

Micro-capteurs à semi-conducteurs pour la détection du CO₂

Docteur d'État en science des matériaux, Lionel Presmanes est chargé de recherche au CNRS au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT¹) à Toulouse.

1 L'intérêt des capteurs à CO₂

1.1. La présence du CO₂ dans l'air

Le dioxyde de carbone est une combinaison de deux éléments : le carbone et l'oxygène (une molécule linéaire de formule CO₂). Ce gaz incolore inodore, à la saveur légèrement piquante (comme on peut éventuellement le ressentir lorsqu'on boit des boissons gazéifiées), est ininflammable et naturellement présent dans l'air. Si on regarde son classement dans la composition de l'air (**Tableau 1**), il apparaît 4^e dans ce tableau déjà ancien (car comme nous le savons, sa

concentration connaît une augmentation préoccupante).

Il est naturellement présent dans l'air parce qu'il est produit par différents processus : la combustion, la fermentation des liquides, la respiration des êtres vivants, et aussi la décomposition des végétaux. Il n'est pas considéré comme un gaz polluant.

1.2. L'augmentation préoccupante du CO₂ atmosphérique

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre : il empêche les rayonnements infrarouges d'être renvoyés de la Terre vers l'espace, et l'augmentation de sa concentration contribue au réchauffement de la planète.

1. www.cirimat.cnrs.fr

Tableau 1

Le CO₂ dans la composition de l'air.

Composition de l'air sec	Pourcentage en volume
Azote – N ₂	78,09
Oxygène – O ₂	20,95
Argon – Ar	0,93
Dioxyde de carbone – CO₂	0,035 = 350 ppm
Néon – Ne	0,0018
He, Kr, H ₂ , Xe, O ₃ , Rn, etc.	...

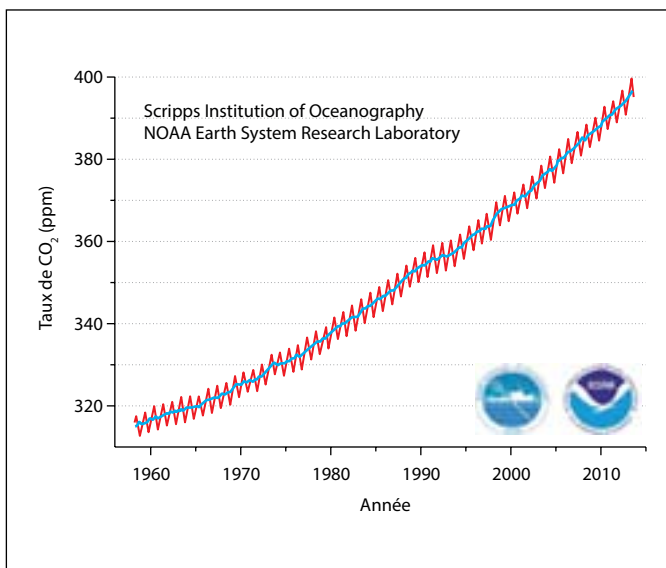
D'après le site <http://education.météofrance.com>

Les données qui ont été recueillies sur le site de Mauna Loa, un observatoire qui enregistre la teneur en CO₂ depuis les années 1960, montrent son augmentation continue avec de légères variations saisonnières (**Figure 1**). En mai 2013, on a quasiment atteint le seuil de 400 ppm. Les États se sont

engagés à réduire par deux à la fois la concentration et les émissions en CO₂, alors que l'on sait que d'ici 2050, la demande mondiale en énergie risque d'augmenter d'un facteur deux à trois. Toutefois, ce n'est pas ce qui explique le regain d'intérêt actuel pour les capteurs de CO₂.

Figure 1

Évolution du taux de CO₂ atmosphérique (enregistré à l'observatoire de Mauna Loa, Hawaï, septembre 2013).

Source : www.esrl.noaa.gov

1.3. Impact du CO₂ sur l'homme

Il faut s'intéresser aux effets du dioxyde de carbone sur l'homme. Plusieurs normes définissent une qualité de l'air, entre bonne et acceptable, qui limitent les concentrations de CO₂ en dessous de 1 000, voire 1 500 ppm. Au-delà de 1 500 ppm, on commence à ressentir de la fatigue, des difficultés de concentration, et l'on note une augmentation de la fréquence d'erreurs, une baisse de la capacité d'apprentissage et de la productivité (Figure 2).

Ces observations sont donc importantes, notamment dans un milieu d'enseignement ou dans le milieu professionnel : 5 000 ppm est la limite d'exposition sur le lieu de travail pour une journée pleine de huit heures. Au-delà, dès qu'on arrive au niveau des pourcents, on observe une augmentation de la fréquence cardiaque, de violents maux de tête de plus en plus importants, des vertiges, des troubles visuels, des tremblements et des pertes de connaissance. À 14 %, on obtient l'extinction d'une bougie, et à 20 % apparaissent des convulsions, le coma, et si l'on n'en sort pas, le décès.

1.4. Les enjeux de sécurité

Si on se concentre sur l'aspect sécuritaire, c'est-à-dire dans le cas d'une forte teneur en CO₂, l'expérience montre qu'il arrive de nombreux accidents, le plus souvent dans des lieux clos : des cuves de fermentation, de vinification, des silos

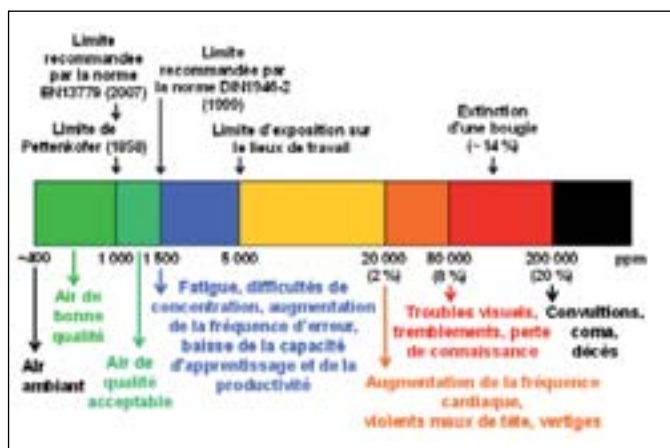


Figure 2

Les effets du dioxyde de carbone sur l'homme.

à fourrage², des mines, des caves, car le CO₂, plus dense que l'air, aura tendance à s'accumuler dans le sol.

