# INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

**The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.** Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps. Each original is also photographed in one exposure and is included in reduced form at the back of the book.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

UMI®

Bell & Howell Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

# FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE CAPTEURS POTENTIOMÉTRIQUES À ÉLECTROLYTE SOLIDE POUR LA DÉTECTION DU $CO_2$ GAZEUX

JEAN-CHRISTOPHE MARUSIC

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

DÉCEMRE 1997

© Jean-Christophe Marusic, 1997.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-46659-0

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE CAPTEURS POTENTIOMÉTRIQUES À ÉLECTROLYTE SOLIDE POUR LA DÉTECTION DU $CO_2$ GAZEUX

présenté par: MARUSIC, Jean-Christophe

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. YELON, Arthur, Ph.D., président

M. CURRIE, John F., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. SAVADOGO, Oumarou, D.Sc.Phys., membre

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement Abdeltif Essalik, associé de recherche, pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté tout au long de ce projet. Son expérience scientifique et ses idées originales m'ont plus d'une fois aidé à progresser et à surmonter les difficultés.

Je veux également remercier le Prof. John Currie, mon directeur de recherche, pour son soutien scientifique, moral et financier. Je tiens également à le remercier pour la grande confiance qu'il accorde, avec raison, à l'intelligence et à l'esprit d'initiative de ses étudiants.

J'aimerais souligner les contributions dans ce projet de Pascal-Adam Pelletier Boudreau et André Lecours pour les métallisations, Danick Briand et Patrick Lessnick pour le design des photomasques, Suzie Poulin pour ses analyses XPS et François Morin, chercheur à Hydro-Québec, pour avoir bien voulu nous permettre d'utiliser sa presse isostatique.

En dernier lieu, j'aimerais remercier Vincent Fortin et Edwis Richard, ainsi que tous les membres du LISA que j'ai eu le privilège de rencontrer, pour leur soutien moral et pour les entretiens fructueux que nous avons eus ensemble.

# RÉSUMÉ

Nous avons réalisé et caractérisé des capteurs potentiométriques à électrolyte solide pour la détection de $CO_2$ sous forme massive et sous forme intégrée par dépôt de couches minces sur substrat de silicium. Le capteur intégré est l'un des premiers capteurs potentiométriques réalisé en couches minces et le premier capteur intégré à utiliser une électrode de référence métallique. Ces capteurs sont constitués d'un électrolyte composé d'un mélange de $BaCO_3$, de $Na_2CO_3$ et de $Ag_2SO_4$, d'une électrode sensible en platine ou en or et d'une électrode de référence en argent. Ainsi, le capteur forme une cellule électrochimique qui peut être schématisée comme suit:

$$Pt\,(Au) \mid BaCO_3, Na_2CO_3, Ag_2SO_4 \mid Ag$$

Les réponses obtenues avec les deux types de capteurs suivent la loi de Nernst avec une pente correspondant à la pente théorique pour un mécanisme de réaction à deux électrons. Les capteurs massifs ont des temps de réponse et de recouvrement de 1 à 5 minutes et de 15 minutes respectivement. Pour les capteurs intégrés, les performances sont supérieures avec 10 à 30 secondes pour le temps de réponse et 1 minute pour le temps de recouvrement.

Les deux types de capteurs deviennent instables après quelques heures de fonctionnement. Cette instabilité se manifeste par une perte de sensibilité, de réversibilité et par une réponse irrégulière. Elle est causée par une détérioration de l'électrode de

référence comme l'ont montré les observations au MEB. Pour remédier à ce problème, nous avons proposé le remplacement de l'argent par le palladium à l'électrode de référence pour ainsi former la cellule électrochimique suivante:

$$Pt\ (Au)\ |\ BaCO_3,\ Na_2CO_3,\ PdCl_2\ |\ Pd$$

Nous avons observé d'excellentes caractéristiques de réponse et une amélioration de la stabilité des capteurs massifs possédant une électrode de référence en palladium.

## ABSTRACT

We have made and characterized solid electrolyte-based potentiometric $CO_2$ sensors in bulky and fully integrated silicon-based substrate versions. The integrated version of the sensor is one of the first sensors fabricated by using thin film deposition technology and the first sensor of this type to use a metallic reference electrode. These sensors contain an electrolyte composed of $BaCO_3$ and $Na_2CO_3$ between a sensing electrode made of platinum or gold and a reference electrode made of silver. These sensors form the following electrochemical cell:

$$Pt\,(Au)\ |\ BaCO_3,\ Na_2CO_3,\ Ag_2SO_4\ |\ Ag$$

Both versions of sensors give responses that follow the Nernst law with a slope corresponding to a two electron reaction in respect to $CO_2$. Bulky sensors exhibit response time and recovery time of 1-5 minutes and 15 minutes respectively. For fully integrated sensors the performances were found to be better, with 10-30 seconds for response time and 1 minute for recovery time.

Both versions of sensors become unstable after operating some hours. This instability appears as a loss of sensibility, reversibility and by an erratic response and is caused by the deterioration of the reference electrode as showed by SEM. To solve this

problem we have proposed to replace silver by palladium at the reference electrode, thus forming this electrochemical cell:

$$Pt\,(Au) \mid BaCO_3, Na_2CO_3, PdCl_2 \mid Pd$$

We found excellent response characteristics and improvement of sensor stability for bulk sensors with palladium reference electrodes.

# TABLE DES MATIÈRES

**REMERCIEMENTS**.....iv

**RÉSUMÉ**.....v

**ABSTRACT**.....vii

**LISTE DES TABLEAUX**.....xiv

**LISTE DES FIGURES**.....xv

**LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS**.....xviii

**INTRODUCTION**.....1

**CHAPITRE I: HISTORIQUE ET THÉORIE DES CAPTEURS POTENTIOMÉTRIQUES**.....6

1.1 HISTORIQUE.....6

1.2 CLASSIFICATION DES CAPTEURS POTENTIOMÉTRIQUES.....10

1.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU CAPTEUR POTENTIOMÉTRIQUE.....12

*1.3.1 potentiel de la cellule électrochimique*.....12

*1.3.2 Équation de Nernst*.....13

*1.3.3 Équivalence entre l'activité et la concentration*.....15

*1.3.4 Réponse du capteur potentiométrique: cas du capteur de $CO_2$*.....16

*1.3.5 Comportement du capteur de $CO_2$*.....19

1.3.5.1 Effet de la température et de la concentration de $CO_2$.....19

1.3.5.2 Mécanisme de fonctionnement du capteur.....20

1.4 CHOIX DE LA NATURE DES ÉLECTRODES.....22

1.5 DÉFINITIONS RELATIVES À LA RÉPONSE DU CAPTEUR.....24

RÉSUMÉ.....26

**CHAPITRE II: MÉTHODE EXPÉRIMENTALE**.....27

2.1 PRÉPARATION DES CAPTEURS MASSIFS.....27

*2.1.1 Préparation de l'électrolyte*.....28

*2.1.2 Fabrication des électrodes*.....30

*2.1.3 Capteurs avec électrode de référence en palladium*.....30

2.2 PRÉPARATION DES CAPTEURS INTÉGRÉS.....31

*2.2.1 Design du capteur*.....31

*2.2.2 Techniques de dépôt des couches minces*.....33

2.2.2.1 Pulvérisation cathodique des métaux....34

2.2.2.2 Évaporation des métaux....35

2.2.2.3 Pulvérisation des céramiques....36

*2.2.3 Fabrication des capteurs intégrés*....37

2.2.3.1 Substrat....37

2.2.3.2 Formation des éléments en platine....38

a) Dépôt métallique....38

b) Photolithographie....39

2.2.3.3 Formation de l'électrode d'argent....40

a) Photolithographie....40

b) Dépôt métallique....40

2.2.3.4 Dépôt de l'électrolyte....41

a) Préparation de la cible....41

b) Pulvérisation....42

2.3 PRÉPARATION DES CAPTEURS HYBRIDES....42

2.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTROLYTE....45

*2.4.1 Microscopie électronique à balayage*....45

*2.4.2 Spectroscopie des photo-électrons de rayons X*....46

*2.4.3 Diffraction des rayons X à angle rasant*....47

2.5 MONTAGE EXPÉRIMENTAL....50

RÉSUMÉ....52

**CHAPITRE III: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION....54**

3.1 CAPTEURS MASSIFS....54

*3.1.1 Caractérisation de l'électrolyte*....54

3.1.1.1 Morphologie de l'électrolyte....54

3.1.1.2 Microstructure et cristallinité de l'électrolyte....55

*3.1.2 Caractérisation des électrodes*....58

*3.1.3 Réponse des capteurs massifs*....59

3.1.3.1 FEM en fonction de la concentration de $CO_2$....59

3.1.3.2 Intervalle de détection....63

3.1.3.3 Temps de réponse et temps de recouvrement....65

3.1.3.4 Sélectivité....66

3.1.3.5 Consommation de puissance....67

3.2 CAPTEURS INTÉGRÉS....68

*3.2.1 Calibration du RTD*....68

*3.2.2 Caractérisation de l'électrolyte*....71

3.2.2.1 Morphologie de l'électrolyte....71

3.2.2.2 Composition chimique....73

3.2.2.3 Microstructure et cristallinité....75

*3.2.3 Caractérisation des électrodes*....76

*3.2.4 Réponse du capteur*....77

3.2.4.1 FEM en fonction de la concentration de $CO_2$....77

3.2.4.2 Intervalle de détection....79

3.2.4.3 Temps de réponse et temps de recouvrement....79

3.2.4.4 Consommation de puissance....80

RÉSUMÉ....81

**CONCLUSION**....84

**RECOMMANDATIONS**....89

**RÉFÉRENCES**....90

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: composition, en pourcentage molaire, de l'électrolyte des capteurs massifs avec référence en argent....29

Tableau 2.2: composition, en pourcentage molaire, de l'électrolyte des capteurs massifs avec électrode de référence en palladium....30

Tableau 2.3: conditions utilisées pour le dépôt du platine par pulvérisation cathodique....38

Tableau 2.4: conditions utilisées pour le dépôt de l'électrolyte par pulvérisation cathodique....42

Tableau 3.1: comportement sous différents gaz du capteur hybride de $CO_2$ avec électrode de référence en argent à 300 °C....66

Tableau 3.2: pourcentage atomique des éléments composant la cible du mélange A et la couche mince déposée par pulvérisation cathodique sous argon à 80 W....73

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: les trois types de capteurs potentiométriques à électrolyte solide selon Weppner (a) type I (b) type II et (c) type III.....11

Figure 1.2: fonctionnement du capteur potentiométrique à électrolyte solide utilisé pour la détection de $CO_2$.....22

Figure 2.1: capteur potentiométrique à électrolyte solide de type massif.....28

Figure 2.2: (a) vue en plan du design des capteurs intégrés (1) éléments chauffants périphériques (2) élément chauffant central (3) RTD (4) électrode sensible (5) contact en platine (6) électrode sensible (7) électrolyte. (b) vue en coupe de la cellule électrochimique.....32

Figure 2.3: (a) vue en plan du design des capteurs hybrides (1) éléments chauffants périphériques (2) élément chauffant central (3) RTD (4) cellule électrochimique (5) pâte d'argent (6) contacts en or. (b) vue en coupe.....44

Figure 2.4: technique de diffraction des rayons X à angle rasant.....48

Figure 2.5:montage de la chambre de test.....51

Figure 3.1: interface électrode d'or/carbonate du mélange A (a) sans recuit et (b) avec recuit à 350 °C pendant 5 heures.....55

Figure 3.2: spectre XRD à angle rasant ($\gamma$=2°, 10 s/pas, pas de 0.05°) de la cible du mélange de carbonate A.....56

Figure 3.3: spectre XRD à angle rasant ($\gamma$=3°, 10 s/pas, pas de 0.05°) d'une cible de $Na_2CO_3$.....57

Figure 3.4: électrode d'or du capteur massif obtenue par pressage de poudre d'or sur l'électrolyte avant recuit.....59

Figure 3.5: FEM d'un capteur massif du mélange A en fonction de la concentration en $CO_2$ à 350 °C.....60

Figure 3.6: FEM d'un capteur massif du mélange B en fonction de la concentration en $CO_2$ à 350 °C.....61

Figure 3.7: FEM d'un capteur massif du mélange C en fonction de la concentration en $CO_2$ à 350 °C.....63

Figure 3.8: réponse du capteur hybride du mélange A avec référence en argent à 300 °C.....64

Figure 3.9: réponse d'un capteur hybride avec électrode de référence en palladium à 300 °C.....65

Figure 3.10: relation résistance-température des RTD de platine des capteurs intégrés.....70

Figure 3.11: couche mince de 400 nm de l'électrolyte du mélange A déposée par pulvérisation cathodique (a) tel que déposée (b) après une exposition de 24 heures à l'air ambiant.....72

Figure 3.12: couche mince de 400 nm de l'électrolyte du mélange A déposée par pulvérisation cathodique.....72

Figure 3.13: spectre XRD de la couche mince de 1,2 µm de carbonate du mélange A déposée par pulvérisation cathodique après recuit à 350 °C pendant 6 heures ($\gamma$=1°, 100 s/pas, 0,05 °/pas).....75

Figure 3.14: électrode d'argent après chauffage à 400 °C pendant 3 heures.....76

Figure 3.15: réponse d'un capteur intégré avec électrode de référence en argent à 400 °C.....77

Figure 3.16: réponse du capteur intégré avec électrode de référence en argent à 250 °C.....78

Figure 3.17: puissance consommée par les capteurs intégrés en fonction de la température de fonctionnement des capteurs intégrés.....80

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AES: Auger Electron Spectroscopy.

CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor.

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

FEM: Force ÉlectroMotrice.

LPCVD: Low Pressure Chemical Vapor Deposition.

MEB: Microscope Électronique à Balayage.

Mitel S.C.C.: Mitel Semi-Conducteur Canada.

MSZ: Magnesia-Stabilized Zirconia.

NASICON: $Na^+$ Super Ionic Conductor.

ppm: parties par million.

sccm: standard cubic centimeter per minute.

RF: Radio-Fréquence.

RTD: Resistive Temperature Detector.

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy.

XRD: X-Ray Diffraction.

YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia.

# INTRODUCTION

L'infrastructure technologique moderne est à même de nous fournir une vaste panoplie de biens qui contribuent à accroître notre bien-être. Toutefois, la production de ces biens s'accompagne d'une déterioration générale de la qualité de l'environnement. Un des aspects de cette déterioration est la présence dans l'air de substances toxiques normalement absentes ou en quantité infime. Les principaux polluants présents en milieu urbain sont les oxydes de soufre ($SO_2$, $SO_3$), les oxydes d'azote (NO, $NO_2$), le monoxyde de carbone (CO), l'ozone ($O_3$), les hydrocarbures et les particules en suspension.

Les effets néfastes des oxydes d'azote et de soufre sur la santé et l'environnement sont connus depuis longtemps. Ces composés causent des maladies pulmonaires tels que l'emphysème, la bronchite et l'asthme. En réagissant avec l'humidité de l'air, ils forment les pluies acides. Le monoxyde de carbone, même s'il n'est pas irritant, peut être mortel à des concentrations suffisamment élevées en causant l'hypoxie. Un autre composé, dont les rejets sont importants, est le dioxyde de carbone ($CO_2$). Même s'il n'est pas toxique, il est considéré comme un polluant puisqu'il contribue au phénomène appelé « effet de serre » causant un réchauffement global de la planète.

À cause des effets de ces substances sur l'environnement et la santé, il devient nécessaire de détecter et de mesurer la concentration des polluants atmosphériques pour ensuite appliquer les mesures nécessaires pour réduire leur quantité. Dans le domaine

médical il y a la demande d'appareils pouvant mesurer rapidement les concentrations de gaz dans le sang et faire des diagnostiques rapides se fait de plus en plus croissante. Pour ces raisons, on assiste au cours des dernières années à une très forte demande de capteurs de gaz.

Il existe actuellement plusieurs méthodes pour mesurer la concentration d'un gaz. Les plus courantes sont celles qui utilisent un principe optique de détection comme la spectroscopie infrarouge qui mesure l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules gazeuses. Il existe également des capteurs dont le principe de détection est basé sur des processus chimiques, telle que la titration d'une base ou d'un acide dont le changement de pH de la solution est relié à la concentration du gaz dissout. Dans cette même catégorie, on retrouve les capteurs basés sur des méthodes électrochimiques. Ces capteurs électrochimiques peuvent être classés selon leur mode opératoire. Ces modes opératoires sont:

- la mesure de la conductivité;
- la mesure ampérométrique;
- la mesure potentiométrique;
- les électrodes à sélection d'ions.

La spectroscopie infrarouge est actuellement la technique la plus utilisée pour la détection des gaz. Cette technique est précise et stable. Cependant les détecteurs à infrarouge ont l'inconvénient d'être volumineux et coûteux ce qui les rend inadaptés pour certaines applications demandant un contrôle *in situ* et en temps réel de la composition du gaz. Pour élargir le domaine d'utilisation, la nouvelle génération de capteurs de gaz devra posséder les caractéristiques suivantes: faible coût, longue durée de vie, calibration et maintenance simple, aucun équipement périphérique compliqué, faible consommation d'énergie, compatibilité avec les procédés de fabrication de la micro-électronique, bonne sensibilité et sélectivité.

Les capteurs potentiométriques à électrolyte solide font actuellement l'objet d'études intensives. Ces capteurs possèdent en effet des qualités issues de leur principe de fonctionnement qui les rendent très appropriés pour la détection des gaz, notamment les avantages reliés à la nature du signal de sortie tels que:

- le signal de sortie généré est une force électromotrice (FEM) qui est facilement mesurée avec précision;
- la pression partielle du gaz est directement convertie en un signal électrique (FEM) pouvant ensuite être traité par des circuits électroniques;

- le signal généré est indépendant des dimensions du dispositif ce qui permet la miniaturisation et l'intégration par des procédés micro-électroniques;

- la FEM est reliée à la pression partielle du gaz par une relation logarithmique permettant de couvrir un large intervalle de concentration de gaz;

- la FEM du capteur dépend des propriétés de volume et est indépendante de la distribution du potentiel électrostatique aux interfaces.

Le fait que ces capteurs soient de type potentiométrique à électrolyte solide amène d'autres avantages. Parmi ces avantages on retrouve:

- l'insensibilité à la gravité, à l'accélération ou aux vibrations (la partie sensible du capteur étant une phase solide);

- la stabilité chimique pouvant être très grande;

- la stabilité sur un large intervalle de température;

- une très grande sélectivité.

De plus, la structure et les matériaux utilisés dans ce type de capteur sont compatibles avec les procédés de fabrication utilisés dans l'industrie de la micro-

électronique. Ceci offre la possibilité de fabriquer ces capteurs en couches minces, sous forme intégrée, permettant ainsi de réduire leurs dimensions et de diminuer les coûts de fabrication et d'exploitation. Tous ces avantages expliquent les efforts consacrés actuellement à la fabrication de capteurs de gaz potentiométriques à électrolyte solide.

L'objectif de ce travail est de réaliser des capteurs de dioxyde de carbone ($CO_2$) potentiométriques à électrolyte solide et de miniaturiser ces capteurs en utilisant la technologie de dépôt des couches minces. Plusieurs caractéristiques de fonctionnement de ces capteurs seront étudiées: la réponse, la sensibilité, la sélectivité, le seuil de détection, la stabilité et le temps de réponse.

Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques seront également utilisés pour étudier la composition chimique et la structure microscopique de l'électrolyte afin de comprendre les caractéristiques de fonctionnement des capteurs.

# CHAPITRE I

# HISTORIQUE ET THÉORIE DES CAPTEURS POTENTIOMÉTRIQUES À ÉLECTROLYTE SOLIDE

La simplicité et les avantages des capteurs potentiométriques à électrolyte solide continuent à susciter un grand intérêt dans la communauté scientifique et ceci depuis plus de 20 ans. L'objectif de ce chapitre est d'abord de présenter une synthèse des recherches et des développements réalisés dans ce domaine et ensuite de présenter la théorie sur le principe de fonctionnement de ce type de capteur.

