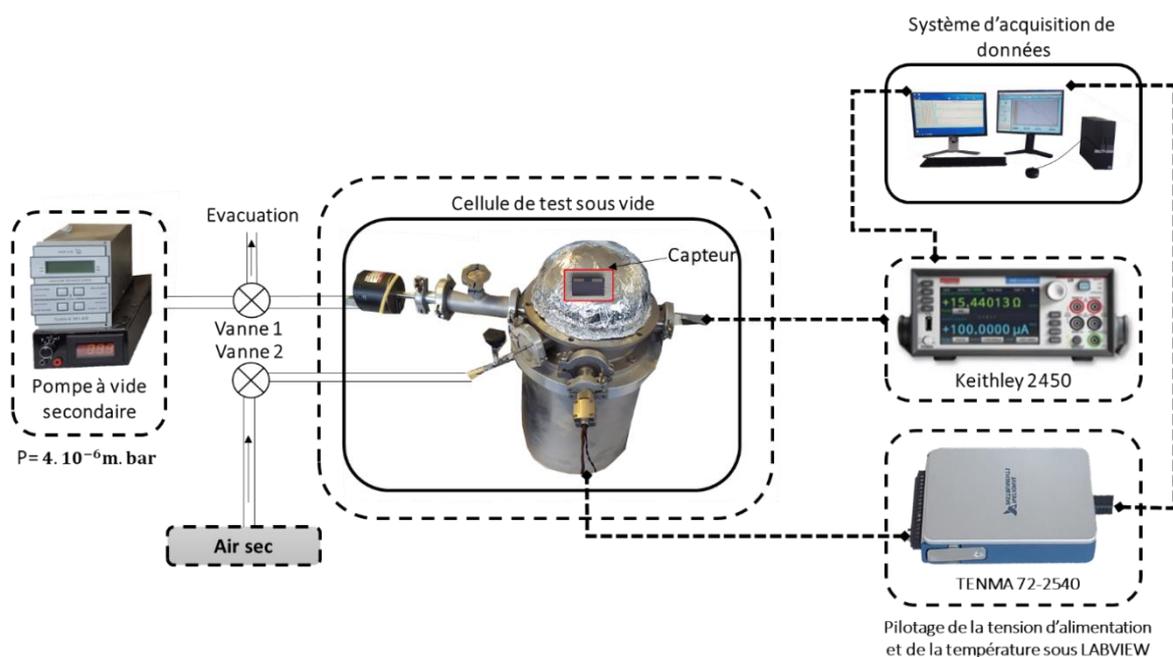


Figure 5.7 Schéma du bâti de tests électriques sous air sec – sous vide

L'enceinte de mesure comprend un micromanipulateur à pointes pour les prises des contacts électriques des électrodes, un chauffage intégré et une sonde de température. Le tout est adapté aux dimensions de l'enceinte étanche et aux transducteurs utilisés, comme on peut le voir sur les figures 5.6 et 5.7. Les capteurs sont testés un par un.

5.2.6 Protocoles de contrôle de la température

Pour effectuer une montée-descente en température, en allant de l'ambiante à 350°C (montée) et de 350°C à l'ambiante (descente). Nous avons utilisé le programme LabVIEW de pilotage de la variation de la température du heater. L'alimentation du chauffage d'une montée (M)-descente (D) en température est de 0V à 10V, et de 10V à 0V respectivement. On note que ces tests prennent beaucoup de temps à réaliser (7heurs dans certains cas pour une seule M-D). Le tableau 5.1 présente 4 protocoles de variation de la température. Ces derniers, ont été testés plusieurs fois, afin de minimiser les effets d'interaction dynamique des gaz avec la surface de la couche sensible, ainsi que d'optimiser le temps de la manipulation.

Les protocoles mentionnés dans le tableau 5.1 ont été testés. On remarque que le protocole 4 donne une température maximale plus proche de celle qu'on veut atteindre (350°C), et une durée de manipulation de 200mins.

Aussi, d'après les tests réalisés pour choisir le protocole de la température, on a observé que les courbes issues du protocole 1, 2 et 3 nous donne des comportent à plusieurs pics à cause du temps long de chaque variation de la température.

Protocoles	Laps de temps (mins)	Le 'Pas' de la tension de chauffage (V)	Température maximale atteinte (°C)	Durée d'une Montée-Descente
Protocole 1	20	0.5	360.90	400
Protocole 2	10	0.5	345.67	200
Protocole 3	4	0.1	356,18	400
Protocole 4	2	0.1	353,63	200

Tableau 5.1 Protocoles de variation de la température

En allant de 20mins jusqu'au 2 mins les courbes sont de plus en plus lisses. Le choix s'est donc porté sur le protocole 4, parce qu'il nous donne des courbes plus lisses, et un temps de test plus court.

5.2.7 Bancs de test des capteurs sous ozone

Pour l'ozone, le système de génération utilisé est constitué principalement d'un débitmètre, d'un filtre d'humidité et d'une lampe UV. Dans ce cas, l'air sec passe dans un tube en quartz, éclairé par la lampe UV. Ainsi, une partie des molécules d'oxygène exposées au rayonnement UV sont transformées en ozone.

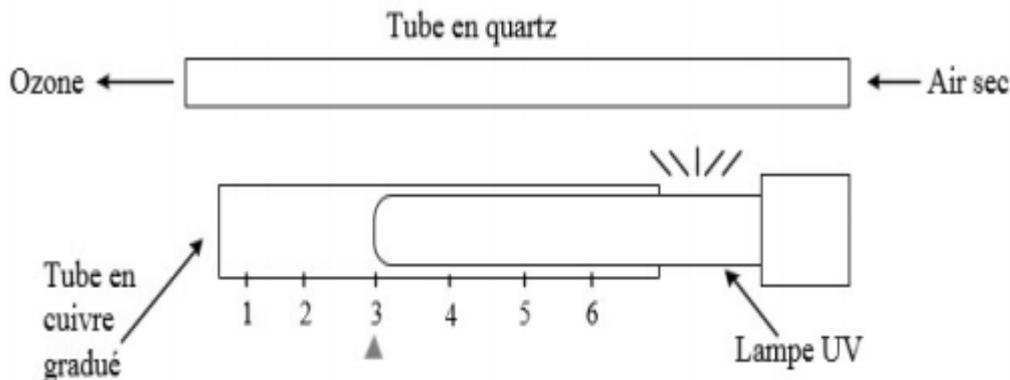


Figure 5.8 Schéma de principe de la génération d'ozone avec la lampe UV

La concentration de l'ozone à la sortie du tube est calculée en se basant sur le débit d'air sec à l'entrée (débit constant égal à 0.5 ml/min) et la surface du tube exposée aux UV. Un collimateur constitué d'un tube en cuivre gradué est utilisé pour exposer plus ou moins l'air sec à la lampe.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Comportement de la conductivité en fonction de la pression partielle de l'O₂

Dans cette étude, on a déposé une couche sensible d'oxyde de tungstène (WO₃) par pulvérisation cathodique réactive magnétron RF sur 8 transducteurs. L'épaisseur de la couche sensible est de 50nm pour tous les échantillons. Ces derniers, ont été recuit pendant 4 heures sous une température de 500°C. le premier capteur, nommé Ech_0, est utilisé comme capteur témoin. Ensuite, des dépôts avec différentes épaisseurs des couches d'or (Au) ont été réalisés pour les 7 autres capteurs restants par évaporation thermique, comme indiqué sur le tableau 5.2. On note que les couches d'Or ont été déposées en dessus de la couche sensible (WO₃).

Echantillons	Epaisseur de Au sur le transducteur
Ech_0	Sans Au, 50nm de WO ₃
Ech_1	0,2
Ech_2	0,3
Ech_3	0,5
Ech_4	1
Ech_5	1,5
Ech_6	2
Ech_7	2,5

Tableau 5.2 Réalisation de dépôt des nano-grains d'Au

5.3.1.1 Test de l'échantillon témoin (Ech_0)

Les mesures de la conductivité en fonction de la température de l'échantillon témoin (Ech_0) avec une couche de trioxyde de tungstène de 50nm (WO₃_{50nm}) ont été analysées. La figure 5.9 présente la variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température ($\text{Log } \sigma = f(1000/T)$). La conductivité σ [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] est calculée à partir de la résistance R, qui est déterminée expérimentalement. Cette dernière est fréquemment interprétée à l'aide de l'équation d'Arrhenius (5.1) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (5.1)$$

Où $\sigma = 1/\rho$, (ρ est la résistivité), E_a est l'énergie d'activation et K_B est la constante de Boltzmann.

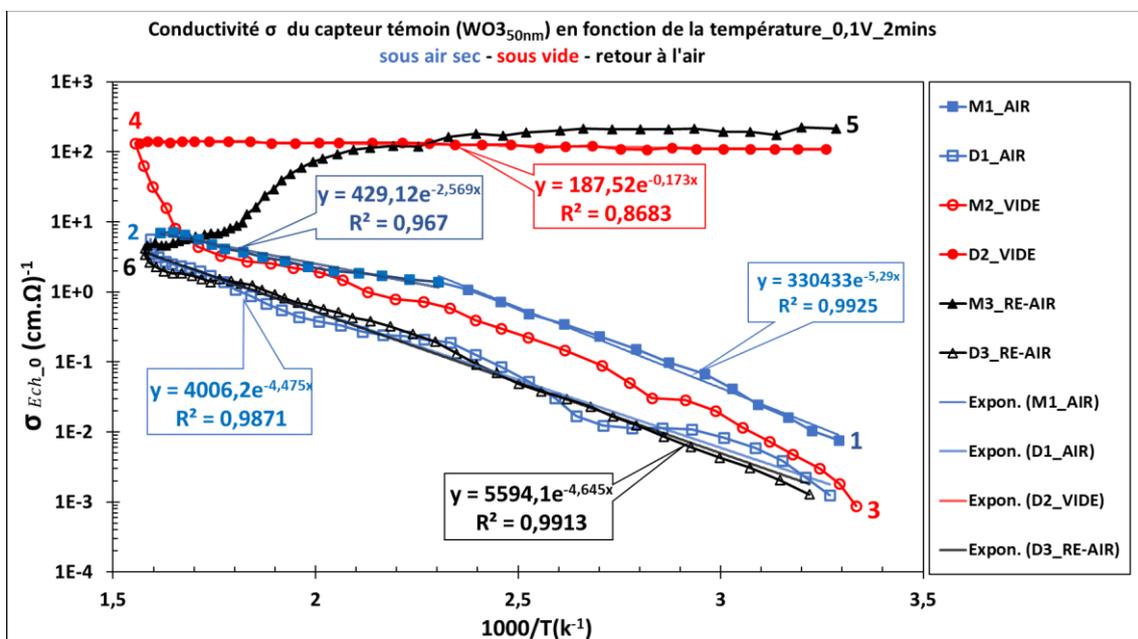


Figure 5.9 Représentation de la conductivité σ par rapport à l'inverse de la température [$\text{Log } \sigma = f(1000/T)$] de l'échantillon témoin soumis à trois cycles de chauffage/refroidissement successive

La mesure est surveillée pendant trois cycles de chauffage et de refroidissement (protocole 4), sous air sec – sous vide – retour à l'air sec (M1-D1, M2-D2, M3-D3) :

Le cycle 1 (M1-D1) montre la première montée-descente sous air sec en fonction de la température ($10^3/T$) en [Kelvin⁻¹].