Une étude rétrospective en France, pour la période 1984-1994, montre qu'il y a eu quarante-deux victimes. Sur ces victimes, trente et un décès dont dix-huit immédiats, et le quart des décès a eu lieu parce que les gens ont essayé de porter secours à leurs collègues. De plus, ces accidents n'arrivent pas uniquement dans les endroits clos : on connaît l'exemple d'un fast-food en Seine Saint-Denis en 1996, où une fuite sur un gazéifieur de soda à CO₂ a incommodé le personnel et les clients. D'autres faits ont été relatés dans le cas de systèmes d'extinction automatique d'incendie par du CO₂ qui ont fait monter très fortement la teneur de ce gaz.

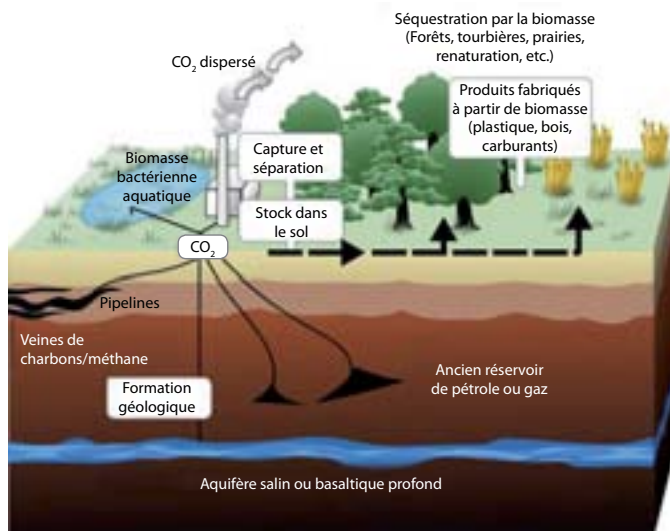
Mais tous ces exemples ne nécessiteraient cependant pas de nouveaux capteurs ou de nouvelles performances.

2. Forme de tassage du fourrage préalablement récolté et haché.

Figure 3

Schéma d'un site de stockage du CO_2

Source : wikipédia, licence CC-BY-SA-3.0, Lamiot.



Au niveau de la sécurité des personnes, on peut dès à présent anticiper deux à trois domaines nouveaux, dont l'un est la surveillance des sites de stockage du CO_2 . Pour réduire les émissions de CO_2 dans l'atmosphère, on envisage le stockage dans des réservoirs géologiques. Si ces réservoirs sont situés près d'agglomérations, il pourrait y avoir des fuites, des émanations, et même si le danger n'existe qu'au-delà de plusieurs pourcents, il faut néanmoins être capable de multiplier le nombre de capteurs autour de ces sites (Figure 3).

Un autre domaine d'intérêt résulte de la volonté de supprimer les gaz fluorés pour la réfrigération et les nouveaux groupes froids, ces appareils ayant pour fonction de refroidir, et dont une grande partie commence à fonctionner avec du CO_2 . En milieu industriel, ils sont dimensionnés pour de grandes capacités, et une

fuite de CO_2 aurait des effets très importants.

Le dernier exemple n'est pas lié directement au ressenti du CO_2 mais relève tout de même du domaine de la sécurité. Les détecteurs d'incendie donnent malheureusement souvent de fausses alertes, dues soit à de fausses détections de fumée de cigarettes ou de fausses détections infrarouge. Parce qu'on a montré que les prémices d'un incendie démarrent toujours par une émanation de CO/CO_2 pouvant être détectée quasiment deux fois plus vite que l'émission de fumée, on pourrait peut-être concevoir des détecteurs intelligents dans lesquels il y aurait en plus des capteurs de CO/CO_2 (Figure 4).

1.5. Les enjeux de confort

Outre ces applications sécuritaires, détecter le CO_2 trouve des applications dans le confort. Les êtres humains



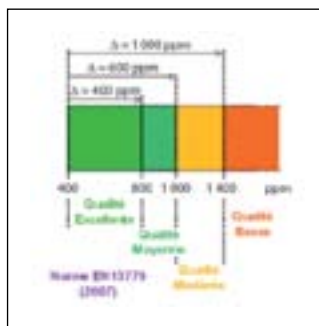
Figure 4

Les capteurs de CO/CO_2 sont efficaces pour détecter les incendies sans fausse alerte.

passent 90 % de leur temps à l'intérieur des bâtiments ; la qualité de l'air intérieur a donc un fort impact sur leur bien-être. Nous avons précédemment cité tous les troubles qui concernent la fatigue, etc. La norme EN13779 va délimiter plusieurs plages de qualité de l'air ambiant selon l'augmentation de la teneur en CO₂ par rapport à la teneur ambiante (que l'on peut arrondir à 400 ppm actuellement) : on a une première plage où la qualité de l'air est considérée comme excellente si la teneur n'augmente pas à plus de 400 ppm (soit une teneur totale inférieure à 800 ppm). Entre 400 et 600 ppm d'augmentation (teneur totale comprise entre 800 et 1 000 ppm), on aura un air de qualité moyenne. On considèrera que l'air est de qualité modérée pour un accroissement compris entre 600 et 1 000 ppm (teneur totale de 1 000-1 400 ppm). Au-delà de 1 400 ppm de teneur totale en CO₂, l'air sera de basse qualité.

Quelques études montrent que par exemple sur le lieu de travail, au-delà d'une teneur de 850 ppm, les occupants commencent à ressentir le « syndrome du bâtiment malsain » : irritation des muqueuses, irritation de la peau, des voies respiratoires (Figure 5) (attention, le CO₂ n'est dans ce cas pas la cause, mais juste un indicateur de la qualité de l'air).

D'autres études montrent qu'au-delà de 1 000 ppm chez l'adulte, on observe une altération de la performance psychomotrice, donc de la prise de décisions, de



la résolution de problèmes. Une autre étude montre qu'au-delà de 1 000 ppm également, sur une journée d'école, on peut avoir une augmentation du symptôme de l'asthme chez l'enfant. Encore une fois, ces symptômes ne sont pas forcément directement dus au CO₂, qui sert de marqueur. Un rapport relativement détaillé de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) sur ces points vient de paraître en juillet 2013.

Une autre étude originale a été menée sur trente individus mis en présence pendant quatre heures dans une salle avec un individu ayant la grippe. Lorsque la qualité de l'air était voisine de 1 000 ppm, cinq personnes ont été infectées par la grippe. À 2 000 ppm, douze ont été infectées, et à 3 000 ppm, on monte à quinze. Dans ce cas aussi, le CO₂ n'est pas le vecteur, mais on voit que la mauvaise qualité de l'air semble plus propice à la transmission du virus.