## 1.1 HISTORIQUE

En 1977, Gauthier et son équipe [11-12], présentaient un capteur de $SO_3$ utilisant un électrolyte solide de $K_2SO_4$. Le principe de détection de ce capteur était basé sur l'équilibre chimique entre la molécule de $SO_3$ et l'ion sulfate ($SO_4^{2-}$). Ils ont démontré que l'équilibre entre Ag et l'ion $Ag^+$ pouvait servir de référence pour ce capteur. Les capteurs étudiés présentaient une bonne sensibilité au $SO_3$ et ont une réponse obéissant à la loi de Nernst. Ils ont également présenté quelques résultats préliminaires démontrant la possibilité d'utiliser des capteurs basés sur le même principe pour la détection du $CO_2$ ou du $NO_2$. En 1984, Côté et al. [6], présentaient une étude plus approfondie sur un capteur de $CO_2$. Ce capteur de dimensions macroscopiques (de l'ordre du cm) comprenait un électrolyte composé d'un mélange de $K_2CO_3$ et de $Ag_2SO_4$, une électrode sensible en

platine et une électrode de référence en argent. Le capteur étudié permettait de détecter des concentrations de $CO_2$ allant de 9 à 12000 ppm[1] avec un temps de réponse aussi faible qu'une seconde.

En 1986, Ogata et al. [31] rapportaient les résultats obtenus avec des capteurs du même type mais en substituant $K_2CO_3$ par du $Na_2CO_3$, $Cs_2CO_3$ $Ca_2CO_3$ et $Li_2CO_3$. Tous les capteurs testés avaient un temps de recouvrement supérieur au temps de réponse, qu'ils ont alors expliqué par la grande stabilité de l'ion $CO_3^{2-}$. Maruyama et al. [24], en 1987, présentaient les résultats obtenus avec des capteurs de $CO_2$ utilisant des électrolytes solides à haute conductivité ionique tels que le NASICON, l'alumine-β ou l'oxyde de zirconium stabilisé par l'oxyde d'yttrium (YSZ). Ces capteurs étaient constitués d'une électrode sensible, d'une électrode de référence en or et d'une phase auxiliaire de $Na_2CO_3$ sensible au $CO_2$ déposée sur la phase conductrice ionique.

Watabe et al. [36], en 1991, étudiaient la stabilité à long terme d'un capteur avec un électrolyte de $Na_2CO_3$ et une phase conductrice en NASICON. Ils ont rapporté une instabilité du capteur dans le temps qu'ils ont relié à la formation de $Na_2SO_4$ sur la surface du NASICON produit par la réaction avec les oxydes de soufre toujours présents en faible quantité dans l'atmosphère. Pour remédier à ce problème, ils ont proposé le recouvrement du NASICON par de l'YSZ. Les capteurs ainsi fabriqués ont présenté une

---

[1] *ppm (parties par million): mesure de la concentration correspondant au nombre de molécules d'un composé par million de molécules du mélange.*

grande stabilité sur plus de 2000 heures. La même année, Miura et al. [27-28] apportaient une importante contribution. Ils ont observé sur des capteurs du même type que la présence d'humidité dans l'air provoquait une baisse de la FEM et une augmentation du temps de réponse et de recouvrement du capteur. En utilisant un mélange binaire de $Na_2CO_3$ et de $BaCO_3$, ils ont constaté une diminution de l'interférence de l'humidité et une plus grande rapidité de réponse. Finalement, ils ont rapporté que les capteurs contenant du $BaCO_3$ présentaient une grande stabilité sur plus de 200 jours. Sadaoka et al. [32-33], en 1993, ont également observé que la présence d'humidité amenait une diminution de la FEM et une augmentation du temps de réponse. Ils ont suggéré que ceci était causé par la formation d'oxydes dans le carbonate.

Au début des années 1990, plusieurs équipes ont initié des travaux dans le but d'utiliser la technologie de la micro-électronique pour fabriquer des capteurs potentiométriques. Ainsi, en 1992, Leonhard et son équipe [5,21] ont réalisé un capteur par dépôt de couches minces de NASICON et d'une phase auxiliaire de $Na_2CO_3$ et $BaCO_3$ sur un substrat d'alumine. Plus tard, Currie et son équipe [7], en 1996, présentaient un capteur similaire fabriqué sur un substrat de silicium. Parallèlement, d'autres équipes (Miura et al. [26]) continuaient à travailler avec des capteurs macroscopiques et utilisaient l'oxyde de zirconium stabilisé par l'oxyde de magnésium (MSZ) comme phase conductrice et le $Li_2CO_3$ comme couche sensible. Ils ont observé une excellente réponse de ce capteur au $CO_2$ et une insensibilité à l'oxygène lorsqu'une

structure planaire était adoptée. Ils ont également noté une insensibilité des capteurs vis-à-vis de l'humidité et de différents gaz (NO, $NO_2$ et $H_2$).

La tendance actuelle de la recherche est de mettre au point des électrolytes plus performants et d'optimiser le design et la fabrication en vue d'améliorer la stabilité, la rapidité et la sélectivité des capteurs.

## 1.2 CLASSIFICATION DES CAPTEURS POTENTIOMÉTRIQUES

Weppner [37] a classé les capteurs de gaz potentiométriques à électrolyte solide en trois catégories:

- ceux dont l'ion correspondant à l'espèce ionique en équilibre avec la molécule gazeuse à détecter est mobile (type I);
- ceux dont cet ion est immobile (type II);
- ceux qui utilisent d'autres espèces ioniques pour assurer la conduction ionique (type III).

La figure 1.1 présente de façon schématique les trois types de capteurs potentiométriques. Un exemple de capteur du premier type est la sonde lambda utilisée pour mesurer le taux d'oxygène dans les rejets automobiles. Dans ce capteur, l'électrolyte AB est l'oxyde de zirconium ($ZrO_2$), l'ion mobile est $O^{2-}$ et l'air est utilisé comme électrode de référence. Les capteurs du deuxième type comprennent les capteurs de $CO_2$ avec l'électrolyte composé de carbonates. L'ion mobile est un ion métallique du métal de la référence A et l'ion en équilibre avec le $CO_2$ est l'ion carbonate ($CO_3^{2-}$) qui est immobile. Les capteurs du type III sont composés, premièrement, d'une phase conductrice ionique (NASICON ou oxyde de zirconium) attachée à l'électrode de référence et qui sert de référence puis, deuxièmement, d'une phase auxiliaire sensible au

gaz attachée à l'électrode sensible. Plusieurs versions de capteurs de $CO_2$ de ce type peuvent être réalisées avec différentes phases conductrices. Dans ce type de capteur, le NASICON est souvent le conducteur ionique et la phase auxiliaire est un carbonate.

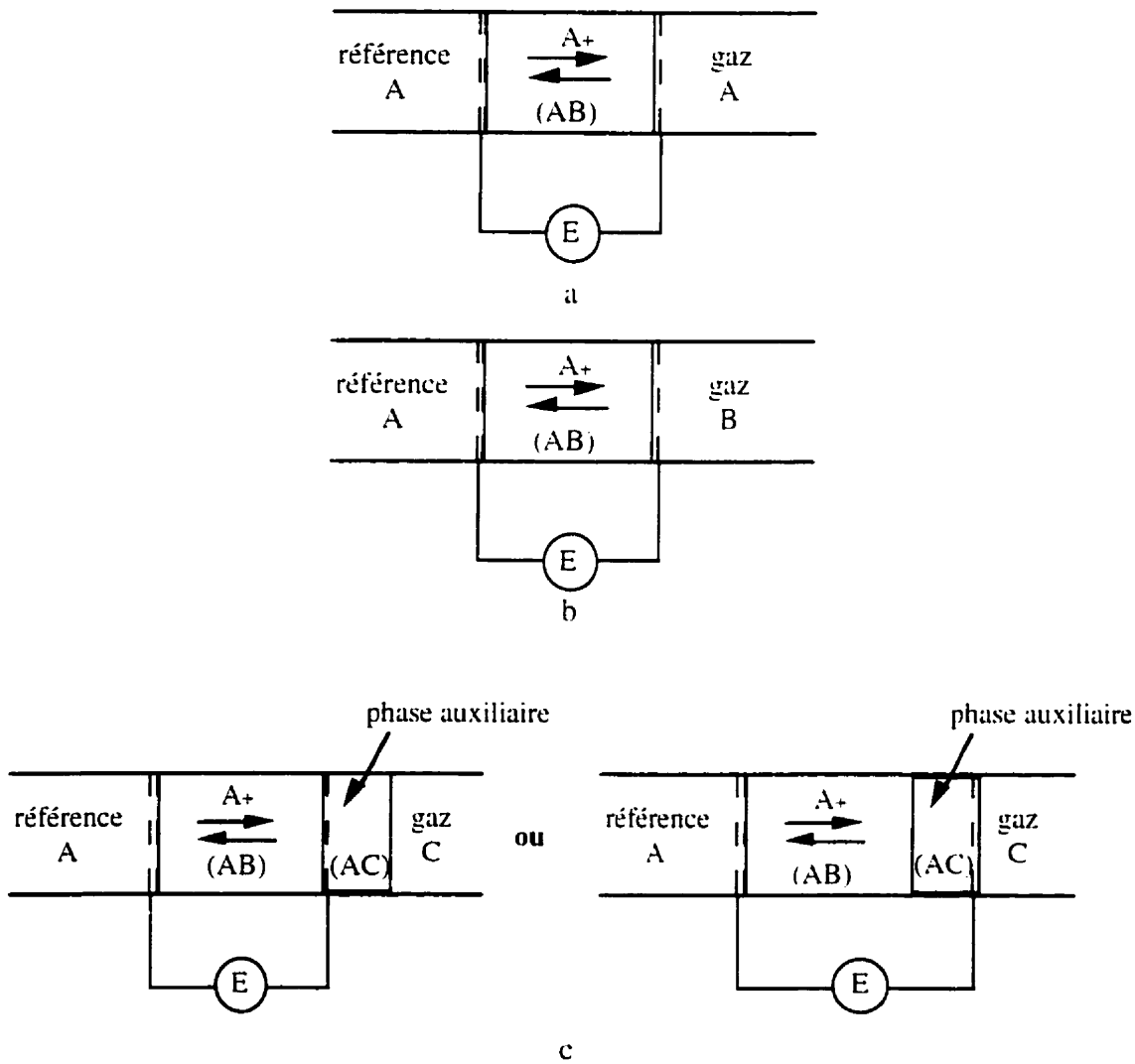



Figure 1.1: les trois types de capteurs potentiométriques à électrolyte solide selon Weppner: (a) type I (b) type II et (c) type III.

## 1.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU CAPTEUR POTENTIOMÉTRIQUE

Le capteur de $CO_2$ étudié dans le cadre de ce projet est un capteur électrochimique de type potentiométrique. Ce type de capteur fonctionne à courant nul. Le paramètre physique mesuré qui varie avec la concentration de $CO_2$ est la force électromotrice (FEM) du capteur. La variation de cette FEM avec la concentration de $CO_2$ est régie par la loi de Nernst. Ainsi, les notions d'électrochimie nécessaires à la compréhension du fonctionnement du capteur seront présentées dans cette section.

### *1.3.1 Potentiel de la cellule électrochimique*

Une cellule électrochimique est composée de trois parties: une électrode appelée anode, une électrode appelée cathode et un électrolyte. Les deux électrodes sont des conducteurs électroniques, généralement métalliques, et l'électrolyte est un conducteur ionique. À l'anode se produit une réaction d'oxydation, c'est-à-dire une perte d'électrons:

$$O \longleftrightarrow O^{n+} + n\,e \qquad (1.1)$$

À la cathode se produit la réaction de réduction qui correspond à un gain d'électrons:

$$R^{n+} + n\,e \longleftrightarrow R \qquad (1.2)$$

O et R désignent respectivement les espèces réductrices et oxydantes et n est un entier correspondant au nombre d'électrons échangés dans la réaction. La réaction globale s'obtient en combinant les deux réactions comme suit:

$$R^{n+} + O \longleftrightarrow R + O^{n+} \qquad (1.3)$$

À chaque demi-réaction, l'oxydation et la réduction, correspond un potentiel électrochimique $E_{ox}$ et $E_{red}$ respectivement. La force électromotrice de la cellule électrochimique, notée $E_{cell}$, correspondant à la réaction globale 1.3, est donnée par la différence entre le potentiel de la réaction de réduction et celui de la réaction d'oxydation:

$$E_{cell} = E_{red} - E_{ox} \qquad (1.4)$$

*1.3.2 Équation de Nernst*

La FEM d'une cellule électrochimique est une expression du travail réversible associé à la cellule. Puisque ce travail est réversible et est effectué à température et à pression constante un changement de l'énergie libre de Gibbs lui est associé. Cette différence d'énergie libre est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G = -nFE_{cell} \qquad (1.5)$$

où F est la constante de Faraday ($F = 9{,}6485 \times 10^4$ C/mole). En considérant le potentiel standard de la cellule, notée $E^0_{cell}$, qui est la FEM de la cellule aux conditions

standards, c'est-à-dire à 25 °C à une pression de 101,325 kPa et pour une activité des espèces oxydées et réduites égale à un, nous avons:

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{cell} \qquad (1.6)$$

D'autre part, puisque la réaction 1.3 est réversible et se produit à température et pression constante, le changement d'énergie libre associé est donné par l'équation:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_R a_{O^{n+}}}{a_{R^{n+}} a_O}\right) \qquad (1.7)$$

où $a_R$ et $a_O$ sont les activités respectives des espèces oxydantes et réductrices. Dans une cellule galvanique, la réaction est spontanée ($\Delta G < 0$). L'anode est négative car elle se charge d'électrons et la cathode est positive car les électrons sont utilisés dans la réaction de réduction. Dans une cellule électrolytique, la réaction n'est pas spontanée ($\Delta G > 0$). L'anode est positive car on force l'oxydation en appliquant un courant positif et la cathode est négative car on force la réduction en appliquant un courant négatif.

En combinant les équations 1.5 et 1.6 avec l'équation 1.7, nous obtenons l'équation de Nernst:

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_R a_{O^{n+}}}{a_{R^{n+}} a_O}\right) \qquad (1.8)$$

Ainsi, l'équation de Nernst exprime la relation entre la FEM de la cellule électrochimique et l'activité des espèces chimiques mises en jeu.

*1.3.3 Équivalence entre l'activité et la concentration*

L'équation de Nernst (1.8) fait intervenir l'activité des espèces chimiques. Cependant l'activité est une notion peu utilisée car, en pratique, la quantité physique mesurée est la concentration d'une espèce.

L'équation de Nernst peut être écrite sous une autre forme faisant intervenir les concentrations des espèces réactives. Pour les solutions non-idéales, c'est-à-dire qui ne respectent pas la loi de Raoult, la concentration effective du soluté nommée aussi activité et désignée par le symbole a est donnée par la relation:

$$a = \gamma x \qquad (1.9)$$

où $\gamma$ est le coefficient d'activité et $x$ la fraction molaire du soluté. La loi de Raoult énonce que dans une solution, l'activité d'une espèce est égale à sa concentration lorsque $x \longrightarrow 1$. Dans les solutions très concentrées, nous avons donc: $a=C=1$ et $\gamma=1$.

Pour les solutions diluées, nous pouvons de la même façon définir l'activité selon:

$$a_C = \gamma_C C \qquad (1.10)$$

où $\gamma_C$ est le coefficient d'activité et C la concentration molaire du soluté. La loi de Henry énonce que dans une solution, l'activité d'une espèce est égale à sa concentration lorsque $C \longrightarrow 0$. Nous avons donc pour les solutions très diluées: $a_C = C$ et $\gamma_C = 1$.

Nous pouvons donc poser, pour les solutions très concentrées ou très diluées, que a = C. L'équation de Nernst peut alors s'écrire sous la forme suivante:

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln\left( \frac{C_R C_{O^{n+}}}{C_{R^{n+}} C_O} \right) \qquad (1.11)$$

Dans le cas où les espèces réactives sont des gaz, les concentrations sont remplaçées par les pressions partielles.

*1.3.4 Réponse du capteur potentiométrique: cas du capteur de $CO_2$*

Afin de montrer le fonctionnement d'un capteur potentiométrique, la loi de Nernst sera appliquée au cas du capteur de $CO_2$ réalisé dans ce projet. Le principe de fonctionnement de ce capteur est basé sur l'équilibre électrochimique qui s'établit entre le $CO_2$, $O_2$ et l'électrolyte à l'interface des électrodes. Ainsi, le capteur forme une cellule électrochimique qui peut être schématisée comme suit:

$$Au \mid BaCO_3, Na_2CO_3, Ag_2SO_4 \mid Ag$$

La réaction d'équilibre à l'électrode sensible entre le carbonate, l'oxygène et le dioxyde de carbone est la suivante:

$$\tfrac{1}{2} O_2 + 2\,e \longleftrightarrow O^{2-} \qquad (1.12)$$

$$CO_2 + O^{2-} \longleftrightarrow CO_3^{2-} \qquad (1.13)$$

La réaction globale à cette électrode est donc:

$$\tfrac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2\,e \longleftrightarrow CO_3^{2-} \qquad (1.14)$$

La FEM engendrée par cet équilibre est donnée par l'équation de Nernst (1.11) comme suit:

$$E_{sens} = E^0_{sens} + \frac{RT}{4F}\ln\left(P_{O_2}\right) - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\left[CO_3^{2-}\right]}{P_{CO_2}}\right) \qquad (1.15)$$

À l'électrode de référence, nous avons la réaction d'équilibre entre l'argent et son ion:

$$Ag \longleftrightarrow Ag^+ + e \qquad (1.16)$$

L'activité de l'argent est égale à 1 puisque l'électrode est un solide pur et dense. Donc, le potentiel de l'électrode de référence, $E_{ref}$, s'écrit selon l'équation de Nernst:

$$E_{ox} = E_{ox}^{0} - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{1}{[Ag^{+}]}\right) \qquad (1.17)$$

Selon l'équation 1.4, la FEM de la cellule électrochimique s'écrit alors:

$$E_{cell} = E_{cell}^{0} + \frac{RT}{4F}\ln\left(P_{O_2}\right) - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{[Ag^{+}][CO_3^{2-}]}{P_{CO_2}}\right) \qquad (1.18)$$

Dans les conditions réelles de fonctionnement du capteur, la pression partielle de l'oxygène demeure constante et les variations de concentration en ion argent et en ion carbonate dans l'électrolyte sont négligeables. Nous pouvons alors considérer ces quantités comme étant constantes. Nous pouvons donc poser:

$$[Ag^{+}] = \alpha$$

$$[CO_3^{2-}] = \beta$$

$$P_{O2} = \gamma$$

ce qui conduit à la relation suivante:

$$E_{cell} = E_{cell}^{0} - \frac{RT}{2F}\ln(\alpha\beta) + \frac{RT}{4F}\ln(\gamma) + \frac{RT}{2F}\ln\left(P_{CO_2}\right) \qquad (1.19)$$

En regroupant les trois premiers termes de cette équation, nous obtenons l'équation finale suivante

$$E_{cell} = K + \frac{RT}{2F} \ln\left(P_{CO_2}\right) \qquad (1.20)$$

où K est un terme qui dépend de la température.

*1.3.5 Comportement du capteur de $CO_2$*

1.3.5.1 Effet de la température et de la concentration de $CO_2$

Le traitement précédent est valable pour n'importe quel type de cellule électrochimique, ce qui sous-entend qu'il y a une libre circulation des ions dans l'électrolyte et un échange d'électrons au niveau des électrodes. Dans un solide, la mobilité des ions est très faible à la température ambiante. Cette mobilité est fortement activée par la température. Dans le cas de l'électrolyte de carbonate, on note l'apparition d'une FEM et d'une réponse stable du capteur à une température voisine de 300 °C. Les capteurs potentiométriques de $CO_2$ à électrolyte solide doivent donc être chauffés à une température d'environ 300 °C pour fonctionner.