Le cycle 2 (M2-D2) affiche la deuxième montée-descente sous vide ($10^{-3} < P < 10^{-5}$ Pa) en fonction de la température.

Le cycle 3 (M3-D3) présente la troisième montée-descente ; retour à l'air sec, en fonction de la température.

Les énergies d'activation de la conductivité E_a , sont obtenus à partir des pentes : $\frac{d(\text{Log } \sigma)}{d(\frac{1}{T})} = -\left(\frac{E_a}{K_B T}\right)$, de chaque montée, descente (figure 5.9).

La courbe M1 est obtenue en chauffant le capteur de la température ambiante jusqu'à 350°C sous air sec, à partir du point 1. La conductivité affichée dans ce premier point est de $\sigma_{Ech_0} = 7,60 \cdot 10^{-3}$ [cm.Ω⁻¹]. Elle augmente en fonction de la température pour atteindre une valeur $\sigma_{Ech_0} = 7,2$ [cm.Ω⁻¹] au point 2. L'énergie d'activation extraite de la première courbe de tendance exponentielle du cycle de chauffage M1, pour des températures inférieures à 160°C ($2,3 \times 10^{-3}$ [K⁻¹]) est de $E_a = +0,46$ eV. Ce qui correspond de toute évidence à un comportement semi-conducteur de l'oxyde de tungstène (WO₃). Dans une plage de température comprise entre 160°C ($2,3 \times 10^{-3}$ [K⁻¹]) et 350°C ($1,6 \times 10^{-3}$ [K⁻¹]) L'énergie d'activation est de +0,22 eV, l'oxyde métallique devient moins résistif, il se comporte comme un métal. Ce comportement peut être expliqué par le dépeuplement accéléré des électrons de l'oxyde de tungstène provoqué par la température élevée. Lors du cycle de refroidissement D1, une transition se produit. La conductivité diminue jusqu'à atteindre une valeur $\sigma_{Ech_0} = 1,88 \cdot 10^{-3}$ [cm.Ω⁻¹]. A température ambiante, la conductivité est d'un facteur quatre fois inférieur à la valeur au point 1. Toutefois, D1 garde la même pente que M1 en indiquant la même énergie d'activation. Après le pompage à vide, et durant le cycle de chauffage, la courbe M2 affiche à nouveau une pente plus ou moins identique jusqu'à ce que le régime de la température soit atteint (310°C : $1,7 \times 10^{-3}$ [K⁻¹]) où une transition vers un état haut de conductivité $\sigma_{Ech_0} = 1,38 \cdot 10^2$ [cm.Ω⁻¹], au point 4. La courbe D2 est obtenu lorsque l'échantillon est refroidi sous vide, l'énergie d'activation tout le long du cycle de refroidissement est très faible ($E_a = 0,02$ eV), ce qui indique un comportement métallique. Après le pompage à vide, l'échantillon est exposé à nouveau à l'air sec. La courbe M3 affiche le cycle du chauffage du capteur à l'air. L'exposition à l'air sec à nouveau après le vide n'a aucun effet

sur la conductivité de l'échantillon, le comportement métallique est maintenu jusqu'à 220°C ($2 \times 10^{-3} \text{ [K}^{-1}\text{]}$). A cette température, le WO₃ se repeuple et reprend son comportement semi-conducteur (point 6) avec une valeur $\sigma = 4,5 \text{ [cm. } \Omega^{-1}\text{]}$. Le refroidissement sous air sec jusqu'à température ambiante (courbe D3) produit une énergie d'activation de + 0,30 eV.

Comme l'indique la figure 5.10, Nous attribuons la transition semiconducteur-métal à la formation de lacunes d'oxygène qui sont associées aux niveaux de donneurs dans la bande interdite. L'adsorption de l'oxygène au niveau de la surface peut induire la création des niveaux d'énergies dans le gap, modifiant ainsi la bande de valence, et donc la barrière entre les grains.

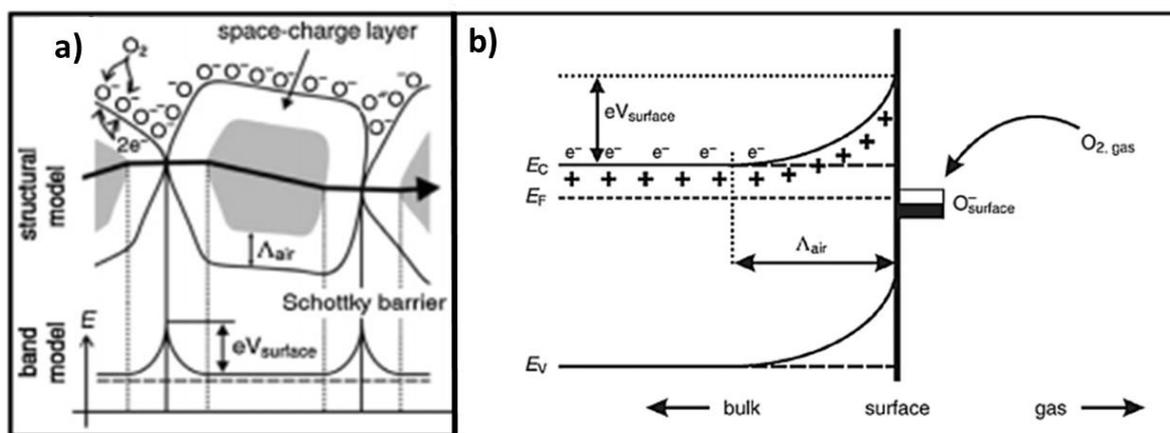


Figure 5.10 (a) Modèle de bande pour le mécanisme de la conduction (b) Diagramme de bande à la surface du WO₃

Pour expliquer les observations rapportées à partir de la figure 5.10, nous pouvons supposer que les variations de la conductivité sous des températures inférieures à 250 °C en fonction de la température sont réversibles. Au-delà de 250 °C, on obtient des changements irréversibles. Ces transitions observées (semiconducteur-métal) peuvent être associée à la transformation cristalline de la structure du WO₃, de la phase monoclinique à la phase orthorhombique (voir chapitre 3, paragraphe 3.3.1).

5.3.1.2 Effet de l'ajout de l'Au sur la conductivité (Ech_3 (WO₃_{50nm} + Au_{0,5nm}))

Après l'ajout de 0,5 nm d'Au sur la couche sensible (Ech_3) illustré dans la figure 5.11, on remarque une augmentation de la conductivité par rapport à celle de l'échantillon témoin (Ech_0) à température ambiante (point 1). Cette dernière, passe de $\sigma_{Ech_0} = 7,60 \cdot 10^{-3} \text{ [cm. } \Omega^{-1}\text{]}$ à $\sigma_{Ech_3} = 1,41 \text{ [cm. } \Omega^{-1}\text{]}$. La conductivité maximale atteinte dans le cycle du chauffage (M1) sous air sec (point 2) est de $\sigma_{Ech_3} = 38,18 \text{ [cm. } \Omega^{-1}\text{]}$, pour $T = 180^\circ\text{C} : 2,2 \times 10^{-3} \text{ [K}^{-1}\text{]}$,

les nano-grains d'Or ont permis de favoriser la vitesse de dissociation des molécules de l'oxygène en contact avec la couche sensible, et donc d'accélérer la cinétique des réactions. L'énergie d'activation extraite de la première courbe de tendance exponentielle du cycle de chauffage M1 pour des températures inférieures à 180°C ($2,2 \times 10^{-3} [K^{-1}]$) est de $E_a = +0,3$ eV, l'oxyde métallique dopé avec l'Or est plus conducteur à basse températures par rapport à l'échantillon témoin. Pour des températures supérieures à 180°C, l'énergie d'activation $E_a = +0,42$ eV. Dans ce cas, la couche sensible se comporte comme un semi-conducteur (point 3).

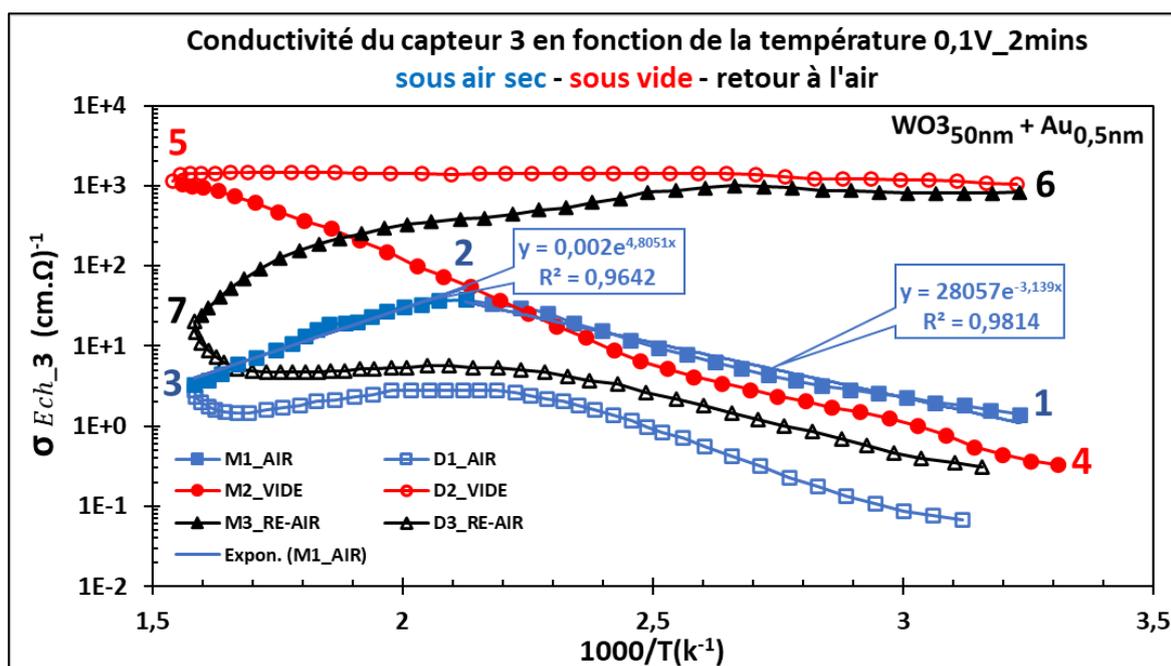


Figure 5.11 Représentation de la conductivité σ par rapport à l'inverse de la température [$\text{Log } \sigma = f(1000/T)$] de l'échantillon_3

La conductivité atteinte dans le cycle du chauffage (M2) sous vide (point 5) est de $\sigma_{Ech_3} = 1,12 \cdot 10^3 [cm \cdot \Omega^{-1}]$, pour $T = 360^\circ\text{C} : 1,55 \times 10^{-3} [K^{-1}]$, la pente de la courbe M2 est identique à celle de M1 (à basse température). Le manque d'oxygène fait que le changement d'état ne s'effectue pas. L'échantillon (Ech_3) dopé à l'or a le même comportement de l'échantillon témoin (Ech_0) dans le cycle M2-D2 (sous vide). L'énergie d'activation extraite de la première courbe de tendance exponentielle du cycle de chauffage M2 est de $E_a = -0,43$ eV, donc l'oxyde métallique dopé avec l'or est résistif, parce qu'il consomme toutes les molécules d'oxygène restantes (point 5). Dans le cycle de refroidissement D2, l'énergie d'activation $E_a = -0,025$ eV est très faible le matériau est très conducteur. Tous l'oxygène qui a été dans l'atmosphère est consommé, et donc le WO₃ se dépeuple entièrement de son propre

oxygène ce qui engendre un comportement métallique stable jusqu'à atteindre la température ambiante (point 6), il a le même comportement de l'échantillon témoin.