Avec la loi de 2010-788, il est obligatoire de vérifier la qualité de l'air intérieur notamment au niveau des composés volatils comme le formaldéhyde et le benzène, et avec un

Figure 5

Concentration en CO₂ et confort.

indice de confinement inférieur à cinq pour le CO_2 . Cette décision sera appliquée avant le 1^{er} janvier 2015 pour les crèches et les maternelles, avant janvier 2018 pour les écoles élémentaires, avant 2020 pour le second degré, et avant 2023 pour le reste des établissements.

Pour terminer sur le sujet du confort, le critère économique est probablement l'un des plus importants. Les bâtiments modernes sont construits avec des normes thermiques très strictes qui conduisent à supprimer quasiment les possibilités d'échange d'air avec l'extérieur. Aujourd'hui, on se rend compte à quel point un bâtiment est malsain s'il n'est pas aéré, avec une qualité de l'air mesurée qui apparaît très mauvaise. L'aération des bâtiments pose des problèmes de consommation énergétique l'été avec la climatisation ; c'est l'inverse en hiver où l'air pris à l'extérieur doit être réchauffé.

D'un autre côté, on sait que la consommation d'un ventilateur (*Figure 6*) est environ proportionnelle au cube de la vitesse de rotation. Donc une réduction de 20 % des vitesses de rotation divisera par deux la consommation d'électricité.

On a déterminé que la façon la plus économique de gérer la ventilation était de mesurer la teneur de dioxyde de carbone dans les salles, qui varie au prorata du nombre de personnes présentes. On s'achemine petit à petit vers la ventilation contrôlée à la demande, c'est-à-dire qu'on va moduler la ventilation en fonction du taux de CO_2 , ce qui va permettre de maintenir un air de bonne qualité tout en faisant des économies d'énergie qui peuvent aller jusqu'à 50 % dans le cas où les bâtiments reçoivent du public avec des variations très importantes de flux de personnes.

Sans entrer dans le détail, le domaine de l'automobile est aussi très intéressé pour les capteurs de CO_2 dans les habitacles, pour des problématiques similaires à celles rencontrées dans les bâtiments.

2 Les capteurs à CO_2 : les différents types de détection

Deux techniques de détection sont relativement bien éprouvées : les capteurs infrarouges et les capteurs électrochimiques.

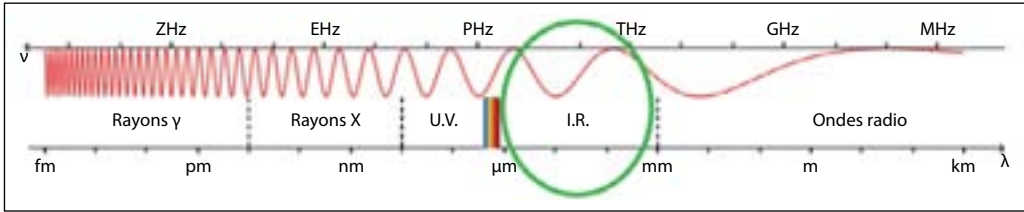
2.1. Les capteurs infrarouges

Les ondes électromagnétiques sont classées selon leur longueur d'onde λ (ligne du bas de la *Figure 7*) ou selon leur fréquence (ligne du haut). Le domaine des ondes infrarouge est entouré en vert sur la *Figure 7*, c'est la gamme de longueurs d'onde au-dessus des micro-ondes, jusqu'à quelques millimètres.



Figure 6

La ventilation contrôlée.


Figure 7

Le domaine de l'infrarouge (entouré en vert).

Dans un gaz, les liaisons entre atomes vibrent, et pour effectuer ces mouvements, les molécules absorbent de l'énergie. Cette énergie peut être apportée par une onde électromagnétique du domaine de l'infrarouge. Si l'on observe un spectre de transmission de la lumière infrarouge par un mélange gazeux (**Figure 8**), on voit que selon les molécules présentes dans ce gaz, il y a une absorption de certaines radiations infrarouges, et la valeur de la longueur d'onde absorbée est caractéristique de chaque molécule.

La molécule linéaire de CO₂ possède une bande d'absorption à $\lambda = 4,25$ microns, qui résulte de l'élongation asymétrique des liaisons carbone-oxygène.

Ce phénomène est utilisé pour fabriquer un capteur de CO₂. Le principe du dispositif est simple. Le gaz à analyser traverse un cylindre éclairé par une source de rayons infrarouges. Après la traversée du gaz, les rayons infrarouges traversent un filtre qui ne laisse passer que la longueur d'onde de 4,25 microns, et un photodétecteur mesure l'intensité de ce rayon (**Figure 9**). La loi de Beer-Lambert (**Figure 10**) montre que l'intensité de la lumière après le filtre dépend d'une part de l'absorption molaire propre

au CO₂ (qui est connue pour 4,25 microns), de la longueur de la cellule (qui ne varie pas pour un dispositif donné), et de la concentration en CO₂ dans le gaz. Par une simple mesure d'intensité relative, on peut donc déterminer la concentration en CO₂.

Des exemples de capteurs industriels sont présentés sur la **Figure 11**. Ils sont assez gros, car il faut une quantité suffisante de mélange gazeux pour détecter CO₂. Les capteurs de CO₂ à infrarouge sont de loin les plus performants, mais l'inconvénient est leur coût élevé (au-delà de la centaine d'euros) et l'encombrement relativement important.

Figure 8

Spectre de transmission de la lumière infrarouge pour le CO₂ : on identifie une bande d'absorption à 4,25 microns due à l'élongation asymétrique des liaisons carbone-oxygène.

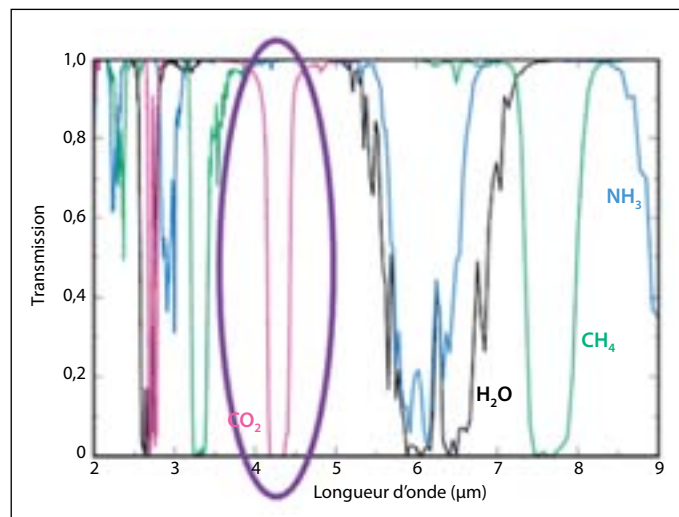


Figure 9

Structure d'un capteur à infrarouges.