L'équation 1.20 est très importante puisqu'elle décrit la réponse du capteur en fonction de la pression partielle ou de la concentration de $CO_2$. En effet, la FEM varie linéairement avec le logarithme de la pression partielle de $CO_2$. En traçant le graphique de la FEM en fonction du logarithme de la concentration de $CO_2$, on obtient une droite. Le premier terme de l'équation 1.20 correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite. Cette ordonnée à l'origine est, pour une pression d'oxygène et une concentration en ion argent

données, fonction de la température. Le deuxième terme de l'équation 1.20 décrit la réponse du capteur à une variation de la pression partielle de $CO_2$. La pente de la droite dépend du quotient RT/2F. Plus la température est élevée, plus la pente est grande. Ainsi, le capteur est d'autant plus sensible que la pente de la droite est grande car une faible variation de la concentration en $CO_2$ provoque un changement plus important de la FEM.

1.3.5.2 Mécanisme de fonctionnement du capteur

La figure 1.2 présente le mécanisme de fonctionnement du capteur de $CO_2$. Le capteur est d'abord chauffé et maintenu à une température de 300 °C et plus dans un atmosphère sans $CO_2$. Le $CO_2$ est ensuite introduit dans le gaz et diffuse à travers l'électrode sensible jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. La molécule de $O_2$, adsorbée à la surface de l'électrode sensible, est réduite pour former l'ion $O^{2-}$. À l'interface électrode/électrolyte, un équilibre s'établit entre les ions $CO_3^{2-}$, $O^{2-}$ et le $CO_2$. Cet équilibre engendre une FEM dont la valeur est fonction de la pression partielle de $CO_2$ dans le gaz.

À l'interface électrode de référence/électrolyte, nous avons l'équilibre entre l'argent métallique et son ion $Ag^+$. La FEM engendrée par cet équilibre est indépendante de la quantité de $CO_2$. La FEM va donc rester constante à l'électrode de référence. Une question se pose cependant: Pourquoi n'y a-t-il pas la même réaction d'équilibre à

l'électrode de référence et à l'électrode sensible ? Dans ce cas, la FEM de la cellule serait nulle. Pour répondre à cette question, nous devons considérer que lorsque deux réactions sont en compétition à une électrode, la réaction qui se produit est celle qui est la plus réversible.

La réversibilité d'une réaction se mesure par son courant d'échange. Plus le courant d'échange est élevé, plus la réaction est réversible. Ce courant correspond à l'échange d'électrons à l'électrode entre les espèces chimiques impliquées dans la réaction. Les courants d'échange des réactions en solution aqueuse peuvent se trouver dans la littérature. Il est connu que le courant d'échange associé à la réaction de réduction de l'oxygène est très faible que ce soit en milieu acide, basique ou dans un électrolyte solide(Essalik [8]). Il est donc raisonnable de supposer que le courant d'échange du couple $Ag/Ag^+$ dans l'électrolyte est supérieur à celui associé à réduction de l'oxygène à l'électrode sensible. Ceci explique pourquoi c'est la réaction d'équilibre de l'argent avec son ion qui se produit effectivement à l'électrode de référence.

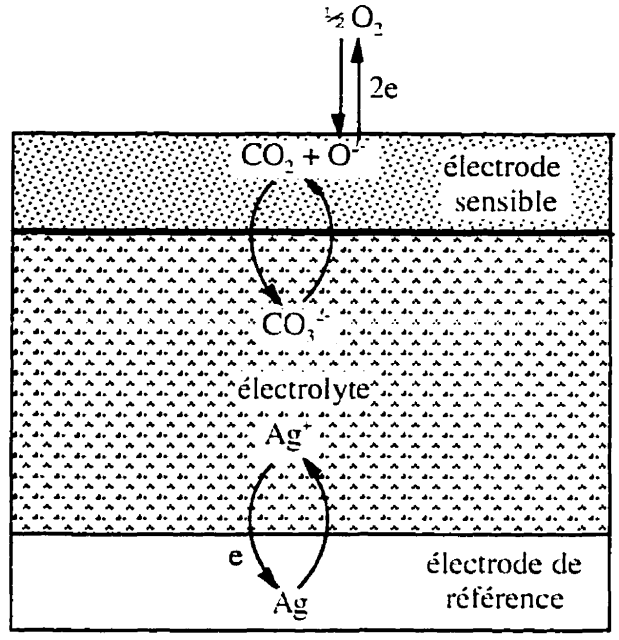



Figure 1.2: fonctionnement du capteur potentiométrique à électrolyte solide utilisé pour la détection de $CO_2$.

## 1.4 CHOIX DE LA NATURE DES ÉLECTRODES

Il est possible d'utiliser d'autres métaux que l'or pour l'électrode sensible et l'argent pour l'électrode de référence.

Les métaux utilisés dans la fabrication de l'électrode sensible doivent être le plus conducteur possible et bien se comporter chimiquement et mécaniquement à haute température. Ils doivent ainsi être inertes chimiquement pour ne pas qu'une réaction à l'électrode induise un potentiel mixte se superposant au signal. Le stress mécanique dans l'électrode doit également être le plus faible possible afin que l'adhérence de l'électrode sur l'électrolyte soit préservée durant le chauffage du capteur.

Dans le cas de l'électrode de référence, le métal utilisé doit avoir les mêmes qualités que celui de l'électrode sensible. De plus, il faut que le courant d'échange de la réaction entre le métal et son ion soit élevé afin que la réaction soit très réversible. Finalement, le sel métallique utilisé pour introduire les ions du métal dans l'électrolyte doit être stable à la température de fonctionnement du capteur et ne doit pas réagir chimiquement avec l'électrolyte.

Pour l'électrode sensible, l'or et le platine ont été utilisés car ce sont des métaux nobles, donc inertes chimiquement, ayant une bonne conductivité électrique. Pour l'électrode de référence, nous avons employé l'argent et le palladium. L'argent est un métal noble, difficile à oxyder, bon conducteur, qui possède des sels stables à haute température (exemple: $Ag_2SO_4$ fond à 652 °C) et dont le courant d'échange de la réaction d'équilibre avec son ion est élevé. Cependant, plus loin seront abordés les problèmes rencontrés avec l'utilisation de l'argent et qui sont reliés au bas point de fusion de ce métal (961 °C). Nous avons donc utilisé, en remplacement de l'argent, le palladium comme électrode de référence car il possède les mêmes qualités que l'argent mais avec un point de fusion beaucoup plus élevé (1552 °C). Le palladium possède également un sel, le chlorure de palladium ($PdCl_2$), stable jusqu'à 680 °C. À l'électrode de référence, la réaction d'équilibre du couple $Pd/Pd^{2+}$ est alors:

$$Pd \longrightarrow Pd^{2+} + 2e \qquad (1.21)$$

La réversiblité de cette réaction est de plus supérieure à celle du couple $Ag/Ag^+$. Le potentiel à l'électrode de référence sera donc le potentiel de la réaction 1.21 donné par l'équation de Nernst et la réponse du capteur sera du même type que celle avec l'argent.

## 1.5 DÉFINITIONS RELATIVES À LA RÉPONSE DU CAPTEUR

Il est important de définir les termes employés pour décrire le comportement et la réponse d'un capteur potentiométrique à une certaine concentration de gaz à détecter. C'est à partir de ces caractéristiques que seront décrites les performances des capteurs.

*sensibilité:* étant donné que la réponse du capteur suit une loi logarithmique, le changement de FEM est plus grand pour les faibles concentrations comparativement aux fortes concentrations. C'est pourquoi la sensibilité du capteur sera définie par la valeur de la pente de la droite sur un graphique de la FEM en fonction du logarithme de la concentration ou pression partielle du gaz à détecter. Plus cette pente est élevée, plus le capteur est sensible.

*réversibilité:* capacité du capteur à retourner à sa valeur de FEM initiale lorsqu'on passe d'une certaine concentration de gaz à une concentration de départ. Si le capteur retourne à cette valeur, le capteur est réversible.

*sélectivité:* capacité du capteur à répondre uniquement à quelques gaz (idéalement un seul). Moins il répond à différents gaz en même temps, plus le capteur est sélectif.

*Intervalle de détection:* intervalle de concentration pour lequel le capteur répond au gaz à détecter.

*seuil de détection:* concentration minimale de gaz à laquelle le capteur répond au gaz à détecter.

*temps de réponse:* puisque le changement de FEM dans le temps suit une loi exponentielle, le temps de réponse du capteur sera défini comme le temps requis au capteur pour atteindre 90 % de sa valeur finale lorsque l'on passe d'une concentration inférieure à une concentration supérieure.

*temps de recouvrement:* de la même façon que le temps de réponse, le temps de recouvrement du capteur sera défini comme le temps requis au capteur pour atteindre 90 % de sa valeur finale lorsque l'on passe d'une concentration supérieure à une concentration inférieure.

RÉSUMÉ

Depuis plus de 20 ans, plusieurs équipes de recherches ont travaillé sur la détection de gaz avec des capteurs potentiométriques à électrolyte solide et démontré la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la fiabilité de ces capteurs. Ces capteurs sont composés de trois éléments: un électrolyte composé d'un mélange de sels et de deux électrodes métalliques (l'une agit comme électrode sensible au gaz et l'autre comme électrode de référence). La réponse du capteur est la FEM mesurée entre les deux électrodes. Cette FEM est régie par l'équation de Nernst qui énonce que celle-ci varie selon le logarithme de la concentration du gaz. La sensibilité du capteur est fonction de la température de fonctionnement qui doit être de 300 °C et plus pour que la mobilité des ions de l'électolyte soit suffisante pour assurer la conduction ionique.

Les capteurs réalisés jusqu'à maintenant par les différentes équipes de recherche sont des capteurs massifs dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre. La technologie des dépôts de couches minces permet d'envisager la fabrication de capteurs intégrés de dimensions de l'ordre du millimètre ou de la fraction de millimètre. Ceci permettrait de produire des capteurs à un coût moindre, de pouvoir les utiliser dans des applications nécessitant une mesure *in situ*, de diminuer considérablement la consommation d'énergie pour le chauffage du capteur et d'intégrer plusieurs types de capteurs dans un même boîtier.

# CHAPITRE II

# MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

L'objectif de ce chapitre est de décrire les procédés de fabrication et les méthodes de caractérisation des capteurs potentiométriques de gaz à électrolyte solide utilisés dans le cadre de ce projet. Nous nous sommes limités au cas du capteur de $CO_2$ car la théorie, les aspects technologiques de fabrication et les phénomènes physiques mis en jeu sont essentiellement les mêmes pour les capteurs de $NO_x$ et $SO_x$.

Dans un premier temps, nous avons fabriqué des capteurs massifs, c'est-à-dire des capteurs dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre. La réponse de ces capteurs a été déterminée et quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques ont été caractérisées. Nous avons ensuite fabriqué des capteurs intégrés dont les dimensions sont de l'ordre de la fraction du millimètre. Ces capteurs ont été fabriqués en utilisant les technologies de dépôt de couches minces. Les caractéristiques de réponse et les propriétés physico-chimiques ont ensuite été comparées à celles des capteurs massifs.

## 2.1 PRÉPARATION DES CAPTEURS MASSIFS

La figure 2.1 présente une vue en coupe du capteur massif réalisé dans le cadre de ce projet. Ce capteur est composé de deux électrodes métalliques séparées par un

électrolyte solide. Cette section du chapitre décrit la méthode de préparation de l'électrolyte et des électrodes du capteur massif.

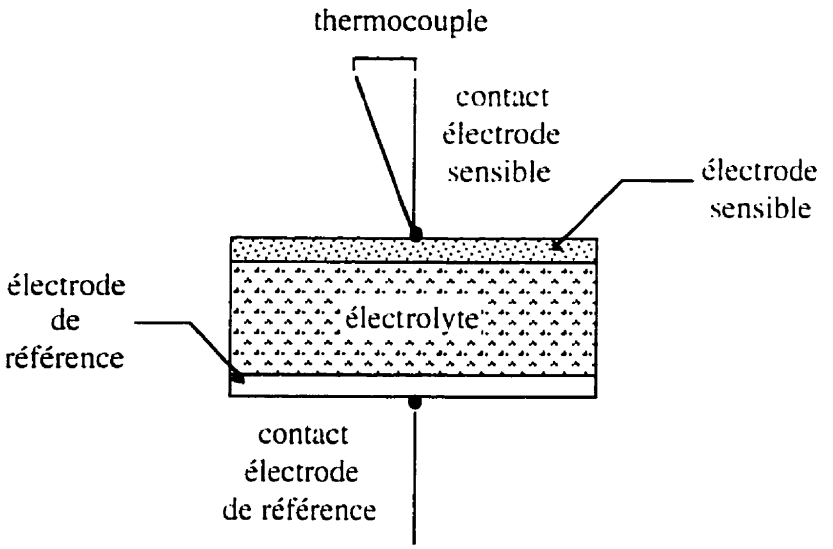



Figure 2.1: capteur potentiométrique à électrolyte solide de type massif.

*2.1.1 Préparation de l'électrolyte*

L'électrolyte est composé d'un mélange de carbonate et d'un sel d'argent. Nous avons réalisé trois mélanges électrolytiques contenant des quantités différentes en sel d'argent. La composition de chacun de ces mélanges électrolytiques est donnée dans le tableau 2.1. Le rôle du sel d'argent est d'incorporer dans l'électrolyte les ions $Ag^+$ qui vont assurer l'équilibre avec l'argent métallique de l'électrode de référence. Nous avons réalisé des mélanges contenant entre 3 et 10 % $Ag_2SO_4$ en se basant sur le fait que Gauthier et al. [12] faisaient varier la concentration en $Ag_2SO_4$ dans leurs électrolytes

entre 0,1 et 15 %. La fonction du $Na_2CO_3$ et du $BaCO_3$ est de fournir des ions $CO_3^{2-}$. Les ions $CO_3^{2-}$ sont nécessaires, car ils font partie de l'équilibre avec l'oxygène et le dioxyde de carbone à l'électrode sensible. Le rapport molaire entre $BaCO_3$ et $Na_2CO_3$ a été fixé à environ 1,7:1 afin de donner au capteur une résistance aux perturbations de la réponse causées par la présence d'humidité dans l'air. Cet effet, décrit par Miura et al. [27-28], sera expliqué dans la sous-section 3.1.1.2.

Tableau 2.1: composition, en pourcentage molaire, de l'électrolyte des capteurs massifs avec référence en argent.

| Mélanges | $Na_2CO_3$ | $BaCO_3$ | $Ag_2SO_4$ |
|---|---|---|---|
| A | 38 % | 57 % | 5 % |
| B | 39 % | 58 % | 3 % |
| C | 36 % | 54 % | 10 % |

Toutes les poudres utilisées dans les mélanges proviennent de la compagnie OMEGA et ont une pureté égale ou supérieure à 99,5 %. Les poudres sont d'abord déshydratées dans un four à 150°C pendant au moins 24 heures. Ensuite, elles sont pesées et mélangées selon leurs proportions respectives. Le mélange est ensuite broyé et tamisé jusqu'à l'obtention d'une taille de particules de 100 µm et moins.

Environ 0,3 g du mélange est ensuite soumis à une pression de 40 MPa à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale pour former une pastille circulaire de 1 centimètre de diamètre et de 1 millimètre d'épaisseur. Cette pastille forme l'électrolyte solide du capteur massif.

*2.1.2 Fabrication des électrodes*

L'électrode de référence en argent est déposée par application d'une pâte d'argent sur une des faces de la pastille. Cette pâte est une suspension de particules d'argent dans un solvant organique. Une fois appliquée, la pâte est chauffée à 150°C pendant 1 heure pour évaporer le solvant et ne laisser que l'argent. Dans quelques cas, l'électrode de référence a été réalisée par évaporation de 0.5 µm d'argent.

L'électrode sensible en or est obtenue par pressage de la poudre d'or sur l'autre face de la pastille à l'aide de la presse uniaxiale pour former une couche d'une fraction de millimètre d'épaisseur. Des électrodes sensibles ont également été réalisées par pulvérisation cathodique d'une couche de 0.5 µm d'or ou de platine.

*2.1.3 Capteurs avec électrode de référence en palladium*

Comme il a été discuté dans le chapitre I (section 1.4), l'argent de l'électrode de référence a été remplacé par le palladium dans certains capteurs. Le tableau 2.2 présente la composition de l'électrolyte dans ce type de capteur. La méthode de préparation de l'électrolyte est semblable.

Tableau 2.2: composition, en pourcentage molaire, de l'électrolyte des capteurs massifs avec électrode de référence en palladium.

| $Na_2CO_3$ | $BaCO_3$ | $PdCl_2$ |
|---|---|---|
| 34 % | 58 % | 8 % |

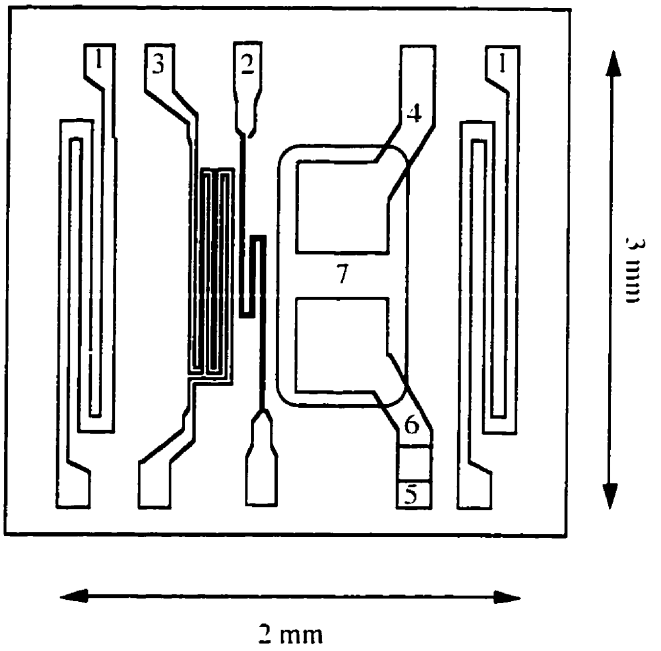
L'électrode sensible en platine d'une épaisseur de 0,5 µm est déposée par pulvérisation cathodique et l'électrode de référence en palladium d'une épaisseur de 0,5 µm est déposée par évaporation.

## 2.2 PRÉPARATION DES CAPTEURS INTÉGRÉS

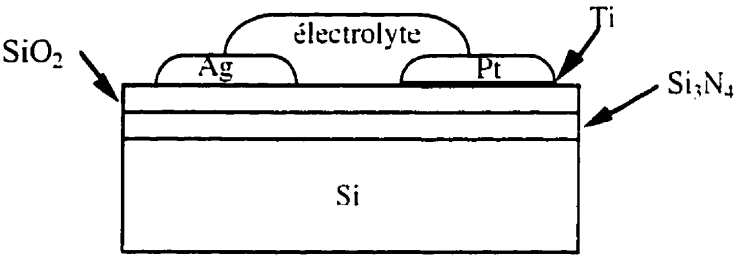
Un des objectifs principaux de ce projet est la réalisation d'un capteur de $CO_2$ sous forme intégré sur un substrat de silicium en utilisant les procédés de fabrication utilisés dans l'industrie micro-électronique. Le design de ce capteur doit donc être compatible aux étapes de fabrication micro-électronique, être sensible au $CO_2$ et présenter une réponse obéissant à la loi de Nernst.

### *2.2.1 Design du capteur*

Le capteur intégré comporte trois parties principales: l'élément chauffant, le dispositif de mesure de température et la cellule électrochimique constituant le capteur lui-même. Ces trois éléments sont intégrés sur un même substrat et sont réalisés par dépôt de couches minces. La figure 2.2 présente une vue en plan et en coupe du dispositif réalisé dans le cadre de ce projet.




a




b

Figure 2.2: (a) vue en plan du design des capteurs intégrés: (1) éléments chauffants périphériques (2) élément chauffant central (3) RTD (4) électrode sensible (5) contact en platine (6) électrode sensible (7) électrolyte.
(b) vue en coupe de la cellule électrochimique.

