

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne

THÈSE

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline :

Sciences des Matériaux, Chimie Physique

Présenté par

Thibaut SIZUN

Effet de l'humidité sur la réponse à
l'ammoniac de capteurs conductimétriques
à base de matériaux moléculaires

Directeur de thèse : Marcel BOUVET

Soutenance prévue le 2 octobre 2012, devant le jury composé de :

Rapporteur :	Mme Thu- hoa TRAN-THI	D.R.	(CEA-Saclay)
Rapporteur :	M. Alain PAULY	Pr.	(UBP Clermont II)
Examineur :	M. Fethi BEDIQUI	D.R.	(Chimie ParisTech)
Examineur :	M. Boris LAKARD	Pr.	(UFC Besançon)
Examineur :	M. Christophe PIJOLAT	Pr.	(ENSM Saint-Etienne)
Directeur de thèse :	M. Marcel BOUVET	Pr.	(UB Dijon)

Remerciements

Voilà bientôt trois ans que mon immigration vers les terres de Bourgogne s'est effectuée. Le bernique accroché à son rocher est devenu marin et a du voguer jusqu'à Dijon. Une ville où ma foi ... ou mon foie ... il faisait plutôt bon vivre. Ainsi j'ai pu largement me gaver de moutarde, boire du vin et manger du boeuf bourguignon.

Bien évidemment, la gastronomie n'a pas été la raison de mon déplacement. Il y avait du travail à abattre bien loin des douceurs gastronomiques avec l'odeur acre de l'ammoniac en toile de fond. Car oui j'avais choisi un sujet qui de prime a bord sentait mauvais. Néanmoins derrière une mauvaise odeur, il faut savoir flairer ce qui est essentiel car les sciences avec parfois de surprenantes applications reste toujours passionnante.

J'ai eu ainsi la chance de rejoindre en 2009 l'équipe EMDM de l'ICMUB à l'université de Bourgogne où j'ai pu découvrir les matériaux moléculaires et leur application en tant que capteurs de gaz. Le travail compilé dans cette thèse, fruit de ces trois années de travail, est comme le vin. Il a eu besoin de maturation, mais aussi de beaucoup de monde pour en contrôler la qualité, dont un bon sommelier.

C'est pour cela que mon premier remerciement va à Marcel Bouvet, mon encadrant, à qui je dois la découverte de l'électronique organique et ses applications en tant que capteurs chimiques, mais plus encore le métier de chercheur. Grâce à lui j'ai pu être initié à ce métier qui demande patience, méthodologie, rigueur et écoute. Des qualités dont Marcel ne manque pas.

Je remercie mes deux rapporteurs, Madame Tran-Thi et Monsieur Pauly qui ont bien voulu donner de leur temps dans une période qui d'habitude est consacrée à leur repos. Et de façon générale, je remercie le jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de venir sur Dijon.

Je remercie Jean-Moïse Suisse pour tous les échanges scientifiques ou non que nous avons pu avoir au cours de ces deux dernières années. Je le lui souhaite bonne chance pour la suite de sa carrière en tant que Maître de Conférences dont je ne doute pas de la réussite. Cependant, je lui souhaite d'avoir beaucoup d'énergie car un nouveau défi, plus grand semble se profiler ...

Je remercie les collaborateurs avec qui j'ai interagi, Guillaume Barochi doctorant à l'ICMUB et ICB qui va soutenir prochainement et qui a participé à la mise en place de nos bancs, Jérôme Rossignol de l'ICB qui m'a permis d'économiser 500 euros de serrurier je le remercie pour son accueil chaleureux sur Dijon.

Je remercie les non-permanents étrangers de passage, Yanli Chen, postdoctorante chinoise et Abhishek Kumar, stagiaire indien, pour nos échanges scientifiques et culturels, plus qu'enrichissants.

Je n'oublie pas Didier Poinot assistant ingénieur de l'ICMUB ou plutôt « maître Poinot » pour tous ses conseils sur les objets longs et cylindriques tels les tuyaux de gaz et les cannes de combat. Je pense aussi à Sophie Dalmolin-Fournier technicienne à l'ICMUB qui s'est occupée de fournir notre étage en caféine. Je rends hommage à ses aptitudes pour la logistique, car nous n'avons jamais eu à manquer.

Je remercie les permanents du quatrième étage de l'aile B, Charles, Dominique et Rita qui ont toujours été aimables et souriants.

Je tiens aussi à remercier le service des personnels BIATOSS qui a bien voulu reconnaître ma nationalité Finistérienne. Je ne doute pas qu'un jour l'état Français reconnaisse notre indépendance.

J'ai une pensée pour les autres doctorants de notre étage. Je souhaite bon courage à Djili qui est proche de la fin de sa rédaction et je lui souhaite de trouver un bon poste par la suite. Je souhaite bon courage à Emilie et à Pierre qui ont encore deux années devant eux ... ou alors peut être qui n'en ont plus que deux justement !

Je remercie les amies et connaissances que j'ai. Je n'oublie pas les phrases d'encouragement des uns et des autres qui m'ont permis d'avancer et de mieux supporter cette tâche.

Je tiens à remercier spécialement mon père qui a dû me supporter pendant mes longues années d'études sur Brest allant du BEP électronique jusqu'au Master de physique. Il n'a sûrement pas été évident d'entretenir et garder chez soi un fils jusqu'à ses 28 ans. Merci pour ton soutien que j'ai toujours eu dans les situations clef de ma vie.

Introduction

L'ammoniac est un des composés chimiques les plus produits dans l'industrie (131 Mt en 2010) dont la majeure partie de sa production, 82%, est employée pour la confection des engrais. Il est aussi employé comme gaz réfrigérant et sert d'élément de base à la production d'autres composés tels que l'acide nitrique, le nitrate d'ammonium et l'urée. L'ammoniac est aussi présent dans les élevages intensifs en tant que sous produit de la dégradation de l'urée. Cette profusion engendre un risque pour les personnes travaillant sur les sites de production ou dans les élevages car, en plus d'être un composé odorant, il est aussi toxique. La législation sur le contrôle de la qualité de l'air impose une valeur moyenne d'exposition limitée à 20 ppm d'ammoniac pour une journée de travail (8h). Pour surveiller ce taux, des mesures doivent être effectuées en continu ce qui nécessite un dispositif présent en permanence sur site.

Ce rôle est rempli par des capteurs chimiques commerciaux. Cependant, ceux-ci peuvent être peu sélectifs au gaz ciblé. La mesure du taux d'ammoniac pour le contrôle de la qualité de l'air comporte une variable non négligeable qui est celle du taux d'humidité. En effet, que l'on soit dans un hangar, une cave ou un bureau, le taux d'humidité varie selon la météorologie. L'eau sous sa forme gazeuse est en effet le gaz interférant le plus fréquemment rencontré. Cependant, peu de publications proposent une étude complète de capteurs d'ammoniac sur de larges gammes d'humidité.

Les transducteurs mis au point au cours de cette thèse sont des résistors à base de phtalocyanines. Le choix de composés moléculaires comme matériaux sensibles présente plusieurs intérêts. Le premier est la mise en forme du matériau, en choisissant par exemple une phtalocyanine disposant de substituants adéquats pour augmenter sa solubilité. Cette propriété permet la réalisation de films minces par des procédés de fabrication à partir de solutions (angl. solution processing). Ces procédés s'inscrivent dans la logique de l'électronique imprimable qui permet une production à faible coût et en grande quantité, en employant, par exemple une chaîne de production de type « roll-to-roll ». L'autre avantage des matériaux moléculaires est lié à leurs propriétés électroniques. En effet, les propriétés électroniques des matériaux moléculaires dépendent de leur structure chimique. Par exemple, en modifiant, les substituants d'une phtalocyanine, il est possible d'augmenter ou de diminuer les niveaux énergétiques de ses orbitales moléculaires, en particulier la HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et la LUMO (plus basse orbitale moléculaire vide). La conductivité des matériaux moléculaires dépend du passage des électrons de la HOMO d'une molécule vers la LUMO d'une autre. Ainsi, la modification des substituants portés par la

phtalocyanine peut favoriser soit les porteurs de type p soit les porteurs de type n.

L'objectif de cette thèse est de proposer un transducteur conductimétrique capable de mesurer le taux d'ammoniac de façon sélective dans un environnement à taux d'humidité variable.

Le premier chapitre traite de la problématique de l'ammoniac dans l'environnement naturel et industriel. L'accent sera mis sur la présence d'ammoniac sur les lieux de travail et les enjeux liés à la problématique de la qualité de l'air. La législation ainsi que le cadre technico-commercial dans lequel les capteurs doivent se positionner y sont présentés. Un rappel des principales grandeurs employées dans le domaine des capteurs chimiques est exposé et la différence entre mesures continues et mesures dynamiques est définie. Enfin, un état de l'art sur les capteurs présents sur le marché et ceux présentés dans la littérature scientifique est proposé.

Le deuxième chapitre présente les capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires. Leurs propriétés de conduction seront exposées ainsi que les matériaux moléculaires employés au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre décrit les dispositifs expérimentaux réalisés au cours de cette thèse et les mises en forme utilisées pour préparer des films minces nécessaires à la conception des capteurs conductimétriques. Cette partie comporte également une description détaillée de chacun des bancs de mesure utilisés, mais aussi de l'acquisition des données, courant, flux et taux d'ozone, d'ammoniac et d'humidité.

Le dernier chapitre discute des résultats expérimentaux sous la forme de deux comparatifs. Le premier concerne les résistors réalisés exclusivement à partir de phtalocyanines. Le deuxième concerne des résistors à base de polypyrrole réalisés en présence de différents électrolytes dont l'un est une phtalocyanine. Chacun de ces capteurs est testé dans l'optique de trouver un capteur pouvant fonctionner pour le contrôle de la qualité de l'air. Pour cela les propriétés électriques des résistors sont déterminées par la mesure de leurs caractéristiques courant-tension. Ensuite, l'effet de l'ammoniac sur la conductivité des résistors est examiné, puis les effets de l'humidité seule et enfin les effets croisés de l'ammoniac et de l'humidité.

Sommaire général

Remerciements.....	1
Introduction.....	4
Sommaire général.....	7
Chapitre 1 : Mise en situation.....	10
1.1 L'ammoniac.....	12
1.2 Capteurs de gaz, généralités.....	21
1.3 Les technologies employées pour détecter l'ammoniac.....	28
1.4 Les autres modes de transduction.....	35
1.5 Conclusion.....	39
1.6 Bibliographie.....	40
Chapitre 2 : Capteurs de gaz à semi-conducteur moléculaire.....	44
2.1 Les matériaux moléculaires et leur structure électronique.....	46
2.2 Principes de la détection par les matériaux moléculaires.....	49
2.3 Les effets croisés ammoniac / humidité dans la littérature.....	51
2.4 Les phtalocyanines.....	55
2.5 Conclusion.....	59
2.6 Bibliographie.....	60

Chapitre 3 : Réalisations expérimentales..... 63

3.1 Résistors.....	65
3.2 Méthodes de dépôt.....	67
3.3 Bancs de mesure.....	71
3.4 Conclusion.....	77
3.5 Bibliographie.....	78

Chapitre 4 : Résultats et traitements de données.....80

4.1 PcCo et s-PcCo.....	82
4.2 PPy et PPy / s-PcCo.....	108
4.3 Conclusion.....	121
4.4 Bibliographie.....	122

Conclusion générale.....123

Liste des publications réalisées au cours de cette thèse.....126

Résumé.....127

Abstract.....128

Chapitre 1 : Mise en situation

Table des matières

1.1	L'ammoniac.....	12
1.1.1	Qu'est ce que c'est ?.....	12
1.1.2	Un peu d'histoire.....	13
1.1.3	Où on le trouve ?.....	13
1.1.3.1	L'ammoniac à l'état naturel.....	13
1.1.3.1.1	La fixation de l'azote.....	14
1.1.3.1.2	La nitrification.....	15
1.1.3.1.3	La dénitrification.....	15
1.1.3.2	La production d'ammoniac dans l'industrie.....	16
1.1.4	Les risques.....	18
1.1.5	Les effets sur la santé.....	18
1.1.6	La législation.....	19
1.1.7	Moyens d'analyse ou de détection.....	20
1.2	Capteurs de gaz, généralités.....	21
1.2.1	La mesure d'une grandeur physique et sa transduction.....	21
1.2.2	Mesure en continu.....	22
1.2.3	La méthode de mesure périodique.....	24
1.2.4	Mesure de l'ammoniac et sensibilité croisée avec l'humidité.....	27
1.3	Les technologies employées pour détecter l'ammoniac.....	28
1.3.1	Les capteurs catalytiques.....	29
1.3.2	Les capteurs infra-rouge.....	30
1.3.3	Les capteurs électrochimiques.....	31
1.3.4	Les capteurs à semi-conducteurs.....	33
1.3.5	Comparatif.....	34
1.4	Les autres modes de transduction.....	35
1.4.1	Les microbalances à quartz.....	35
1.4.2	Les capteurs à onde acoustique de surface.....	35
1.4.3	Transistors à effet de champ.....	36
1.4.4	Molecular Semiconductor - Doped Insulator (MSDI) heterojunctions.....	38
1.5	Conclusion.....	39
1.6	Bibliographie.....	40

1.1 L'ammoniac

1.1.1 Qu'est ce que c'est ?

L'ammoniac est la molécule la plus connue et la plus répandue de la famille des nitrures d'hydrogène [1, 2]. De formule brute NH_3 et de masse molaire $17,03 \text{ g.mol}^{-1}$, elle présente une géométrie pyramidale à base triangulaire dont le groupe de symétrie est C_{3v} . La distance azote-hydrogène est de 101,7 picomètres et l'angle formé par les liaisons N-H est de $107,8^\circ$, avec au sommet de cette structure un doublet non liant responsable de cette géométrie particulière (fig. 1). L'ammoniac possède un moment dipolaire de 1,49 Debye et se comporte comme un accepteur de liaisons hydrogène par son doublet non liant et comme un donneur de liaisons hydrogène par ses atomes d'hydrogène. L'ammoniac liquide possède une constante diélectrique relativement importante, $\epsilon_r = 22$ (eau : 80 ; acétonitrile : 37 ; éthanol 24). A pression atmosphérique, les températures de fusion et d'évaporation sont respectivement de $-77,7^\circ\text{C}$ et $-33,35^\circ\text{C}$. Dans les conditions de température et de pression normales, l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Ce gaz est incolore, avec une odeur âcre que l'on associe à celle de l'oeuf pourri. L'ammoniac se solubilise facilement dans l'eau. Il est possible de solubiliser 700 volumes d'ammoniac gazeux dans un volume d'eau liquide. En solution aqueuse, il forme un couple acido-basique $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH de l'eau.