Le cycle M3 (cycle de chauffage avec le retour de l'air sec) l'échantillon 3 à le même comportement de l'échantillon témoin à basse température. Sauf que la conductivité commence à diminuer plus rapidement pour l'échantillon dopé à l'or ($T = 160^\circ\text{C} : 1,55 \times 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$).

Dans le cycle D3 (cycle de refroidissement, retour de l'air sec), $E_a = -0,11 \text{ eV}$ l'échantillon 3 est plus conducteur que l'échantillon témoin ($E_a = -0,3 \text{ eV}$).

5.3.1.3 Comparatif des résultats des échantillons dopés avec l'Au

Les figures 5.12 montrent le résultat de la conductivité des différents capteurs par rapport à l'inverse de la température sous différentes conditions (sous air sec_ sous vide_ retour à l'air sec). Cette représentation, sous forme de courbes, illustre un comparatif du comportement de la conductivité de chaque capteur. Sept échantillons dopés à l'or ont été testés plus l'échantillon témoin (Ech_0). Cette étude a pour but d'expliquer les changements de la conductivité selon ces conditions, et aussi de déterminer les échantillons qui donnent les meilleures réponses.

On indique que les indices dans la figure 5.12 des capteurs sont les suivants :

La figure 5.12_a) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 0 (WO₃= 50nm, Au= 0nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_b) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 1 (WO₃= 50nm, Au= 0,2nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_c) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 2 (WO₃= 50nm, Au= 0,3nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_d) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 3 (WO₃= 50nm, Au= 0,5nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_e) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 4 (WO₃= 50nm, Au= 1nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_f) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 5 (WO₃= 50nm, Au= 1,5nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_g) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 6 (WO₃= 50nm, Au= 2nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

La figure 5.12_h) : la conductivité [$\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$] de l'échantillon 7 (WO₃= 50nm, Au= 2,5nm) versus l'inverse de la température [K^{-1}] (sous air sec - sous vide - retour à l'air sec).

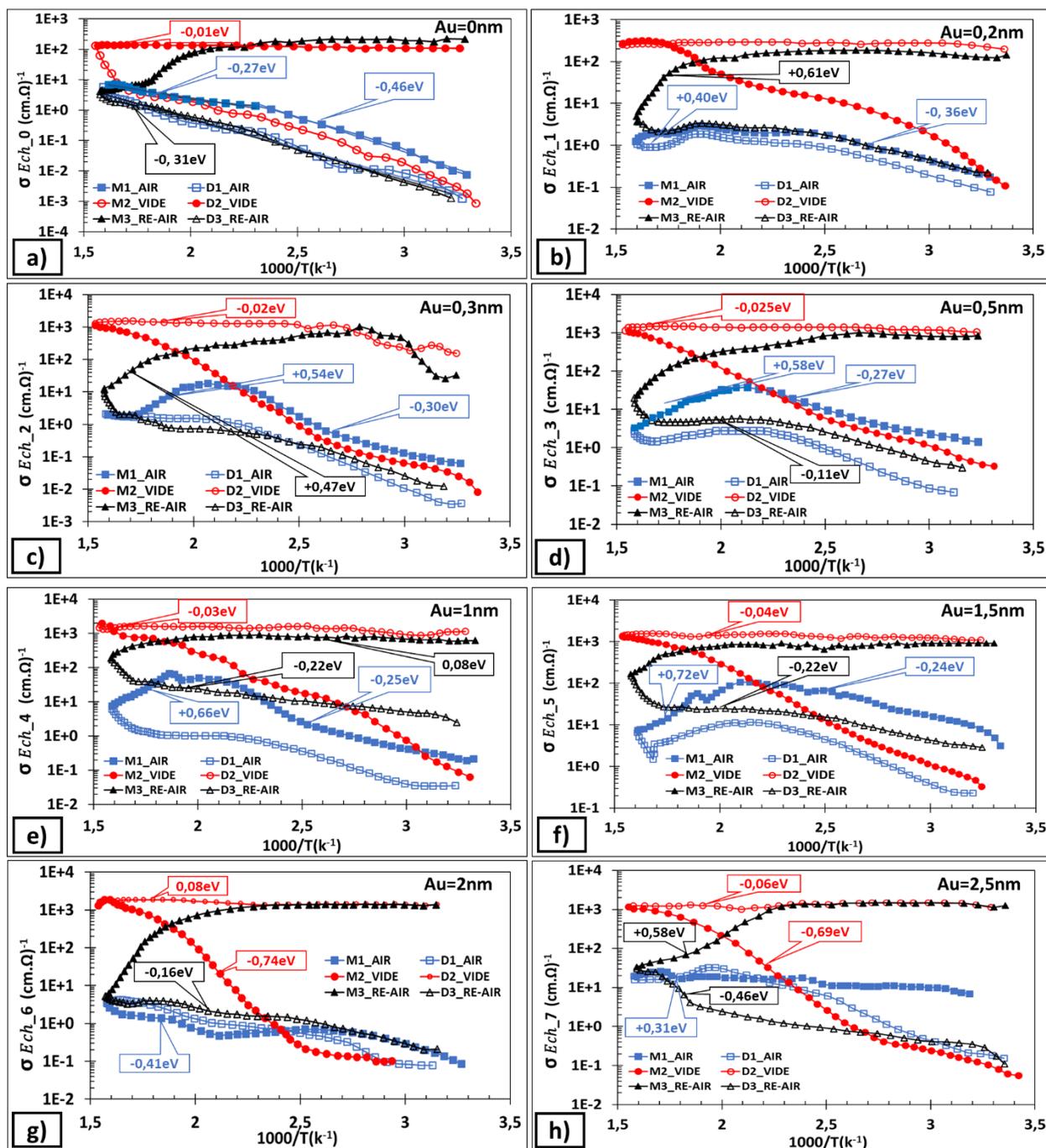


Figure 5.12 Conductivité des capteurs Ech_0, Ech_1, Ech_2, Ech_3, Ech_4, Ech_5, Ech_6, Ech_7 (WO₃/50nm+Au) en fonction de l'inverse de la température [Vc = 0,1V_t = 2mins] (Sous air sec - Sous vide - Retour à l'air)

D'une façon générale, on remarque que la conductivité à basses températures augmente en fonction de l'épaisseur de la couche de l'or ajouté. En effet, dans le mécanisme chimique, l'oxyde de tungstène agit comme un catalyseur chimique. L'ajout des nano-grains de l'or au niveau de la surface de WO₃, permet d'accélérer les réactions des molécules de l'oxygène, qui s'adsorbent sur les nano-grains métalliques avant qu'elles ne migrent vers l'oxyde métallique selon un processus de Spill-over qu'on a déjà vu dans le chapitre 3.

Les échantillon 1, 2, 3, 4 et 5 montrent un changement de comportement de la conductivité pour les cycles M1-D1 sous air sec. Effectivement, le comportement de l'oxyde du tungstène dopé à l'or bascule d'un état métallique vers un état semi-conducteur une fois la température du régime est atteinte. Ce changement d'état est lié à la réactivité de l'or en présence des molécules d'oxygène. Les nano-grains favorisent la dissociation de l'oxygène au niveau de la surface sous certaine température. Si la concentration d'oxygène à la surface est élevée, les espèces dissociées captent plus d'électrons de la bande de conduction de WO₃ et par conséquent la résistance augmente encore.

La température de changement d'état est aux alentours de $290^{\circ}\text{C} > T > 190^{\circ}\text{C}$, elle change d'un capteur à un autre. Plus l'épaisseur est grande plus la température de changement d'état est grande.

- Comportement électronique (calcul des énergies d'activation)

Les énergies d'activations regroupées dans le tableau 5.3, sont calculés à partir des pentes issues des courbes d'Arrhenius, pour la température de régime 290°C , selon la possibilité du tracé de la courbe de tendance.

Echantillons	Epaisseur de l'Au (nm)	E _a (eV) Sous air sec		E _a (eV) Sous vide		E _a (eV) Retour à l'air sec	
		M1	D1	M2	D2	M3	D3
Ech_0	0	0,27	0,25	0,6	0,01	0,22	0,25
Ech_1	0,2	0,40	0,35	0,54	0,02	0,43	0,23
Ech_2	0,3	0,54	0,22	0,49	0,022	0,37	0,28
Ech_3	0,5	0,58	0,31	0,43	0,025	0,36	0,22
Ech_4	1	0,66	0,33	0,35	0,03	0,30	0,29
Ech_5	1,5	0,72	0,57	0,33	0,04	0,30	0,27
Ech_6	2	0,41	0,40	0,39	0,08	0,49	0,22
Ech_7	2,5	0,31	0,29	0,55	0,06	0,58	0,46

Tableau 5.3 les énergies d'activations extraites des pentes de l'équation d'Arrhenius pour chaque montée-Descente (M-D)

Pour les courbes sous air sec, les énergies d'activation aux alentours de $T=290^{\circ}\text{C}$ augmentent en fonction des épaisseurs des nano-grains d'or, jusqu'atteindre l'énergie d'activation maximale ($E_a=+0,72\text{eV}$, Ech_5 /Au=1,5nm). Au-delà de cette valeur de température, l'énergie d'activation commence à descendre pour atteindre $E_a=+0,31\text{eV}$ pour l'échantillon_7

/Au=2,5nm. Ainsi que les courbes exponentielles d'Arrhenius deviennent des courbes d'hystérésis pour les échantillons 6 et 7, ou la montée (chauffage) est croisée à plusieurs reprises avec la courbe de la descente (refroidissement). Cela est certainement due à une structuration et une stabilisation incomplète.

En effet, on sait qu'une meilleure dispersion des amas de grains d'or procure un phénomène de catalyse plus prononcé, donc une amélioration de la réponse. La difficulté est de faire un dépôt d'or où les amas de grains d'or sont (équidistants) à la parfaite distance les uns des autres et qu'ils ne se chevauchent pas sur toute la couche sensible. Ainsi, une taille de grain plus petite permet à la nanoparticule entière d'exister dans la zone d'appauvrissement, améliorant la réponse du capteur. Une surface étalée fournit des sites plus actifs avec lesquels un gaz analyte peut réagir, améliorant également la réponse.

L'épaisseur de l'or de l'échantillon 5 présente le meilleur compromis entre la densité des amas et la taille des grains. Une réduction de la taille des grains et une amélioration de la surface. Bien que la réduction de la taille des grains conduise généralement à une surface plus élevée, les mécanismes doivent être distingués.