L'élément chauffant consiste en une résistance de platine de 60 Ω dans laquelle circule un courant. Ce courant produit par effet Joule la chaleur nécessaire au chauffage du capteur.

Le dispositif de mesure de la température utilisé est un RTD (Resistive Temperature Detector). Il consiste en une résistance de platine conçue de façon à ce que sa résistance égale 100 Ω à 0 °C. Une augmentation de température entraîne une augmentation de la résistance du RTD (un phénomène commun pour les matériaux métalliques). Cette augmentation de résistance suit une loi linéaire de la forme:

$$R = R_0(1 + \alpha_0 T) \qquad (2.1)$$

où $R_0$ est la valeur de la résistance à 0 °C, $\alpha_0$ est le coefficient de température du platine à 0 °C et T est la température en °C. Un système électronique *Eurotherm*, convertit l'augmentation de résistance du RTD en température et affiche celle-ci. La calibration du RTD est effectuée en entrant dans le système les valeurs $R_0$ et $\alpha_0$. Le système assume que ces valeurs restent constantes dans tout l'intervalle de température mesuré.

L'électrode de référence du capteur en argent et l'électrode sensible en platine sont obtenues par dépôt de couches minces. L'électrolyte est obtenu par dépôt en couche mince de carbonate du mélange A.

*2.2.2 Techniques de dépôt des couches minces*

Les techniques et les systèmes utilisés dans ce projet pour effectuer les dépôts des couches minces nécessaires à la fabrication des capteurs intégrés seront décrits dans

cette sous-section. Ces techniques sont la pulvérisation cathodique RF et l'évaporation pour le dépôt de couches minces métalliques, et la pulvérisation cathodique RF de céramiques pour le dépôt de l'électrolyte.

2.2.2.1 Pulvérisation cathodique des métaux

La pulvérisation cathodique consiste à créer un plasma d'argon dans une enceinte sous vide contenant l'échantillon. Le plasma est réalisé en appliquant une haute tension négative à une cible ayant la même composition chimique que le matériau à déposer. Les ions $Ar^+$, présents dans le plasma, sont alors accélérés par le champ électrique se trouvant à proximité de la cible pour entrer en collision avec celle-ci. Ces collisions entraînent l'éjection des atomes constituant la cible et qui vont se déposer sur l'échantillon en formant une couche mince. La pulvérisation est réalisée sous atmosphère d'argon à une pression allant de quelques mTorr à quelques centaines de mTorr dans une chambre où un vide de base inférieur à $5X10^{-7}$ Torr a été préalablement effectué afin d'éviter une contamination de l'échantillon.

Le système utilisé pour effectuer la pulvérisation des métaux est une enceinte munie d'une source RF à 13,56 MHz et d'une cible montée sur un magnétron. Le magnétron est un ensemble d'aimants montés sur la cathode de façon à produire un champ magnétique à proximité de la cible et parallèle à la surface de celle-ci. Ce champ magnétique capture et maintient près de la cible les électrons secondaires qui sont émis

par la cible et qui maintiennent le plasma. Ces électrons ionisent alors l'argon pour former des ions $Ar^+$. C'est ions sont ensuite accélérés par le champ électrique et entrent en collision avec la cible. Ce montage permet d'augmenter significativement l'efficacité de la pulvérisation (facteur 10) par rapport à un système sans magnétron et ce sans augmenter la puissance.

L'enceinte de pulvérisation est équipée d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe cryogénique permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de $10^{-10}$ Torr. Elle est munie, également, de six cibles différentes et d'un porte-échantillon rotatif. Ce dispositif permet de déposer plusieurs couches minces de matériaux différents sur un même substrat sans rompre le vide. Le substrat n'est pas chauffé ou refroidit par un système extérieur durant la pulvérisation. Le chauffage du substrat durant le dépôt est relativement faible et estimé à 100-150 °C.

2.2.2.2 Évaporation des métaux

La technique d'évaporation des métaux consiste à chauffer, dans une enceinte sous vide, le métal à déposer jusqu'à sa température d'évaporation. La vapeur métallique va alors se condenser sur l'échantillon en formant une couche mince.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce projet est muni d'un système de chauffage par faisceau d'électrons (e-beam). Le faisceau d'électrons est émis par un filament de tungstène. Il est ensuite accéléré par un champ magnétique et focalisé sur un creuset

contenant le métal à évaporer. Les collisions entre les électrons et le métal produisent suffisamment de chaleur pour évaporer ce dernier. Le faisceau d'électrons est dirigé à l'aide du champ magnétique de façon à balayer l'intérieur du creuset permettant ainsi de chauffer uniformément le métal. Le creuset est refroidi par un système de circulation d'eau. L'évaporation par faisceau d'électrons permet d'évaporer des métaux à haut point de fusion tels que le tungstène et le platine tout en évitant la contamination au tungstène provenant d'une évaporation du filament. Des creusets contenant différents métaux sont montés sur un carrousel de façon à évaporer plusieurs couches de métaux sur un même échantillon sans rompre le vide. Les évaporations sont effectuées à une pression inférieure à $10^{-6}$ Torr et l'échantillon n'est pas soumis à un système de chauffage ou de refroidissement.

2.2.2.3 Pulvérisation des céramiques

Les dépôts de couches minces d'électrolyte solide sont effectués au moyen de la pulvérisation cathodique à partir de cibles de céramique. Le principe est le même que la pulvérisation des métaux. Cependant, puisque le matériau à pulvériser est un isolant, il est nécessaire d'utiliser une source RF adaptée à l'impédance de la cible afin d'avoir un maximum de transmission de puissance dans le plasma. La pulvérisation permet le dépôt de couches minces de matériaux complexes tout en conservant la stoechiométrie de ceux-ci.

Dans ce projet, le système utilisé pour le dépôt de l'électrolyte est une enceinte de pulvérisation uniquement dédiée au dépôt de céramiques. Cette enceinte, contenant trois cibles différentes, est munie d'une pompe turbo-moléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de $10^{-8}$ Torr. Les cibles sont montées sur des magnétrons et une source RF à 13,56 MHz munie d'un système d'adaptation d'impédance est utilisée. Les pulvérisations peuvent être effectuées sous atmosphère d'argon, de dioxyde de carbone, d'oxygène ou d'un mélange des trois gaz selon les proportions désirées. La pression utilisée peut varier de quelques mTorr à quelques centaines de mTorr.

*2.2.3 Fabrication des capteurs intégrés*

2.2.3.1 Substrat

Les capteurs sont fabriqués sur des substrats de silicium provenant de gaufres de 100 mm ou de 150 mm de diamètre sur lesquelles on retrouve une bi-couche de $SiO_2$ de 180 nm crue par oxydation thermique et de $Si_3N_4$ de 200 nm déposée par LPCVD. Cette bi-couche de diélectrique permet d'isoler électriquement les dispositifs les uns des autres. En effet, la résistivité du silicium à 300 °C est de l'ordre de 0,9 Ω.cm. Sans cette couche isolante, il y aurait donc à cette température un important courant de fuite à travers le substrat qui causerait une défaillance du dispositif. Ces étapes de fabrication sont réalisées en milieu industriel par la compagnie Mitel S.C.C. La gaufre est ensuite clivée en quatre échantillons de 50 X 50 mm.

Les échantillons sont d'abord nettoyés des contaminants organiques, successivement dans des solutions d'opti-clear, d'acétone, d'isopropanol et d'eau déionisée et ceci dans des bains d'ultrasons pour déloger les particules qui ont adhéré à la surface.

2.2.3.2 Formation des éléments en platine

a) Dépôt métallique

Une couche de platine de 200 nm est d'abord déposée à la surface de l'échantillon par pulvérisation. Une couche d'adhérence de titane est utilisée, car l'adhérence du platine sur le nitrure de silicium est mauvaise. La couche de titane de 10 nm d'épaisseur est pulvérisée, puis la couche de platine est immédiatement déposée sans exposer l'échantillon à l'atmosphère. La pulvérisation du platine est effectuée à une pression d'argon de 18 mTorr afin de minimiser les contraintes dans la couche. En effet, les contraintes dans les couches minces déposées par pulvérisation dépendent de la pression d'argon lors du dépôt (Murarka [30]). Le tableau 2.3 résume les conditions de dépôt utilisées.

Tableau 2.3: conditions utilisées pour le dépôt du platine par pulvérisation cathodique.

| Débit de gaz | Pression | Puissance | Taux de dépôt |
|---|---|---|---|
| 10 sccm | 18 mTorr | 300 W | 6-12 nm/min |

b) Photolithographie

Les éléments en platine (éléments chauffants, RTD et électrode sensible) sont définis par photolithographie. Une photorésine positive (HPR 504) est d'abord appliquée uniformément sur l'échantillon à l'aide d'une tournette en rotation à une vitesse de 3 800 tours/minute pendant 35 secondes. La photorésine est ensuite recuite à 102 °C pendant 45 secondes afin d'évaporer les solvants contenus dans celle-ci, ce qui améliore l'adhérence avec le substrat. L'échantillon est ensuite exposé à une source de rayons ultraviolets de la raie i-line du mercure (365 nm) à travers le photomasque contenant les motifs à reproduire. L'exposition est réalisée par contact direct entre l'échantillon et le photomasque pendant 15 secondes. La résine est ensuite développée pendant 30 secondes dans le développeur de résine HPRD 419 et recuite à 112 °C pendant 45 secondes pour la durcir et la rendre suffisamment adhérente au substrat afin de résister à l'attaque chimique du platine.

La gravure chimique du platine des régions exposées par le procédé photolithographique est ensuite effectuée dans une solution de $H_2O$:HCl:$HNO_3$ dans les proportions de 8:7:1 en volume pendant environ deux minutes (taux de gravure: 100 nm/minute) à une température de 85 °C, la résine servant de masque pour la gravure. La photorésine résiduelle est ensuite retirée par immersion dans un solvant à résine

(Microstrip 2001) pendant quelques heures. À la fin de cette étape, l'échantillon est nettoyé selon la même procédure que pour le nettoyage du substrat.

2.2.3.3 Formation de l'électrode d'argent

L'électrode de référence en argent du capteur est réalisée par le procédé «lift off». Ce procédé consiste à réaliser une étape de photolithographie de façon à ouvrir des fenêtres dans la photorésine aux endroits où l'argent doit être déposé. La photorésine sert alors de masque pour le dépôt métallique.

a) Photolithographie

La photorésine positive BPRS 1000 est d'abord appliquée sur l'échantillon à l'aide de la tournette pendant 35 secondes à 3000 tours/minute et recuite à 112°C pendant une minute. Les motifs des électrodes d'argent sont ensuite projetés sur l'échantillon par contact direct avec le photomasque. L'échantillon est exposé aux rayons ultraviolets pendant sept secondes. La photorésine est ensuite développée pendant une minute dans le développeur de résine LSI 3:1.

b) Dépôt métallique

Une couche mince d'argent de 200 nm d'épaisseur est déposée par évaporation. La photorésine est ensuite retirée par dissolution dans l'acétone. Sa dissolution entraîne le

métal avec elle et laisse les motifs des électrodes. Ce procédé permet de réaliser les électrodes d'argent en évitant une étape de gravure chimique.

2.2.3.4 Dépôt de l'électrolyte

Une couche d'électrolyte solide de 400 nm d'épaisseur est déposée entre les électrodes et sur une partie de celles-ci par pulvérisation cathodique.

a) Préparation de la cible

La cible utilisée pour la pulvérisation de l'électrolyte est préparée à partir du carbonate du mélange A. La déshydratation, le mélange et le broyage des poudres sont effectués selon la même procédure que pour la fabrication des capteurs massifs (sous-section 2.1.1). Environ 25 g du mélange est ensuite pressé à 40 MPa à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale dans un moule de 5,7 cm de diamètre pour former une pastille circulaire de quelques millimètres d'épaisseur. Cette cible est cependant trop fragile et trop poreuse pour être ainsi chargée dans le pulvérisateur.

C'est pourquoi la cible est enveloppée dans un sac étanche de polypropylène dont l'intérieur est débarrassé de toute trace d'air et soumise à une pression de 275 MPa dans une presse isostatique. Une presse isostatique consiste en une cuve remplie d'huile dans laquelle sont plongées les cibles enveloppées dans leur sac de polypropylène. Une presse pneumatique applique ensuite la pression désirée sur l'huile. La cible subit alors

une pression iso-directionnelle ce qui permet d'appliquer une très forte pression sans endommager celle-ci. Après cette étape, la cible est suffisamment robuste et dense pour être chargée dans le pulvérisateur.

b) Pulvérisation

Le dépôt sélectif de l'électrolyte sur le substrat est réalisé à travers un masque de dépôt en laiton de 150 µm d'épaisseur ayant des ouvertures correspondant aux endroits où l'électrolyte doit être déposé lors de la pulvérisation. La pulvérisation est réalisée selon les conditions de dépôt résumées dans le tableau 2.4 avec le masque directement appliqué sur l'échantillon.

Tableau 2.4: conditions utilisées pour le dépôt de l'électrolyte par pulvérisation cathodique.

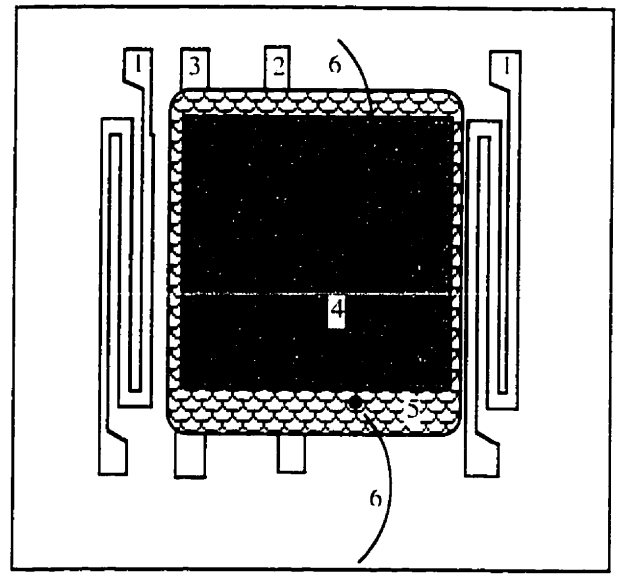
| Débit de gaz | Pression | Puissance | Taux de dépôt |
|---|---|---|---|
| 10 sccm | 10 mTorr | 80 W | 6.7 nm/min |

## 2.3 PRÉPARATION DES CAPTEURS HYBRIDES

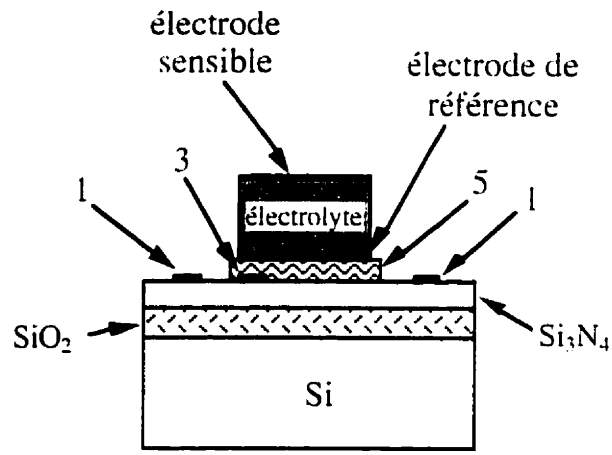
Cette section décrit la fabrication des capteurs que nous appellerons «hybrides». Ils sont hybrides, car ils intègrent dans un même dispositif les procédés de fabrication des capteurs massifs et des capteurs intégrés. Ainsi, la cellule électrochimique est fabriquée selon le même procédé que pour les capteurs massifs tandis que l'élément chauffant et le dispositif de mesure de température (RTD) sont fabriqués par dépôt de

couches minces. Nous avons tenu compte du gradient de température entre le RTD et l'électrode sensible en mesurant la température à l'aide d'un thermocouple. Nous avons trouvé une différence de 50 °C entre la valeur donnée par le RTD et la température mesurée à l'électrode sensible pour des températures comprises entre 300 et 400 °C. Nous avons donc considéré, pour tous les capteurs hybrides réalisés, que la température de fonctionnement du capteur était de 50 °C supérieure à la valeur donnée par le RTD.

L'électrolyte et les électrodes du capteur sont d'abord préparés de la même façon que les capteurs massifs. Le procédé est décrit dans les sous-sections 2.1.1 et 2.1.2. Ensuite, des morceaux d'environ 2X2 mm sont découpés et disposés sur les dés des capteurs intégrés. Le capteur est alors collé sur le dé, avec l'électrode de référence face vers le bas, avec de la colle d'argent. Finalement, les dés sont installés dans leur boîtier et les électrodes, les éléments chauffants et le RTD sont contactés aux pattes par des fils d'or selon la procédure qui sera décrite dans section 2.5. Le contact de l'électrode de référence est réalisé sur la colle d'argent. La figure 2.3 présente le design des capteurs hybrides.




a




b

Figure 2.3: (a) vue en plan du design des capteurs hybrides: (1) éléments chauffants périphériques (2) élément chauffant central (3) RTD (4) cellule électrochimique (5) pâte d'argent (6) contacts en or.
(b) vue en coupe.

Ce montage permet de tester plus facilement les capteurs massifs, car la manipulation en est plus aisée et les capteurs hybrides sont plus robustes que les

capteurs massifs. De plus, la quantité d'énergie consommée pour le chauffage du capteur est considérablement réduite en raison de la surface de chauffage beaucoup plus petite et de la proximité du capteur et des éléments chauffants.

## 2.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTROLYTE

En raison de l'importance de l'électrolyte dans le fonctionnement du capteur, plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques ont été employées. La morphologie de l'électrolyte a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), la composition chimique a été analysée par spectroscopie des photo-électrons de rayons X (XPS) et la structure cristalline des couches a été étudiée à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (XRD) en angle rasant. Dans cette section seront décrites ces différentes techniques et les appareils utilisés.

### *2.4.1 Microscopie électronique à balayage*

La morphologie de l'électrolyte a été caractérisée par MEB. L'appareil utilisé est un Philips XL 20 muni d'un filament de tungstène qui, lorsqu'il est chauffé, émet un faisceau d'électrons. Ce faisceau est ensuite focalisé et dirigé à l'aide d'un système de lentilles magnétiques et de condensateurs électriques de façon à balayer la surface de l'échantillon. Les électrons en entrant en collision avec l'échantillon, provoquent l'émission d'électrons secondaires qui sont captés par un détecteur. L'image d'intensité d'émission des électrons secondaires ainsi obtenue révèle la topographie de l'échantillon

et permet d'observer des détails d'un µm et moins. Nous avons observé, avec cet instrument, des caractéristiques telles que la taille des particules dans l'électrolyte et la porosité.

*2.4.2 Spectroscopie des photo-électrons de rayons X*

La composition chimique de l'électrolyte a été analysée par XPS. L'analyse a été effectuée avec le spectromètre ESCALAB MK II ESCA/AUGER du laboratoire ESCALAB. La technique XPS consiste en une analyse à haute résolution des énergies de liaisons des photo-électrons émis depuis les niveaux atomiques des couches inférieures. C'est une méthode d'analyse de surface en raison du faible parcours moyen des électrons émis (≈1 nm) et permet d'identifier les éléments en présence grâce à un effet de déplacement chimique. Il est également possible d'obtenir des renseignements sur la charge et l'environnement chimique de l'atome considéré.