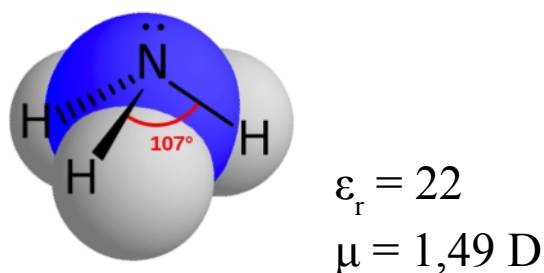


Figure 1 : Molécule d'ammoniac.

1.1.2 Un peu d'histoire

Le mot ammoniac vient du grec « αμμωνιακον » qui se lit « ammoniakon ». Ce mot désignait les suies récupérées après la carbonisation de fientes de chameaux récupérées près des temples dédiés au dieu Amon en Égypte. Cependant, la substance recueillie était en réalité un sel de chlorure d'ammoniaque, de formule brute ClNH_4 et non l'ammoniac, NH_3 , tel que nous le connaissons. A l'époque, il était observé que la combustion dégageait des vapeurs nauséabondes dont la nature fut interprétée bien plus tard, en 1774, par Joseph Priestley (1733-1804). C'est en étudiant la combustion du sel d'ammoniaque qu'il identifie ce gaz sous le nom d'air alcalin dans son premier volume de « Experiments and observations on different kinds of air » [3]. Par la suite, ce gaz sera renommé « ammoniac » par Torbern Olof Bergman (1735-1784). Mais c'est Claude Louis Berthollet (1748-1822), en 1785, qui en fit l'analyse et indiqua sa composition centésimale correspondant à la formule NH_3 [4] .

1.1.3 Où on le trouve ?

1.1.3.1 L'ammoniac à l'état naturel

Pour situer l'ammoniac à l'état naturel, il faut se positionner du point de vue de son principal constituant, l'azote. L'azote sous sa forme moléculaire (N_2) constitue 80 % de l'air que nous respirons. C'est le principal constituant de l'atmosphère terrestre. Cet élément est répandu aussi bien dans le règne végétal qu'animal. L'azote est un nutriment essentiel à la croissance des plantes. En biologie, on le trouve dans les acides aminés qui sont les briques élémentaires constituant les cellules. L'azote prend plusieurs formes suivant un cycle de transformation identifiable dans lequel les bactéries jouent un rôle central et que l'on peut résumer en trois étapes : la fixation de l'azote, la nitrification et la dénitrification (fig. 2) [5].

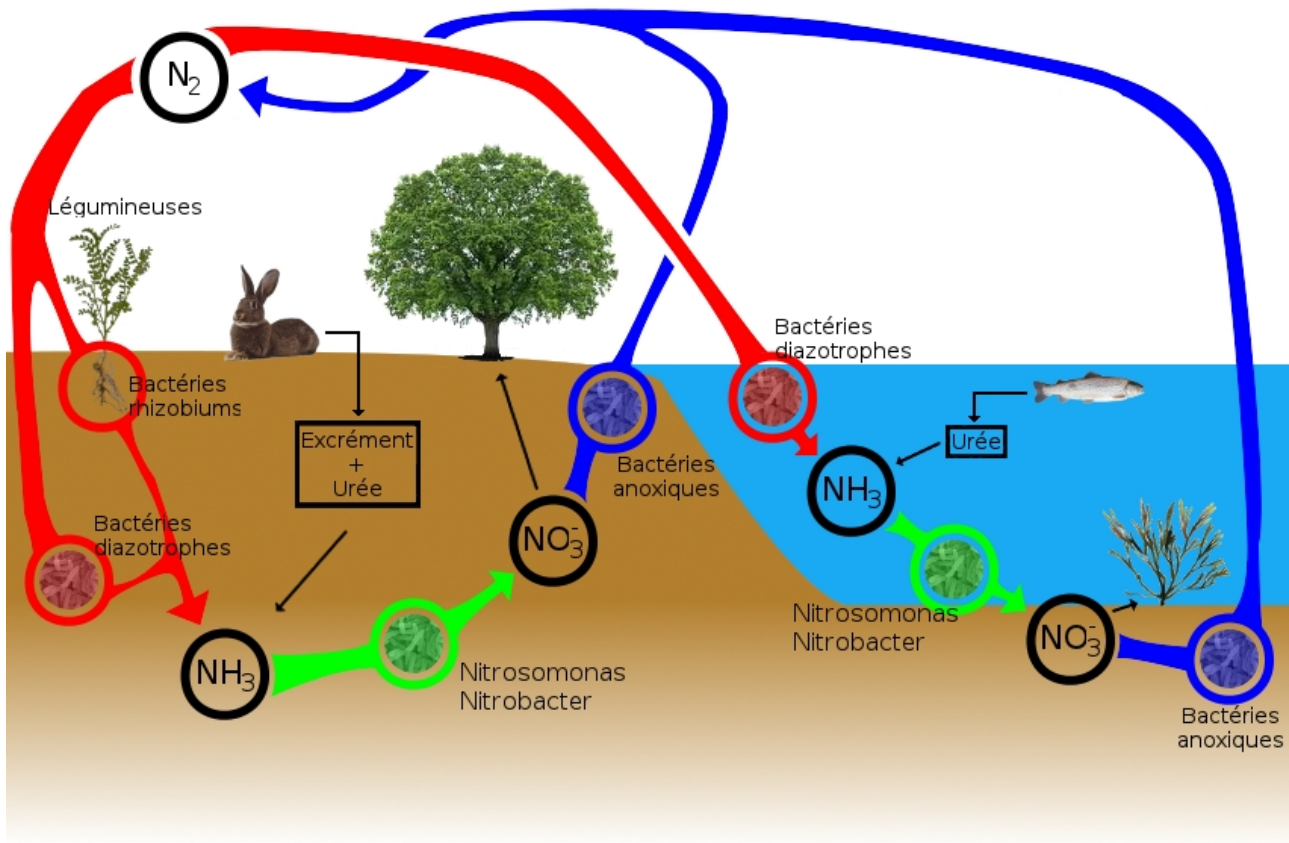
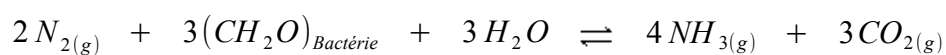


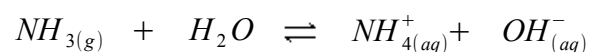
Figure 2 : Cycle naturel de l'azote.

1.1.3.1.1 La fixation de l'azote

La fixation de l'azote est principalement effectuée par deux types de bactéries (en rouge fig. 2), d'une part les bactéries diazotrophes, qui fixent directement l'azote moléculaire et d'autre part les rhizobiums qui fonctionnent en symbiose avec une légumineuse. La fixation de l'azote se résume ainsi à la réaction suivante.

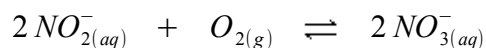
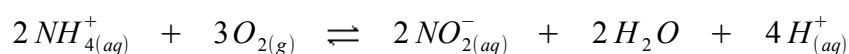


Ainsi l'azote moléculaire est converti en ion ammonium (NH_4^+) qui peut se changer en ammoniac (NH_3) suivant l'acidité du milieu :



1.1.3.1.2 La nitrification

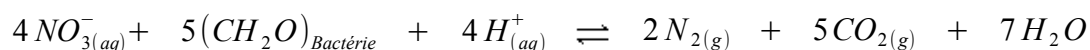
Les bactéries responsables de cette transformation produisent successivement des nitrites (NO_2^-) et des nitrates (NO_3^-) à partir de l'ion ammonium (NH_4^+) et se nomment respectivement Nitrosomonas et Nitrobacter.



Ces phases nécessitent la présence d'oxygène. A titre d'exemple, si ce mécanisme venait à être déséquilibré par un rejet accidentel d'ammoniac dans la nature, ce fort taux provoquerait la prolifération de ces bactéries et engendrerait une raréfaction de l'oxygène dans les milieux aquatiques (eutrophisation) et aurait de graves répercussions sur la faune aquatique. Cette phase du cycle de l'azote est une étape clef car les nitrates sont des composés assimilables par les plantes.

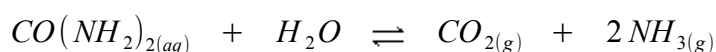
1.1.3.1.3 La dénitrification

La dernière étape est la dénitrification. Celle-ci se réalise en milieux anoxiques, c'est-à-dire privés d'oxygène. Le dioxygène présent dans l'eau empêche la prolifération de ce type de bactéries. C'est pour cette raison que la dénitrification s'effectue quasi exclusivement dans les sols de la façon suivante :



Cette dernière étape clos le cycle. Le diazote est relargué dans l'atmosphère et va pouvoir alimenter à nouveau l'étape de fixation de l'azote.

Cette représentation du cycle de l'azote est très simplifiée. D'autres sources naturelles de produits azotés peuvent également intervenir. L'ammoniac, objet de notre étude, peut être issu de la dégradation des plantes ou des cadavres d'animaux et de l'excrétion animale. L'urée, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, contenue dans les excréments ou les urines se dégrade aussi sous l'action de bactéries contenant de l'uréase, une enzyme permettant l'hydrolyse de l'urée :



Le cycle de l'azote représenté fig. 2 ne prend pas en compte les activités humaines dans la production d'ammoniac. Ceci sera l'objet du prochain point.

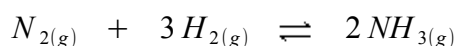
1.1.3.2 La production d'ammoniac dans l'industrie

En chimie industrielle, le composé le plus produit en terme de masse est l'acide sulfurique (161 millions de tonnes (Mt) en 2001 [2] et 200 Mt en 2009 [4] . Comparativement, 131 Mt d'ammoniac ont été produites en 2010. En revanche, si l'on prête attention aux masses molaires de ces deux produits, 98 g.mol^{-1} pour H_2SO_4 et 17 g.mol^{-1} pour NH_3 , on constate que quantitativement la production d'ammoniac est bien au dessus de celle de l'acide sulfurique. Le premier pays producteur est la Chine avec 42 Mt, soit 32% de la production mondiale (tab. 1) [6].

Tableau 1 : Liste des cinq plus grands producteurs mondiaux d'ammoniac et leur exploitation respective pour les années 2009 et 2010 (1 : source U.S. Geological survey 2011 [6], 2 : source société chimique de France [4]).

Pays	2009 (Mt)	2010 (Mt)
Chine	42,3 (1)	42 (1)
Inde	11,2 (1)	11,7 (1)
Russie	10,4 (1)	10,4 (1)
Etat-Unis	7,7 (1)	8,3 (1)
Allemagne	2,36 (1)	2,5 (1)
France	0,8 (2)	-

Le moyen de production le plus répandu de l'ammoniac est le procédé Haber-Bosch qui consiste en l'hydrogénation de l'azote moléculaire, en présence de fer comme catalyseur, sous des pressions comprises entre 200 et 500 bars à 600 °C, suivant la réaction :



Ce procédé alimente deux autres procédés industriels très répandus que sont les procédés Solvay et Oswald (fig. 3).

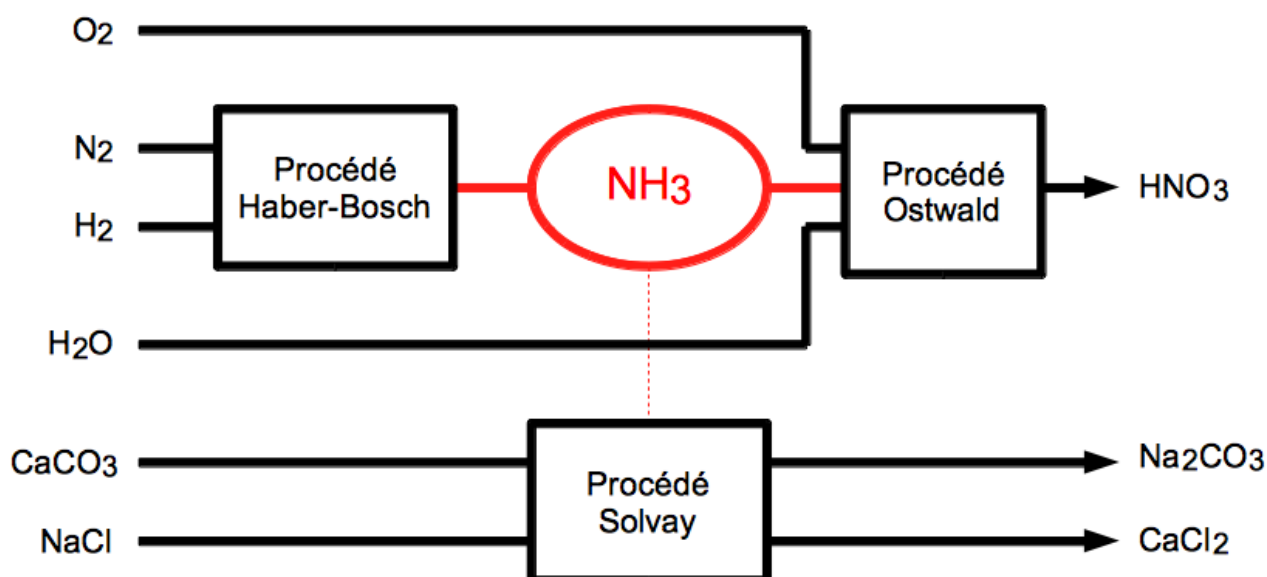


Figure 3 : Situation de l'ammoniac dans la production industrielle.