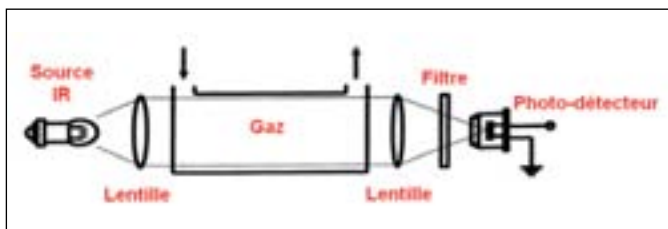


Figure 10

Loi de Beer-Lambert.

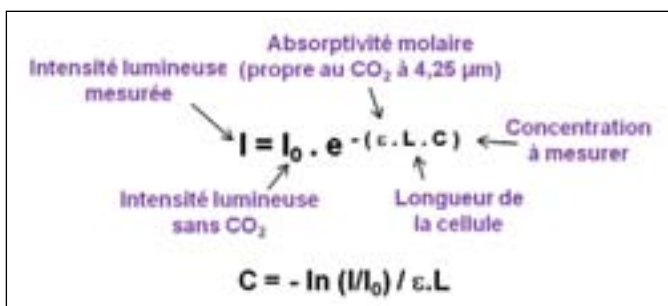
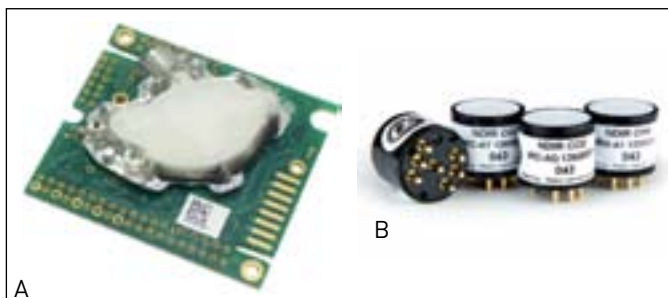


Figure 11

Exemples de capteurs optiques de CO₂ industriels (Figaro, CDM30K (A) et Alphasense, IRCA1 (B)).

Sources : A) www.figaro.co.jp ;
B) www.alphasense.com



2.2. Les capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont en fait des piles, dont un exemple est représenté sur la **Figure 12**. L'électrode de travail est une électrode poreuse en carbonate de lithium, le NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) est utilisé comme électrolyte. La réaction électrochimique utilisée à l'électrode de travail est : $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$.

La différence de potentiel entre les deux électrodes dépend de la température et de la pression de CO₂ : $\Delta E = E_0 + RT/2F \ln P(\text{CO}_2)$.

Ces capteurs fonctionnent à une température relativement élevée de l'ordre de plusieurs centaines de degrés grâce à une plateforme chauffante représentée en rouge (**Figure 12**), et la documentation fournie pour le capteur industriel montre la

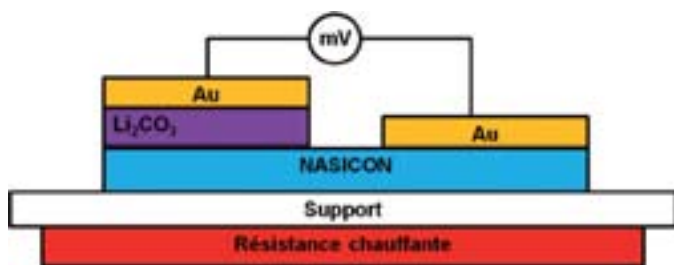


Figure 12

Modélisation d'un capteur électrochimique.

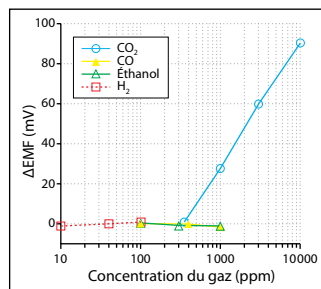


Figure 13

Comportement du capteur Figaro.



Figure 14

Exemples de capteurs électrochimiques industriels (Figaro, CDM + TGS4160 (A) et Alphasense, CO2-D1 (B)).

Sources : A) www.figaro.co.jp ; B) www.alphasense.com

dépendance linéaire du potentiel mesuré avec une échelle logarithmique de la concentration (Figure 13).

Les capteurs industriels de ce type fonctionnent bien et sont peu onéreux (de l'ordre de 10 €) (Figure 14), mais leur durée de vie est moyenne, de deux à cinq ans.

3 La miniaturisation des capteurs

L'effort en recherche et développement porte maintenant sur la miniaturisation et l'autonomie énergétique des capteurs dans tous les domaines d'applications, et notamment des capteurs de CO₂. La demande de petits capteurs autonomes se développe

notamment dans l'habitat, avec une cellule photovoltaïque lui permettant de fabriquer son propre courant, et permettant de discuter en wifi ou en Bluetooth. Ce type capteur doit donc avoir une faible consommation énergétique, ce qui nécessite de miniaturiser la quantité de matière à chauffer (Figure 15A).

La possibilité de miniaturisation des capteurs est relativement limitée au niveau des capteurs infrarouges industriels. Beaucoup de progrès ont été réalisés sur les microplateformes électrochimiques comme l'exemple du capteur Figaro (Figure 15B), dont la dimension n'est que d'environ 1,5 x 1,5 mm ; mais la consommation énergétique, de

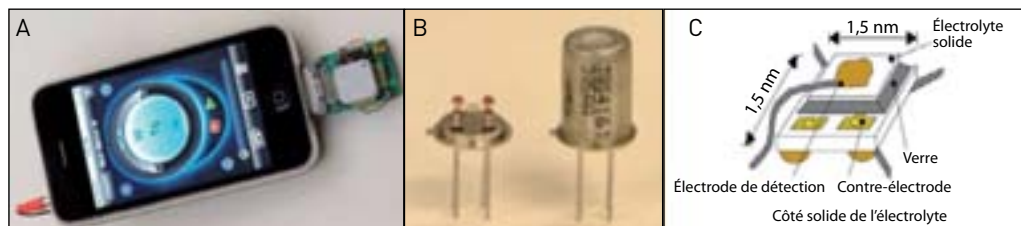


Figure 15

Miniaturisation d'un capteur de CO_2 . Intégration dans de petits dispositifs (A) et micro-plateforme électrochimique (B) (schéma des composants : C).