En XPS, les pics électroniques résultent de l'éjection d'électrons de l'atome. Ces pics sont caractérisés, pour un élément donné, par une énergie de liaison $E_l$. L'énergie de liaison absolue d'un électron est définie par la différence entre les énergies totales du système initial à étudier $E_i$, neutre dans son état fondamental (N électrons), et du système final ionisé $E_f$, avec une lacune créée par le départ d'un photo-électron (N-1 électrons).

$$E_l = E_f^{N-1} - E_i^N \qquad (2.2)$$

Le type de liaison entre l'atome considéré et ses voisins s'obtient en considérant la différence $\Delta E_l$ (déplacement chimique) d'énergies de liaison pour l'élément neutre isolé et pour cet élément dans le solide ou le composé étudié:

$$\Delta E_l = \Delta E_i - \Delta E_f \qquad (2.3)$$

La méthode d'analyse consiste à comparer les valeurs de déplacement chimique expérimentales à celles observées pour des composés bien définis et connus. D'une façon générale, quand un atome perd des électrons du fait d'une liaison chimique, l'attraction du noyau sur les électrons ne change pas mais les forces de répulsion dans le nuage électronique sont diminuées. Ceci entraîne un abaissement de l'énergie de liaison de tous les niveaux atomiques et, par conséquent, un déplacement positif de la valeur de $E_l$. Le phénomène inverse se produit si l'atome s'enrichit en électrons. Ces considérations simples donnent une idée qualitative sur les transferts électroniques.

*2.4.3 Diffraction des rayons X à angle rasant*

La cristallinité de l'électrolyte a été analysée par XRD à angle rasant à l'aide du diffractomètre de rayons X de Siemens. Cette technique permet d'identifier des composés en observant la position des pics de diffraction de rayons X associés à ces composés en phase cristalline. Comme pour la méthode de diffraction des rayons X de

Bragg-Brentano, les pics résultent de la diffraction des rayons X produits par les plans atomiques des composés lorsqu'ils sont en condition de Bragg. C'est-à-dire lorsque la relation suivante est respectée:

$$2d\sin\theta = \lambda \qquad (2.4)$$

où d est la distance entre les plans atomiques d'indice (hkl) du composé étudié, $\theta$ est l'angle entre le faisceau de rayons X et les plans atomiques et $\lambda$ est la longueur d'onde des rayons X. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K_{\alpha}$ du cuivre (0,15406 nm). Cependant, à la différence de la technique Bragg-Brentano, la technique XRD à angle rasant utilise une valeur d'angle d'incidence $\gamma$ du faisceau de rayons X fixe et faible (1 à 3°). Seul le détecteur de rayons X se déplace d'un angle $2\theta$. La figure 2.4 illustre la géométrie de cette technique.

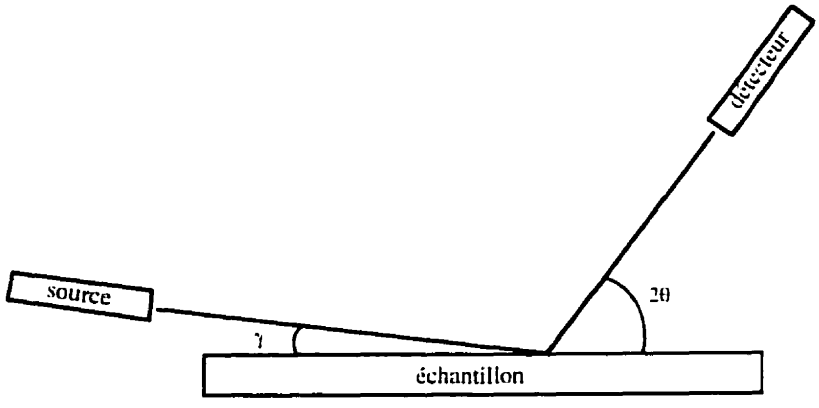



Figure 2.4: technique de diffraction des rayons X à angle rasant.

Cette technique est bien adaptée pour l'identification des composés en couches minces, car la pénétration des rayons X dans le substrat est limitée en raison du faible angle d'incidence. On obtient alors un spectre exempt des pics de diffraction du substrat qui risqueraient de masquer ceux de la couche mince et, de plus, on obtient les pics de diffraction de tous les plans, qu'ils soient parallèles ou non à la surface de l'échantillon. Le spectre est alors semblable à un spectre de poudre Bragg-Brentano où tous les pics des différents composés sont présents, sauf que l'intensité des pics peut être grandement modifiée selon l'orientation préférentielle de certains plans par rapport à d'autres. Le désavantage de cette technique est un bruit de fond plus important qu'il est toutefois possible de compenser par un temps d'acquisition plus long, ce qui a pour effet d'augmenter le rapport signal/bruit. Typiquement, pour l'analyse des couches minces, un temps d'acquisition de 100 s par mesure et une mesure par 0,05 ° ont été utilisés.

Les spectres obtenus sont ensuite traités avec le logiciel EVA de Siemens. Le bruit de fond provenant du bruit causé par l'appareil et le support à échantillon en plexiglas est d'abord soustrait du spectre initial. Le logiciel calcule automatiquement ce bruit de fond en estimant une parabole dont les points d'ancrage sont situés à la base de chaque pic de diffraction du composé. L'identification des pics à un composé est ensuite effectuée à l'aide de la base de données du logiciel de traitement EVA de Siemens. Les éléments formant le ou les composés de la couche sont d'abord sélectionnés par l'opérateur. Le logiciel fournit alors une liste de composés plausibles ainsi que la position

et l'intensité de leurs pics. L'opérateur détermine ensuite visuellement les composés qui possèdent des pics correspondant au spectre expérimental.

## 2.5 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Pour tester et caractériser le capteur de $CO_2$, nous devons disposer d'un environnement dans lequel nous pouvons contrôler la composition du gaz à analyser.

Ainsi, les capteurs massifs ont été testés dans une chambre à gaz spécialement conçue à cet effet. Cette chambre illustrée à la figure 2.5 est une enceinte hermétique de dimensions 10X7,5X6 cm dans laquelle s'écoule un débit de gaz. Ce débit peut contenir jusqu'à quatre gaz différents. Les gaz proviennent de bouteilles à haute pureté et la quantité de chacun des gaz est contrôlée par des débitmètres massiques. À l'intérieur de la chambre, se trouvent des connecteurs électriques permettant de brancher les différents éléments du capteur (éléments chauffants, thermocouple, électrodes). Seize sorties électriques relient le capteur avec l'extérieur et permettent de brancher les appareils de mesure tout en maintenant la chambre sous une atmosphère contrôlée.

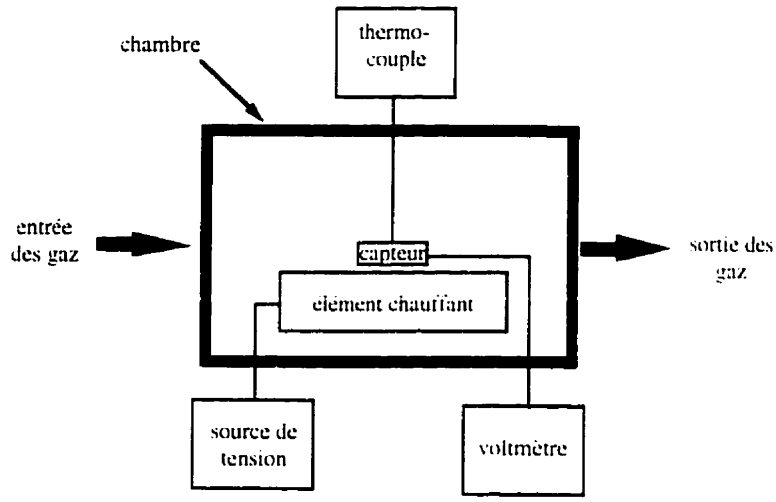



Figure 2.5: montage de la chambre de test.

Le capteur est d'abord introduit dans la chambre et placé sur un élément chauffant. Les deux électrodes sont ensuite reliées aux connecteurs par des fils de platine. Les entrées et les sorties du thermocouple et de l'élément chauffant sont également connectées. Les capteurs sont testés à la pression atmosphérique dans un mélange de gaz de $N_2$, $O_2$ et $CO_2$ ayant des proportions semblables à celles de l'air. Ces gaz proviennent de bouteilles à haute et très haute pureté (99.9 % et plus). Deux bouteilles de $CO_2$ ont été utilisées: une bouteille de $CO_2$ pur (99,9%) pour les tests à haute concentration de $CO_2$ et une bouteille contenant 0,33 % de $CO_2$, et 96,67 % de $N_2$ pour les tests à faible concentration de $CO_2$. Le débit total dans la chambre est maintenu à 100 sccm[2] et la concentration d'oxygène est maintenue constante en gardant constant son débit à 11

---

[2] *sccm (standard cubic centimeter per minute): unité de mesure du débit volumique défini comme étant l'écoulement d'un cm$^3$ de gaz dans les conditions standards (T=25 °C, P=101,325 kPa) par minute.*

sccm. Les proportions de $CO_2$ et de $N_2$ varient de façon à ce que le débit total de gaz reste constant à 100 sccm. Ainsi chaque sccm de $N_2$ est remplacé par le $CO_2$ ou le mélange $CO_2/N_2$ afin de mesurer une force électromotrice qui varie avec la concentration de $CO_2$ et non avec celle de $O_2$.

Dans le cas des capteurs intégrés, la chambre de test est la même que celle utilisée pour les capteurs massifs. Une fois complétés, les capteurs sont mis en boîtier pour être testés. Les échantillons sont d'abord découpés en dés de 8X4 mm par clivage du substrat avec une pointe de diamant. Chaque dé contenant trois capteurs est collé dans un boîtier à 40 entrés avec une colle céramique résistante à haute température. Les éléments du capteur sont contactés aux pattes du boîtier par des fils d'or de 25 µm de diamètre. Les fils sont soudés par une micro-soudeuse à ultra-sons qui réalise le contact en faisant fondre localement le fil d'or sur l'échantillon par l'action combinée de chaleur, de pression et d'ultra-sons. Le boîtier contenant le capteur est ensuite installé dans le connecteur de boîtier de la chambre de test.

## RÉSUMÉ

Les trois types de capteurs fabriqués, capteurs massifs (capteurs hybrides et capteurs intégrés) contiennent les mêmes trois éléments: cellule électrochimique, élément de chauffage et dispositif de mesure de température. Ils diffèrent cependant par leur géométrie (grandeur et design) et par leurs procédés de fabrication.

Ces capteurs ont été caractérisés par XPS, MEB et XRD. Les réponses des capteurs ont également été étudiées dans une chambre de test à atmosphère contrôlée.

L'objectif est d'abord d'établir des corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques et les réponses des capteurs au $CO_2$ pour les deux types de capteurs et ensuite de comparer ces deux types de capteurs du point de vue de leur réponse et de leur performance.

# CHAPITRE III

# RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux reliés à la caractérisation, au fonctionnement et aux performances des différents types de capteurs de $CO_2$ réalisés dans ce projet. Ces capteurs sont, premièrement, de types massifs, hybrides et intégrés avec électrode de référence en argent et deuxièmement, de type hybride avec électrode de référence en palladium.

## 3.1 CAPTEURS MASSIFS

### *3.1.1 Caractérisation de l'électrolyte*

#### 3.1.1.1 Morphologie de l'électrolyte

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis d'observer la morphologie de l'électrolyte et des interfaces entre l'électrolyte et les électrodes. La figure 3.1 présente une vue en coupe de l'interface électrolyte/électrode sensible avant et après le fonctionnement du capteur. L'effet du recuit de l'électrolyte dû au chauffage du capteur y est très visible. On remarque que les particules se sont agglomérées pour former une structure plus dense et plus compacte. Ce phénomène se produisant lors du chauffage des céramiques est communément appelé frittage. Le frittage est causé par un accroissement de la mobilité des ions, qui activés par la chaleur,

diffusent au niveau des joints entre les particules qui composent la céramique et entraînent le pontage de ces particules.

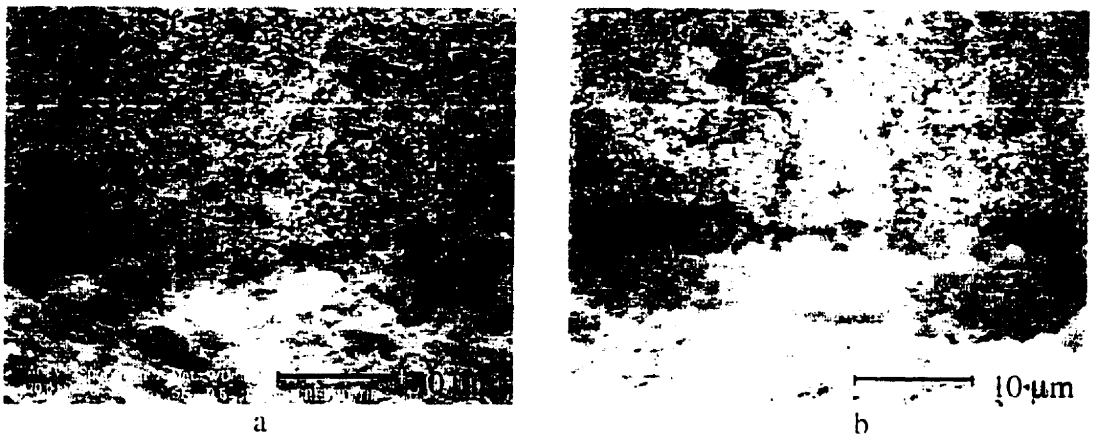



Figure 3.1: interface électrode d'or/carbonate (mélange A) (a) sans recuit et (b) avec recuit à 350 °C pendant 5 heures.

3.1.1.2 Microstructure et cristallinité de l'électrolyte

Le diffractogramme de rayons X à angle rasant d'une pastille fabriquée à partir du mélange A (figure 3.2), montre clairement les pics de diffaction du $BaCO_3$. Les pics du $Na_2CO_3$ ne semblent pas être présents. Les pics du $Na_2CO_3$ sont souvent à proximité des pics de $BaCO_3$ et il est difficile d'exclure le $BaCO_3$ dû au fait que les pics associés au $BaCO_3$, sont plus intenses et masquent ceux du $Na_2CO_3$. Cependant, trois pics isolés relativement intenses du $Na_2CO_3$ situés à 35°, 38° et 41° n'apparaissent pas, ce qui suggère que la contribution du $Na_2CO_3$ dans le diffractogramme est faible. Pour vérifier cette affirmation, nous avons réalisé un diffractogramme d'une cible composée uniquement de $Na_2CO_3$ (figure 3.3). Les trois pics mentionnés précédemment y

apparaissent clairement. Ce résultat démontre que la contribution du $Na_2CO_3$ dans le diffractogramme de la cible du mélange A est trop faible pour être détectée.

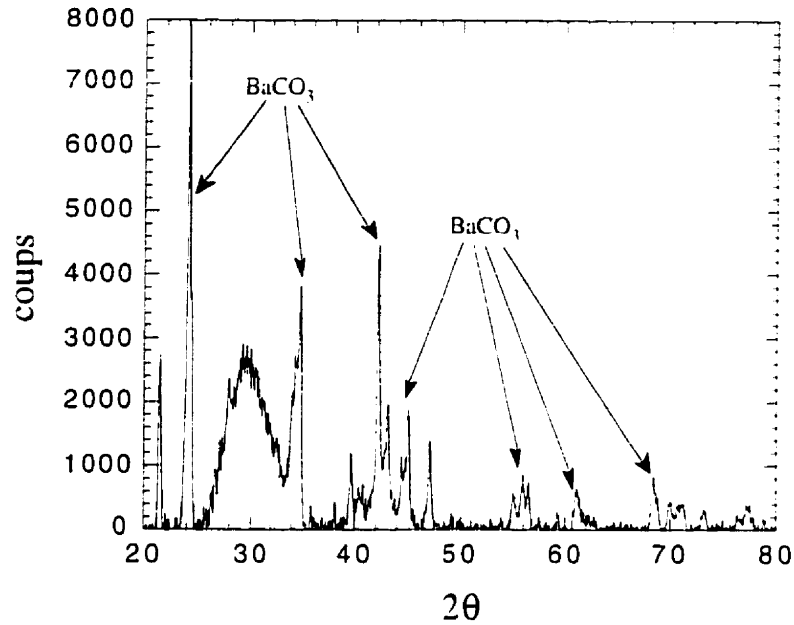



Figure 3.2: spectre XRD à angle rasant ($\gamma$=2°, 10 s/pas, pas de 0.05°) de la cible du mélange de carbonate A.

La faible présence du $Na_2CO_3$ dans les spectres de rayons X d'un système binaire de $BaCO_3$ et $Na_2CO_3$ a déjà été décrite par Miura et al. [27-28]. En effet, ils ont observé que les pics du $Na_2CO_3$ diminuent rapidement d'intensité avec l'ajout de $BaCO_3$ pour disparaître complètement lorsque le rapport des concentrations molaires $BaCO_3$:$Na_2CO_3$ atteint 1,7:1. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons obtenus avec le système tertiaire utilisé comme électrolyte dans le cadre du présent travail ($Na_2CO_3$, $BaCO_3$ et $Ag_2SO_4$). Cependant, l'absence des pics associés au $Ag_2SO_4$ est due au faible pourcentage de $Ag_2SO_4$ (5 % molaire) dans l'électrolyte. À cause de la

faible intensité des pics de diffraction de ce composé, ceux-ci sont noyés dans le bruit. Cependant, des mesures prises par XPS et qui seront décrites dans la section 3.2.1 confirment la présence de ce composé dans le mélange.

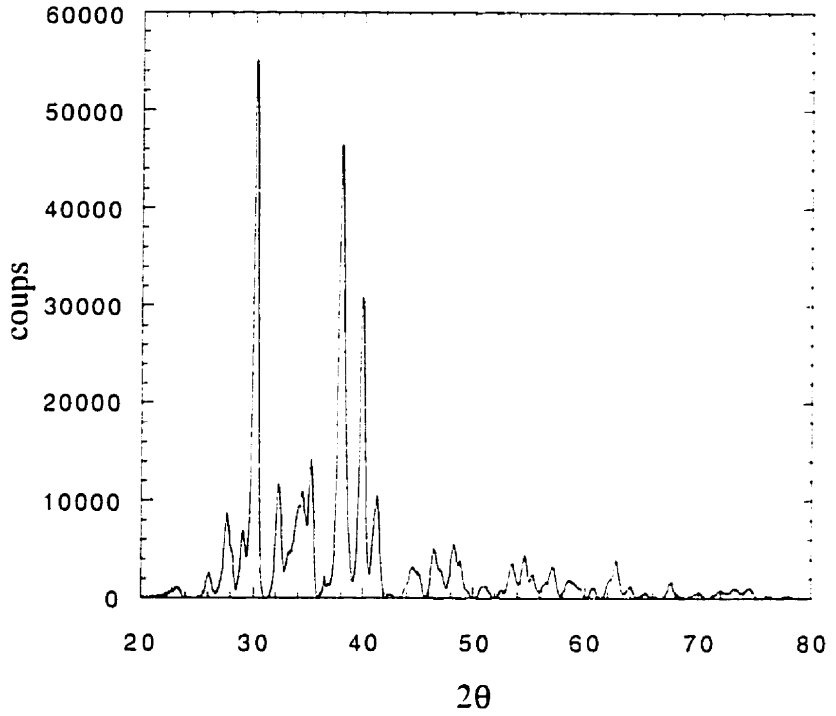



Figure 3.3: spectre XRD à angle rasant ($\gamma$=3°, 10 s/pas, pas de 0.05°) d'une cible de $Na_2CO_3$.

L'absence des pics associés au $Na_2CO_3$ est expliquée par la transformation de la phase cristalline libre du $Na_2CO_3$ en une phase vitreuse amorphe. Ce phénomène est connu pour apparaître dans plusieurs mélanges binaires de carbonates. L'absence de $Na_2CO_3$ en phase cristalline libre est bénéfique puisque Miura et al. ont observé que les réponses des capteurs ayant un électrolyte composé d'un mélange binaire de carbonate deviennent insensibles à la présence d'humidité et que leurs temps de réponse et de

recouvrement sont diminués. Ces auteurs ont interprété l'insensibilité du capteur à l'humidité par le fait que la solubilité du $Na_2CO_3$ est de 48,5 g/l à 100 °C alors qu'il est seulement de 0,0065 g/l pour le $BaCO_3$. Le $BaCO_3$ étant un sel beaucoup moins hygroscopique et étant donné l'absence de $Na_2CO_3$ en phase cristalline libre dans le mélange binaire 1,7:1, la résistance du capteur à l'humidité se trouve augmentée.