Le procédé Haber-Bosch a permis de s'émanciper des gisements naturels et produire massivement NH_3 en ne dépendant que de l'apport en énergie. De nos jours, l'ammoniac sert principalement à la production d'urée ($CO(NH_2)_2$) et d'acide nitrique (HNO_3). L'acide nitrique va permettre à son tour la production de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et d'acide adipique (acide 1,6-hexanedioïque), avec coproduction de protoxyde d'azote (N_2O). Le premier composé sert à la confection d'explosif et le deuxième sert de matière première pour la production du Nylon. L'acide nitrique permet également la production de composés utilisés en chimie organique tels le nitrobenzène, l'aniline et l'isocyanate.

Une grande part de l'industrie chimique dépend de l'ammoniac. C'est Justus von Liebig (1803-1873) qui fit en premier le rapprochement entre l'azote et la croissance des plantes (voir paragraphe 1.1.3.1). Il fut aussi le premier à avoir l'idée de créer des engrais azotés pour augmenter la production agricole. De nos jours, 82% de la production mondiale d'ammoniac est consacrée à la production d'engrais [2]. Ceux-ci sont constitués de nitrate d'ammonium, d'urée, de sulfates d'ammonium ou d'ammoniaque [7]. Une autre grande application est l'utilisation de l'ammoniac comme gaz frigorigère alternatif aux chlorofluorocarbones (CFC), ceux-ci étant des gaz à effet de serre, mais plus encore des gaz impliqués dans la destruction de la couche d'ozone.

1.1.4 Les risques

Les composés chimiques peuvent présenter un certain nombre de risques. Pour étudier ces problèmes de sécurité et de toxicologie, un organisme fournit des fiches toxicologiques, c'est l'Institut National d'Etude de Recherche en Sécurité (INRS). On y apprend que la dispersion de l'ammoniac dans les milieux aquatiques présente un risque de pollution et peut provoquer des dégâts sur la faune en déséquilibrant le cycle de l'azote (voir paragraphe 1.1.3.1.2). Le conditionnement sous la forme de bouteille de gaz comprimé comporte en soi des risques. Si la bouteille se vide dans une pièce, celle-ci peut provoquer l'asphyxie des occupants, mais aussi un risque d'explosion car l'ammoniac est un composé inflammable. L'ammoniac à faible dose constitue une gêne olfactive mais plus que tout l'ammoniac est toxique pour l'homme sous sa forme gazeuse [8].

1.1.5 Les effets sur la santé

L'ammoniac est un gaz irritant qui agresse les yeux et les voies respiratoires. En contact avec des surfaces humides, comme les tissus biologiques, l'ammoniac se protone et le pH augmente. Les voies aériennes et les yeux sont les plus exposés au gaz. À haute dose, NH_3 provoque une irritation intense, puis des lésions caustiques des muqueuses oculaires, des voies respiratoires et de la peau. À l'autopsie des animaux, on constate des ulcérations des épithéliums oculaires et respiratoires, un œdème aigu pulmonaire hémorragique. Les effets à plus basses concentrations sont toujours à l'étude. Des cas d'allergies et de cancers ont été rapportés [8], mais les liens de cause à effet avec NH_3 n'ont pas encore été prouvés. Cependant, le principe de précaution s'applique et des valeurs limites ont été définies.

1.1.6 La législation

Comme il a été exposé précédemment, l'ammoniac est à la fois malodorant et toxique. Cependant, il n'existe pas de loi exacte sur la pollution olfactive. C'est pour cela que dans son recueil sur les pollutions olfactives, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) propose de se référer à un article définissant la pollution atmosphérique. Celui-ci englobe à la fois la notion de gêne olfactive et de toxicité. En France, c'est l'article L. 220-2 du Code de l'environnement (ordonnance n°2000-914 du 18 septembre 2000) qui abroge la loi du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie :

*« Constitue une **pollution atmosphérique** l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences **préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine**, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives expressives. »*

Afin de quantifier cette gêne par rapport à une grandeur mesurable, l'ADEME a défini des seuils d'olfaction, exprimés sous forme de concentrations, pour chaque gaz [9]. La méthode employée consiste à prendre la moyenne des réponses d'un panel de quatre personnes, minimum, où chacun des testeurs est soumis à un même produit odorant pour dix dilutions différentes. A partir de cette méthode, l'ADEME fournit des tableaux regroupant les seuils d'olfaction des composés chimiques les plus répandus comme ceux présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : *Seuils d'olfaction de trois composés connus fournis par l'ADEME .*

Nom	Formule brute	Seuil de détection (mg.m ⁻³)	ppm	ppb
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	2,53.10 ⁻²	1,79.10 ⁻²	17,9
Ammoniac	NH ₃	4,08	5,78	5777
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	5,95	1,56	1557

Le deuxième risque pour lequel des seuils ont été, cette fois-ci, imposés par la loi est le risque toxicologique [8]. Ces seuils sont soumis aux lois de chaque état ou à celles de la communauté européenne. Ici nous utiliserons des seuils d'exposition donnés par l'INRS. Il s'agit de la Valeur limite d'exposition à court terme (VLCT) et la valeur moyenne d'exposition (VME). La première propose une valeur mesurée de la concentration moyenne en ammoniac dans l'air sur une durée de 15 min permettant de prévenir les risques à court terme. La seconde est la valeur moyenne de la concentration mesurée sur 8h, soit la durée d'un poste de travail (tab. 3).

Tableau 3 : *Seuils d'exposition à l'ammoniac (en ppm) de l'union européenne et de quelques pays (VME : Valeur moyenne d'exposition, VLCT : Valeur Limite d'exposition à Court Terme).*

Pays	VME (ppm)	VLCT (ppm)
France	10	20
Allemagne	20	/
Union Européenne	20	50
Etats-Unis	25	35

1.1.7 Moyens d'analyse ou de détection

Comme nous venons de le voir, la mesure de concentration en ammoniac dans l'air constitue un enjeu important. Les textes de loi imposent des seuils pour la qualité de l'air et les entreprises doivent les appliquer. L'INRS propose une méthode de mesure par prélèvement sur site. L'ammoniac contenu dans l'air est absorbé sur un substrat contenant de l'acide sulfurique puis l'acide contenu dans le substrat est dosé. Cette méthode n'est évidemment pas applicable pour une mesure en continu sur site. De plus, elle nécessite l'emploi d'un technicien chargé d'effectuer les prélèvements et les analyses. Cette méthode analytique nécessite un laboratoire que la plupart des entreprises ne peuvent entretenir. Il existe des appareils très précis qui demandent moins de qualification, les analyseurs. Généralement, ce sont des appareils optiques qui s'appuient sur les propriétés spectroscopiques des gaz cibles. On trouve généralement ce type d'appareils chez les associations de contrôle de la qualité de l'air (ex. : Atmos'air Bourgogne, Atmo Auvergne, Airparif). Leur coût est aussi beaucoup trop élevé et le besoin d'une analyse aussi fine est surdimensionnée

dans bien des cas. En pratique le besoin sur site est davantage un moyen de détection de seuil. Les méthodes de mesure employant des analyseurs seront donc écartées de cette thèse. En revanche, un détecteur est moins précis, mais permet un suivi continu. Le besoin de concevoir des capteurs sélectifs est appuyé par une étude de marché réalisée par la société « YOLE Développement » pour le compte de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC) en 2008 [10]. Cette étude comportait le témoignage de la société « Figaro Engineering », le concepteur historique du premier capteur de gaz, le Taguchi. Cette société s'est dit intéressée par un procédé permettant la réalisation d'un capteur d'ammoniac présentant les qualités suivantes : un fonctionnement à température ambiante et avec une faible sensibilité à l'humidité. Par ailleurs, pour une production en masse à faible coût un procédé d'élaboration simple, « a good processability », est en général recherché. L'objectif de notre étude sera donc de proposer un capteur qui répondra à ces attentes.

1.2 Capteurs de gaz, généralités

La mesure de grandeurs physiques est une discipline à part entière avec son propre vocabulaire. Celle-ci s'applique aussi bien à la mesure de température et de pression qu'à celle de concentrations en gaz. Dans cette partie nous allons aborder la mesure capteur en nous limitant aux applications capteurs de gaz, notre sujet d'étude.

1.2.1 La mesure d'une grandeur physique et sa transduction

Un capteur est un dispositif qui permet de convertir une grandeur physique, le **mesurande**, en une grandeur exploitable, la **grandeur de sortie** [11]. Cette conversion est appelée la **transduction** et est effectuée par le **transducteur**. La grandeur de sortie est désignée par s et s'écrit :

$$s = f(m, p_i, p_j, \dots)$$

où m est le mesurande et les valeurs p_x des **grandeurs d'influence**.

Les grandeurs d'influence sont des variables liées à d'autres grandeurs physiques différentes du mesurande. Ces grandeurs peuvent perturber la grandeur de sortie d'un capteur suivant ses conditions d'emploi. Il s'agit de la température, la pression, l'humidité et les espèces chimiques interférentes (fig. 4).

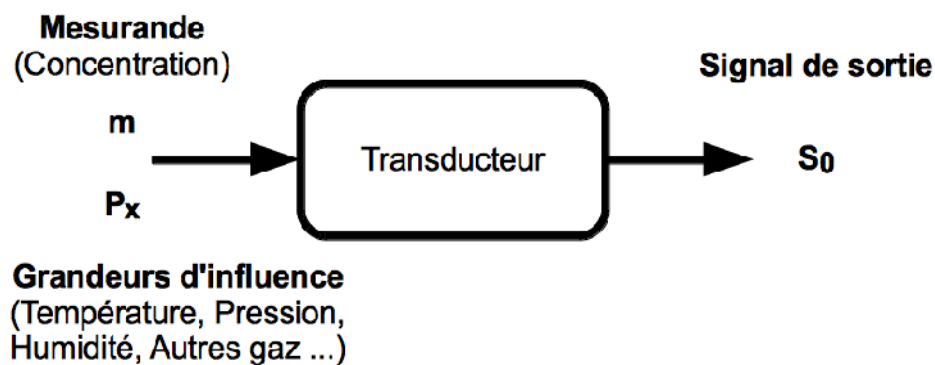


Figure 4 : Schéma synoptique du transducteur.

Dans notre étude le mesurande est la concentration en ammoniac dans l'air et le transducteur employé est un résistor. Ce mode de transduction sera expliqué plus en détail dans le chapitre II et la mise en forme des capteurs au chapitre III.

1.2.2 Mesure en continu

Dans la majorité des cas, la mesure capteur, c'est-à-dire la lecture de la grandeur de sortie, est effectuée en continu. Cependant, dans le cas des capteurs de gaz, l'adsorption des molécules sur la couche sensible et leur diffusion induisent un temps de latence avant l'observation d'une réponse stable. Ainsi le **temps de réponse** du capteur (fig. 5) dépend principalement du temps que prend la couche sensible pour adsorber ou désorber le gaz cible à sa surface avant d'atteindre l'équilibre.

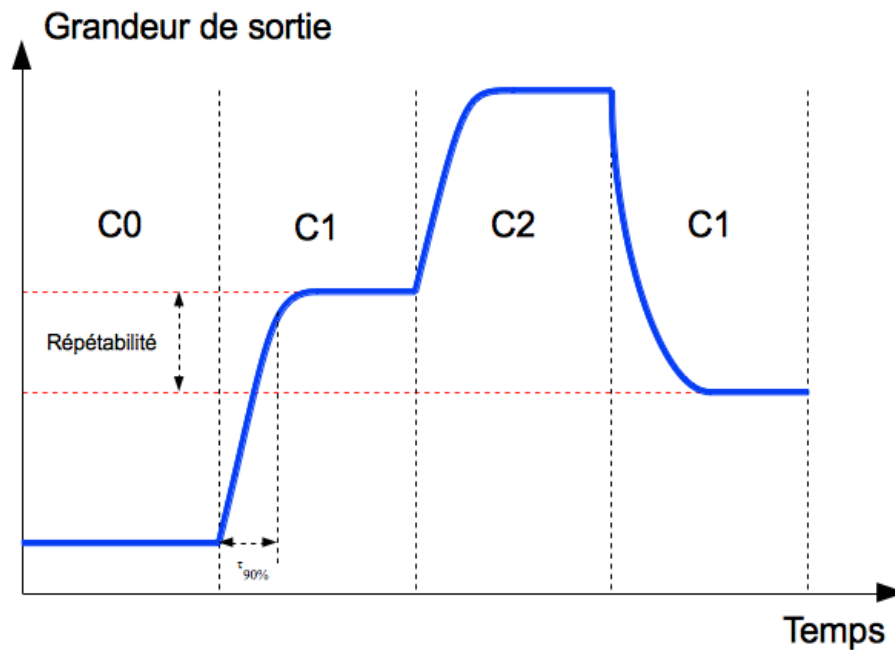


Figure 5 : Grandeur de sortie en fonction du temps. Différentes concentrations, C0, C1 et C2 de gaz cible sont imposées à une couche sensible.

Le temps de réponse d'un capteur est déterminé par la mesure du temps entre deux états stables lors d'un changement de concentration. Un état est considéré comme stable lorsque la grandeur de sortie a atteint 90 % de la valeur finale ; on parle de temps de réponse à 90 %, noté τ_{90} . Cette valeur se retrouve dans les documentations constructeurs. Cependant, le temps nécessaire pour atteindre un « équilibre » est dépendant du nombre de sites accessibles aux molécules de gaz. Ce nombre, déterminé par la thermodynamique, dépend de la température et de la pression. Le nombre total de sites impose une limite supérieure qui définit la **gamme de mesure** du capteur, soit la valeur maximale mesurée par le dispositif. Le temps de réponse d'un capteur fonctionnant en continu varie car le temps de mise à l'équilibre dépend du niveau de concentration de l'état précédent. Un autre inconvénient de l'exposition continue est le vieillissement de la couche sensible qui provoque une dérive de l'état d'équilibre. Au cours du temps, et suivant l'histoire du capteur, la grandeur de sortie ne sera plus comparable avec le mesurande. On dit dans ce cas qu'il y a problème de **répétabilité** de la mesure (fig. 5).

1.2.3 La méthode de mesure périodique

La méthode périodique diffère de la méthode continue car elle limite le temps d'exposition au gaz cible avant d'atteindre la saturation du capteur. Ceci permet d'améliorer la répétabilité de la mesure en diminuant les phénomènes d'adsorption irréversible sur la couche sensible et donc d'augmenter son espérance de vie. Concrètement, cela consiste à imposer deux périodes distinctes que l'on nomme « exposition » et « repos ». Durant la période d'exposition la couche sensible est exposée à un échantillon contenant le gaz cible à mesurer dilué dans un gaz de référence. Succède une période de repos dans le gaz de référence qui ne contient pas de gaz cible (fig. 6).