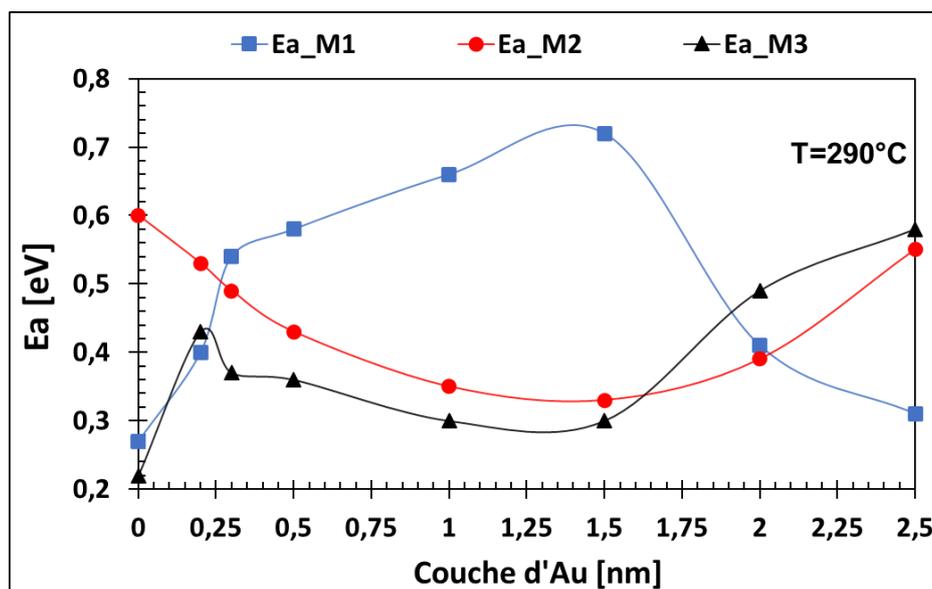


Figure 5.13 Energies d'activation E_a du cycle de chauffage (M1, M2, M3) pour $T=290^\circ\text{C}$

Effectivement, selon G. Korotcenkov et al. [131] l'augmentation de la réponse du capteur peut dépendre de nombreux facteurs, mais généralement l'effet maximum de sensibilité est observé pour les échantillons avec une taille minimale de nanoparticules d'or, et pour les échantillons avec une densité élevée des particules d'or à la surface des grains d'oxyde métallique. Avec l'augmentation de la taille des nanoparticules d'or et la réduction de la densité des métaux nobles à la surface des grains d'oxyde métallique, la réponse du capteur est considérablement réduite.

Donc, cette étude confirme ces explications, on remarque que l'énergie d'activation (figure 5.13) de l'échantillon 5 (Au=1,5nm) est la plus élevée, suivi par celles des échantillons 4,3,2 respectivement. Les énergies d'activation des échantillons dopés avec une couche d'or plus épaisse que 1,5nm, notamment 2nm et 2,5nm ont un comportement moins résistif.

Les énergies d'activation pour le cycle M2 (sous vide) et M3 (retour à l'air sec) sont plus faibles pour les échantillons 4 et 5. Le WO₃ a un comportement métallique, cela est dû au dépeuplement de l'oxyde métallique de l'oxygène.

Effectivement, dans le mécanisme électronique, la réaction avec les molécules de gaz s'effectue sur la surface des nano-grains introduits et non sur l'oxyde métallique. Suite à cette réaction, la barrière de potentiel au niveau de la surface change ce qui conduit à la variation de la résistance de l'oxyde métallique. Dans ce cas, l'oxyde métallique joue le rôle du transducteur pour les "changements" induits suite à l'interaction du gaz avec les nanoparticules métalliques.

5.3.2 Caractérisation sous ozone (O₃)

Dans le but d'améliorer les performances du capteur, et de valider les résultats présentés précédemment, les capteurs sont testés sous ozone (O₃) afin de comparer les résultats, sans et avec ajout des nano-grains métalliques d'or.

5.3.2.1 Validation de la température du régime de fonctionnement

Pour choisir la meilleure température de fonctionnement, on a réalisé des tests sous ozone à une concentration de 100ppb, pour un échantillon dopé à l'or (Ech_5), sous différentes températures (180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C, 280°C, 290°C et 300°C). Les concentrations d'ozone sont générées à l'aide du générateur d'ozone mentionné dans le paragraphe 5.2.6. Le temps d'exposition à l'ozone est fixé à 60 secondes, valeur minimale limitée par le mécanisme de production d'ozone dans le générateur, les résultats sont présentés dans la figure 5.14.

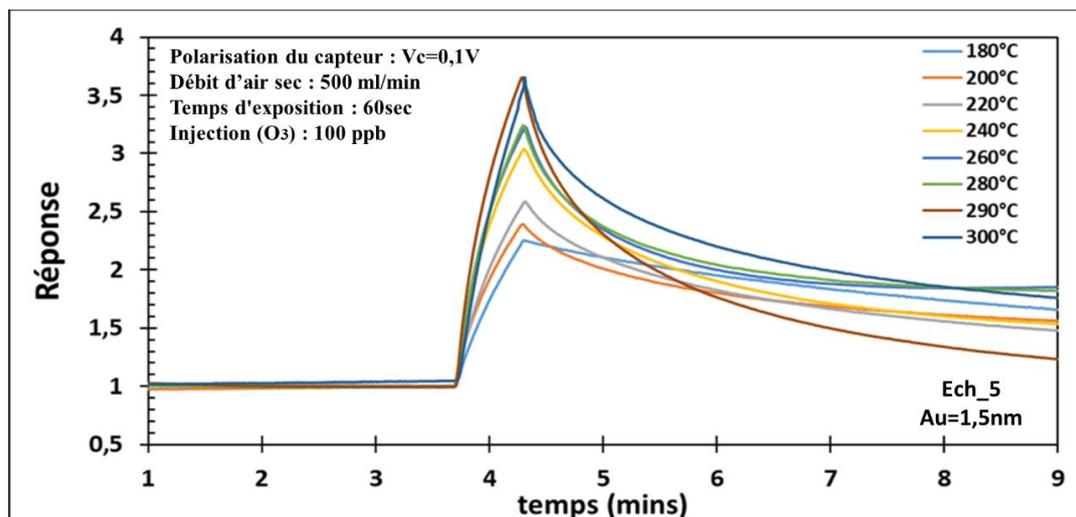


Figure 5.14 Comparaison des réponses de l'échantillon 5 sous 100ppb d'ozone pour plusieurs températures

En examinant la figure 5.14, on remarque que la réponse ($S=R/R_0$) maximale est atteinte pour des températures de 290°C et de 300°C. Cette dernière est de 3,7. En effet, quand la température du régime est atteinte, et comme l'ozone (O₃) est un gaz de type oxydant, il sera adsorbé à la surface de l'oxyde, donc la résistance augmente. Le temps de recouvrement est de +5mins, sauf pour T=290°C, il est d'environ 4mins. On a donc pris T=290°C comme température de fonctionnement pour faire les tests sous ozone, la réponse est très faible. Néanmoins, on constate que ces premiers tests sous ozone (O₃) des échantillons qui ont subi des tests plusieurs fois (sous air - sous vide - retour à l'air), donnent des réponses très faibles.

Pour cela, on a réalisé un nouveau recuit de 4 heures à 500°C, pour tous les échantillons avant de refaire les tests sous ozone à nouveau. Le recuit a pour but de restructurer la formation polycristalline de la couche sensible de WO₃ et la couche d'or ensemble.

5.3.2.2 Effet du recuit (WO₃+Au) sur la réponse

La figure 5.15 présente une comparaison entre la réponse du même échantillon avant et après le second recuit. On note que le premier recuit à été fait avant le dépôt de la couche d'or (WO₃ seul). Le deuxième recuit quant à lui, nous a permis d'avoir une réponse très grande (4,2) par rapport à la réponse du même capteur avant le recuit (3,7), de ce fait on peut constater le grand intérêt de cette étape et son impact sur la réponse.

En plus de réorganiser la structure polycristalline de WO₃ et de la couche d'or, le recuit à 500°C pendant 4 heures favorise une diffusion de l'or aussi bien sur la surface que dans la couche de WO₃. Ce phénomène va alors donner une meilleure dispersion des amas de grains d'or et donc

un phénomène de catalyse plus prononcé. Cette dispersion sera aussi liée à la stabilité, ainsi que le temps de recouvrement réduit de la réponse du capteur.

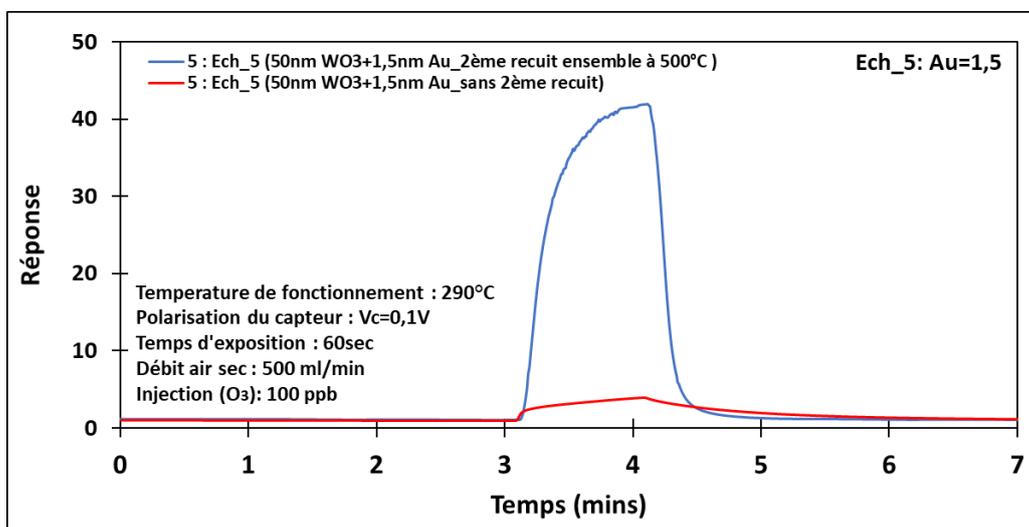


Figure 5.15 Comparaison des réponses de l'échantillon 5 sous 100ppb d'ozone pour avant et après le 2ème recuit

5.3.2.3 Caractérisation sous ozone pour plusieurs concentrations

Après avoir réalisé un second recuit pour tous les échantillons. L'échantillon témoin (Ech_0) et l'échantillon 5 (Au=1,5) sont ensuite testés sous différentes concentrations d'ozone (50ppb, 100ppb, 200ppb, 300ppb et 400ppb), afin de comparer les résultats sans et avec ajout métallique.