Source : A) Dominic Hart/NASA ; B) www.figaro.co.jp.

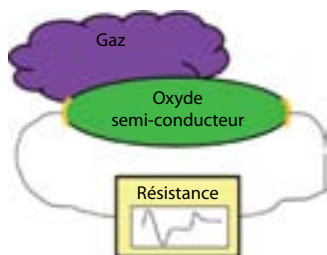


Figure 16

Principe des capteurs à semi-conducteurs.

quelques centaines de milliwatts, demeure trop élevée.

3.1. Principe des capteurs à semi-conducteurs

Les capteurs à semi-conducteurs³ sont la meilleure approche à cette demande de miniaturisation ; ils sont réalisés à partir d'un oxyde semi-conducteur, dont on mesure le changement de résistance sous l'effet d'un gaz adsorbé à la surface des grains du matériau (Figure 16).

En dessous de 150 °C, les interactions entre le gaz et la surface du semi-conducteur sont faibles et n'ont que peu d'effets ; il faut donc travailler à plus haute température (de 150 à 500 °C) pour mettre en jeu de véritables liaisons chimiques avec échange d'électrons entre le gaz et le semi-conducteur, et modifier sa conductivité (Figure 17). Les propriétés dépendent beaucoup de la nature du semi-conducteur, de sa

composition et de la chimie de son élaboration.

Des matériaux semi-conducteurs utilisables comme capteurs de gaz existent ; les plus connus sont l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO_2), dans lesquels on ajoute des catalyseurs comme du platine, de l'or, du palladium, voire d'autres oxydes pour améliorer leurs propriétés.

Les réactions chimiques de surface dépendent de la nature du gaz adsorbé et du type de semi-conducteur utilisé qui pourra être à porteurs n (des électrons) ou à porteurs p (des trous)⁴. Un gaz oxydant acceptera les électrons, et un gaz réducteur donnera des électrons, ce qui conduira le choix du type de semi-conducteur.

Prenons comme exemple la réponse d'un capteur SnO_2 à différents gaz (Figure 18). La réponse augmente avec la température car en chauffant, on favorise les réactions d'adsorption du gaz sur la surface. Mais attention, si on chauffe trop, ce sont les

3. Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique se situe entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur. Dans l'usage courant, le terme « semi-conducteur » désigne plus fréquemment tout composant fabriqué avec des matériaux semi-conducteurs.

4. Pour un détail du fonctionnement des semi-conducteurs, voir le *Chapitre de L. Hirsch* dans *Chimie et technologies de l'information*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2014.

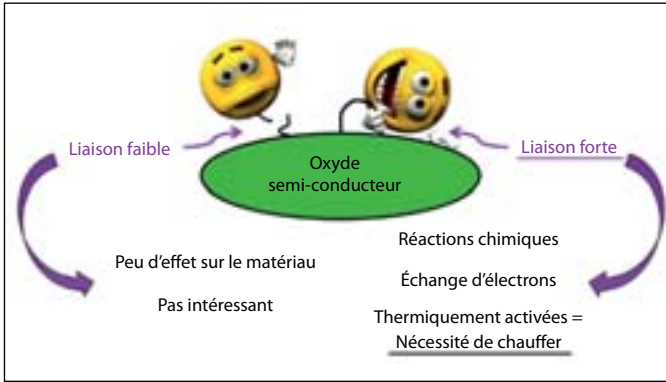


Figure 17

Capteurs à semi-conducteurs : condition de fonctionnement.

réactions inverses de désorption qui prennent place. Il y a donc une température optimum de fonctionnement pour chaque gaz, ainsi que pour chaque composition chimique du semi-conducteur. L'un des problèmes est que plusieurs gaz peuvent être captés à la fois, et dans le cas d'un mélange, il faut jouer sur la température pour sélectionner le gaz que l'on préfère détecter. Une autre solution consiste à jouer sur la composition du semi-conducteur pour favoriser la détection de l'un ou de l'autre.

Certaines réactions parasites participent au phénomène de détection : au-delà de

100-150 °C, l'oxygène réagit chimiquement avec la surface de l'oxyde en lui prenant des électrons, et forme en majorité des ions O⁻ adsorbés (Figure 19, en rouge). Ces derniers peuvent ensuite réagir avec l'un des gaz à détecter, comme CO dans cet exemple, et restituer les électrons (Figure 19, en orange), et faire changer la conductivité.

D'autres réactions parasites peuvent se produire et compliquer l'analyse, comme l'adsorption d'eau et la formation d'ions OH⁻ en surface.

Au final, un étalonnage permet d'établir une loi empirique dans laquelle la résistance du semi-conducteur varie

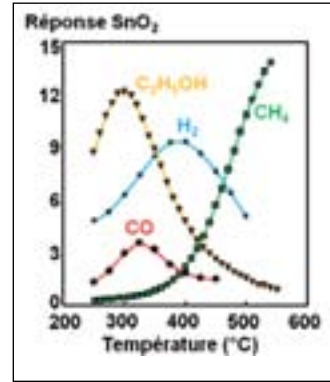


Figure 18

Réponse d'un capteur SnO₂ à différents gaz.

Source : d'après De Angelis L., Minnaja N. (1991). *Sensors and Actuators B*, 3 : 197.

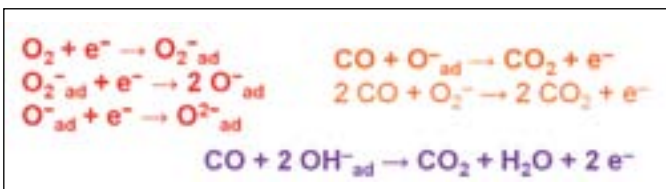


Figure 19

Exemples de réactions de surface possibles au-delà de 150 °C pour un semi-conducteur.