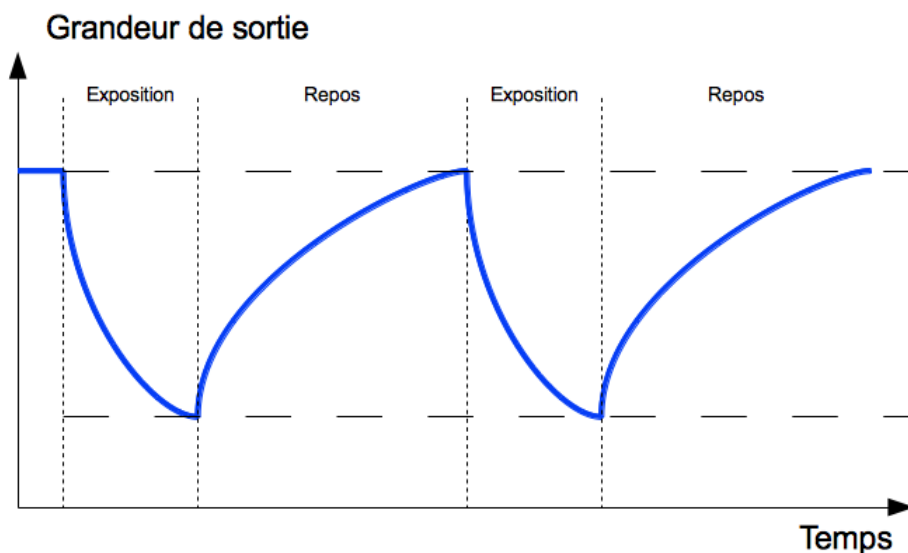


Figure 6 : Schéma d'une réponse capteur, où la grandeur de sortie est représentée en fonction du temps, illustrant la méthode dynamique, avec ici deux cycles exposition / repos.

Dans la figure 7 on peut observer des successions de trois cycles exposition / repos pour trois concentrations, $C1$, $C2$ et $C3$. Contrairement à la méthode continue, l'acquisition de la grandeur de sortie dans la méthode périodique ne donne pas une valeur proportionnelle aux concentrations. Cycle après cycle, on observe que la grandeur de sortie à la fin de chaque exposition dérive, négativement pour $C1$ et positivement pour $C3$ (fig. 7).

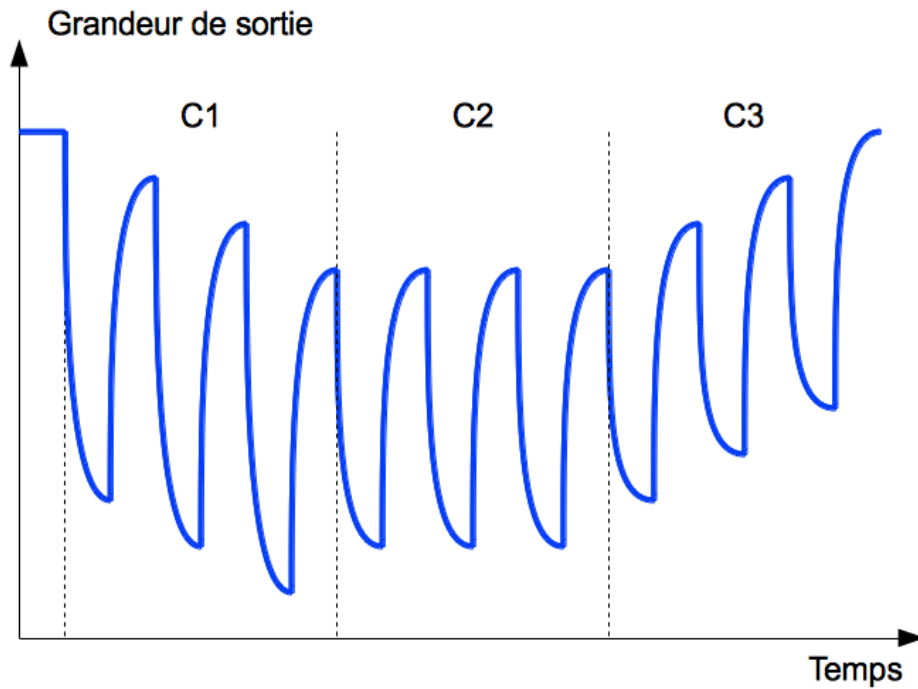


Figure 7 : Schéma d'une réponse capteur, où la grandeur de sortie est représentée en fonction du temps lorsque la surface sensible est exposée à 3 cycles exposition / repos pour 3 concentrations différentes, avec $C1 > C2 > C3$.

La grandeur de sortie est soumise à l'historique des différentes expositions, ce qui la rend non exploitable directement. C'est la différence entre la valeur de la grandeur de sortie à la fin d'une période et sa valeur au début de cette période d'exposition ou repos ($R = s_n - s_{n-1}$) qui constitue la réponse capteur. Cependant, la méthode la plus pertinente pour obtenir une grandeur proportionnelle au mesurande est de calculer sa réponse relative (RR) à la fin de chaque période d'exposition et de repos.

$$RR = \frac{s_n - s_{n-1}}{s_{n-1}} * 100$$

où la RR est la réponse relative en %, s_n le signal en fin de période et s_{n-1} le signal au début de la période.

La grandeur de sortie figure 7 est ainsi convertie en RR dans la figure 8 où les RRs des périodes d'exposition (en bleu) et de repos (en rouge) sont représentées en fonction du temps.

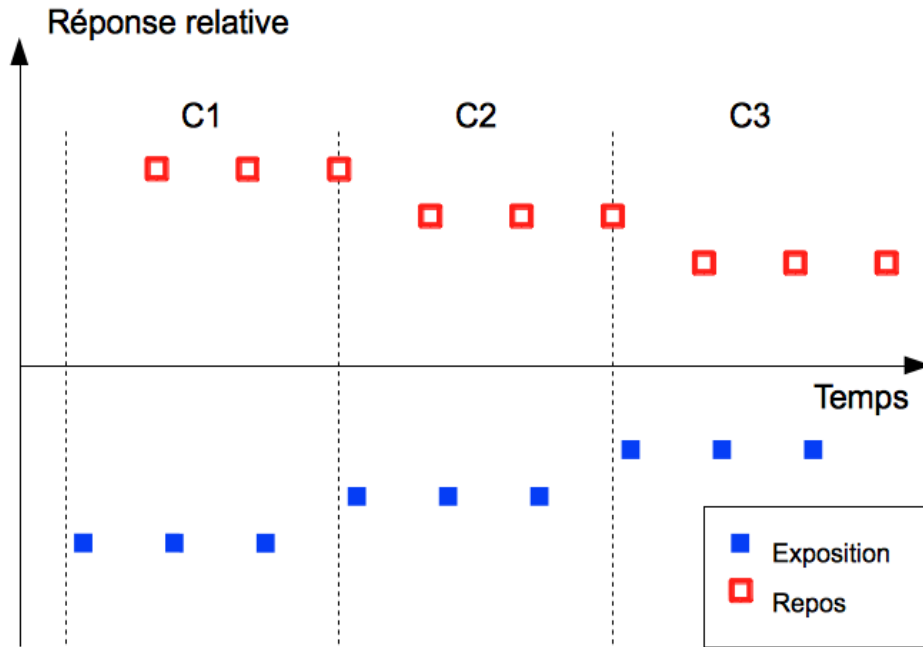


Figure 8 : Schéma de la réponse relative en fonction du temps de la grandeur de sortie de la figure 7.

Dans l'idéal les RRs donnent des réponses proportionnelles à la concentration. Cette méthode permet intuitivement de conclure en observant les marches en fig. 8 que les trois paliers sont proportionnels aux concentrations $C1$, $C2$ et $C3$ et que les mesures sont reproductibles cycle après cycle. On constate que ce traitement de données permet de s'affranchir de l'historique des expositions en figure 7 et que les RRs des périodes de repos peuvent elles aussi fournir une information. Cependant, il est à noter que lorsqu'elles sont négatives les RRs sont limitées à -100 %, ce qui a pour effet de compresser la réponse des courbes de RR en fonction de la concentration. En effet, si s_n est très inférieur à s_{n-1} la RR tend vers -100%. Dans cet exemple (fig. 8), il est donc préférable d'utiliser les RRs déterminés pendant la période de repos. Une autre remarque importante sur cette méthode est le choix du temps d'exposition et de repos. Un temps long améliore la sensibilité du dispositif au gaz cible, mais augmente le temps d'acquisition et les risques

d'irréversibilité. Ainsi, un juste ratio entre le temps d'acquisition et la sensibilité désirée doit être adapté à l'application visée. Les temps choisis pour cette étude sont de 1 min d'exposition et 4 min de repos. Ce rapport 1/4, maintenu pendant toute la durée de l'étude afin de garder un point de comparaison, permet d'observer une bonne réversibilité des échantillons employés au cours des expériences.

1.2.4 Mesure de l'ammoniac et sensibilité croisée avec l'humidité

L'objectif de cette thèse est de réaliser un capteur d'ammoniac pour une application au domaine de la qualité de l'air. La législation impose des seuils limitant la concentration en ammoniac dans l'air. Ces limites au niveau européen sont fixées dans une gamme allant de 20 à 50 ppm. Cependant, les conditions d'utilisation de ces capteurs sont liées à l'environnement où ils sont employés. Dans le domaine des capteurs de gaz, lorsque la grandeur de sortie est liée à un autre gaz que le gaz cible, on parle de **sensibilité croisée**. Pour les mesures dans l'air ambiant le premier gaz perturbateur est l'eau. Ce gaz est fréquemment rencontré, mais ses effets sont peu discutés dans la littérature. La mesure de l'humidité dans la littérature et les documentations constructeurs sont généralement données en humidité relative. Celle-ci s'exprime de la façon suivante :

$$HR = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} * 100$$

où HR est l'humidité relative, valeur sans dimension exprimée en pourcentage, P_{vap} est la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air et P_{sat} est la pression de vapeur saturante.

Deux remarques importantes concernent cette notation. La première est qu'à température ambiante (20 °C) et pression atmosphérique, le nombre de molécules d'eau est nettement supérieur à celui des molécules d'ammoniac à mesurer. A titre de comparaison, 25 % d'humidité relative dans ces conditions, correspond à environ 5700 ppm, contre un niveau minimal de 20 ppm à mesurer pour l'ammoniac. La deuxième remarque concerne la variation de température. Comme nous l'avons remarqué, la mesure de l'humidité relative se fait en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau qui est dépendante de la température. Plus la température est élevée plus la quantité de molécules d'eau présentent dans l'air est grande. Il faut donc garder à l'esprit que cette mesure est relative. Par exemple pour 100 % d'HR à pression atmosphérique, une variation de température de 20 à 21 °C augmente la concentration en molécules d'eau de 1460 ppm. Un capteur est donc soumis

à de fortes concentrations en eau comparativement à l'ammoniac et les variations de concentrations de l'eau sont elles aussi conséquentes. Le problème de sensibilité croisée avec l'eau constitue donc un enjeu important dans la compréhension des capteurs et est au centre de cette étude. Il existe plusieurs approches pour résoudre ce problème. La première consiste à piéger l'eau de la phase gazeuse que l'on cherche à analyser. Cependant, il faut être sûr que l'élément dessiccateur employé ne piège pas également l'ammoniac. De plus, les filtres sont des éléments consommables qu'il faut remplacer tôt ou tard. La deuxième solution consiste à mesurer en parallèle le taux d'humidité, donc employer plusieurs capteurs et effectuer un traitement de signal sur les grandeurs de sortie, ce qui augmente le coût final du dispositif capteur [12, 13]. La dernière solution consiste à trouver un élément sensible dont le comportement ne dépend pas des variations du taux d'humidité [14]. Pour répondre aux demandes de l'étude de marché vue en 1.1.7, il a été choisi de développer un capteur dont la réponse serait indépendante des effets de l'eau, dans une gamme d'HR la plus large possible. Mais, quelle que soit la stratégie employée, l'obtention et la maîtrise d'un banc de mesure d'ammoniac à taux d'humidité contrôlé sont des enjeux cruciaux. Ce dispositif sera présenté au chapitre III.

1.3 Les technologies employées pour détecter l'ammoniac

Pour comprendre les technologies employées dans le monde des capteurs [11, 15-17], il faut faire la distinction entre le mode transduction et la technologie. En plus des différents moyens de transduction, il existe différentes méthodes de mesure (voir 1.2.2 et 1.2.3), différents matériaux sensibles, des moyens de conditionnement du gaz à analyser (ex : filtration) et des conditions variables pendant la mesure (ex : chauffage de l'échantillon). Ces éléments sont autant d'options possibles qui différencient une technologie d'une autre. La technologie peut donc se définir ainsi : c'est l'ensemble des techniques et moyens apportés pour répondre à un besoin, qui est ici la mesure en concentration d'un gaz particulier, l'ammoniac. Les technologies proposées sur le marché sont nombreuses et leurs spécificités dépendent de leur domaine d'application. Dans cette partie nous allons présenter quatre technologies répandues dans l'industrie : les capteurs catalytiques (pellistors), les capteurs à semi-conducteurs, les dispositifs infra-rouges et les capteurs électrochimiques.



Figure 9 : Exemple d'un dispositif de mesure d'ammoniac (source : GFG) [17].

1.3.1 Les capteurs catalytiques

Les capteurs catalytiques sont composés d'une gangue d'oxyde métallique et d'un filament de platine enroulé en spire (fig. 10). La gangue de faible porosité est généralement composée d'alumine et est imprégnée d'un catalyseur (ex : Pd) qui favorise la réaction de combustion des gaz à analyser. Le filament de platine joue à la fois le rôle de résistance chauffante entre 400 et 500 °C mais aussi d'élément de mesure. L'élévation de température due à la chaleur dégagée par la combustion des gaz entraîne la diminution de la conductivité du filament de platine et permet ainsi la détection. Cette combustion nécessite cependant de l'oxygène, ce qui implique qu'un capteur catalytique fonctionne à l'air libre tant que le gaz cible ne sature pas la pièce.