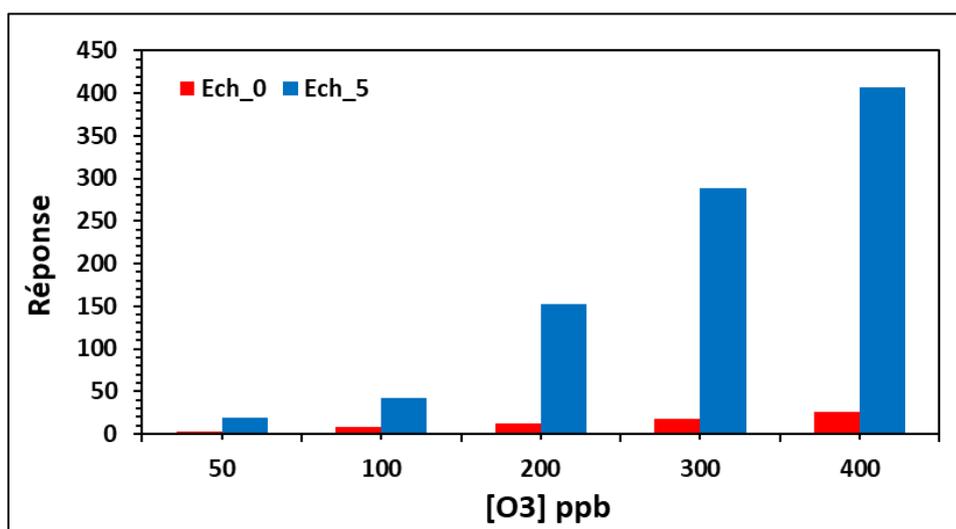


Figure 5.16 Histogramme de comparaison entre les réponses du capteur sans (Ech_0) et avec ajout d'or (Ech_5) pour différentes concentrations d'ozone

Les résultats (figure 5.16) montrent une amélioration remarquable pour l'ozone suite à l'ajout des nano-grains d'or à la surface de WO₃. Afin de comparer les deux réponses, nous introduisons un nouveau paramètre qui caractérise l'ordre de grandeur de l'amélioration de la réponse. Dans ce contexte, la réponse du capteur sans ajout métallique est notée S_0 et la réponse avec ajout et noté S_1 . Ainsi l'ordre de grandeur de l'amélioration est défini par le rapport de S_1/S_0 .

Concentration d'O ₃ (ppb)	Réponse		S_1/S_0
	S_0	S_1	
50	4,3	19,1	4,44
100	8,3	42	5,06
200	12,5	152,2	12,17
300	17,6	289,1	16,42
400	20,2	406,5	20,12

Tableau 5.4 Comparaison entre les réponses du capteur sans (Ech_0) et avec ajout d'or (Ech_5) pour différentes concentrations d'ozone

En observant le tableau 5.4, il est possible de constater que le rapport S_1/S_0 suit la variation de la concentration, il augmente de 4,44 à 20,12 pour des concentrations en allant de 50 jusqu'à 400 ppb respectivement. La valeur est d'autant plus importante que la concentration est élevée.

5.3.2.4 Comparatif des réponses de tous les échantillons sous ozone (O₃)

La figure 5.16 illustre les réponses de tous les capteurs dopés à l'or avec différentes épaisseurs, ainsi que l'échantillon témoin, la température de fonctionnement est de 290°C, la polarisation du capteur est de $V_c=0,1V$, avec un débit d'air sec de 500ml/min et une exposition à 100ppb d'ozone pendant 60 secondes.

L'échantillon 5 (1,5nm d'Au) donne la meilleure réponse (42), suivi par l'échantillon 3 et 4 (0,5nm et 1nm d'Au) avec une réponse de 27, 25 respectivement. L'échantillon 6 et 7 (2 et 2,5nm d'Au) ainsi que l'échantillon témoin ont les plus faibles réponse (sous la barre de 10) Les résultats montrent une amélioration considérable de la réponse à l'ozone suite à l'ajout des nano-grains d'or à la surface de WO₃.

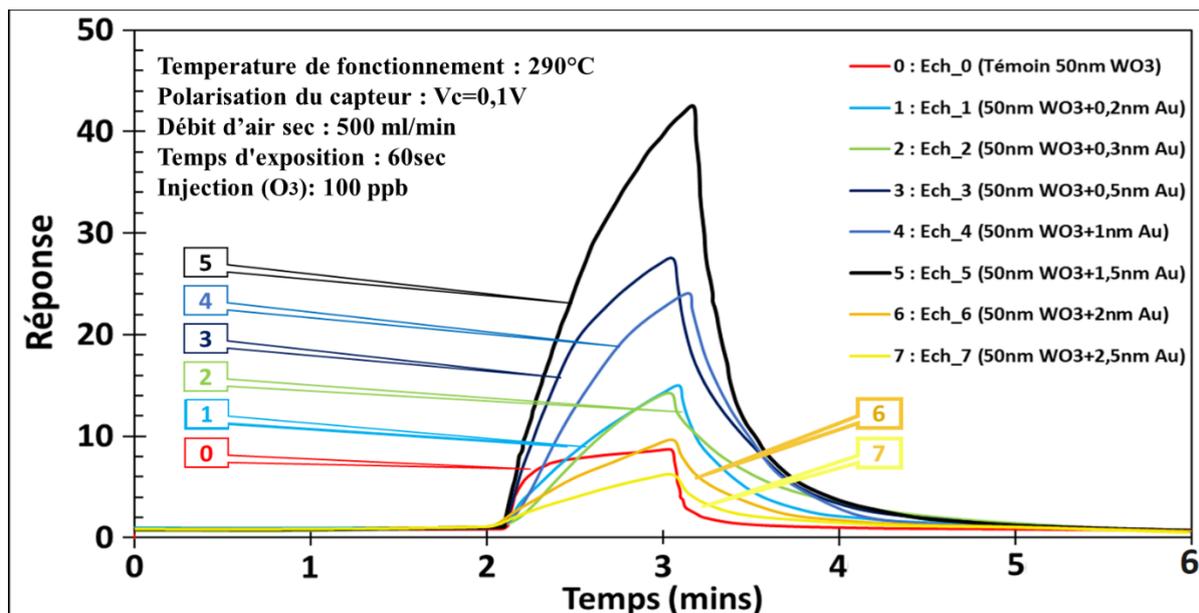


Figure 5.17 Comparaison des réponses des divers capteurs sous 100ppb d'ozone (O₃) à T=290°C

Les valeurs des énergies d'activation obtenues suite aux tests sous air, sous vide précédemment sont en accord avec les résultats décrits dans la figure 5.17. On constate aussi une amélioration du temps de réponse et du temps de recouvrement par rapport à l'échantillon témoin.

Les améliorations de la réponse, des temps de réponse et de recouvrement sont procurées par l'effet catalytique de l'or. Le mécanisme le plus adéquat pour interpréter l'effet de l'or est le mécanisme de Spill-over évoqué dans le troisième chapitre. Effectivement, les nano-grains d'or opèrent de manière à amplifier la vitesse de dissociation des molécules d'ozone et augmente par la suite la cinétique des réactions. La molécule d'oxygène générée de la dissociation de l'ozone en contact avec les nano-grains d'or se dissocie, favorisant la formation de O^- . Ainsi, la densité des atomes d'oxygène chimisorbés à la surface se multiplie, ce qui augmente le nombre des électrons prélevés dans la couche sensible et par conséquent la résistance du capteur est plus grande.

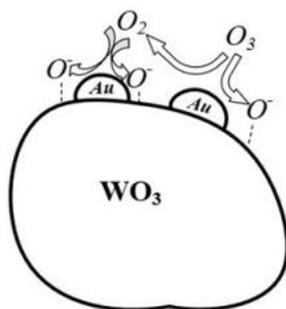


Figure 5.18 Dissociation de l'ozone selon le mécanisme Spill-over

5.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'analyser et d'expliquer le comportement de la conductivité des capteurs à base de trioxyde de tungstène (WO₃) en fonction de la pression partielle de l'oxygène. Dans un premier temps, nous avons réalisé les dépôts de différentes couches sensibles à base de trioxyde de tungstène (WO₃) sur des transducteurs sans chauffage intégré. Ensuite, des couches d'or (Au) avec plusieurs épaisseurs ont été déposées sur les échantillons. Nous avons réalisé une étude comparative de ces capteurs. Les énergies d'activation des différents cycles de chauffage et de refroidissement de chaque capteur, ont été calculés et comparés. En effet, nous avons constaté que l'énergie d'activation de l'échantillon 5 est la plus grande, suivie par celle des échantillons 4, 3 et 2 respectivement, et donc nous avons supposé que ce dernier ait la meilleure réponse. La deuxième partie de notre travail a porté sur une étude expérimentale sous ozone (O₃), qui est un gaz oxydant. Les tests sous ozone nous ont permis de valider les résultats des énergies d'activation calculer auparavant. Effectivement, la meilleure réponse est observée pour l'échantillon 5, suivie par celle des échantillons 3 et 4 respectivement.

On a pu voir aussi que la réponse des échantillons sortant des tests sous vide sont très faibles. Il a fallu donc refaire un deuxième recuit. Cela nous a permis d'avoir une réponse très grande (42) par rapport à la réponse du même capteur avant le recuit (3,7), de ce fait on a pu constater le grand intérêt de cette étape et son impact sur la réponse.

En plus de réorganiser la structure poly cristalline de WO₃ et de la couche d'or, le recuit à 500°C pendant 4 heures favorise une diffusion de l'or aussi bien sur la surface que dans la couche de WO₃. Ce phénomène nous a permis d'avoir une meilleure dispersion des amas de grains d'or et donc un rôle de catalyse plus prononcée. Cette dispersion est aussi liée à la stabilité, ainsi que le temps de recouvrement réduit de la réponse du capteur.

Le contrôle de comportement métallique et semi-conducteur de la réponse à travers la température, la pression d'oxygène, ainsi que les nano-grains métalliques est un paramètre très important dans la détection des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. La modulation de signal de la réponse dans ce cas est facile est contrôlable, cela donc nous conduit à une amélioration de la sélectivité qui est notamment le principal défaut des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré principalement à l'amélioration des performances des capteurs de gaz à oxydes métalliques, particulièrement les capteurs de gaz à oxyde de tungstène (WO_3). Ces derniers, sont des systèmes de détection peu coûteux, miniature, avec une bonne sensibilité à certains gaz mais avec des problèmes de dérive, de sélectivité et de fiabilité. La nécessité de concevoir un capteur de gaz avec des performances améliorées telles qu'une consommation d'énergie réduite, une bonne homogénéité de température au niveau de la couche sensible et une sélectivité améliorée est un effort de recherche continu pour atteindre une large commercialisation de ce dispositif.

Dans la première partie de notre manuscrit on s'est intéressé au meilleur moyen de contrôler la température et son homogénéité sur la zone sensible du capteur, Ceci passe par un design et un dimensionnement approprié du heater (l'élément chauffant). Ce travail a été réalisé sous le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics 5.2. En effet, Le point de départ de notre étude dans cette partie était le capteur de gaz développé au cœur de la centrale technologique du LAAS-CNRS par N. Dufour [105_107]. Après avoir validé notre modèle de départ, nous avons intégré les électrodes de mesure dans la zone active. On a constaté que la nouvelle géométrie propose de meilleures propriétés thermiques. Néanmoins, la température au milieu de la zone active était plus élevée. Il a fallu donc proposer des solutions pour régler ce problème. Effectivement, nous avons procédé à une optimisation de la plateforme chauffante avec différentes largeurs des pistes du heater, une étude sur les points chauds, une étude du substrat (Si) en fonction de l'épaisseur (gap), ainsi qu'une étude de la puissance consommée. Dans cette simulation, nous avons pris en compte les phénomènes thermiques qui régissent le fonctionnement du capteur en interaction avec son environnement, à savoir la conduction thermique, la convection et le rayonnement. Cette optimisation nous a permis de gagner au moins $15\text{ }^\circ\text{C}$ de moins en écart de température par rapport aux extrémités de la zone active, et aussi d'atteindre une consommation d'énergie d'environ $13,4\text{ mW}$ dans le cas du design 1, est donc nous avons gagné 8 mW de moins en consommation d'énergie par rapport à notre première simulation (design 0), ce qui est très satisfaisant comme résultat. Suite à ça nous avons proposé deux autres designs, le design 2, avec un écart de température très satisfaisant (moins de 5°C) entre les zones actives des électrodes de mesure est avec une température atteinte de 350°C . le design 3 quant à lui, présente un résultat très remarquable, l'écart de la température est presque négligeable ($2\text{ à }3^\circ\text{C}$). Ce dernier modèle présente une très bonne amélioration pour la fiabilité du capteur en question.