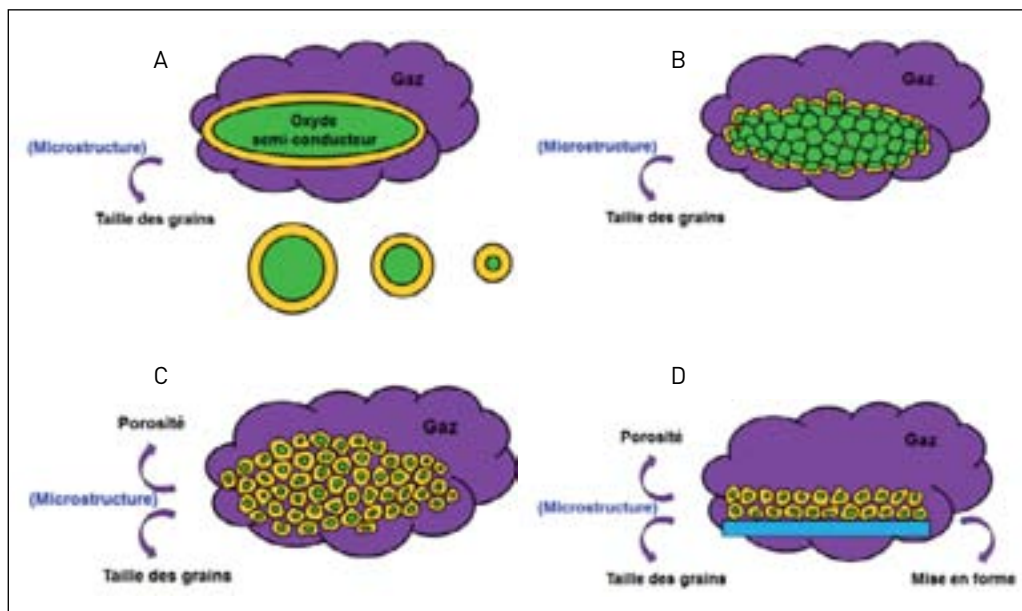


Figure 20

Influence de la microstructure des céramiques semi-conductrices sur l'adsorption des gaz : A) effet de taille de grain sur le rapport surface/volume ; B) importance de la faible taille des grains ; C) importance d'une forte porosité ; D) importance de la mise en forme (intérêt des films minces).

proportionnellement avec la pression partielle du gaz à l'exposant n , n étant compris entre 0,5 et 2 selon le gaz et le matériau.

Dans les capteurs à gaz, toutes les réactions chimiques se passent à la surface de l'oxyde semi-conducteur (Figure 20A, couche jaune). L'intérieur (en vert) n'a aucune utilité. L'importance relative de cette surface dépend de la taille des grains, elle est d'autant plus grande que le grain est petit. On comprend donc que pour optimiser les qualités du matériau, travailler sur sa composition chimique ne sera pas suffisant, il faudra aussi optimiser sa microstructure.

Il faudra donc préparer des céramiques sous forme de petits grains (Figure 20B) pour obtenir une interaction plus grande avec le gaz. Et pour que le gaz puisse pénétrer

et accéder aux grains, il faut aussi une grande porosité du matériau (Figure 20C).

Les techniques de mise en forme sont donc importantes car elles vont déterminer, par rebondissement, les effets chimiques ou les effets de microstructure.

Dans les capteurs de gaz, ces céramiques poreuses et à petits grains seront déposées sous forme de film minces sur un support (Figure 20D) pour favoriser l'accès des gaz.

La Figure 21 montre des exemples de capteurs de gaz industriels à semi-conducteurs. Leur avantage est d'une part le très faible prix de revient en sortie d'usine (quelques euros), d'autre part la miniaturisation, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

La structure, très simple, comprend une plateforme

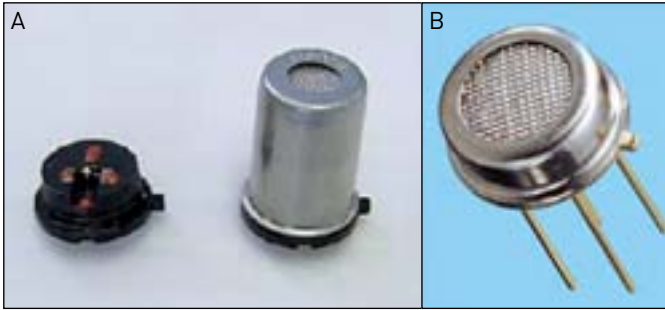


Figure 21

Exemples de capteurs à semi-conducteurs industriels : Figaro, TGS 3870-A04 (CO) (A) et E2V MiCS-2710 (NO₂) (B).

Source : www.figaro.co.jp

chauffante et le matériau semi-conducteur sous forme d'une couche déposée avec deux électrodes. Comme la taille est petite, la consommation électrique est faible. Mais l'inconvénient est la faible sélectivité car un capteur de ce type peut détecter plusieurs gaz, et il y a une nécessité d'optimisation.

3.2. Exemples de micro-capteurs semi-conducteurs

Le schéma d'un micro-capteur industriel est représenté sur la **Figure 22**. Ces véritables nez électroniques imitent le nez de l'être humain, puisqu'ils

captent plusieurs gaz à la fois. Nous avons vu qu'il est difficile d'avoir un capteur très sélectif, on utilise donc simultanément plusieurs capteurs dans lesquels des programmes informatiques vont permettre de mieux détecter sélectivement un gaz parmi d'autres. Un peu comme le fait un nez, qui est capable en sentant un verre de vin de trouver des arômes cachés au milieu des autres.

Industriellement, il existe des capteurs à quatre puces et des capteurs six puces permettant de détecter quatre ou six gaz dans un mélange. En revanche, au niveau industriel, il n'existe

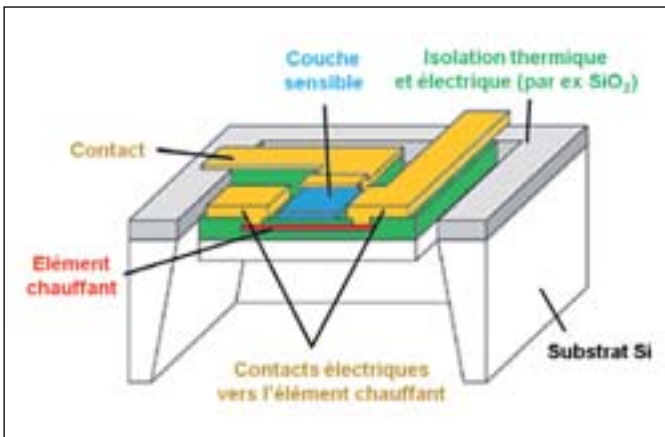


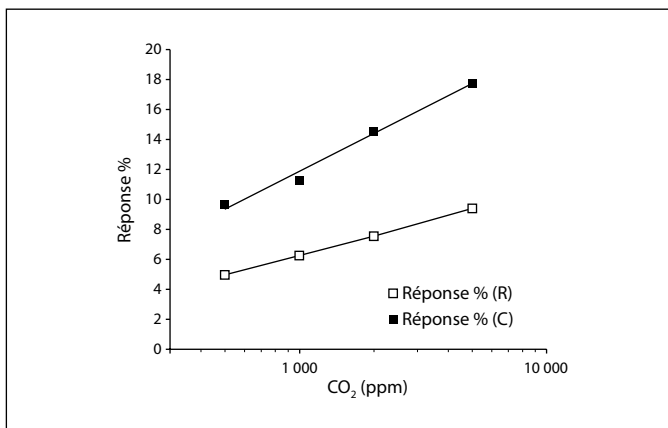
Figure 22

Schéma d'un micro-capteur à gaz.