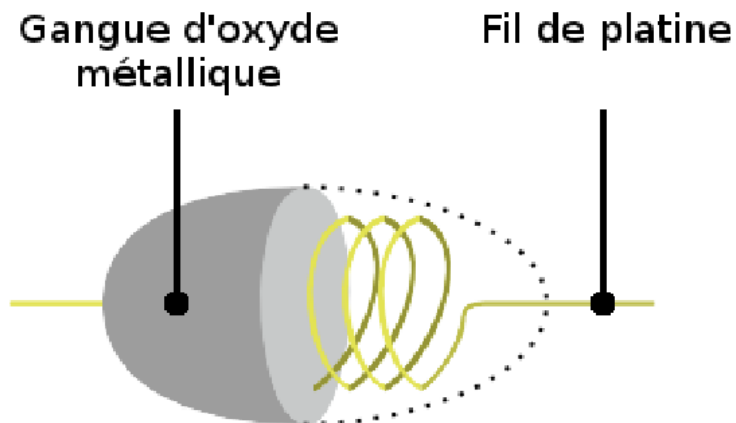


Figure 10 : Schéma d'un capteur catalytique.

Ces capteurs présentent un bon temps de réponse, de l'ordre de quelques secondes (τ_{90}), ce qui les rend relativement rapides par rapport aux autres technologies. De plus, ils disposent d'une large gamme de détection qui correspond généralement à la limite inférieure d'explosion des gaz cibles, exprimée en % (voir paragraphe 1.3.5, tab. 4), ce qui équivaut à des dizaines de milliers de ppm. Cependant, cette large gamme de détection s'accompagne d'une limite inférieure de détection elle aussi haute, de l'ordre du millier de ppm. De plus, ces capteurs ne sont pas sélectifs et ne font pas de distinction entre les gaz combustibles, ce qui peut générer de fausses alarmes. Les capteurs catalytiques sont davantage utilisables comme détecteurs de fuite dans des entrepôts de stockage que pour le contrôle de la qualité de l'air.

1.3.2 Les capteurs infra-rouge

La technologie infra-rouge la plus répandue est celle des capteurs non dispersifs infrarouge (angl. NDIR pour Non Dispersive Infra-Red). Celle-ci consiste en une source de rayonnement infrarouge et un filtre, positionné sur le chemin optique, celui-ci permettant la sélection d'une longueur d'onde coïncidant avec une raie d'absorption caractéristique de l'ammoniac (fig. 11).

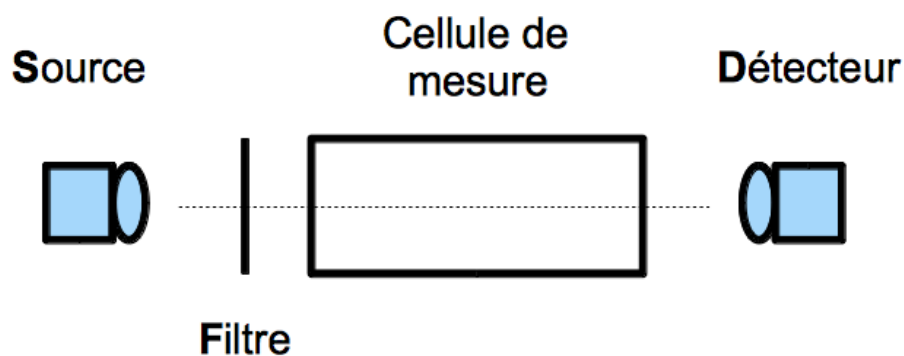


Figure 11 : Schéma de principe d'un capteur NDIR.

Dans cette application, la longueur d'onde choisie est de 1,53 micromètre [17]. La concentration est déduite du différentiel entre l'intensité du faisceau incident traversant la cellule de mesure et celle reçue par le détecteur, après étalonnage. Le capteur peut comprendre un deuxième chemin optique qui passe par une seconde cellule contenant de l'air de référence sans ammoniac et ainsi mesurer la concentration directement sans calibration, on parle alors de capteurs à double faisceau. L'avantage

de cette méthode est sa grande sélectivité, car la raie d'absorption choisie n'est pas partagée avec d'autres espèces gazeuses. Ces capteurs ont une grande durée de vie et n'ont pas besoin de calibration régulière. Ils sont capables de fournir une valeur avec une précision de l'ordre du ppm. Cependant, cette méthode est dépendante de la température du gaz et demande un traitement particulier pour travailler dans une plus large gamme de températures. Les constructeurs mettent aussi en garde contre les effets de l'humidité. Là encore, un dispositif de compensation doit être associé pour agrandir la marge de manoeuvre du capteur vis-à-vis de l'humidité relative ; ce qui nous amène au désavantage de cette technologie, son coût. Ce capteur est très précis et s'applique parfaitement à la mesure de la qualité de l'air, mais son coût ne permet pas de multiplier les points de mesure dans un bâtiment.

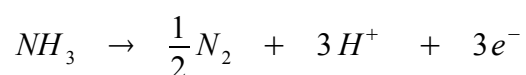
1.3.3 Les capteurs électrochimiques

Le fonctionnement des capteurs électrochimiques repose sur des réactions d'oxydation et de réduction dont l'une implique le gaz cible, ici l'ammoniac.

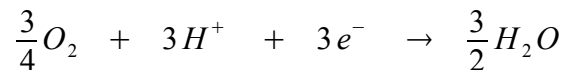


Figure 12 : Exemple de capteur électrochimique disponible sur le marché. On y observe les trois connecteurs typiques des capteurs électrochimiques (source Nemototech).

Ces capteurs sont constitués de deux à trois électrodes baignant dans un mélange d'électrolytes, dont l'électrode de travail se situe dans la partie supérieure d'un réservoir d'électrolyte (fig. 13). C'est à cette électrode que s'effectue l'oxydation de l'ammoniac :



La deuxième électrode, appelée électrode auxiliaire ou contre-électrode, quant à elle, est le siège de la réduction :



Ces réactions consomment des substances actives dans le milieu et permettent le passage du courant. La réponse du signal de sortie étant proportionnel à leur consommation, la durée de vie de ces capteurs est ainsi directement liée à leur exposition à l'ammoniac qui est exprimée en ppmh (partie par million * heure). Les capteurs électrochimiques sont précis, mesurent au ppm près, et fonctionnent dans la gamme 0-1000 ppm. En choisissant spécifiquement leurs électrolytes, leurs catalyseurs à leurs électrodes et leurs éléments filtrants (fig. 13), il est possible de diminuer leur sensibilité aux autres gaz.

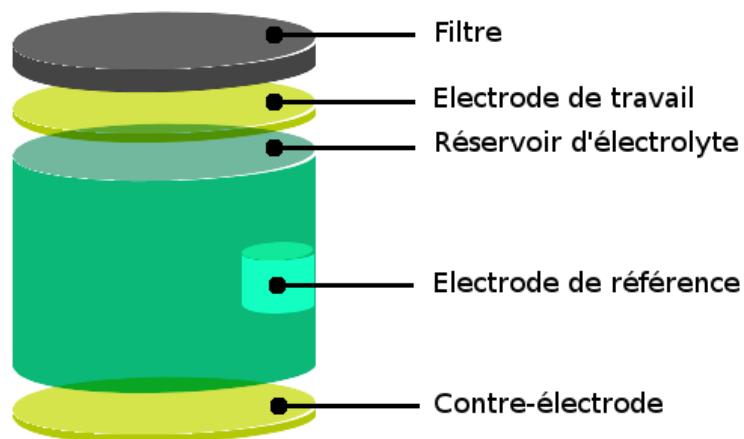


Figure 13 : Schéma de principe d'un capteur électrochimique.

Ces capteurs sont compacts et se contentent d'une faible alimentation. Cependant, de par leur principe de transduction, ces capteurs ont une durée de vie limitée. De plus, ils sont sensibles aux brusques variations d'humidité ; même si leur réponse se stabilise rapidement, ceci peut causer de fausses alarmes. Enfin, ils sont plus chers que la moyenne des capteurs.

1.3.4 Les capteurs à semi-conducteurs

Les technologies à base de semi-conducteurs désignent en règle générale un résistor dont la conductivité varie en fonction de la nature du gaz adsorbé à sa surface. Cependant, il existe d'autres transducteurs à semi-conducteurs, comme les transistors à effet de champ et les hétérojonctions, qui seront traitées à la fin de ce chapitre. Si la molécule de gaz adsorbée est un oxydant, celle-ci prélève une charge dans le matériau, en revanche, si la molécule est un réducteur, elle cède une charge. Ceci a pour conséquence une augmentation ou une diminution de la conductivité des matériaux semi-conducteurs selon qu'ils comportent des porteurs de charge majoritaires de type n ou p. Par exemple, dans le cas d'un capteur d'ozone (oxydant fort) utilisant un semi-conducteur de type p où les porteurs de charge majoritaires sont positifs, la conductivité va augmenter avec la quantité de molécules adsorbées à sa surface, par augmentation de la densité de porteurs majoritaires. Les matériaux sensibles employés sont en général des oxydes métalliques dans des structures communément appelées MOS (Metal Oxide Semi-conductor), technologie développée dans les années 60 et commercialisée pour la première fois par la société Taguchi (fig. 14).

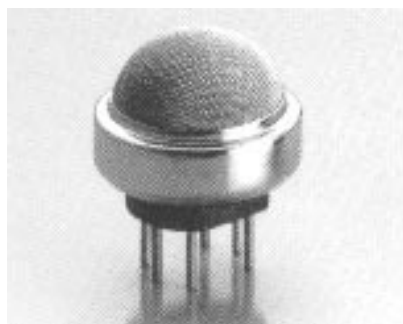


Figure 14 : Capteur TGS 826 pour la détection de l'ammoniac. Ce capteur est réalisé par la société Figaro, la société historique qui a fourni les premiers capteurs à base de SnO_2 .

Le principal avantage de cette technologie est sa longue durée de vie (plusieurs années). Le coût de fabrication est aussi très bas. Les capteurs à base de semi-conducteurs répondent à une large gamme de gaz toxiques et inflammables. Ils détectent l'ammoniac et ce à partir de 30 ppm. Cependant, leur large panel d'utilisation est aussi leur plus grand défaut, ces capteurs sont peu sélectifs et peuvent provoquer de fausses alarmes. La sensibilité croisée à l'humidité a les mêmes effets négatifs sur la mesure. Ces capteurs sont plus précis que les capteurs catalytiques pour les faibles concentrations, inférieures à 1000 ppm, mais moins fiables que les capteurs électrochimiques. Ils constituent donc une solution intermédiaire qui allie précision et faible coût. Cependant, leur sensibilité à l'humidité

et leur faible sélectivité rend ces capteurs utilisables uniquement dans des conditions spécifiques où peu de gaz interférents sont présents. Les résistors [12, 18-21] seront traités plus en détail dans le chapitre II.

1.3.5 Comparatif

Le tableau 4 présente une liste de plusieurs capteurs accessibles sur le marché, avec leur principales caractéristiques, extraites de fiches techniques fournies par les constructeurs (marque, modèle, technologie, gamme de mesure, durée de vie, gamme de fonctionnement par rapport à l'HR, temps de réponse à 90% et température).

Tableau 4 : Tableau regroupant plusieurs capteurs existant sur le marché avec leurs caractéristiques (marque, modèle, technologie, gamme de mesure, durée de vie, gamme de fonctionnement par rapport à l'HR, temps de réponse à 90% et température). Elec. : électrochimique, NDIR : Non dispersif infrarouge, S-C : Semi-conducteur, [-] non communiqué, [o.m.] : Oxyde métallique, [c] : jusqu'à condensation, [sc] : sans condensation. Pour les pellistors, les valeurs 15,5% et 7,5% correspondent à 100% et 50% de la limite basse d'explosivité de l'ammoniac.

Marque	Modèle	Technologie	Gamme (ppm)	Durée de vie	HR	τ_{90}	Température
Bacharach	GDX-350	Elec.	0 - 500	[-]	5 - 90 %HR	90 s	-55 - 60 °C
Honey-Well	EC-F9-NH3	Elec.	0 - 1000	[-]	5 - 100 %HR	1 à 10 s	-50 - 120 °C
Mil-Ram	TA2100	Elec.	0 - 5000	3 ans	5 - 95 %HR	75 s	-40 - 50 °C
Mil-Ram	TA2102	Elec.	0 - 5000	3 ans	6 - 95 %HR	75 s	-40 - 50 °C
MSR	ADTX3-53-1120	Elec.	0 - 300 - 1000	1 ans	15 - 90 %HR	35 s	-10 - 40 °C
MSR	ADTX3-63-1125	Elec.	0 - 300 - 1000	1 ans	15 - 90 %HR	35 s	-40 - 10 °C
Nemototech	NT-NH3	Elec.	0 - 1000	2 ans	15 - 90 %HR	90 s	-30 - 50 °C
Kimessa	GSE 517	Elec.	0 - 250 - 1000	1 ans	15 - 90 %HR	120 s	-40 - 40 °C
Honey-Well	IR-F4-NH3	NDIR	0 - 20000	[-]	0 - 100 %HR [c]	< 90 s	-40 - 53 °C
MSR	ADT-D3 1120	NDIR	0 - 1000	> 10 ans	0 - 95 %HR [sc]	< 30 s	-10 - 40 °C
NET	net-2x-ans	pellistor	0 - 5000 -15,5%	[-]	0 - 100 %HR	40 s	-20 - 70 °C
Nemototech	np-ans	pellistor	0 - 5000 -7,5%	[-]	0 - 100 %HR [sc]	8 s	-20 - 60 °C
MSR	ADT23-3400	pellistor	0 - 15,5%	3 ans	5 - 95 %HR [sc]	10 s	-20 - 50 °C
Kimessa	KSS 526	S-C [-]	0 - 300	5 à 8 ans	0 - 100 %HR	60 s	-30 - 50 °C
MSR	ADT33-1120	S-C [-]	0 - 300 - 1000 - 3000	> 5 ans	15 - 95 %HR [sc]	100 s	-20 - 50 °C
Figaro sensor	TGS 826	S-C [o.m.]	0 - 300	[-]	60 - 70 %HR	[-]	18 - 20 °C
Figaro sensor	TGS 2444	S-C [o.m.]	0 - 1000	[-]	60 - 70 %HR	30	18 - 20 °C

PcCo

Les limites de détection ne sont pas indiquées ici car elles ne sont pas accessibles pour tous les modèles. Cependant, pour les valeurs accessibles, on note que cette limite va de 10 à 30 ppm pour les capteurs électrochimiques et à semi-conducteurs. Ces deux options sont donc les plus intéressantes pour le contrôle de la qualité de l'air. Chacune de ces technologies ayant leurs atouts et leurs défauts, comme il a été présenté dans les points 1.3.3 et 1.3.4.