Le modèle réalisé sous COMSOL Multiphysics prend en considération les étapes de gravure du silicium poly cristallin. Les meilleures conditions de gravure pour la formation de figures de la forme souhaitée sont utilisées dans le design 3.

Après avoir terminé l'étude sur la température, la deuxième partie de notre travail, constituant le chapitre 5, qui porte sur une étude expérimentale sur la conductivité électrique. Nous avons commencé par faire le dépôt de d'une couche d'oxyde de tungstène WO_3 d'une épaisseur de 50 nm sur des transducteurs fabriqués au niveau du laboratoire LAAS de Toulouse. Ainsi, après avoir fait le recuit des échantillons ($500^\circ C$), des tests sur ces derniers sous air sec et sous vide en parallèle ont été effectués, en utilisant un programme LabVIEW qui permet de commander la température du heater, avec des aller-retours de température (de l'ambiante à $350^\circ C$, et de $350^\circ C$ à l'ambiante). Plusieurs programmes ont été testés, avec une montée et une descente de température de 0V à 10V et de 10V à 0V avec de différents pas (0,5V chaque 10 minutes, 0,5V chaque 20 minutes, 0,1V chaque 4 minutes, 0,1V chaque 2 minutes) et ensuite on a refait les tests en rajoutant des différentes épaisseurs de couches d'or sur les transducteurs (0.2 nm, 0,3 nm, 0,5 nm, 1 nm, 1,5 nm, 2 nm, et 2.5 nm de couche d'or).

Nous avons accompli une étude comparative de ces échantillons. Les énergies d'activation des différents cycles de chauffage et de refroidissement de chaque capteur, ont été mesurés et comparés. En effet, nous avons constaté que l'énergie d'activation de l'échantillon 5 est la plus grande, suivie par celle des échantillons 4, 3 et 2 respectivement, et donc nous avons estimé que ce dernier ait la meilleure réponse. La deuxième partie de notre travail est appuyé sur un travail expérimental sous ozone (O_3). Les expériences sous ozone nous ont permis d'approuver les résultats des énergies d'activation calculer auparavant. Effectivement, la meilleure réponse est constatée pour le transducteur 5, suivie par celle des transducteurs 3 et 4 respectivement.

Le recuit favorise une diffusion de l'or aussi bien sur la surface que dans la couche de WO_3 , en plus de réorganiser la structure poly cristalline de WO_3 et de la couche d'or. Ce dernier, phénomène nous a permis d'avoir une meilleure dispersion des amas de grains d'or et donc un rôle de catalyse plus prononcée. Cette dispersion est aussi liée à la stabilité, ainsi que le temps de recouvrement réduit de la réponse du capteur.

Le contrôle de comportement métallique et semi-conducteur de la réponse à travers la température, la pression d'oxygène, ainsi que les nano-grains métalliques est un paramètre très indispensable dans la détection des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. La modulation de la température ce cas est simple est maîtrisable, cela donc nous conduit à une amélioration

de la sélectivité qui est spécialement la principale faiblesse des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.

En termes de perspectives, il faut noter les grandes possibilités des ajouts métalliques à l'échelle nanométrique. Le challenge est de pouvoir contrôler la taille des nano-grains, qui jouent un rôle majeur sur les propriétés de détection, sur la stabilité et sur la réponse des capteurs. Nous avons pu trouver les conditions pour réaliser des capteurs très sensibles. Les futurs travaux vont intégrer l'ajout des nano-grains sur le prototype effectué sous COMSOL (design 3), qui est en cours de réalisation au niveau de LAAS de Toulouse. Cela va nous permettre ainsi, de comparer les résultats de simulation avec les résultats expérimentaux, et aussi de voir l'effet de l'uniformité de la température sur la fiabilité et la sélectivité des capteurs.

Références

- [1] <https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/miniaturization.html>
- [2] <https://www.mems-exchange.org/MEMS/what-is.html>
- [3] <https://www.laas.fr/public/fr/MEMS>
- [4] Minhang Bao, Analysis and Design Principles of MEMS Devices, ISBN :978-0-444-51616-9, Elsevier Science, (2005).
- [5] <https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/miniaturization.html>
- [6] N. Yamazoe, “Chemical Sensor Technology” Kodansha LTD, Elsevier (1991).
- [7] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂. Microélectronique. Université de Toulouse III- Paul Sabatier. Chap. 1, cadre de l’étude, p7-76, (2009).
- [8] Ananya Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors : A review 2018, Materials Science & Engineering B, (2018).
- [9] S.A. Hooker, Nanotechnology advantages applied in Gas sensor development, in : The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings, USA, (2002).
- [10] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A survey on gas sensing technology, Sensor 12, 9635–9665, (2012).
- [11] E. Comini, Metal oxide nano-crystals for gas sensing, Anal. Chem. ACTA 568, 28–40, (2006).
- [12] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our choice? Mater. Sci. Eng. B 139, 1–23, (2007).
- [13] P. Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2012).
- [14] Y. Yamada and S. Hiyama, Breath Acetone Analyzer to Achieve ‘Biochip Mibile Terminal, Technology Reports, (2012).
- [15] T. Toyooka, S. Hiyama, and Y. Yamada, A prototype portable breath acetone analyzer for monitoring fat loss, Journal of Breath Research, vol. 7, no. 3, p. 036005, Sep. (2013).
- [16] V.E. Bochenkov, G.B. Sergeev, Metal oxide nanostructures and their applications, in : A. Umar, Y.B. Hahn (Eds.), Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications, American Scientific Publication, pp. 31–52, (2010).
- [17] L. René, Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces. Lavoisier, (2012).
- [18] Scopus, <https://www.scopus.com>.
-

- [19] Barsan S-B, Göpel : Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors : a status report. Fresenius J Anal Chem 1999 :387304. Journal Article, (1999).
- [20] V. K. Yatsimirski, V. V. Lesnyak, I. N. Gut, O. Y. Boldyreva, Catalytic activity of WO₃ and MoO₃ with Pt and Pd additives in oxidation of hydrogen, Theoretical and Experimental Chemistry, 41 : 329-33, (2005).
- [21] Anjali Sharma, Monika Tomar, Vinay Gupta. WO₃ nanoclusters–SnO₂ film gas sensor heterostructure with enhanced response for NO₂. Sensors and Actuators B 176, 675– 684, (2013).
- [22] X. Bai, H. Ji, P. Gao, Y. Zhang, X. Sun. Morphology, phase structure and acetone sensitive properties of copper-doped tungsten oxide sensors. Sensors and Actuators B 193, 100–106. - 32, (2014).
- [23] J. Shi, G. Hu, Y. Sun, M. Geng, J Wu, Y. Liu, M. Ge, J. Tao, M. Cao, N. Dai. WO₃ nanocrystals : Synthesis and application in highly sensitive detection of acetone. Sensors and Actuators B 156, 820–824, (2011).
- [24] M. Debliquy, “Capteurs de gaz à semi-conducteurs”, Techniques de l’Ingénieur R2385 (2006).
- [25] J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon. The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor. Sensors and Actuators B 84, 258–264, (2002).
- [26] Y. Kato, K. Yoshikawa, M. Kitora. Temperature-dependent dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor. Sensors and Actuators B 40, 33-37, (1997).
- [27] Irena Z, Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III:On the possibility of spatial structures forming in the course of Si 100 anisotropic etching in KOH and KOHqIPA solution, Sensors and Actuators 84, 116–12, (2000).
- [28] C. Rossi, P. Temple-Boyer et D. Estève, “Realization and performance of thin SiO₂/SiN_x membrane for microheater applications” Sensors and Actuators A 64 (1998).
- [29] C. Dücsö, É. Vázsonyi, M. Ádám, I. Szabó, I. Bársony, J.G.E. Gardeniers, A. van den Berg, “Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation” Sensors and Actuators A 60 (1997).
- [30] e2v, “Gas sensors”, <https://www.teledyne-e2v.com/>
- [31] C. Alépée, “Technologies for High Temperature Silicon Microreactors” Thèse de l’Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2001).
- [32] M. OTHMAN, Effet des nanograins métalliques sur les propriétés de détection des capteurs de gaz à base de WO₃, Im2np, Marseille, thèse de doctorat, chapitre 3, page 63, (2015).

-
- [33] A. FAVARD, Multicapteurs intégrés pour la détection des BTEX, Im2np, Marseille, thèse de doctorat, chapitre 2, page 54, (2018).
- [34] F. Parret, P. Menini, A. Martinez, K. Soulantica, A. Maisonnat, B. Chaudret, “Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode” *Sensors and Actuators B* 118, (2006).
- [35] C. Wang, J. Jin, Y. Li, W. Ding, M. Dai, “Design and fabrication of a MEMS-based gas sensor containing WO₃ sensitive layer for detection of NO₂,” *J. Micro/ Nanolith. MEMS MOEMS* 16(1), 015002, doi : 10.1117/1.JMM.16.1.015002, (2017).
- [36] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges, *Sens. Actuators B* 244, 182–210, (2017).
- [37] G. Korotcenkov, The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors, *Materials Science and Engineering*, R 61, 1–39, (2008).
- [38] ANSYS_ <http://www.ansys.com/>
- [39] COMSOL_ <http://www.comsol.com/>
- [40] CATIA_ <http://www.3ds.com/products-services/catia/>
- [41] B. Firtat, Miniaturised MOX based sensors for pollutant and explosive gases detection, *Sens and Actua B*, Vol 249, P 647-655, (2017).
- [42] B. Behera, An innovative gas sensor incorporating ZnO–CuO nanoflakes in planar MEMS technology, *Sens and Actua B*, Vol229, P 414-424, (2016).
- [43] S. Madrolle, Méthodes de traitement du signal pour l’analyse quantitative de gaz respiratoires à partir d’un unique capteur MOX, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (2019).
- [44] J. Taine, E. Iacona, J.P. Petit, *Transferts Thermiques: Introduction aux transferts d’énergie*, Dunod, ISBN 978-2-10-051625-4, (2008).
- [45] J. Gerblinger and H. Meixner. Fast Oxygen Sensors Based on Sputtered Strontium Titanate. *Sensors and Actuators B*, 4, 99-102, (1991).
- [46] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemistry Society*, 39, 2221-2295, (1916).
- [47] h. Wolkentein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*, Edité par Mir, Moscou, (1977).
- [48] T. Wolkenstein, *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption* consultant’s bureau, New York, pp. 83–124, (1991).
- [49] T. Wolkenstein, *Electron theory of catalysis on semiconductors*, Oxford; New York:
-

Pergamon, (1963).