Figure 23

Réponses en résistance et en capacité pour le matériau CuO-BaTiO_3 .

Source : d'après Herran J. et coll. (2009). *Thin Solid Films*, 517 : 6192.



pas encore de matériau semi-conducteur permettant la détection du CO_2 , hormis un composite CuO-BaTiO_3 qui donne des réponses prometteuses en résistance comme en capacité (Figure 23).

4 De nouveaux matériaux nano-composites pour micro-capteur de CO_2

Élaboration de couches minces de nano-composites par pulvérisation cathodique

Notre laboratoire (CIRIMAT) travaille sur la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs adaptés à la détection du CO_2 . Nous venons de voir sur la Figure 22 que les

couches sensibles étaient élaborées sous forme de couches minces. Nous utilisons la technique de la pulvérisation cathodique afin d'en contrôler la composition et la structure à l'échelle nanométrique.

Dans une enceinte sous très faible pression, du gaz argon Ar est ionisé sous forme de plasma, c'est-à-dire sous forme d'un mélange d'atomes d'argon, d'ions argon Ar^+ et d'électrons. Ces ions argon polarisés positivement sont attirés par une cible, polarisée négativement, constituée de l'élément que l'on veut déposer dans la couche mince (Figure 24), et, comme des boules de billard, vont venir bombarder les atomes de la cible qui vont se retrouver

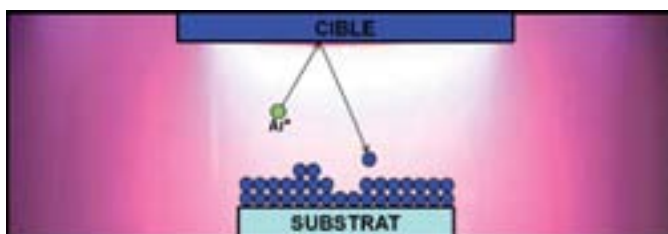


Figure 24

Principe de la pulvérisation cathodique.

éjectés et se déposer par exemple sur un matériau que l'on choisira pour recueillir le dépôt, qu'on appelle le substrat.

Des exemples de cibles céramiques sont représentés sur les **Figures 25A** et **B**. Les substrats sont variés, silicium, verre (**Figure 25C**), plastique ou métal, etc., et au final, on y dépose des films nano-structurés de faible épaisseur (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres), avec des grains qui sont eux-mêmes très petits (une trentaine de nanomètres, **Figure 26**), et dont on contrôle

la composition selon les cibles que l'on utilise.

Des couches minces de nanocomposites avec un mélange de porteurs n (électrons) et p (trous positifs) pourraient conduire à des propriétés intéressantes. La cible utilisée est l'oxyde CuFeO_2 , et sur le substrat se dépose une couche mince constituée de cuivre métallique dispersé dans une matrice de céramique qui est essentiellement à base d'oxydes de fer, très riches en fer. La distance entre la cible et le substrat contrôle les collisions (**Figure 27**). La composition de la couche obtenue



Figure 25

Cibles et substrats utilisables : cibles céramiques élaborées au CIRIMAT (A, B), substrat en verre (C).

Sources : A-C : CIRIMAT ; D) Präzisions glas&optic.

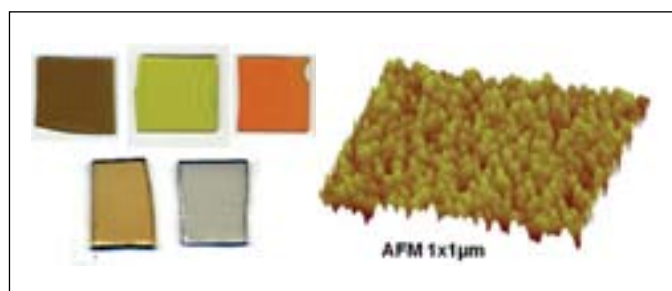


Figure 26

A) Couches minces nano-structurées obtenues par pulvérisation cathodique ; B) taille des grains à l'échelle nanométrique.

Source : CIRIMAT.

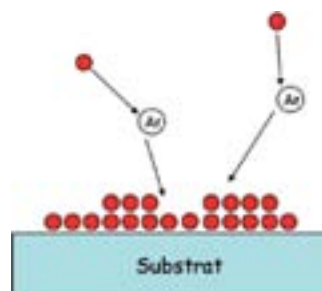


Figure 27

La distance entre la cible et le substrat permet de contrôler les collisions.

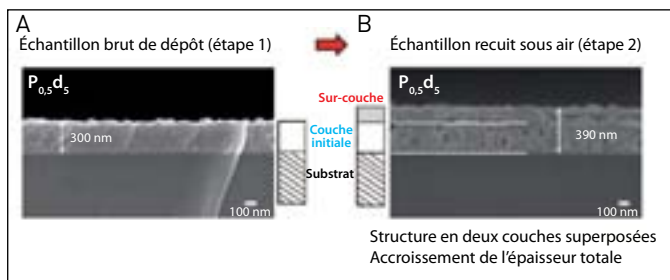


Figure 28

A) Couche mince du dépôt initial : on met en évidence une seule couche ; B) dépôt recuit sous oxygène : il s'est créé une seconde couche en surface qui correspond à la formation d'oxyde de cuivre CuO à partir du cuivre métallique qui était initialement contenu dans la couche A.

sur le substrat est contrôlée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique.

La deuxième étape consiste à ré-oxyder à 450 °C, pendant 12 h, la couche mince obtenue. Les clichés de microscopie électronique de la **Figure 28** montrent que d'une part, il y a une séparation en deux strates (**Figure 28A**), d'autre part, que l'insertion d'atomes d'oxygène a augmenté l'épaisseur de la couche initiale (**Figure 28B**).

L'analyse chimique montre que les deux strates ont des compositions différentes. Celle en surface est de cuivre et l'oxygène en rapport 1/1, et celle de cœur correspond à une composition du style CuFe_2O_4 (**Figure 29**). La couche supérieure de CuO est porteur p, la

couche inférieure de CuFe_2O_4 est porteur n. Le cliché de microscopie électronique à balayage d'une tranche de ce nano-composite montre que la couche supérieure CuO est poreuse et présente des grains de très faibles tailles (quelques dizaines de nanomètres) (**Figure 30**).