1.4 Les autres modes de transduction

Dans la littérature, il est rare de trouver un dispositif complet prêt à l'emploi. Ce n'est d'ailleurs pas leur objectif qui est de proposer de nouveaux modes de transduction, des procédés de mise en forme, des matériaux sensibles innovants ou des traitements de données. Cette partie présente des moyens de transduction reportés dans la littérature et différent de ceux employés sur le marché. Nous nous concentrerons sur ceux qui traitent de la mesure d'ammoniac dans l'air soumis à différent taux d'humidité. Nous ne traiterons pas la transduction par résistor, partiellement vue plus haut dans les technologies à base de semi-conducteurs.

1.4.1 Les microbalances à quartz

Les microbalances à quartz (angl. QCM pour Quartz Crystal Microbalance) sont des capteurs basés sur l'effet piézoélectrique. Un quartz, lorsqu'il est polarisé par un champ électrique, entre en résonance (effet piézoélectrique inverse). C'est l'adsorption de molécules à la surface du substrat qui modifie la propriété mécanique du résonateur et en fait varier la fréquence de résonance, le paramètre clef étant la variation de masse. La difficulté de cette méthode est de rendre la surface adsorbante sélective. L'influence de l'eau sur ce type de technologie est néfaste à la mesure car l'eau s'adsorbe facilement. C'est pour cette raison que les applications QCM étudiant les effets de l'ammoniac à différents taux d'humidité utilisent des réseaux de capteurs et emploient des méthodes de traitement de données particulières pour décorréler les effets de l'eau et de l'ammoniac [22, 23].

1.4.2 Les capteurs à onde acoustique de surface

Les capteurs à onde acoustique de surface (angl. SH-SAW pour Shear Horizontal Self Acoustic Wave sensors) sont des dispositifs employant les effets piézoélectriques direct et inverse. Des électrodes émettrices déposées à la surface du substrat piézoélectrique génèrent des ondes

acoustiques qui vont se propager à la surface du substrat, sur laquelle est déposée une couche sensible. Cette couche va amortir l'onde acoustique proportionnellement à la quantité de molécules cibles adsorbées à sa surface, puis la transduction de cette onde amortie est réalisée par effet piézoélectrique direct par des électrodes réceptrices (fig. 15).

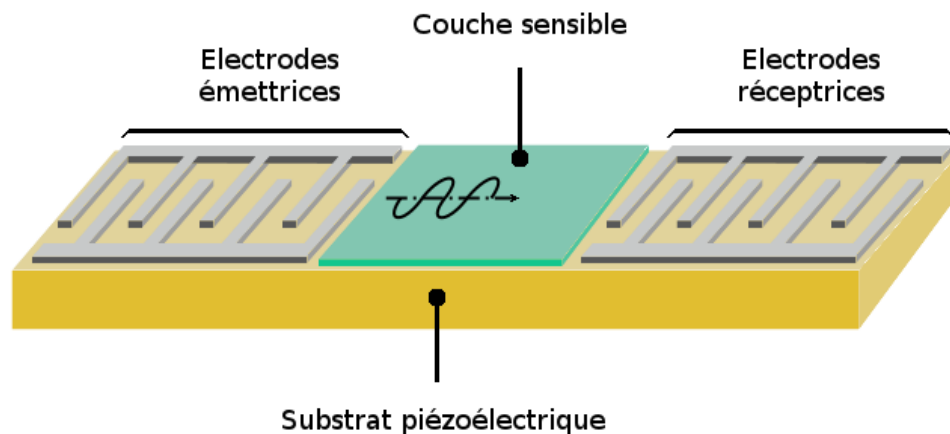


Figure 15 : Schéma de principe du SH-SAW.

Contrairement à la microbalance à quartz où la mesure est directement liée à la masse adsorbée, ici c'est la composante élastique de surface qui est modifiée. Cependant, les publications sur le sujet emploient, comme pour les QCMs, des traitements de données particuliers pour déterminer la concentration en ammoniac quelle que soit l'humidité (analyse en composantes principales, réseau de neurones artificiels) [24-26].

1.4.3 Transistors à effet de champ

Le transistor à effet de champ est un composant très répandu pour réaliser des circuits intégrés. Ce composant à base de semi-conducteurs comporte trois électrodes : le drain D, la source S et la grille G. Sa fonction est de réguler le passage du courant entre le drain et la source en modifiant le potentiel appliqué sur la grille (V_G). Le Gas-FET (angl. pour Gas Field Effect Transistor) est un capteur reprenant cette technologie pour la détection de gaz (fig. 16 a). La grille du Gas-FET n'est

plus polarisée et est convertie en élément sensible du dispositif. Lorsque des molécules viennent s'adsorber à la surface du matériau, des porteurs de charge sont injectés dans le canal et vont jouer sur la taille de la zone déplétion et ainsi sur le courant passant entre le drain et la source.

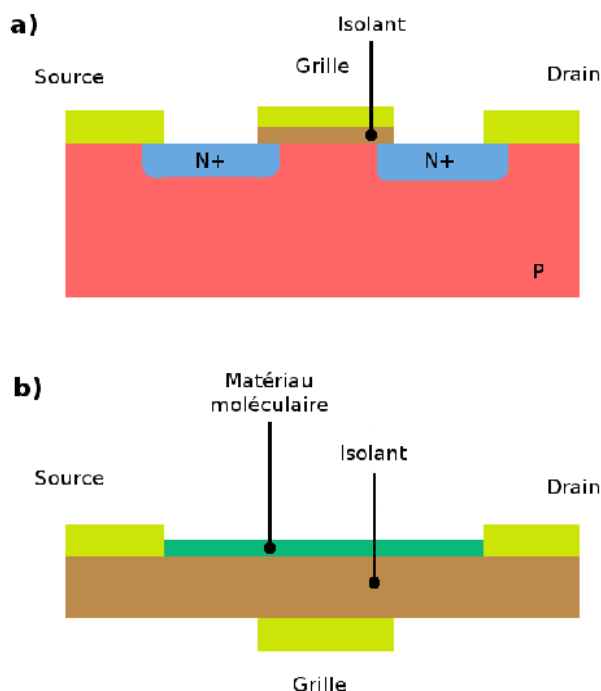


Figure 16 : Schéma de principe des transistors à effet de champs, a) Gas-FET, b) OFET.

Une autre technologie proposée est celle du OFET (angl. pour Organic Field Effect Transistor) où la partie sensible est le semi-conducteur [27]. Ce composant dispose des mêmes électrodes que le Gas-FET, mais cette fois la grille est polarisée et la partie sensible est directement le canal de conduction qui peut être un polymère, un oligomère ou tout autre matériau moléculaire (fig. 16 b). Des solutions pour la mesure d'ammoniac à différents taux d'humidité existent, mais les temps de réponse sont excessivement longs, de l'ordre de l'heure dans le cas des acides polyacryliques, et donc pas utilisables pour le contrôle de la qualité de l'air [28, 29]. Dans ce cas, l'adsorption de NH_3 est couplée à une réaction acido-basique avec les fonctions acides du polymère. De meilleurs résultats sont obtenus en employant des polyanilines où le temps de réponse descend à 10 min [30]. Cependant cette technologie demande un dispositif particulier à grille suspendue. Il est à noter que les temps de réponse indiqués sont très dépendants de l'épaisseur de la couche sensible et du système fluide employé.

1.4.4 Molecular Semiconductor - Doped Insulator (MSDI) heterojunctions

Ce nouveau transducteur conductimétrique formé de matériaux moléculaires sous forme de bi-couche déposée sur des électrodes inter-digitées a été récemment décrit [31, 32]. La couche supérieure est constituée d'un semi-conducteur moléculaire et la couche inférieure d'un autre matériau moléculaire que l'on assimile à un isolant dopé d'où le nom MSDI pour « Molecular Semiconductor – Doped Insulator heterojunction » (fig. 17).

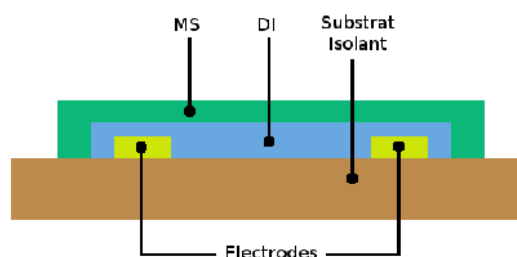


Figure 17 : Schéma de principe des MSDIs, MS : semi-conducteur moléculaire (Molecular Semiconductor), DI : Isolant dopé (Doped Insulator).

Les MSDIs ont été employées comme transducteurs pour la détection d'espèces gazeuses, ozone et ammoniac et ont donné des résultats à première vue surprenants, mais en réalité dus à la structure particulière en bi-couche. Alors qu'un résistor à base de bisphthalocyanine de lutécium (Pc_2Lu) voit son courant diminuer en présence d'ammoniac, à cause de la diminution de la densité de porteurs de charge majoritaires, les MSDIs utilisant Pc_2Lu comme semi-conducteur et un matériau de type n comme sous couche voient leur courant augmenter en présence d'ammoniac. Ce dispositif a été mis au point avec le couple $\text{Pc}_2\text{Lu} / \text{F}_{16}\text{PcCu}$ [32, 33], mais sa faisabilité a été démontrée avec d'autres matériaux, tels que des trismacrocycles de lanthanides à la place de Pc_2Lu et des dérivés de pérylène diimide à la place de F_{16}PcCu [34, 35]. Les mécanismes régissant la transduction de ce dispositif sont encore à l'étude [36, 37]. L'étude de la sensibilité à l'humidité effectuée dans notre équipe, mais pas encore publiée, montre des résultats prometteurs pour l'avenir.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'ammoniac est présenté en racontant l'histoire de sa découverte et en définissant ses propriétés chimiques. La profusion des sources d'ammoniac, quelles soient industrielles ou naturelles, expose de nombreuses personnes à ce gaz. La réglementation impose des seuils d'exposition allant de 20 à 50 ppm. Il s'agit non seulement d'un enjeu pour la sécurité des employés, mais aussi d'un enjeu commercial, car les entreprises et les collectivités doivent s'équiper et investir dans de nombreux capteurs à disposer sur de larges zones. Les méthodes d'analyses, analyseur optique ou mesure en laboratoire après prélèvement de gaz, sont trop coûteuses et ne permettent pas un suivi continu. Le marché des capteurs d'ammoniac est donc ouvert. Une étude de marché a montré que les capteurs d'ammoniac sont perfectibles sur le problème de la sensibilité croisée, en particulier avec l'eau. L'objectif de cette thèse est donc de fournir un élément sensible pour dispositif capteur qui permette de mesurer l'ammoniac sans être affecté par l'humidité. Aucun traitement de données ou correction visant à retirer l'effet de l'humidité sur la grandeur de sortie ne sera appliqué. Enfin, l'élément sensible final ne nécessitera pas de chauffage supplémentaire. C'est donc un moyen de transduction peu coûteux et simple à produire que nous avons tenté de réaliser au cours de cette étude.

1.6 Bibliographie

- [1] P. Atkins, Chimie générale, InterEditions, Paris, **1992**.
- [2] H.H. Sisler, Encyclopedia of Inorganic Chemistry: Nitrogen Inorganic Chemistry, R.B. King (Ed.), Chichester, Vol. **5**, **1994**.
- [3] B. Wojkowiak, Histoire de la chimie, Technique et Documentation - Lavoisier, Paris, **1988**.
- [4] Site web : Société Chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr>
- [5] B. Loubet, Modélisation du dépôt sec d'ammoniac atmosphérique à proximité des sources, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse III), **2000**.
- [6] L.E. Apodaca, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January **2011**.
- [7] R. Perrin, J.-P. Scharff, Chimie industrielle, 2^{ème} ed., Dunod, Paris, **2002**.
- [8] INRS, Fiche Toxicologique 16, **2007**.
- [9] ADEME, Pollutions olfactives - Origine - Législation - Analyse - Traitement, Dunod, Paris, **2008**.
- [10] YOLE Developpement, Etude de marché effectuée pour le compte de l'UPMC, **2008**.
- [11] G. Asch, P. Desgoutte, J. Beaufront, L. Blum, G. Charnay, R. Collay, B. Crétignon, J. Fouletier, N. Jaffrezic, C. Jouvenot, P. Livrozet, A. Mazeran, J. Mérigoux, P.P. de Fontenay, A. Piquet, J.-C. Prigent, J.-P. Schon, M. Sunyach, J. Tacussel, U. Zelbstein, Les capteurs en instrumentation industrielle, 5^{ème} ed., Dunod, Paris, **1998**.
- [12] P. Pacher, A. Lex, S. Eder, G. Trimmel, C. Slugovc, A novel concept for humidity compensated sub-ppm ammonia detection, Sensors and Actuators B, **145**, 181-184, **2010**.