[50] Figaro, “<http://www.figarosensor.com/technicalinfo/principle/mos-type.html>.”

[51] N. Barsan and U. Weimar, “Conduction model of metal oxide gas sensors,” *Journal of Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, (2001).

[52] A. Varpula, S. Novikov, A. Haarahiltunen, and P. Kuivalainen, “Transient characterization techniques for resistive metal-oxide gas sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 159, no. 1, pp. 12–26, (2011).

[53] F. Hobar-Boumedous, *Dispositifs Électroniques Et Applications*, Tome 1, Publications Université Mentouri Constantine, (2004).

[54] K. Aguir, C. Lemire, D.B.B. Lollman, Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor, *Sensors and Actuators B* 84, 1–5, (2002).

[55] J. Mizsei, “How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made”, *Sensors and actuators. B, Chemical* 23, 173-176, (1995).

[56] Feng Li, Chao Li, Linghui Zhu, Wenbin Guo, Liang Shen, Shanpeng Wen, Shengping Ruan, Enhanced benzene sensing performance of gold-functionalized WO₃·H₂O nanosheets, *Sensors and Actuators B* 223,761–767, (2016).

[57] E. Salje, *Acta Crystallographica B*, 33, 574, (1977).

[58] P. J. Shaver, Activated Tungsten Oxide Gas Detectors, *Applied Physics Letters*, Vol. 11, p 255257, (1967).

[59] W.Kehl, R. Hay, D. Wahl. *J.Appl.Phys.*23, 212, (1952).

[60] E.Salje. *Acta Crystallogr. B* 33, 547, (1977).

[61] S.Tanisaki. *J. Phys. Soc. Jpn.* 15, 57, (1960).

[62] B.O. Loopsta, H.Rietveld. *Acta.Crystallogr. B*25, 1420, (1969).

[63] B. Diehl, G. Brandt, E. Saije. *Acta.Crystallogr. B*34, 1105, (1978).

[64] P.M. Woodward, A.W. Sleight, T.Vogt. *J. Phys.Chem. Solids.* 56, 1305, (1995).

[65] F. A Schröder, *Acta Crystallographica A*, 32, 342, (1976).

[66] Feng Li, Chao Li, Linghui Zhu, Wenbin Guo, Liang Shen, Shanpeng Wen, Shengping Ruan, Enhanced toluene sensing performance of gold-functionalized WO₃·H₂O nanosheets, *Sensors and Actuators B*, 223, 761–767, (2016).

[67] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Menini, Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone, *Thin Solid Films* 484, 358 – 363, (2005).

[68] M. Bendahan, R. Boulmani, J.L. Seguin, K. Aguir, Characterization of ozone sensors based on WO₃ reactively sputtered films : influence of O₂ concentration in the sputtering gas, and working temperature, *Sensors and Actuators B* 100, 320–324, (2004).

-
- [69] M. Gillet, K. Aguir, The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO₃ thin films, *Thin Solid Films* 467, 239–246, (2004).
- [70] F. Wang, C. D. Valentin, G. Pacchioni, DFT Study of Hydrogen Adsorption On the monoclinic WO₃ (001) Surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, (2012).
- [71] I. M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, et al. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition, *Journal of Catalysis*, 294, 119-127, (2012).
- [72] A. Kuzmin, J. Purans, E. Cazzanelli, C. Vinegoni et G. Mariotto, *Journal of Appl Phys.* 84, 5515, (1998).
- [73] R. A. Dixon, J. J. Williams, D. Morris, J. Rebane, F. H. Jones, R. G. Egdell, S. Downes, *Surf. Sci*, 399, 199, (1998).
- [74] A. M. Stoneham, *Theory of Ceramic Surfaces*, 1, (1988).
- [75] Matsuura, Y., Takahuta, K., Matsuura, S. *Denki Kagaku*, 12, 1154, (1990).
- [76] D. Kohl. The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors. *Sensors and actuators B*, 1, 158, (1990).
- [77] K. Grass, H. Lintz, The kinetics of CO oxidation on SnO₂ supported Pt catalysts, *Journal of catalysis* 172, 446-452, (1997).
- [78] S. Morrison, Selectivity in semi conductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, 12 425-440, (1987).
- [79] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 5, 7-19, (1991).
- [80] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, 4, 283-286, (1983).
- [81] G. Barbotin, Ideal and actual MOS structures, *Instabilities in silicon devices vol I*, p. 227, (1989).
- [82] T. Mearkawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe. Gold-loaded tungsten oxide sensor for detection of ammonia in air, *Chemistry Letters*, p 639-642, (1992).
- [83] H. Xia, Y. Wang, F. Kong, S. Wang, B. Zhu, X. Guo, J. Zhang, Y. Wang, and S. Wu, Au-doped WO₃-based sensor for NO₂ detection at low operating temperature, *Sensors and Actuators B : Chemical*, 134(1) : p.133-139, (2008).
- [84] H.M. Lin, C.M. Hsu, H.Y. Yang, P.Y. Lee, and C.C Yang, Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 22(1) : p. 63-68, (1994).
- [85] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, J. Brezmes, I. Gràcia, C. Cané and X. Correig, Sensitivity and selectivity improvement of RF sputtered WO₃ microhotplate gas sensors, *Sensors and Actuators B : Chemical*, 113, p. 241-248, (2006).
-

-
- [86] C. Zhang, A. Boudiba, C. Navio, C. Bittencourt, M.G. Olivier, R. Snyders and M. Debliqy, Highly sensitive hydrogen sensors based on cosputtered platinum-activated tungsten oxide films. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp 1107-1114, (2011).
- [87] A. Boudiba, C. Zhang, C. Navio, C. Bittencourt, R. Snyders and M. Debliqy, Preparation of highly selective, sensitive and stable hydrogen sensors based on Pd-doped tungsten trioxide, *Procedia Engineering*, 5(0) : p. 180-183, (2010).
- [88] V.E. Bochenkov, G.B. Sergeev, Metal oxide nanostructures and their applications, in : A. Umar, Y.B. Hahn (Eds.), *Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications*, American Scientific Publication, pp. 31–52, (2010).
- [89] T. Tesfamichael, M. Arita, T. Bostrom, J. Bell, Thin film deposition and characterization of pure and iron-doped electron-beam evaporated tungsten oxide for gas sensors, *Thin Solid Films* 518, 4791–4797, (2010).
- [90] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Oxide nanomaterials : synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107, 2891–2959, (2007).
- [91] L. Madler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, Direct formation of highly porous gas sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO₂ nanoparticles, *Sens. Actuators B* 114 283–295, (2006).
- [92] M. Zhang, Z. Yuan, J. Song, C. Zheng, Improvement and mechanism for the fast response of a Pt/TiO₂ gas sensor, *Sens. Actuators B*, 148 87–92, (2010).
- [93] T. Anukunprasert, C.Saiwan, E.Traversa, The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure Nb-TiO₂, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6, 359–363, (2005).
- [94] M. Yuasa, T. Masaki, T. Kida, K. Shimano, N. Yamazoe, Nanosized PdO loaded SnO₂ nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor, *Sens. Actuators B*, 136 99–104, (2009).
- [95] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, Nanostructured TiO₂–CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol–gel process : Effect of Ce : Ti molar ratio on physical and sensing properties, *Sens. Actuators B*, 150 631–640, (2010).
- [96] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors*, 10 2088–2106, (2010).
- [97] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A survey on gas sensing technology, *Sensor* 12, 9635–9665, (2012).
- [98] Ananya Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors : A review 2018, *Materials Science & Engineering B*, (2018).
-

-
- [99] Y. Yamada and S. Hiyama, “Breath Acetone Analyzer to Achieve ‘Biochip Mibile Terminal,’” Technology Reports, (2012).
- [100] T. Toyooka, S. Hiyama, and Y. Yamada, “A prototype portable breath acetone analyzer for monitoring fat loss,” Journal of Breath Research, vol. 7, no. 3, p. 036005, (2013).
- [101] W. M. Sears, K. Colbow, and F. Consadori, General characteristics of thermally cycled tin oxide gas sensors, Semiconductor Science and Technology, vol. 4, no. 5, pp. 351–359, (1989).
- [102] A. Lahlalia, O. Le Nee, R. Shankar, Electro-Thermal Simulation & Characterization of a Microheater for SMO Gas Sensors, JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, (2018).
- [103] N. Yamazoe and N. Miura, “Some basic aspects of semiconductor gas sensors,” Chem. Sensor Technol., vol. 4, pp. 19–42, Mar. (1992).
- [104] Motiv Ring, Motiv Inc, San Francisco, USA (online : <https://mymotiv.com/>).
- [105] N. Dufour, Conception and réalisation d’un multicapteur de gaz intégré à base plateforme chauffante sur silicium et de couches sensibles à oxydes métallique pour le contrôle de l’air habitacle, LAAS, UT3 France, (2014).
- [106] N. Dufour, 3D stationary and temporal electro-thermal simulations of metal oxide gas sensor based on a high temperature and low power consumption micro-heater structure using COMSOL, Conference : International COMSOL Conference 2012At: Milano, (2012).
- [107] N. Dufour, A. Chapelle, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, P. Menini, Technological improvements of a metal oxide gas multi-sensor based on a micro-hotplate structure and inkjet deposition for an automotive air quality sensor application, 25th Micromechanics and Microsystems Europe workshop (MME 2014), Istanbul, Turkey. 4p. fhal-01058911f, (2014).
- [108] COMSOL Multiphysics, COMSOL AB, Stockholm, Sweden.
- [109] H. Chalabi, Cenception et réalisation d’une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques...Vers le nez électronique intégrés, Thèse, (2007).
- [110] N. Yoboue, Etude technologique pour l’amélioration des performances d’un capteur de gaz à oxyde métallique, Thèse, (2010).
- [111] M. OTHMAN, Effet des nanograins métalliques sur les propriétés de détection des capteurs de gaz à base de WO₃, Im2np, Marseille, thèse de doctorat, chapitre 3, page 63, (2015).
- [112] J. Taine, E. Iacona, J.P. Petit, Transferts Thermiques : Introduction aux transferts d’énergie, Dunod, ISBN 978-2-10-051625-4, (2008).
-