D'autre part, Lang [18] a rapporté une augmentation de conductivité ionique de l'électrolyte avec la quantité de $BaCO_3$ dans un mélange binaire de $Na_2CO_3$ et $BaCO_3$ Ainsi, la diminution du temps de réponse et de recouvrement du capteur avec un électrolyte composé d'un mélange binaire $Na_2CO_3$-$BaCO_3$ est reliée à l'augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte.

*3.1.2 Caractérisation des électrodes*

Les images prises au MEB montrent que l'électrode sensible en or du capteur massif obtenue par pressage de la poudre d'or est très poreuse et permet la diffusion du gaz à l'interface électrode sensible/élecrolyte. À la figure 3.4, on remarque le bon contact existant entre l'électrode et l'électrolyte et la grande porosité de l'électrode avec une taille des particules variant de 1 à 3 µm. On remarque également en comparaison avec la figure 3.1 b) que le chauffage du capteur ne modifie pas la taille et la forme des particules de l'électrode.

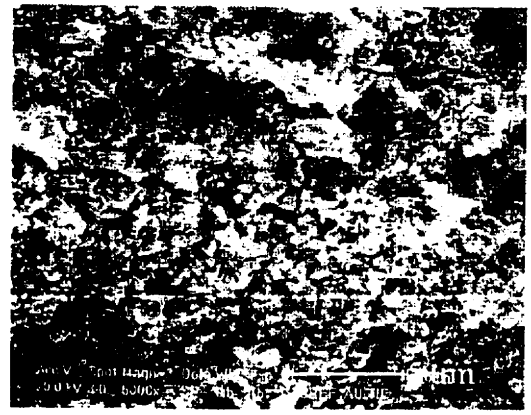


Figure 3.4: électrode d'or du capteur massif obtenue par pressage de poudre d'or sur l'électrolyte avant recuit.

L'observation au MEB montre que l'électrode de référence en argent obtenue par application de pâte d'argent apparaît dense et uniforme. Il n'est pas nécessaire que cette électrode soit poreuse puisque c'est l'argent et son ion qui font la réaction d'équilibre.

*3.1.3 Réponse des capteurs massifs*

3.1.3.1 FEM en fonction de la concentration de $CO_2$

Les réponses des capteurs préparés selon les mélanges A, B et C, ont été obtenues en utilisant l'appareillage et la chambre de test décrits dans le chapitre II (section 2.5). Nous avons mesuré le changement de la FEM avec l'augmentation de la concentration en $CO_2$. L'intervalle de concentration de $CO_2$ mesuré avec les capteurs massifs s'étendait de 10 000 à 100 000 ppm.

Lorsque nous portons la FEM exprimée en mV en fonction du logarithme de la concentration en $CO_2$ exprimée en parties par million (ppm), nous obtenons une droite décrite par l'équation 1.20. La pente théorique d'un capteur obéissant à la loi de Nernst est donnée par RT/2F.

La figure 3.5 montre la réponse d'un capteur massif préparé avec le mélange A. La réponse du capteur donne une droite dont la pente correspond à la valeur théorique de 62 mV/décade selon la loi de Nernst. Donc, une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et théoriques est obtenue pour ce capteur.

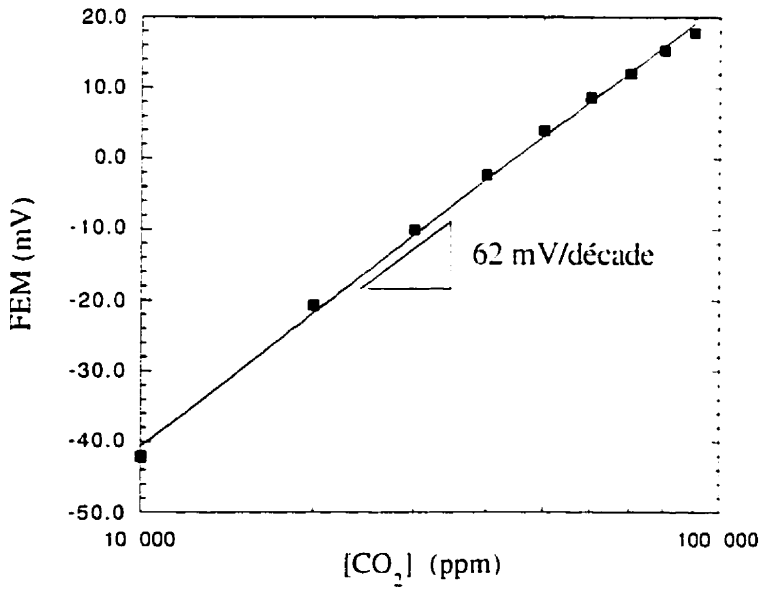



Figure 3.5: FEM d'un capteur massif du mélange A en fonction de la concentration en $CO_2$ à 350 °C.

La figure 3.6 montre deux réponses prises successivement à la même température sur un capteur du mélange B. La réponse du capteur pour une concentration en $CO_2$ allant de 10 000 à 60 000 ppm est régulière et la pente correspond à la valeur théorique à cette température. À 60 000 ppm, la réponse devient irrégulière et n'obéit plus à la loi de Nernst. Lorsque nous retournons à une concentration de $CO_2$ de 10 000 ppm, le capteur ne retourne pas à la valeur initiale de -167 mV indiquant que le capteur n'est pas complètement réversible. De plus, la pente de la nouvelle droite prise aux mêmes concentrations est plus faible que la pente théorique. Toutefois, la réponse reste régulière sur tout l'intervalle étudié et la FEM obéit toujours à une loi logarithmique.

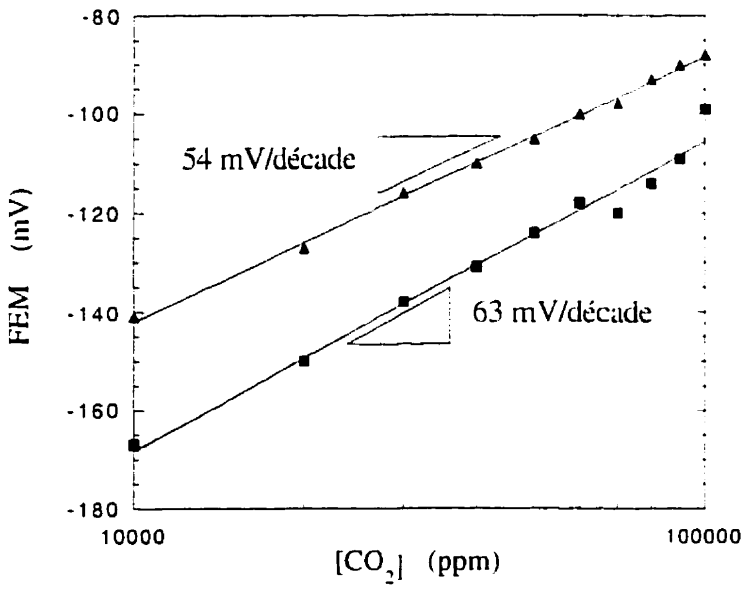



Figure 3.6: FEM d'un capteur massif du mélange B en fonction de la concentration en $CO_2$ à 350 °C: ■ première réponse ▲ deuxième réponse

Cette instabilité de la réponse est typique des capteurs massifs que nous avons fabriqué. Ceci est bien visible à la figure 3.7 montrant la réponse du capteur du mélange C. Le capteur est sensible à la concentration de $CO_2$, mais la réponse est irrégulière et n'obéit pas à la loi de Nernst. Ces manifestations d'instabilité: irrégularité de la réponse, réversibilité incomplète du capteur et pente inférieure à la pente théorique, sont attribuées à l'instabilité de l'électrode de référence en argent à la température de 350 °C et plus. Les solvants organiques contenus dans la pâte d'argent peuvent en effet contaminer l'électrolyte et empoisonner les électrodes. Il est connu, dans les cellules électrochimiques utilisées dans les piles à combustible par exemple, qu'une faible contamination des électrodes par des produits organiques peut grandement déteriorer le fonctionnement de la cellule électrochimique. Cette contamination peut provoquer des potentiels mixtes aux deux électrodes du capteur, ce qui peut avoir un rôle néfaste sur la réversibilité du capteur. Ainsi, la variation de la pente des courbes FEM en fonction du log[$CO_2$] et la perte de réversibilité du capteur est une indication de la présence du phénomène d'empoisonnement des électrodes et la présence d'autres réactions induisant des potentiels mixtes à ces électrodes.

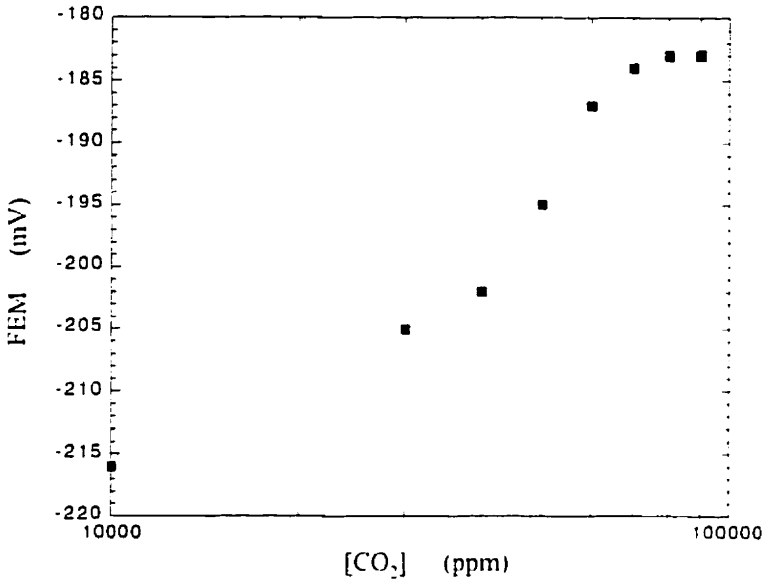



Figure 3.7: FEM d'un capteur massif du mélange C en fonction de la concentration en $CO_2$ à 350 °C.

À l'examen des figures 3.5, 3.6 et 3.7, nous remarquons que la valeur de la pente ne dépend pas de la géométrie (grosseur, forme), ni de la composition de l'électrolyte (concentration en $BaCO_3$, $Na_2CO_3$ ou $Ag_2SO_4$), mais seulement de la température de fonctionnement du capteur.

3.1.3.2 Intervalle de détection

La figure 3.8 montre la réponse d'un capteur hybride avec une électrode de référence en argent. L'intervalle de concentration en $CO_2$ varie de 10 000 à 40 000 ppm. La pente mesurée (14 mV) est très inférieure à la pente théorique (57 mV/décade) mais la réponse est régulière et suit une loi logarithmique.

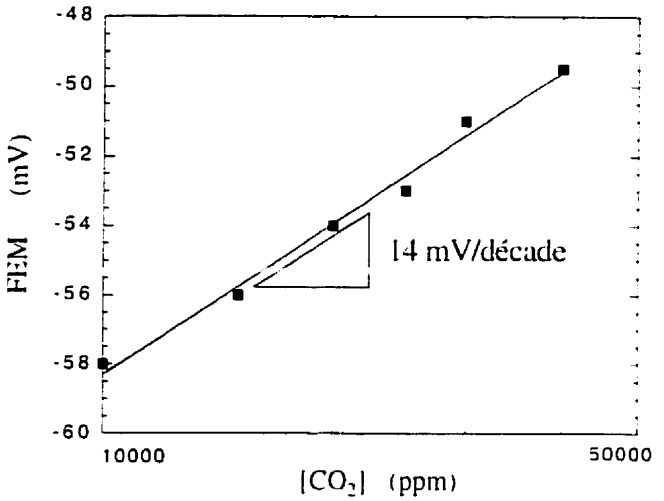



Figure 3.8: réponse du capteur hybride du mélange A avec référence en argent à 300 °C.

La figure 3.9 présente la réponse d'un capteur hybride, à la même température, mais avec une électrode de référence en palladium. L'intervalle de concentration en $CO_2$ exploré s'étend de 30 à 150 ppm. La pente expérimentale de la réponse correspond à la pente théorique à cette température et le capteur obéit à la loi de Nernst, ce qui montre la plus grande stabilité des capteurs avec une électrode de référence en palladium.

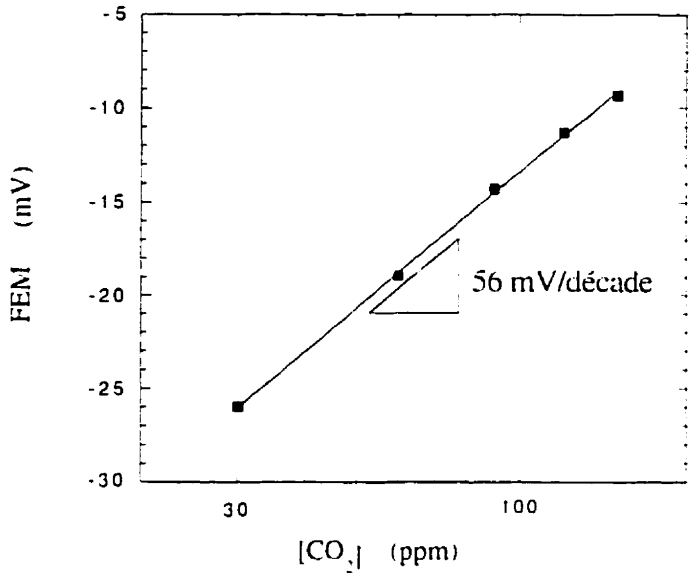



Figure 3.9: réponse d'un capteur hybride avec électrode de référence en palladium à 300 °C.

Les résultats montrés dans les figures 3.8 et 3.9 montrent la capacité des capteurs massifs de détecter le $CO_2$ pour de très faibles concentrations et pour les concentrations très élevées.Le capteur ne semble pas avoir atteint ses limites pour la détection du $CO_2$ à très faibles et très fortes concentrations et il est probablement possible de détecter des concentrations inférieures ou supérieures à celles explorées.

3.1.3.3 Temps de réponse et temps de recouvrement

Le temps de réponse de tous les capteurs massifs est compris dans un intervalle de un à cinq minutes. Le temps de recouvrement est de 15 minutes, ce qui est beaucoup plus lent que le temps de réponse. Ceci est en bon accord avec les résultats publiés par Miura et al. [27].

3.1.3.4 Sélectivité

La sélectivité du capteur a été testée avec quatre différents gaz: l'oxyde d'azote ($NO_2$), l'oxyde de soufre ($SO_2$), le monoxyde de carbone (CO) et l'oxygène pour des concentrations allant de 0 à 100 ppm. Le comportement du capteur est résumé dans le tableau 3.1. Nous avons noté une forte sensibilité du capteur au $NO_2$. La réponse à ce gaz est très importante pour les faibles concentrations et a tendance à saturer pour des concentrations supérieures à 60 ppm. Le capteur est insensible à la présence de $SO_2$ pour des concentrations inférieures à 60 ppm. Pour les concentrations supérieures, nous notons une réponse qui a également tendance à saturer vers 60 ppm. Dans les deux cas, la perturbation est réversible puisque le capteur retourne à sa valeur initiale lorsque l'apport du gaz testé est coupé. Pour le CO, le capteur est totalement insensible pour des concentrations allant jusqu'à 100 ppm.

Tableau 3.1: comportement sous différents gaz du capteur hybride de $CO_2$ avec électrode de référence en argent à 300 °C.

| gaz | réponse |
|---|---|
| $NO_2$ | sensible<br>réversible |
| $SO_2$ | insensible (< 60 ppm)<br>sensible (≥ 60 ppm)<br>réversible |
| $O_2$ | insensible |
| CO | insensible |

Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par Lang et al. [20-21], qui ont aussi observé une sensibilité au $NO_2$ et aucune réponse au CO et à $O_2$. Ils ont cependant remarqué une insensibilité de leur capteur au $SO_2$ pour des concentrations inférieures à 0,05 ppm et une sensibilité pour des concentrations supérieures. Nous avons observé le même comportement sauf que le seuil de détection est de 60 ppm.

La sensibilité du capteur au $SO_2$ peut être attribuée à la réaction suivante:

$$Na_2CO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longleftrightarrow Na_2SO_4 + CO_2$$

$$BaCO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longleftrightarrow BaSO_4 + CO_2$$

Lang et son équipe attribue la sensibilité de leur capteur au $NO_2$ à l'adsorption de l'espèce $NO_2^-$ à l'interface NASICON/électrode de référence. Étant donné que notre capteur ne contient pas de NASICON, nous croyons plutôt qu'il y a la réaction suivante entre le $NO_2$ et le carbonate:

$$Na_2CO_3 + NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow Na_2NO_3 + CO_2$$

$$BaCO_3 + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow Ba(NO_3)_2 + CO_2$$

3.1.3.5 Consommation de puissance

La puissance consommée par les capteurs massifs durant leur fonctionnement varie sensiblement d'un capteur à l'autre à cause de la variation de certains paramètres

difficiles à contôler intervenant lors de la préparation des capteurs et du montage dans la chambre de test. Ces paramètres sont l'épaisseur du l'électrolyte, la longueur des fils de contact, le contact et le positionnement du capteur sur l'élément chauffant. En moyenne, la puissance consommée pour maintenir une température de 300 °C est de 15 W.

En ce qui concerne les capteurs hybrides, la puissance est grandement diminuée à 6 W pour 300 °C. Le fait que la surface chauffée soit très petite et que le capteur soit proche des éléments chauffants contribuent en effet grandement à la réduction des pertes de chaleur.

La puissance consommée pour les capteurs massifs ou hybrides reste cependant considérable et c'est l'une des raisons pour lesquelles les capteurs intégrés se révèlent particulièrement avantageux. En effet, l'intégration de l'élément chauffant et du capteur sur un même substrat et les faibles dimensions du dispositif amènent une réduction des pertes de chaleur et donc de la puissance consommée.

## 3.2 CAPTEURS INTÉGRÉS

### *3.2.1 Calibration du RTD*

Le RTD permet de mesurer la température du capteur en assumant que la relation résistance-température est décrite par l'équation 2.1 dans l'intervalle de température mesuré. Pour que la relation résistance-température soit linéaire sur un intervalle de

température donnée, il faut que $\alpha_0$ soit constant sur cet intervalle. À 0 °C, la valeur théorique de $\alpha_0$ du platine pure est de 3,8 X$10^{-3}$ /°C. Nous avons trouvé, expérimentalement en traçant la courbe résistance-température (figure 3.10) que $\alpha_0$ = (3,5 ± 0,3) X $10^{-3}$ /°C et qu'il restait constant sur un intervalle de température s'étendant de 25 °C à 360 °C. En tenant compte de l'incertitude, nous trouvons donc un $\alpha_0$ égale à la valeur théorique du platine. La reproductibilité de $\alpha_0$ entre chaque lot et entre chaque échantillon d'un même lot est excellente. Par contre, la reproductibilité de la valeur de la résistance à 0 °C ($R_0$) varie de façon considérable entre chaque lot.