- [13] I.M. Raimundo Jr, R. Narayanaswamy, Simultaneous determination of relative humidity and ammonia in air employing an optical fibre sensor and artificial neural network, *Sensors and Actuators B*, **74**, 60-68, **2001**.
- [14] B. Ostrick, R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, TiN in work function type sensors: a stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity, *Sensors and Actuators B*, **68**, 234-239, **2000**.
- [15] Site web : MURCO gas detection solutions, <http://www.murcogasdetection.com>
- [16] Site web : Honeywell, <http://www.honeywellanalytics.com>
- [17] Site web : GFG incorporated, <http://www.gfgeurope.com>
- [18] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M.-L. Rodríguez-Méndez, J.A. de Saja, On the effect of ammonia and wet atmospheres on the conducting properties of different lutetium bisphthalocyanine thin films, *Thin Solid Films*, **516**, 9012-9019, **2008**.
- [19] M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai, Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films, *Sensors and Actuators B*, **94**, 46-52, **2003**.
- [20] J.-M. Tulliani, A. Cavalieri, S. Musso, E. Sardella, F. Geobaldo, Room temperature ammonia sensors based on zinc oxide and functionalized graphite and multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B*, **152**, 144-154, **2011**.
- [21] A. Setkus, A. Galdikas, A. Mironas, I. Simkiene, I. Ancutiene, V. Janickis, S. Kaciulis, G. Mattogno, G.M. Ingo, Properties of Cu_xS thin film based structures: influence on the sensitivity to ammonia at room temperatures, *Thin Solid Films*, **391**, 275-281, **2001**.
- [22] T. Rechenbach, U. Schramm, P. Boeker, G. Horner, C.E.O. Roesky, J. Trepte, S. Winter, R. Pollex, J. Bargon, E. Weber, P.S. Lammers, A humidity-independent ammonia sensor based on a quartz microbalance: a test under agricultural conditions, *Sensors and Actuators B*, **57**, 255-260, **1999**.
- [23] U. Schramm, D. Meinhold, S. Winter, C. Heil, J. Müller-Albrecht, L. Wächter, H. Hoff, C.E.O. Roesky, T. Rechenbach, P. Boeker, P.S. Lammers, E. Weber, J. Bargon, A QMB-based temperature-modulated ammonia sensor for humid air, *Sensors and Actuators B*, **67**, 219-226, **2000**.

- [24] C.-Y. Shen, C.-L. Hsu, R.-C. Hwang, J.-S. Jeng, The interference of humidity on a shear horizontal surface acoustic wave ammonia sensor, *Sensors and Actuators B*, **122**, 457-460, **2007**.
- [25] C.-Y. Shen, H.-C. Huang, R.-C. Hwang, Ammonia identification using shear horizontal surface acoustic wave sensor and quantum neural network model, *Sensors and Actuators B*, **147**, 464-469, **2008**.
- [26] C.-Y. Shen, C.-P. Huang, W.-T. Huang, Gas-detecting properties of surface acoustic wave ammonia sensors, *Sensors and Actuators B*, **101**, 1-7, **2004**.
- [27] G. Guillaud, J. Simon, J.-P. Germain, Metallophthalocyanines gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coordination Chemistry Reviews*, **178–180**, 1433-1484, **1998**.
- [28] A. Oprea, U. Weimar, High sensitivity polyacrylic acid films for ammonia detection with field effect devices, *Sensors and Actuators B*, **111-112**, 572-576, **2005**.
- [29] A. Oprea, N. Barsan, U. Weimar, Ammonia detection mechanism with polyacrylic acid sensitive layers: Field effect transduction, *Sensors and Actuators B*, **111-112**, 577-581, **2005**.
- [30] K. Domansky, D.L. Baldwin, J.W. Grate, T.B. Hall, J. Li, M. Josowicz, J. Janata, Development and calibration of field-effect transistor-based sensor array for measurement of hydrogen and ammonia gas mixtures in humid air, *Analytical Chemistry*, **70**, 473-481, **1998**.
- [31] M. Bouvet, V. Parra, UPMC, CNRS, Patent FR2008/2922310 and PCT/FR2008/001325.
- [32] V. Parra, J. Brunet, A. Pauly, M. Bouvet, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing, *Analyst*, **134**, 1776-1778, **2009**.
- [33] M. Bouvet, V. Parra, C. Locatelli, H. Xiong, Electrical transduction in phthalocyanine-based gas sensors: from classical chemiresistors to new functional structure, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **13**, 84-91, **2009**.

- [34] M. Bouvet, H. Xiong, V. Parra, Molecular semiconductor-doped (MSDI) heterojunctions: Oligothiophene / bisphthalocyanine (LuPc₂) and perylene / bisphthalocyanine as new structures for gas sensing, *Sensors and Actuators B*, **145**, 501-506, **2010**.
- [35] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol, E. Lesniewska, Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions, *Sensors and Actuators B*, **155**, 165-173, **2011**.
- [36] M. Bouvet, V. Parra, J.-M. Suisse, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions as new transducers for chemical sensors, *The European Physical Journal-Applied Physics*, **56**, 34103-34112, **2011**.
- [37] M. Bouvet, A. Kumar, Electrical behavior of molecular semiconductor - doped insulator (MSDI) heterojunctions, en préparation, **2012**.

Chapitre 2 : Capteurs de gaz à semi-conducteur moléculaire

Table des matières

2.1	Les matériaux moléculaires et leur structure électronique.....	46
2.2	Principes de la détection par les matériaux moléculaires.....	49
2.3	Les effets croisés ammoniac / humidité dans la littérature.....	51
2.4	Les phtalocyanines.....	55
2.4.1	Phtalocyanine de cobalt : PcCo.....	57
2.4.2	Phtalocyanine de cobalt sulfonée : s-PcCo.....	57
2.5	Conclusion.....	59
2.6	Bibliographie.....	60

2.1 Les matériaux moléculaires et leur structure électronique

Les matériaux moléculaires entrent de plus en plus dans notre quotidien, télévision, téléphone portable, ordinateur portable, mais ces matériaux sont appelés à se développer dans d'autres domaines comme l'électronique souple et/ou imprimable et constituent la base de ce qui est appelé aujourd'hui l'électronique organique. Les principaux matériaux moléculaires utilisés pour leurs propriétés électriques sont le pentacène, les phthalocyanines, des dérivés du pérylène diimide, les fullerènes et des oligomères comme l' α -sexithiophène (fig. 1).

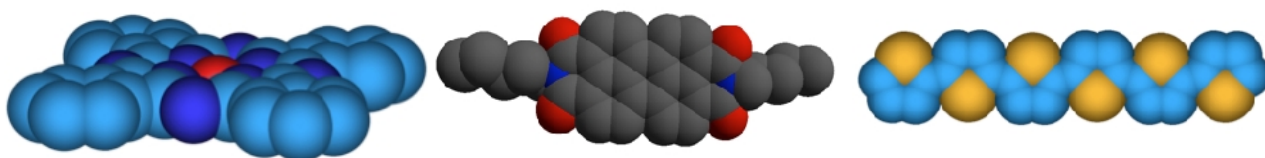


Figure 1 : Exemples de matériaux moléculaires employés dans l'électronique organique ; de gauche à droite, phthalocyanine, pérylène diimide et α -sexithiophène.

Ces matériaux sont impliqués dans la conception de cellules photovoltaïques, de diodes électroluminescentes, de transistors à effet de champ et de capteurs chimiques. L'électronique traditionnelle emploie des matériaux inorganiques dont le célèbre silicium. Les mécanismes qui régissent la conduction des matériaux inorganiques et organiques diffèrent à cause de la nature des interactions mises en jeu entre leurs éléments constitutifs. Dans le cas du silicium, les atomes sont liés entre eux par des interactions fortes (liaisons covalentes) et la conductivité est décrite par la théorie des bandes. La structure cristalline des matériaux inorganiques multiplie les niveaux d'énergies accessibles à un électron en comparaison d'un atome isolé et les niveaux, proches les uns des autres, forment des continuums d'états d'énergies appelés bandes. La bande occupée de plus haute énergie est appelée la bande de conduction et la bande vide de plus basse énergie, la bande de valence. La zone d'énergie comprise entre ces deux bandes, qui ne contient pas de niveaux d'énergie accessibles, est appelée bande interdite (en anglais on parle de « gap ») (fig. 2) [1]. Dans les semi-conducteurs, la création de porteurs de charge est activée thermiquement. La densité de porteurs de

charge intrinsèque créée par transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction est donnée par une loi d'Arrhénius.

$$n = p = [N_C]^{1/2} \cdot [N_V]^{1/2} \cdot \exp \frac{E_{act}}{2kT}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, N_C et N_V (en cm^{-3}) les densités d'états respectivement dans les bandes de conduction et de valence.

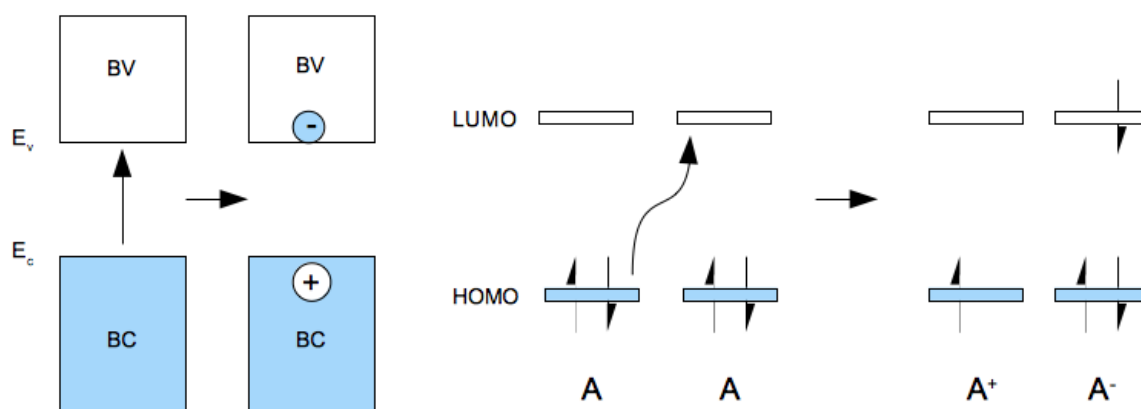


Figure 2 : Représentations schématiques de la création des porteurs de charges dans le cas des matériaux inorganiques (a) et moléculaires (b).

En revanche, les semi-conducteurs organiques sont constitués de molécules entre lesquelles existent des interactions faibles, même à l'état solide, interactions de Van der Waals, interactions dipole-dipole, et interactions π - π . Le comportement électronique des matériaux organiques est lié aux orbitales moléculaires, les états énergétiques impliqués étant localisés sur les molécules les constituant. Le modèle considérant la conduction dans ce matériau est celui de la conduction par saut ou « Hopping model » [2]. Celui-ci avance que les interactions entre molécules sont suffisamment faibles pour qu'elles ne modifient pas ou peu les niveaux d'énergie lorsque l'on passe de la molécule isolée au solide moléculaire. Ainsi, la conduction s'effectue par sauts électroniques successifs, une molécule transférant un électron situé dans son orbitale occupée de plus haute énergie (angl. HOMO) vers l'orbitale non occupée de plus basse énergie (angl. LUMO) de la molécule voisine (fig. 2) [3]. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, l'énergie nécessaire à ce transfert d'électron est liée au potentiel d'ionisation de la molécule et à son affinité électronique, et, par là même, à ses potentiels d'oxydation (E_{ox}^0) et de réduction (E_{red}^0). Ces valeurs permettent de

déterminer le potentiel chimique μ_{ch} qui dans le cas de ce modèle de conduction est comparable au niveau de Fermi employé dans la théorie des bandes et s'exprime par la demi somme :

$$\mu_{ch} \approx E_f \approx \frac{E_{ox}^0 - E_{red}^0}{2}$$

Ainsi, il est possible de déterminer la densité de porteurs de charge $[A^+]$ par la loi d'Arrhénius suivante :

$$[A^+] = [A^-] = [A] \cdot \exp \cdot \frac{E_{ox}^0 - E_{red}^0}{2kT}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin, $[A]$ la densité de molécules, qui est d'environ 10^{21} cm^{-3} et est l'équivalent de la densité d'états dans les bandes de conduction (N_C) et de valence (N_V) pour le silicium. Le terme préexponentiel, $[A]$, traduit le fait que chaque molécule peut accepter un électron dans sa LUMO et céder un électron à partir de son HOMO.

La mobilité des porteurs dans les matériaux organiques est généralement plus faible que dans les matériaux inorganiques, de par le mode de transport qui s'effectue par sauts successifs de molécule à molécule (fig. 3). Ce déplacement de charge induit une réorganisation des nuages électroniques environnants, l'ensemble charge-déformation est appelé polaron [4].

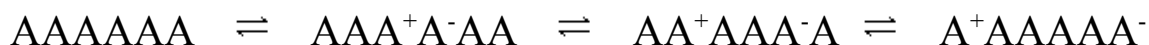


Figure 3 : Schéma présentant la création de porteurs de charge dans un matériau moléculaire, et leur déplacement par sauts successifs de molécule A en molécule A .

Il est possible de définir la conductivité intrinsèque des matériaux semi-conducteurs moléculaires par la relation suivante :

$$\sigma = e \cdot n_i \cdot \mu$$

où σ est la conductivité, e la charge de l'électron en Coulomb, n_i la densité de porteurs de charge intrinsèques et μ la mobilité des porteurs de charge.

Tableau 1 : Propriétés électroniques de quelques matériaux moléculaires comparées à celles du silicium (E_{act} : énergie d'activation, n : densité de porteurs de charge, μ_i : mobilité des porteurs et σ_i : conductivité).