-
- [113] A. Bouaoud et al, Transparent conducting properties of Ni doped zinc oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer, *Materials Chemistry and Physics* 137.3: 843-847, (2013).
- [114] T Iwata, W P C Soo, K Matsuda, K Takahashi, M Ishida and K Sawada, Design, fabrication, and characterization of bridge-type micro-hotplates with an SU-8 supporting layer for a smart gas sensing system, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan, *J. Micromech. Microeng.* **27**, doi :10.1088/1361-6439/aa556b (2017).
- [115] A. Lahlalia, L. Filipovic, and S. Selberherr, Modeling and simulation of novel semiconducting metal oxide gas sensors for wearable devices, *IEEE Sensors Journal*, Vol 18, Issue : 5, P1960 – 1970, DOI : 10.1109/JSEN.2018.2790001, (2018).
- [116] B.T. Marquis, J.F. Vetelino, A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃, *Sensors and Actuators B*, 77, p100-110, (2001).
- [117] T. Bohnke, H. Kratz, A. Hultaker et al, Surfaces with high solar reflectance and high thermal emittance on structured silicon for spacecraft thermal control, *Optical Materials*, 30, p1410-1421, (2008).
- [118] C. Wang, J. Jin, Y. Li, W. Ding, M. Dai, “Design and fabrication of a MEMS-based gas sensor containing WO₃ sensitive layer for detection of NO₂,” *J. Micro/ Nanolith. MEMS MOEMS* 16(1), 015002, doi : 10.1117/1.JMM.16.1.015002, (2017).
- [119] Q. Zhou, A. Sussman Fast response integrated MEMS microheaters for ultra low power gas detection, *Sensors and Actuators A : Physical*, Vol 223, P 67-75, (2015).
- [120] B. Firtat, C. Moldovan, Miniaturised MOX based sensors for pollutant and explosive gases detection, *Sensors and Actuators B : Chemical*, Vol 249, P 647-655, (2017).
- [121] S. Smiy, H. Saoudi, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, T. Fiorido, M. Bendahan, K. Aguir, Correlation between structural, magnetic and gas sensor properties of La_{0.885}Pb_{0.005}Ca_{0.11}Fe_{1-x}CoxO_{2.95} (0.00 ≤ x ≤ 0.15) compounds, *Materials Research Bulletin*, (2020).
- [122] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges, *Sensors and Actuators B*, S0925-4005(16)32089-5, (2017)
- [123] A. Rydosz, K. Dyndal, Structure and optical properties of the WO₃ thin films deposited by the GLAD magnetron sputtering technique, *Vacuum*, V 177, (2020).
- [124] C. Manasterski, La pulvérisation cathodique industrielle, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2005).
- [125] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. M-1654, (2005).
-

- [126] Hsi-ChaoChen, Der-JunJan, Electrochromic, optical and binding-energy performances of Tantalum Pentoxide and Zirconium dioxide films deposited with RF magnetron sputtering and cathodic arc plasma, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V 203, 110158, (2019).
- [127] N. V Nha, N T. B Ngoc, N. V Hung, The preparation and gas sensitive property of PtWO₃ thin films, *Thin Solid Films*, 334, pp 113-116, (1998).
- [128] B. Frühberger, M. Grunze, D.J. Dwyer. Surface chemistry of H₂S-sensitive tungsten oxide films. *Sensors and Actuators B*. 31, pp 167-174, (1996).
- [129] C. Lemire : Elaboration et caractérisation de films minces de WO₃ en vue de leur application comme capteurs de gaz, Thèse, (2001).
- [130] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>
- [131] G. Korotcenkov, Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles : a review, *Microchim Acta*, 183 :1033–1054, (2016).

Abstract

Our work involves the design and rigorous evaluation of a new design of Metal Oxide Semiconductor (SMO) gas sensor with different shapes and sizes, in order to evaluate the most efficient implantation geometry in terms of power consumption, membrane stability and temperature distribution. The virtual design implements innovative aspects, allowing for an improvement in the selectivity and energy consumption of gas sensors, making the product suitable for a wide variety of applications. To further support the simulation results, we start the study with a validation of our model from a comparative study of several types of geometries of the heating element using COMSOL Multiphysics. The aim of this study is to provide an improved model, with a more uniform temperature at the level of the active zone (response with the least possible noise), as well as a reduction in the cost of the sensor (power consumed and dimensions of the chip. reduced, minimize the etching steps by embedding the heating element and the electrodes in the same layer above the membrane). After completing the temperature study, the second part of our work turns to an experimental study of electrical conductivity. We started by depositing the layer of tungsten oxide WO_3 (50 nm) on transducers manufactured at LAAS in Toulouse, After annealing the samples (500 ° C), we carried out tests on the latter under dry air and vacuum in parallel, using a LabVIEW program which allows to control the temperature of the heater, with temperature round trips (from ambient to 350 ° C, and from 350 ° C to ambient). Several programs were tested, a rise and fall of temperature from 0V to 10V and from 10V to 0V with different steps, and then the tests were repeated by adding different thicknesses of gold layers on the transducers (0.2 nm, 0.3 nm, 0.5 nm, 1 nm, 1.5 nm, 2 nm, and 2.5 nm gold layer). The ozone tests allowed us to validate the activation energies results calculated previously. Indeed, the responses observed from the samples tested under ozone are in agreement with the results of the tests carried out in dry air and under vacuum. The monitoring of metallic and semiconductor behavior of the response through temperature, oxygen pressure, as well as metallic nanograins is a very important parameter in the detection of metal oxide gas sensors. The signal modulation of the response in this case is easy and controllable, so this leads us to an improvement in selectivity which is in particular the main shortcoming of gas sensors based on metal oxides.

Keywords : *Gas sensor, Microheater, Low power, Semiconducting metal oxide, Electro-Thermal simulation, WO_3 .*

ملخص

يتضمن عملنا التصميم والتقييم الدقيق لتصميم جديد لمستشعر غاز أشباه الموصلات المعدنية بأشكال وأحجام مختلفة، من أجل تقييم هندسة الزرع الأكثر كفاءة من حيث استهلاك الطاقة واستقرار الغشاء وتوزيع درجة الحرارة. ينفذ التصميم الافتراضي جوانب مبتكرة، مما يسمح بتحسين الانتقائية واستهلاك الطاقة لأجهزة استشعار الغاز، مما يجعل المنتج مناسباً لمجموعة متنوعة من التطبيقات. لمزيد من دعم نتائج المحاكاة، نبدأ الدراسة بالتحقق من صحة نموذجنا من دراسة مقارنة لعدة أنواع من الأشكال الهندسية لعنصر التسخين في بيئة COMSOL Multiphysics. الهدف من هذه الدراسة هو توفير نموذج محسّن، بدرجة حرارة أكثر اتساقاً على مستوى المنطقة النشطة (استجابة بأقل ضوضاء ممكنة)، بالإضافة إلى تقليل تكلفة المستشعر (الطاقة المستهلكة وأبعاد الشريحة). تقليل خطوات النقش عن طريق تضمين عنصر التسخين والأقطاب الكهربائية في نفس الطبقة فوق الغشاء). بعد الانتهاء من دراسة درجة الحرارة، يتحول الجزء الثاني من عملنا إلى دراسة تجريبية للتوصيل الكهربائي. بدأنا بإيداع طبقة أكسيد التنجستن (WO_3) (50 نانومتر) على محولات الطاقة المصنعة في LAAS في تولوز، بعد تلدين العينات (500 درجة مئوية)، أجرينا اختبارات على الأخير في الهواء الجاف والفراغ بالتوازي، باستخدام برنامج LabVIEW الذي يسمح بالتحكم في درجة حرارة منصة التسخين، مع رحلات ذهاباً وإياباً (من درجة الحرارة المحيطة إلى 350 درجة مئوية، ومن 350 درجة مئوية إلى لتر. 'محيط ب). تم اختبار عدة برامج، ارتفاع وانخفاض درجة الحرارة من 0 فولت إلى 10 فولت ومن 10 فولت إلى 0 فولت بخطوات مختلفة، ثم أعدنا الاختبارات بإضافة سمك مختلف لطبقات الذهب على المحولات (0.2 نانومتر، 0.3 نانومتر، 0.5 نانومتر، 1 نانومتر، 1.5 نانومتر، 2 نانومتر، و2.5 نانومتر من طبقة الذهب). سمحت لنا اختبارات الأوزون بالتحقق من صحة نتائج طاقات التنشيط المحسوبة مسبقاً. وبالفعل، فإن الاستجابات التي تمت ملاحظتها من العينات التي تم اختبارها تحت الأوزون تتفق مع نتائج الاختبارات التي أجريت في الهواء الجاف وفي ظل التفريغ. يعد التحكم في السلوك المعدني وأشباه الموصلات للاستجابة من خلال درجة الحرارة وضغط الأكسجين وكذلك حبيبات النانو المعدنية معلمة مهمة جداً في اكتشاف مستشعرات الغاز القائمة على أكسيد المعدن. يعد تعديل إشارة الاستجابة في هذه الحالة أمراً سهلاً ويمكن التحكم فيه، لذلك يقودنا هذا إلى تحسين الانتقائية وهو على وجه الخصوص العيب الرئيسي في أجهزة استشعار الغاز القائمة على أكاسيد المعادن.

الكلمات المفتاحية: مستشعر الغاز، أكسيد المعادن، حساس الغازات، العنصر الحساس، المحاكاة الكهربائية الحرارية، WO_3 .

Résumé

Nos travaux portent sur la conception et l'évaluation rigoureuse d'une nouvelle conception de capteur de gaz semi-conducteur à oxyde métallique (SMO) avec des différentes formes et tailles, afin d'évaluer la géométrie d'implantation la plus efficace en termes de consommation électrique, la stabilité de la membrane et la distribution de la température. La conception virtuelle met en œuvre des aspects innovants, permettant une amélioration de la sélectivité et de la consommation d'énergie des capteurs de gaz, ce qui rend le produit adapté à une grande variété d'applications. Pour soutenir d'avantage les résultats de la simulation, on démarre l'étude avec une validation de notre modèle à partir d'une étude comparative de plusieurs types de géométries de l'élément chauffant sous environnement COMSOL Multiphysics. Le but de cette étude est de fournir un modèle amélioré, avec une température plus uniforme au niveau de la zone active (réponse avec le moins de bruit possible), ainsi qu'une réduction de cout du capteur (puissance consommée et dimensions de la puce réduite, minimiser les étapes de gravure en embarquant l'élément chauffant et les électrodes dans la même couche au-dessus de la membrane). Après avoir terminé l'étude sur la température, la deuxième partie de notre travail se porte sur une étude expérimentale sur la conductivité électrique. On a commencé par faire le dépôt de la couche d'oxyde de tungstène WO_3 (50 nm) sur des transducteurs, Après avoir fait le recuit des échantillons ($500^\circ C$), On a fait des tests sur ces derniers sous air sec et sous vide en parallèle, en utilisant un programme LabVIEW qui permet de commander la température du heater, avec des aller-retours de température (de l'ambiante à $350^\circ C$, et de $350^\circ C$ à l'ambiante). Plusieurs programmes on était testés, une montée et une descente de température, avec de différents pas, et ensuite on a refait les tests en rajoutant des différentes épaisseurs de couches d'or sur les transducteurs. Les tests sous ozone nous ont permis de valider les résultats des énergies d'activation calculer auparavant. Effectivement, les réponses des échantillons testés sous ozone sont en accord avec les résultats des tests réalisé sous air sec et sous vide. Le contrôle de comportement métallique et semi-conducteur de la réponse à travers la température, la pression d'oxygène, ainsi que les nano-grains métalliques est un paramètre très important dans la détection des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. La modulation de signal de la réponse dans ce cas est maitrisable, cela donc nous conduit à une améliorer la sélectivité qui est le principal défaut des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.

Mots clés : Capteur de gaz, Basse puissance, Oxyde métallique à semi-conducteur, Simulation électrothermique, WO_3 .