Nous observons aussi une augmentation de la valeur de la résistance du RTD lors du premier chauffage. La grandeur de cette augmentation varie d'un échantillon à l'autre et peut atteindre 20 % dans certains cas. Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion de la couche d'adhérence en titane dans la couche de platine lorsque le RTD est recuit. L'équipe de Sulz et al. [35], a observé la diffusion de la couche d'adhérence dans un empilement de $SnO_2$/Pt/Ti/$Al_2O_3$ recuit à 750 °C pendant plusieurs heures. En utilisant la technique de la spectroscopie des électrons Auger (AES) pour obtenir le profil de concentration des éléments en fonction de la profondeur, ils ont observé que le titane a diffusé à travers la couche de platine de 400 nm d'épaisseur pour s'accumuler à l'interface $SnO_2$/Pt. Il est connu que dans un alliage métallique de deux métaux, le composant ayant le plus faible point de fusion ou énergie de liaison diffuse vers la

surface de la couche. Le titane a le point de fusion le plus bas avec 1943 °C alors que celui du platine est de 2045 °C.

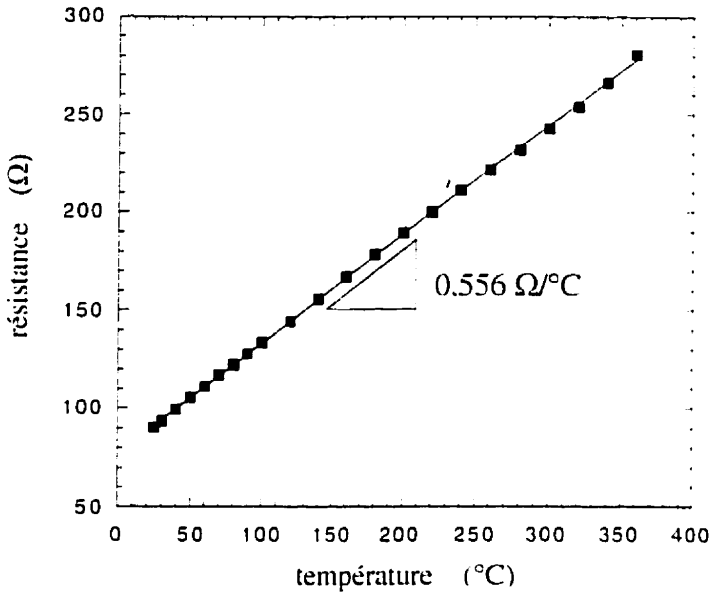



Figure 3.10: relation résistance-température des RTD de platine des capteurs intégrés.

Le fait de retrouver du titane dans la couche de platine peut faire augmenter considérablement sa résistivité même si sa concentration est très faible. Dans le cas des RTD que nous avons fabriqué; si nous supposons que la diffusion est uniforme dans toute la couche, la concentration du titane dans le platine sera de 4 % atomique, ce qui est suffisant pour causer une forte augmentation de la résitivité du platine.

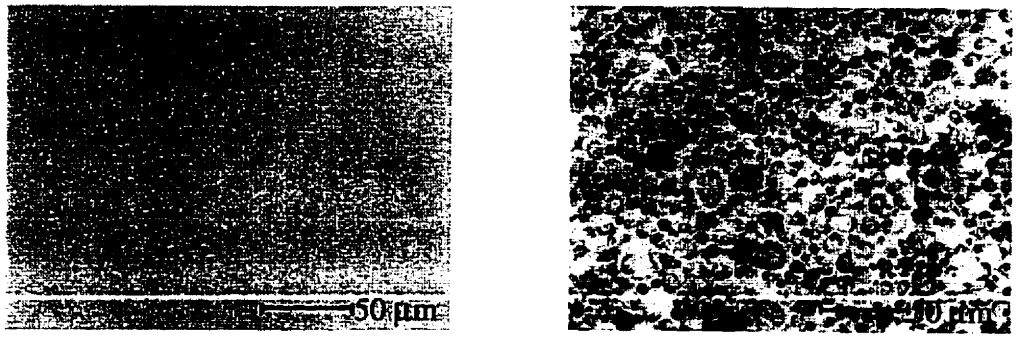
Nous avons cependant observé qu'un recuit d'au moins 24 heures à 500 °C du RTD permettait de stabiliser celui-ci. Il suffit ensuite de calibrer le RTD avec sa nouvelle valeur à 0 °C pour l'utiliser comme thermomètre.

Une solution envisageable est le remplacement du titane comme couche d'adhérence par le tantale, comme le font, par exemple, Hoefer et al. [14] pour leur élément chauffant. Avec des mesures par AES, ils ont montré que la diffusion du tantale est très faible même après un recuit de 48 heures à 900 °C, dû au point de fusion élevé (3 014 °C) du tantale.

### *3.2.2 Caractérisation de l'électrolyte*

#### 3.2.2.1 Morphologie de l'électrolyte

L'observation au microscope optique d'une couche de 400 nm de carbonate du mélange A déposée par pulvérisation cathodique, révèle un phénomène de cristallisation lorsque celle-ci est exposée à l'atmosphère (figure 3.11). Après quelques heures d'exposition à l'atmosphère, la couche d'abord transparente et lisse prend une apparence rose-orangée et une texture granuleuse. Au microscope, nous observons dans la couche initialement uniforme, la formation de cristallites dont les dimensions sont d'environ 15 µm.




a b

Figure 3.11: couche mince de 400 nm de l'électrolyte du mélange A déposée par pulvérisation cathodique: (a) tel que déposée. (b) après une exposition de 24 heures à l'air ambiant.

Au MEB (figure 3.12), la couche apparaît lisse et dense avec des particules de dimensions inférieures à 1 µm. L'adhérence et la qualité du contact de la couche avec le substrat et les électrodes métalliques sont excellentes.

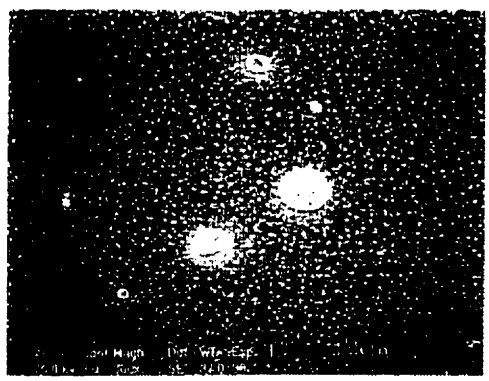


Figure 3.12 : couche mince de 400 nm de l'électrolyte du mélange A déposée par pulvérisation cathodique.

3.2.2.2 Composition chimique

La composition chimique de la couche mince de carbonate a été analysée par XPS dans le but de déterminer si la stoechiométrie du mélange de carbonate de la cible était préservée durant le dépôt par pulvérisation. Pour ce faire, le pourcentage atomique de chacun des éléments dans la cible préparée avec le mélange A et dans la couche mince a été déterminé par XPS. Le tableau 3.2 montre les résultats de cette analyse.

Tableau 3.2: pourcentage atomique des éléments composant la cible du mélange A et la couche mince déposée par pulvérisation cathodique sous argon à 80 W.

| | Na | Ag | Ba | O | C |
|---|---|---|---|---|---|
| Cible | 7 % | 0.6 % | 7 % | 49 % | 37 % |
| Couche mince | 8 % | 2 % | 8 % | 49 % | 33 % |

Ces pourcentages ne doivent pas être pris pour les valeurs réelles puisque certains facteurs faussent les résultats. La technique XPS est une technique d'analyse de surface qui analyse les premiers nm de la couche. Ainsi, l'adsorption d'hydrocarbures présents dans l'air à la surface de l'échantillon entraîne une augmentation apparente du pourcentage de carbone alors qu'il est présent en plus faible quantité dans le volume de la couche. Cependant, en comparant le pourcentage de chacun des éléments dans la cible et dans la couche mince et en tenant compte du fait que l'erreur sur le pourcentage atomique de chacun des éléments est d'environ 2 %, on remarque que ce pourcentage est remarquablement conservé durant le dépôt et ce pour tous les éléments.

L'analyse des liaisons chimiques entre les éléments composant l'électrolyte de la couche mince a montré que la totalité du carbone et de l'oxygène est impliquée dans les liens du groupement carbonate et que tout l'argent se trouve sous forme ionique. La technique de pulvérisation cathodique permet donc, dans les conditions utilisées, d'obtenir des couches minces du mélange de carbonate ayant la même stoechiométrie et la même composition chimique que la cible.

3.2.2.3 Microstructure et cristallinité

Le spectre XRD en angle rasant de la couche mince de l'électrolyte du mélange A déposée par pulvérisation cathodique (figure 3.13), montre clairement les pics de diffraction du $BaCO_3$ et du substrat de silicium. En comparant avec le spectre de la cible du mélange A (figure 3.2), nous remarquons l'apparition de deux pics associés au $Na_2CO_3$ à 38° et à 41° qui étaient absents dans le spectre de la cible pour les raisons expliquées dans la section 3.1.1.2. Il y a donc présence de $Na_2CO_3$ cristallin dans la couche mince contrairement à la cible. Le $Ag_2SO_4$ n'est pas présent en assez grande quantité pour apparaître dans le spectre.

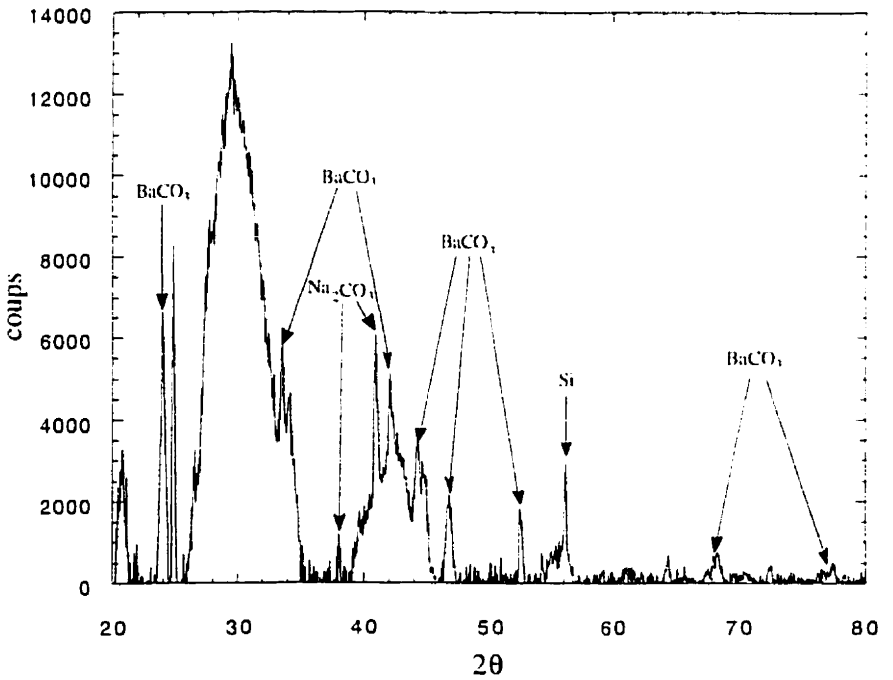



Figure 3.13: spectre XRD de la couche mince de 1,2 µm de carbonate du mélange A déposée par pulvérisation cathodique après recuit à 350 °C pendant 6 heures (γ=1°, 100 s/pas, 0,05 °/pas).

*3.2.3 Caractérisation des électrodes*

L'observation au MEB de l'électrode d'argent révèle une déterioration de celle-ci lorsqu'elle est chauffée à haute température. La figure 3.14 présente l'électrode d'argent d'un des capteurs après l'avoir chauffé à 400 °C pendant 3 heures. On y voit la formation de gouttelettes métalliques, de 1 à 3 µm de diamètre, séparées les unes des autres. Cette dégradation de l'électrode entraîne une perte de contact de l'électrode de référence avec l'électrolyte et perturbe la réaction d'équilibre à cette électrode.

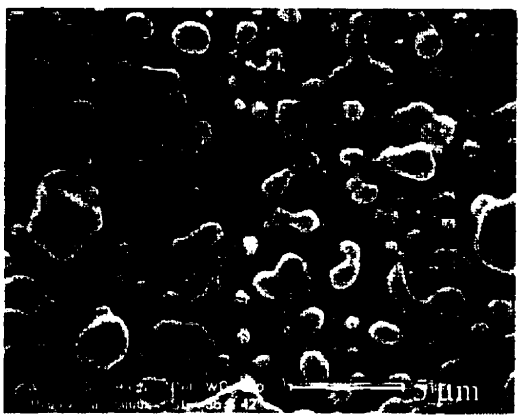



Figure 3.14: électrode d'argent après chauffage à 400 °C pendant 3 heures.

Ce phénomène est dû à la grande mobilité de l'argent à la température de 300-400 °C. La mobilité des atomes d'un métal est fonction de la température de fusion de celui-ci. Plus sa température de fusion est faible, plus sa mobilité à une certaine température est grande. En effet, à 961 °C, l'argent est parmi les métaux de transition qui possèdent des températures de fusion faibles et possède donc une grande mobilité à 300-

400 °C. Cette mobilité entraîne la formation de gouttelettes afin de minimiser la tension de surface entre l'argent et le nitrure de silicium.

*3.2.4 Réponse du capteur*

3.2.4.1 FEM en fonction de la concentration de $CO_2$

La réponse du capteur intégré avec électrode d'argent a été mesurée pour des concentrations allant de 60 à 1000 ppm. La figure 3.15 illustre la réponse du capteur intégré dans un intervalle de concentration de $CO_2$ allant de 120 à 840 ppm. Le capteur est sensible au $CO_2$ mais la réponse est irrégulière et n'obéit pas à la loi de Nernst.

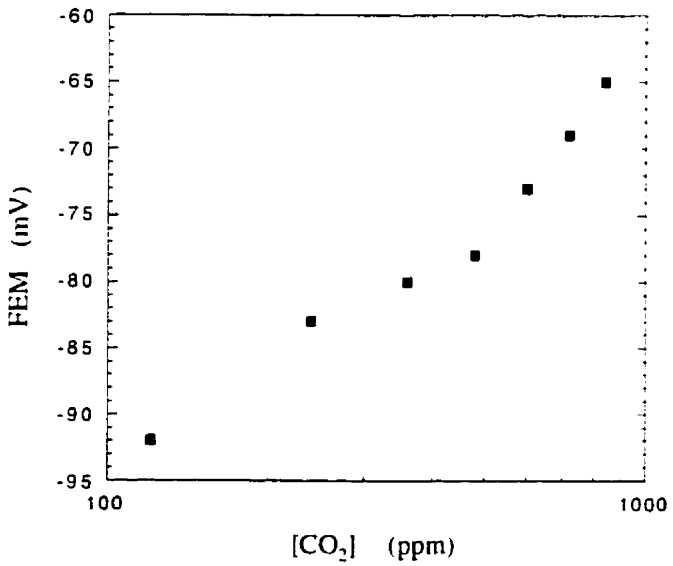



Figure 3.15: réponse d'un capteur intégré avec électrode de référence en argent à 400 °C.

La figure 3.16 montre la réponse d'un autre capteur du même type pour un intervalle de concentration allant de 60 à 300 ppm. La réponse est régulière et suit une loi logarithmique. La pente de la droite (43 mV/décade) est cependant inférieure à la pente théorique de 52 mV/décade à 250 °C. Après 300 ppm. le capteur est devenu instable et la FEM oscillait constamment. C'est pourquoi aucune réponse en cyclage n'a été prise.

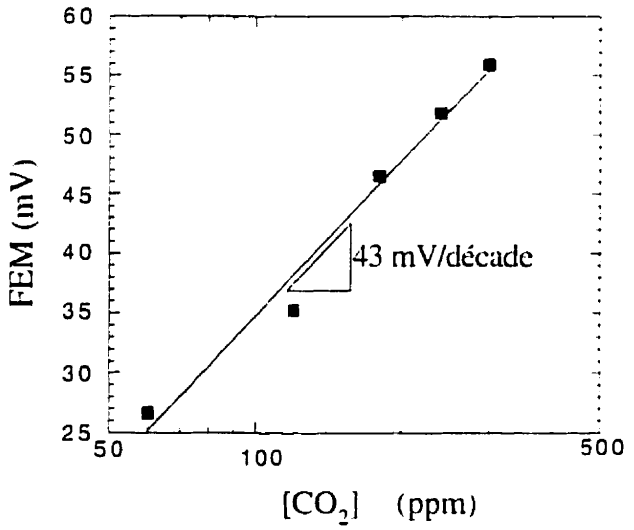



Figure 3.16: réponse du capteur intégré avec électrode de référence en argent à 250 °C.

Cette instabilité qui se manifestait sur tous les capteurs intégrés est attribuée à la déterioration de l'électrode d'argent dont nous avons parlé dans la section 3.2.3.1. De même, la diffusion du titane dans le platine décrite dans la section 3.2.1 est possiblement une autre cause possible de défaillance du capteur. En effet, le titane en diffusant vers la surface de l'électrode sensible, contamine le platine. Nous avons vu dans la section

3.1.3.1 l'importance de la pureté des électrodes dans une cellule électrochimique. Les électrodes doivent avoir une composition bien définie et stable pour qu'il n'y ait pas de potentiel mixte.

3.2.4.2 Intervalle de détection

Les capteurs intégrés ont été testés sur des intervalles de concentration de $CO_2$ allant de 60 à 1000 ppm. Ils n'ont pas été testés à plus haute concentration comme dans le cas des capteurs massifs car le montage expérimental utilisé n'avait pas cette flexibilité et que l'intérêt de détecter les fortes concentrations est moindre. Nous n'avons cependant noté aucun phénomène de saturation aux extrémités de l'intervalle et il est donc probable que ce capteur fonctionne à des concentrations plus faibles ou plus élevées.

3.2.4.3 Temps de réponse et temps de recouvrement

Le temps de réponse observé variait de 10 à 30 secondes et le temps de recouvrement était d'une minute. Ces capteurs sont plus rapides que les capteurs massifs où les temps de réponse et de recouvrement étaient respectivement de 1 à 5 minutes et 15 minutes. Ceci est dû à la faible épaisseur de la couche d'électrolyte (400 nm), la conductivité ionique des espèces mises en jeu dans la réaction globale est ainsi peu significative par rapport à celle dans les capteurs massifs. Comme dans le cas des capteurs massifs, le temps de recouvrement est plus grand que le temps de réponse.

3.2.4.4 Consommation de puissance

La puissance totale consommée pour le chauffage du capteur a été mesurée dans les conditions réelles de fonctionnement. La figure 3.17 montre le graphique de la puissance consommée en fonction de la température. Pour les températures inférieures à 150 °C, la relation puissance-température est linéaire car les pertes de chaleur se font surtout par conduction à travers le substrat et le boitier. Au-delà de 150 °C, la relation devient quadratique car les pertes de chaleur par convection deviennent importantes et s'ajoutent aux pertes par conduction. Ces résultats corroborent les résultats obtenus par Gardner et al. [10] pour le chauffage de leurs capteurs.

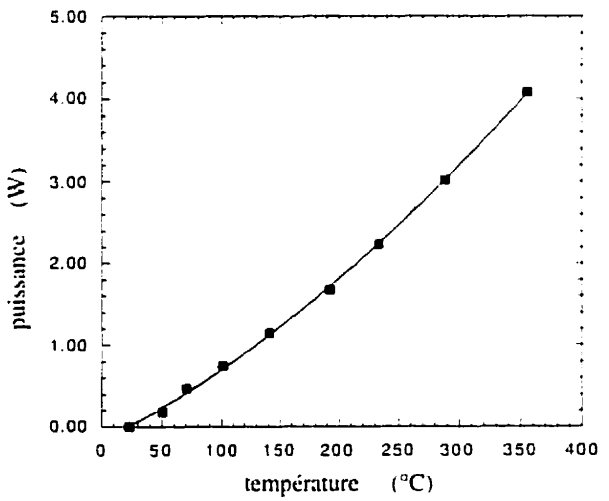



Figure 3.17: puissance consommée par les capteurs intégrés en fonction de la température de fonctionnement des capteurs intégrés.

On remarque que la puissance consommée pour le chauffage du capteur à 300 °C est de 3,2 W. Cette puissance est très inférieure à celle consommée dans le cas des capteurs massifs (15 W) ou hybrides (6 W). Elle pourrait cependant être considérablement réduite en construisant le dispositif sur une membrane de quelques µm d'épaisseur de façon à limiter la diffusion de la chaleur dans le substrat et en optimisant la mise en boitier du capteur par l'utilisation d'un ciment et d'un boitier thermiquement isolant.