Les propriétés électriques de ce matériau nano-composite sont ensuite mesurées dans une enceinte contenant un mélange d'air et de CO_2 (**Figure 31**). La résistance électrique du matériau nano-composite varie avec la concentration en CO_2 (**Figure 32**) et la réponse est optimum à 250 °C (**Figure 33**). L'optimisation de la réponse a été réalisée en faisant varier différents paramètres dont l'épaisseur de la couche. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des couches minces de l'ordre de 50 nm. Ces résultats obtenus en laboratoire sont encourageants et ouvrent des perspectives favorables pour la mise au point de micro-capteurs de CO_2 à semi-conducteurs.

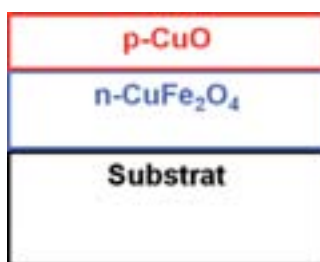


Figure 29

Composite (bi-couche) comportant des jonctions p-n : une couche de CuO en surface, une couche du type CuFe_2O_4 au cœur.

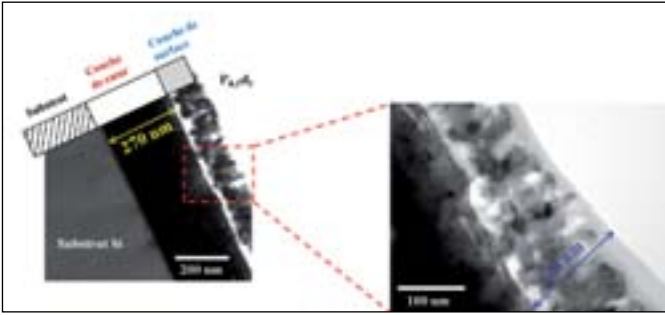


Figure 30

Taille des grains et porosité de la couche de CuO.

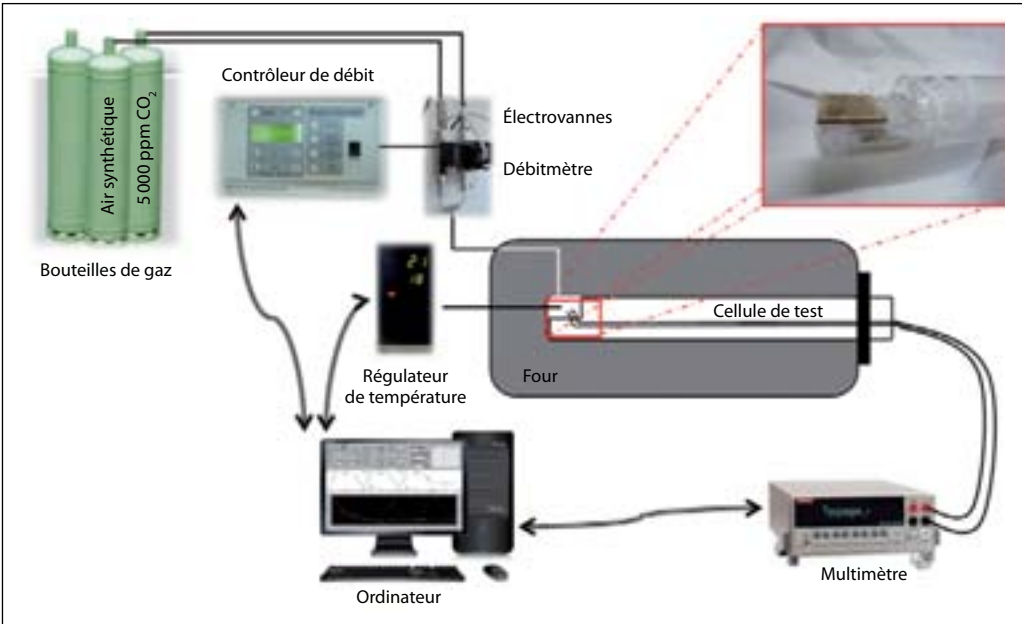


Figure 31

Dispositif de mesure de la sensibilité au CO₂.

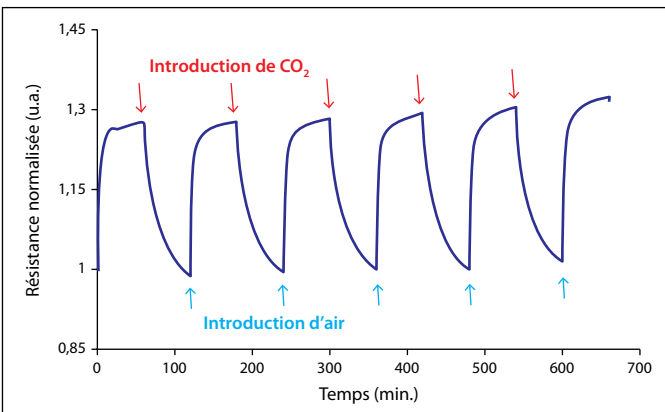


Figure 32

Variation de la résistance électrique de la couche sensible CuO/CuFe₂O₄, enregistrée à 250 °C et sous 5 000 ppm de CO₂.

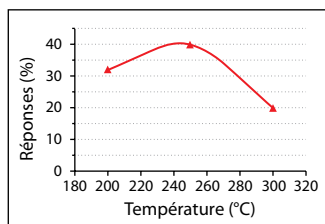


Figure 33

Détection de CO_2 en fonction de la température pour le nano-composite $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$. On visualise une température optimale à 250 °C.

Le futur des micro-capteurs : un avenir prometteur lié à la chimie

Le marché des micro-capteurs de gaz est en plein développement, les besoins sont importants. Les micro-capteurs à semi-conducteur industriels, grâce à la multiplication du nombre de puces sensibles dans chaque dispositif, vont devenir très bientôt de véritables nez électroniques miniatures. Cependant, il n'existe pas encore dans l'industrie de puce sensible semi-conductrice pour détecter le CO_2 , mais les recherches dans le domaine des nouveaux matériaux nano-composites donnent dès à présent des résultats intéressants.

D'un point de vue général, les progrès technologiques sont dépendants de la mise au point à l'échelle nanométrique de nouveaux matériaux construits comme des lego brique après brique, chaque brique apportant des propriétés complémentaires des autres.