RÉSUMÉ

Les deux types de capteurs, massifs et intégrés, ont été caractérisés physiquement et chimiquement puis testés à différentes concentrations de $CO_2$ dans une atmosphère d'air synthétique.

Nous avons observé que l'électrolyte, dans le cas des capteurs massifs, subit un phénomène de frittage lorsqu'il est chauffé à 300 °C et plus. Il se produit alors un pontage entre les particules et une densification de l'électrolyte. L'électrode d'or est poreuse et permet ainsi le passage du gaz jusqu'à l'électrolyte.

La réponse des capteurs massifs au $CO_2$ a été testé sur un domaine de concentrations allant de 30 à 100 000 ppm. Sur tout le domaine, la réponse obéit à la loi de Nernst, c'est-à-dire que la FEM varie linéairement avec le logarithme de la

concentration de $CO_2$ avec une pente dont la valeur est donnée par l'équation de Nernst. Dans bien des cas la pente de la réponse mesurée correspondait à la pente théorique donnée par l'équation de Nernst à la température de fonctionnement du capteur. Cependant, dans quelques cas, bien que la réponse variait selon le logarithme de la concentration, la pente obtenue était inférieure à la pente théorique.

Pour tous les capteurs, la réversibilité était incomplète et la durée de vie n'était que de quelques heures empêchant des mesures sur plusieurs cycles. Ceci est attribué à l'empoisonnement de l'électrode de référence en argent par les produits organiques présents dans la pâte d'argent utilisée dans la fabrication de l'électrode et par la présence éventuelle de potentiels mixtes reliés à ces produits organiques.

Les capteurs intégrés avec électrode d'argent ont été testés sur des intervalles de concentrations allant de 60 à 1000 ppm. La réponse obéissait à la loi de Nernst sur tout l'intervalle, bien que, comme dans le cas des capteurs massifs, la pente de la réponse était quelquefois inférieure à la pente théorique. La stabilité des capteurs intégrés n'était aussi que de quelques heures. L'instabilité se traduisait par une perte de réversibilité et une oscillation importante de la FEM. L'observation au microscope a permis de constater une déterioration de l'électrode de référence en argent lorsque celle-ci est chauffé à 300 °C. À cette température, la couche mince d'argent forme des îlots séparés les uns des autres.

Le comportement des capteurs intégrés était semblable à celui des capteurs massifs. Ainsi, le temps de recouvrement est supérieur au temps de réponse. Nous avons cependant observé que le temps de réponse et le temps de recouvrement des capteurs intégrés étaient très inférieurs à ceux des capteurs massifs.

# CONCLUSION

Dans le cadre de ce projet, nous avons fabriqué et caractérisé des capteurs potentiométriques à électrolyte solide pour la détection du $CO_2$. Nous avons réalisé deux types de capteurs: des capteurs massifs et des capteurs intégrés. Les capteurs massifs ont des dimensions macroscopiques de l'ordre du centimètre. Les capteurs intégrés ont des dimensions millimétriques et sont fabriqués par les techniques de dépôt de couches minces utilisées dans l'industrie micro-électronique. De même, un capteur de type hybride a été réalisé. L'électrolyte et les électrodes de ce capteur ont été fabriqués de la même façon que ceux des capteurs massifs, tandis que les éléments chauffants et le dispositif de mesure de température ont été réalisés par la même technologie de dépôt des couches minces utilisée dans la fabrication des capteurs intégrés.

La variation de la FEM avec la concentration de $CO_2$ dans le gaz analysé répond à la loi de Nernst dans le cas des capteurs massifs et intégrés. La pente de la droite obtenue lorsque nous portons la FEM en fonction du logarithme de la concentration de $CO_2$ démontre que le mécanisme de la réaction d'équilibre entre l'ion carbonate, le dioxyde de carbone et l'oxygène met en jeu à 2 électrons. L'intervalle de concentration exploré s'étend de 30 à 100 000 ppm et la réponse obéit à la loi de Nernst pour les deux types de capteurs sur tout l'intervalle. Ces capteurs présentent une durée de vie limitée de quelques heures. Ceci est dû à l'instabilité de l'électrode sensible pour les capteurs

massifs et de l'électrode de référence en argent pour les capteurs intégrés. Cette instabilité se manifestait par une irrégularité de la réponse, par une perte de réversibilité et par une diminution de la sensibilité du capteur. Dans le cas des capteurs massifs, cette instabilité est causée par une perte de contact de l'électrode sensible en or avec l'électrolyte dû au frittage de celui-ci à la température de fonctionnement du capteur (≈300 °C). Dans le cas des capteurs intégrés, l'observation au MEB a montré que l'électrode de référence en argent se dégrade en formant des îlots d'argent séparés les uns des autres.

Le temps de réponse des capteurs massifs variait d'une à cinq minutes alors qu'il n'était que de 10 à 30 secondes pour les capteurs intégrés. Le temps de recouvrement était de 15 minutes pour les capteurs massifs et d'une minute pour les capteurs intégrés. La plus grande rapidité des capteurs intégrés a été attribuée au fait que dans ceux-ci, la conductivité ionique joue un rôle peu significatif par rapport au cas des capteurs massifs. En effet, l'électrolyte n'a que 400 nm d'épaisseur alors que dans le cas des capteurs massifs cette épaisseur est supérieure à 1 mm.

Les capteurs intégrés ont une consommation d'énergie beaucoup plus faible que les capteurs massifs. Une puissance de 3,2 W est requise pour maintenir un capteur intégré à 300 °C alors qu'elle est de 15 W pour les capteurs massifs et de 6 W pour les capteurs hybrides.

L'observation au microscope électronique montre que l'électrolyte a une structure très poreuse permettant la diffusion du gaz. Nous observons également un phénomène de frittage de l'électrolyte durant les premières heures de fonctionnement du capteur, lorsque celui-ci est chauffé à une température de 300 °C et plus. Il y a alors pontage entre les particules de l'électrolyte et une augmentation de la densité de l'électrolyte.

Dans le but d'augmenter la stabilité du capteur, nous avons proposé de remplacer l'électrode de référence en argent par une électrode de palladium plus stable à haute température. Des capteurs hybrides de ce type ont été réalisés. La composition de l'électrolyte a été modifiée en remplaçant le sel d'argent par un sel de palladium. Les capteurs de ce type qui ont été testés ont présenté une plus grande stabilité. La réversibilité, la sensibilité et la durée de vie ont été nettement améliorées.

Les RTD fabriqués en couches minces pour la mesure de température des capteurs intégrés sont efficaces pour une plage de température s'étendant de 0 à 400 °C. La relation entre la résistance et la température reste linéaire sur tout l'intervalle. La résistance du RTD à 0 °C augmente après les premières heures de chauffage pour se stabiliser par la suite. Ce phénomène est causé par la diffusion du titane dans le platine à 300 °C et plus, ce qui augmente la résistivité du platine. Ce changement de résistance du RTD est pris en compte lors de la calibration de celui-ci.

L'intégration des capteurs potentiométriques à électrolyte solide jusqu'à des dimensions millimétriques en utilisant la technologie de dépôt des couches minces a été réussie. C'est l'un des premiers capteurs potentiométriques réalisé en couches minces et le premier capteur intégré à utiliser une électrode de référence métallique. Les capteurs fabriqués sont sensibles au $CO_2$ et leur réponse obéit remarquablement bien à la loi de Nernst. Le problème majeur est l'instabilité du capteur dans le temps qui se traduit par une perte de réversibilité, de sensibilité et une durée de vie limitée à quelques heures. Cette instabilité est causée par l'effet de la température sur l'électrode de référence et éventuellement sur l'électrode sensible. Nous avons démontré pour la première fois, que l'électrode de référence en argent pouvait être remplacée avec succès par une électrode de palladium et que ceci améliorait la stabilité du capteur.

Un développement futur envisageable est l'utilisation du palladium comme électrode de référence dans les capteurs intégrés. Les problèmes de stabilité seraient ainsi grandement diminués. Le travail accompli dans le cadre de ce projet a permis de démontrer la faisabilité d'un capteur potentiométrique à électrolyte solide sous forme intégré. Cependant, plusieurs étapes sont à envisager avant une commercialisation des capteurs intégrés. Il faut stabiliser le capteur sur de longues périodes (mois, années), optimiser le design pour obtenir les meilleurs caractéristiques (rapidité de la réponse, sensibilité, sélectivité, robustesse, consommation d'énergie) et intégrer l'électronique de traitement de l'information. Cette dernière étape devrait en principe se révéler assez

simple, en principe, car le signal de sortie du capteur est directement une tension, ce qui le rend particulièrement compatible aux procédés CMOS utilisés dans l'industrie de la micro-électronique. Les capteurs potentiométriques ont déjà fait leur apparition dans notre vie quotidienne et il est à prévoir que leur utilisation va s'étendre dans de nombreux autres domaines.

# RECOMMANDATIONS

Suite aux progrès effectués dans cette étude, voici les recommandations proposées pour l'avancement de ce projet:

- Étudier l'effet du remplacement de l'électrode de référence en argent par le palladium sur les capteurs intégrés.
- Étudier l'effet de la température de fonctionnement sur la stabilité et la sensibilité du capteur.
- Tester la sélectivité du capteur avec différents gaz: $SO_x$, $NO_x$, $O_3$, CO, etc.
- Étudier l'effet d'un changement de concentration d'oxygène sur la réponse du capteur.
- Remplacer la couche d'adhérence en titane par du tantale. Étudier l'effet de la diffusion du tantale dans le platine par AES.
- Initier une étude quantitative des propriétés de l'électrolyte et des réactions aux électrodes en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Entreprendre une étude sur la fabrication et la caractérisation de capteurs potentiométriques de $SO_x$ et de $NO_x$ en utilisant des sulfates et des nitrates respectivement.

## RÉFÉRENCES

[1] W. ADAMSON, *A texbook of physical chemistry*. Acadamic Press, 2e ed., 1973, 953 p.

[2] A.M. AZAD, S. A. AKBAR, S.G. MHAISALKAR, L.D. BIRKEFELD et K.S. GOTO, Solid-state gas sensors: a review. *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (12), 3690-3703 (1992).

[3] A.D. BRAILSFORD, M. YUSSOUFF et E. M. LOGOTHETIS, Theory of gas sensors: response of an electrochemical sensor to multicomponent gas mixtures. *Transducers '95: The 8 th International Conference of Solid-State Sensors and Actuators, Eurosensors IX*, 2, 878-881 (1995).

[4] C.M.A. BRETT et A.O. BRETT, *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford University Press, 1993, 427 p.

[5] W.F. CHU, D. FISHER, H. ERDMANN, M. ILGENSTEIN, H. KOPPEN et V. LEONHARD, Thin and thick film electrochemical $CO_2$ sensors. *Solid State Ionics*, 53-56, 80-84 (1992).

[6] R. CÔTÉ, C. W. BALE et M. GAUTHIER, $K_2CO_3$ Solid electrolyte as a $CO_2$ probe: decomposition measurements of $CaCO_3$. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 131 (1), 63-67 (1984).

[7] J. CURRIE, D. IVANOV, P. CIUREANU, A. LECOURS, M. CARON, G. TURCOTTE, E. SACHER et A. YELON, Nasicon thin film carbon dioxide sensor. *Extended Abstract, Electrochemical Society*, 94-1 , 1032-1033 (1997).

[8] E. ESSALIK, *Étude de la réduction de l'oxygène sur de nouveaux matériaux d'électrodes en milieu $H_3PO_4$ 99 %, à 180 °C*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal (1994).

[9] A. ESSALIK, J.C. MARUSIC, J.F. CURRIE, P. PELLETIER-BOUDREAU, E. RICHARD et S. LECLERC, Preparation and characterization of fully integrated gas sensors : the case of $CO_2$ sensor. *The Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems* (1997).

[10] J.W. GARDNER, A. PIKE, N.F. DE ROOIJ, M.KOUDELKA-HEP, P.A. CLERC, A. HIERLEMANN et W. GÖPEL, Integrated array sensor for detecting organic solvants. *Sensors and Actuators B*, 26-27, 135-139 (1995).

[11] M. GAUTHIER et A. CHAMBERLAND, Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides; I measurement in air. *Journal of the Electrochemical Society*, 124 (10), 1580-1583 (1977).

[12] M. GAUTHIER, A. CHAMBERLAND, A. BÉLANGER et M. POIRIER, Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides; II

measurement in oxygen-variable gases in the $SO_2$, $SO_3$, $O_2$, $Pt/SO_4^=$ system. *Journal of the Electrochemical Society*, 124 (10), 1584-1587 (1977).

[13] W. GÖPEL, Ultimate limits in the integration of chemical sensors. *Sensors and Actuators A*, 56, 83-102 (1996).

[14] U. HOEFER, G. KÜHNER, H. REITER, W. SCHWEIZER, G. SULZ et K. STEINER, CO and $CO_2$ thin-film $SnO_2$ gas sensors on Si substrates. *Sensors and Actuators B*, 22, 115-119 (1994).

[15] G. HÖTZEL et W. WEPPNER, Potentiometric gas sensors based on fast solid electrolytes. *Sensors and Actuators*, 12, 449-453 (1987).

[16] N. IMANAKA, Y. YAMAGUCHI, G. ADACHI et J. SHIOKAWA, Sulfur dioxide gas detection with $Na_2SO_4$-$Li_2SO_4$-$Y_2(SO_4)_3$-$SiO_2$ solid electrolyte by a solid reference electrode method. *Journal of the Electrochemical Society: Accelerated Brief Communication*, 133, 1757-1758 (1986).

[17] D. IVANOV, J. CURRIE, H. BOUCHARD, A. LECOURS, J. ADRIAN et A. YELON, Evaluation of the ionic conductivity of sputtered silicate-limit NASICON thin films for electrochemical sensors. *Transducers '93: The 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 382-385 (1993).

[18] T. LANG, *$CO_2$-sensoren auf der basis von ionenleintenden karbonaten: sensitivität, stabilität, selektivität.* Thèse de doctorat, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Allemagne (1994).

[19] T. LANG, M. CARON, R. IZQUIERDO, D. IVANOV, J.F. CURRIE et A. YELON, Material characterization of sputtered sodium-ion conductive ceramics for a prototype $CO_2$ micro-sensor. *Sensors and Actuators B*, 31, 9-12 (1996).

[20] T. LANG, H. WIEMHÖFER et W. GÖPEL, Carbonate based $CO_2$ sensors with high performance. *Transducers '95: The 8 th International Conference of Solid-State Sensors and Actuators, Eurosensors IX*, 2, 859-862 (1995).

[21] T. LANG, H. WIEMHÖFER et W. GÖPEL, Carbonate based $CO_2$ sensors with high performance. *Sensors and Actuators B*, 34, 383-387 (1996).

[22] V. LEONHARD, D. FISHER, H. ERDMANN, M. ILGENSTEIN et H. KÖPPEN, Comparison of thin- and thick-film $CO_2$ sensors. *Sensors and Actuators B*, 13-14, 530-531, (1993).

[23] J. LIU et W. WEPPNER, Beta"-alumina solid electrolyte for solid state electrochemical $CO_2$ gas sensors. *Solid State Communications*, 76(3), 311-313, (1993).

[24] T. MARUYAMA, S. SAKAKI et Y. SAITO, Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 23, 107-112, (1987).

[25] T. MARUYAMA, X. YE et Y. SAITO, Electomotrice force of the $CO$-$CO_2$-$O_2$ concentration cell using $Na_2CO_3$ as a solid electrolyte at low oxygen partial pressures. *Solid State Ionics*, 23, 113-117, (1987).

[26] N.MIURA, Y. YAN, S. NONAKA et N. YAMAZOE, Sensing properties and mechanism of a planar carbon dioxyde sensor using magnesia-stabilized zirconia and lithium carbonate auxiliary phase. *Journal of Material Chemistry*, 5 (9), 1391-1394 (1995).

[27] N. MIURA, S. YAO, Y. SHIMIZU et N. YAMAZOE, High-performance solid electrolyte $CO_2$ sensor fitted with binary carbonate electrode. *Transducers '91: 1991 International Conference on Solid-State Sensors ans Actuators*, 558-561 (1991).

[28] N. MIURA, S. YAO, Y. SHIMIZU et N. YAMAZOE, Carbon dioxide sensor using sodium ion conductor and binary carbonate auxiliary electrode. *Journal of Electrochemical Society*, 139 (5), 1384-1388 (1992).

[29] S.R. MORRISON, Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators*, 12, 425-440 (1987).

[30] S. P. MURARKA, *Metallization: theory and practice for VLSI and ULSI.* Butterworth-Heinemann, 1993, 250 p.

[31] T. OGATA, S. FUJITSU, M. MIYAYAMA, K. KOUMOTO et H. YANAGIDA, $CO_2$ gas sensor using $\beta$-$Al_2O_3$ and metal carbonate. *Journal of Materials Science*, 5, 285-286 (1986).

[32] Y. SADAOKA, M. MATSUGUCHI, Y. SAKAI et D. MANABE, Solid-state electrochemical $CO_2$ gas sensor using zircon-based sodium ionic conductors. *Journal of Materials Science*, 28, 2035-2039 (1993).

[33] Y. SADAOKA, Y. SAKAI et T. MANABE, $CO_2$-sensing characteristics of the solid-state electrochemical sensor on sodium ionic conductors. *Sensors and Actuators B*, 13-14, 532-535 (1993).

[34] R. SRINIVASAN, S.L. FIREBAUGH, I-M. HSING J. RYLEY, M.P. HAROLD, K.F. JENSEN et M.A. SCHIMDT, Chemical performance and high temperature characterization of micromachined chemical reactors. *Transducers '97: 1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 1, 163-166 (1997).

[35] G. SULZ, G. KÜHNER, H. REITER, G. UPTMOOR, W. SCHWEIZER, H. LÖW, M. LACHER et K. STEINER, Ni, In, Sb implanted Pt and V catalysed thin-film $SnO_2$ gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 15-16, 390-395 (1993).

[36] K. WATABE, T. SAKAKI et T. ONO, Solid electrolyte carbon dioxide sensor based on the $Na_2CO_3$//NASICON//YSZ structure. *Transducers '91: 1991 International Conference on Solid-State Sensors ans Actuators*, 1002-1005, (1991).

[37] W. WEPPNER, Solid-state electrochemical gas sensors. *Sensors and Actuators*, 12, 107-119 (1987).

[38] N. YAMAZOE, S. HOSOHARA, T. FUKUDA, K. ISONO et N. MIURA, Gas sensing interfaces of solid electrolyte based carbon dioxide sensors attached with metal carbonate. *Sensors and Actuators B*, 34, 361-366 (1996).

[39] N. YAMAZOE et N. MIURA, Environnemental gas sensing. *Transducers '93: The 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 340-345 (1993).

[40] N. YAMAZOE et N. MIURA, Gas sensing interfaces of solid electrolyte based carbon dioxide sensors attached with metal carbonate. *Transducers '95: The 8 th International Conference of Solid-State Sensors and Actuators, Eurosensors IX*, 2, 841-844 (1995).

[41] Y. YAN, Y. SHIMIZU, N. MIURA et N. YAMAZOE, Characteristics and sensing mechanism of $SO_x$ sensor using stabilized zirconia and metal sulfate. *Sensors and Actuators B*, 12, 77-81 (1993).

[42] Y. YAN, Y. SHIMIZU, N. MIURA et N. YAMAZOE, High performance solid electrolyte $SO_x$ sensor using stabilized zirconia and multicomponent auxiliary phase. *Transducers '93: The 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 356-359 (1993).

[43] S. YAO, Y. SHIMIZU, N. MIURA et N. YAMAZOE, Solid electrolyte carbon dioxide sensor using sodium ionic conductor and lithium carbonate-based auxiliary phase. *Applied Physics*, A57, 25-29 (1993).