	$E_{act}(\text{eV})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
PcCu	2	$\approx 10^4$	7 (SC) 10^{-2} (TF)	$< 10^{-12}$ (SC) $< 10^{-10}$ (TF)
Pentacène	2,4		1 (TF)	$< 10^{-10}$ (TF)
Si	1,12	$1,5 \cdot 10^{10}$	1350 (e^-) 450 (h^+)	$3,5 \cdot 10^{-6}$

2.2 Principes de la détection par les matériaux moléculaires

Le résistor est le transducteur conductimétrique le plus simple, constitué d'un matériau sensible déposé entre deux électrodes (chapitre III) où l'adsorption d'un gaz entraîne une variance de la conductivité du matériau. L'un des avantages des semi-conducteurs organiques est qu'ils peuvent fonctionner à température ambiante, contrairement aux capteurs à base de semi-conducteurs inorganiques qui nécessitent un dispositif de chauffage. L'utilisation des matériaux moléculaires pour la détection d'espèces gazeuses repose sur leur capacité à être dopés par ces espèces. En effet, il est possible de faire varier la conductivité des matériaux semi-conducteurs, en augmentant, ou diminuant, leur densité de porteurs de charge, ce qui équivaut à un dopage, où un piégeage. Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques le dopage est surtout employé pour contrôler la densité de porteurs de charge majoritaires. Ainsi, l'ajout d'atomes tels le bore dans le silicium introduisent des lacunes d'électrons dans le réseau cristallin ce qui implique que le matériau est dopé par des porteurs de charge positifs. Le semi-conducteur obtenu est alors dit de type p. A l'inverse, l'introduction d'atomes possédant un surplus d'électrons par rapport au silicium, par exemple le phosphore, génère un semi-conducteur de type n. Ces semi-conducteurs dopés sont les briques élémentaires permettant la réalisation de composants utilisant une ou plusieurs jonctions p-n telles les diodes et les transistors. Dans les résistors employés au cours de cette étude, le dopage est réalisé par des molécules de gaz qui s'adsorbent à la surface des couches sensibles. L'adsorption de gaz sur cette couche peut être suivie d'un transfert de charge, qui entraîne une variation de la densité de porteurs de charge. C'est le cas avec les gaz fortement oxydants comme l'ozone ou le dioxyde d'azote, ou avec des gaz donneurs d'électrons comme l'ammoniac. Le taux de transfert de charge dépend du pouvoir oxydant ou réducteur du gaz et de la tendance du matériau à céder ou prendre des électrons, qui est donnée par le niveau des HOMO et LUMO des molécules constituant le

matériau. Ainsi la figure 4 présente plusieurs phthalocyanines de cuivre portant plus ou moins de substituants fluor qui ont pour effet de stabiliser les niveaux d'énergies, HOMOs et LUMOs, donc d'augmenter leur propension à être réduits [5].

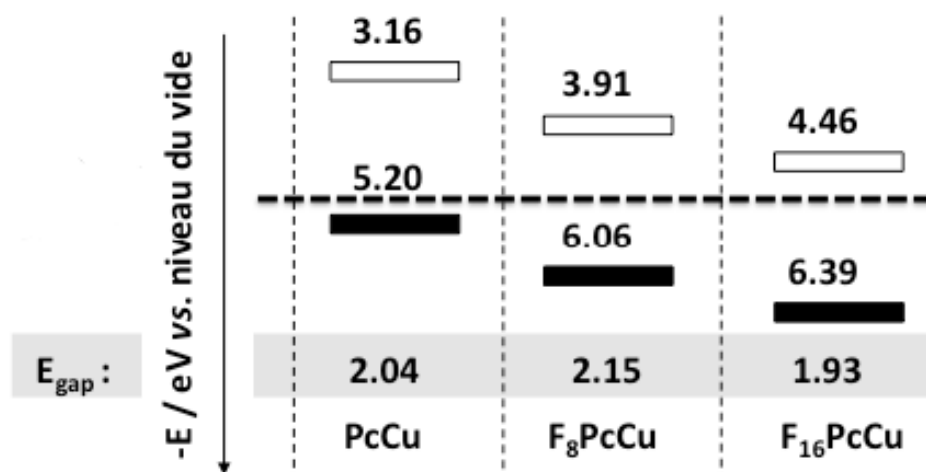


Figure 4 : Niveaux d'énergie de trois phthalocyanines de cuivre et leur « gap » associé [5].

Dans le cas d'impuretés acceptrices d'électron comme des molécules de gaz oxydant (ex. : I₂, Br₂, O₃ ou NO₂), la densité des porteurs positifs est proportionnelle à la densité de molécules de gaz adsorbées :

$$p = [A^+] = [A]^{1/2} [I_A]^{1/2} \cdot \exp \left(\frac{E_A - E_{HOMO}}{2kT} \right)$$

où $[A]$ est la densité de molécules A , I_A la densité d'impuretés acceptrices, E_A le niveau d'énergie accepteur, E_{HOMO} le niveau d'énergie de l'HOMO, k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

La conductivité de ce matériau s'exprimera :

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu_p$$

où e est la charge de l'électron, p la densité de porteurs positifs et μ_p la mobilité des porteurs de charge.

Ceci a pour conséquence que lorsqu'un gaz oxydant s'adsorbe à la surface d'un matériau moléculaire de type p la conductivité de celui-ci augmente. Dans cette étude c'est principalement l'ammoniac,

gaz réducteur, qui est étudié. L'effet de ce gaz sur un matériau de type p sera de diminuer la conductivité. Attention, la modification de la mobilité des porteurs de charges, notamment par variation de la constante diélectrique du matériau sensible, suite à l'adsorption d'une espèce polaire par exemple, peut également avoir lieu et entraîner une variation de conductivité. Lorsque l'espèce cible est active sur le plan redox, ce phénomène est secondaire, mais il devient prépondérant lorsque l'espèce cible n'a pas tendance à transférer de charge avec le matériau sensible, comme c'est le cas avec de nombreux composés organiques volatiles. Indépendamment de tout dopage, les niveaux d'énergie permettent de prévoir la tendance des matériaux à présenter un comportement de type p ou n (fig.4). $F_{16}PcCu$ présente une LUMO proche du niveau de Fermi de l'or ce qui permet l'injection d'électrons de l'or vers la phtalocyanine, et lui confère un comportement de type n. En revanche $PcCu$, avec sa HOMO proche du niveau de Fermi de l'or, peut facilement transférer des électrons vers l'or ; on parle alors d'injection de porteurs positifs et le matériau est de type p.

2.3 Les effets croisés ammoniac / humidité dans la littérature

Dans le domaine des capteurs de gaz conductimétriques à base de matériaux moléculaires, il existe peu d'articles présentant une étude complète sur les effets croisés entre l'ammoniac et l'humidité. Dans notre équipe, une étude qualitative a été menée avec des résistors réalisés à partir de bisphthalocyanine de lutécium évaporée sous vide [6]. Les tests se déroulaient en alternant des périodes de repos sous flux de gaz de référence dans la cellule de mesure avec des périodes d'exposition à un gaz dilué dans le gaz de référence. Dans un premier temps, les effets de l'ammoniac et de l'humidité ont été étudiés séparément. Les périodes de repos étaient réalisées avec de l'argon sec comme gaz de référence et les expositions avec de l'ammoniac dans une expérience, puis de l'argon humidifié dans une autre. Les réponses obtenues par le résistor de Pc_2Lu ont confirmé la nature de ce matériau, qui est de type p puisque la conductivité du matériau diminue proportionnellement au flux d'ammoniac injecté dans la cellule. L'expérience répétée avec l'humidité a montré le même sens de variation de la conductivité (diminution). Dans un second temps, la même expérience est répétée, mais cette fois-ci avec de l'argon humide comme gaz de référence (fig. 5). Mais là où était attendue une décroissance de la conductivité durant l'exposition à l'ammoniac, une augmentation a été observée, hormis pour 180 et 280 ppm où de légères décroissances sont observées.

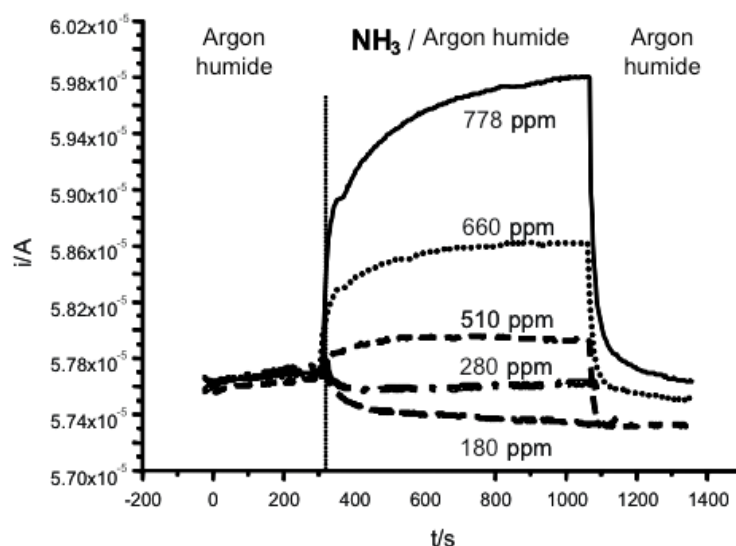


Figure 5 : *Mesure du courant traversant un résistor de Pc_2Lu en fonction du temps lorsqu'il est soumis consécutivement à de l'argon humide, NH_3 / argon humide et argon humide [6].*

Dans un premier temps, ce résultat a été expliqué en avançant une compétitivité entre les molécules d'ammoniac et d'eau pour peupler la surface. Dans un second temps, le rôle joué par le débit des différents flux de gaz injectés dans la cellule est souligné. Cette remarque était en fait capitale. En effet, pour produire les différents taux d'ammoniac durant cette expérience, le flux a été maintenu à $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant toute la période d'exposition. Ainsi, pour réaliser les dilutions d'ammoniac et générer les différentes concentrations, les flux entre argon humide et ammoniac sec doivent être compensés. Cependant, cela implique que le taux d'humidité dans la cellule diminue lorsque le taux d'ammoniac augmente. Toutefois, ce n'est pas ce phénomène à lui seul qui crée l'augmentation de conductivité durant l'exposition. En effet, durant le repos le résistor est soumis uniquement à l'argon humide, ce qui implique une variation du taux d'humidité entre les phases d'exposition et de repos. Ainsi l'augmentation de conductivité est due majoritairement à un effet de séchage du matériau. C'est pour cela que ce n'est qu'avec de faibles concentrations, ou plus exactement avec un débit de NH_3 suffisamment faible, pour éviter les effets de séchage entre repos et exposition, que l'effet de l'ammoniac peut être observé à 180 et 280 ppm (fig. 5). Ces expériences sur les résistors de $LuPc_2$ nous ont amenés à mettre au point un banc de mesure plus performant. L'interprétation qui est donnée ici des résultats n'a été possible qu'après avoir accumulé davantage d'expériences sur les problèmes des mesures capteur sous taux d'humidité variable.

Bien évidemment d'autres équipes ont proposé des résistors à base de matériaux moléculaires et ce avec des bancs de mesure ressemblant plus ou moins à celui employé au cours de notre étude (chapitre II). Dans la publication de Matsuguchi et al. une étude est proposée sur des résistors à base de polymères [7]. Trois résistors sont proposés à base de polyaniline (PANI) dont deux sont des mélanges polyaniline-polystyrène (PANI-Pst) et polyaniline-polyméthacrylate de méthyle (PANI-PMMA). Cette étude a été réalisée avec une seule concentration d'ammoniac de 100 ppm et 5 taux d'humidité différents, 0, 15, 33, 51 et 68 % d'HR.

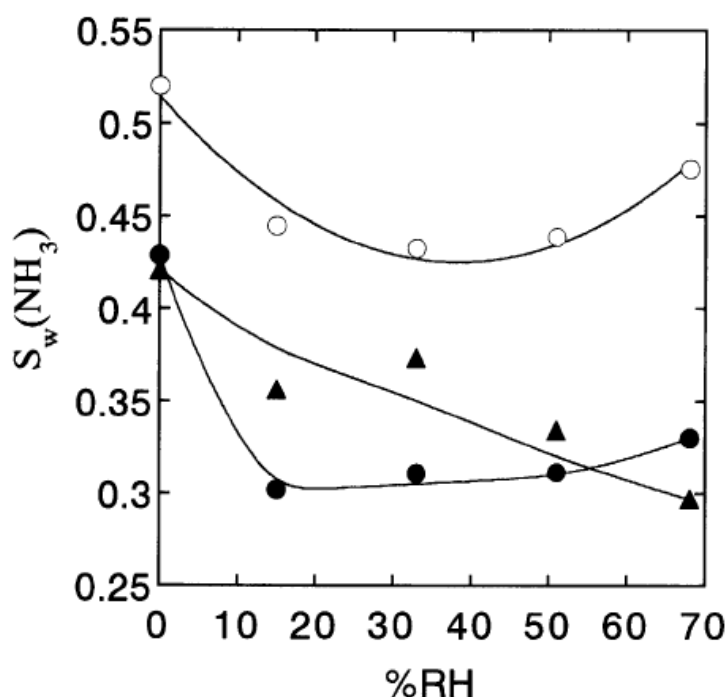


Figure 6 : Variation de la conductivité de résistors à base de PANI (rond blanc), PANI-Pst (triangle noir) et PANI-PMMA (rond noir) soumis à 100 ppm d'ammoniac pendant 4h en fonction de l'humidité relative maintenue durant l'expérience [7].

Les résultats obtenus pour les trois matériaux sont représentés figure 6. Là encore, un gaz est injecté dans une cellule de mesure après un conditionnement sous azote. La réponse relative est calculée par la différence des valeurs de conductivité avant et après 4h d'exposition à 100 ppm d'ammoniac. Le point intéressant de cette publication est la façon dont sont présentés les résultats. En effet, il est possible de voir la stabilité du matériau en fonction du taux d'humidité, car plus la courbe de réponse pour un matériau donné est rectiligne plus sa réponse face à l'humidité est stable. Cette représentation est d'ailleurs reprise pour cette étude au chapitre IV. Ainsi, le résistor à base de PANI

semble donner une meilleure sensibilité à l'ammoniac ; en revanche, le résistor à base de PANI-PMMA semble donner une meilleure stabilité de réponse face à l'humidité, dans la gamme 15 à 70 % d'HR. Un tel dispositif se rapproche d'une application au contrôle de la qualité de l'air avec une sensibilité de 100 ppm. Cependant le temps d'exposition, 4h, est beaucoup trop long.

Une autre publication, plus récente, utilisant des mélanges commerciaux de PEDOT/PSS, propose des mesures atteignant des valeurs inférieures au ppm [8]. Cette étude propose d'employer deux résistors pour mesurer l'ammoniac. En effet, les deux résistors présentent des réponses opposées face à l'humidité. La réponse à 1% de NH_3 augmente pour l'un, et diminue pour l'autre, lorsque l'humidité passe de 7% à 55%. L'idée des auteurs est d'employer les deux résistors simultanément afin, qu'après une calibration, les réponses des deux résistors puissent se compenser et donner une réponse indépendante du taux d'humidité. Ces polymères commerciaux sont disponibles et adaptables aux méthodes de l'électronique imprimable, mais le taux de NH_3 étudié est beaucoup trop élevé et l'étude en fonction du taux d'humidité trop restreinte. Par ailleurs des mesures sont effectuées à une concentration de 0,7 ppm, mais à un seul taux d'humidité, 12,5 % d'HR (fig. 7).

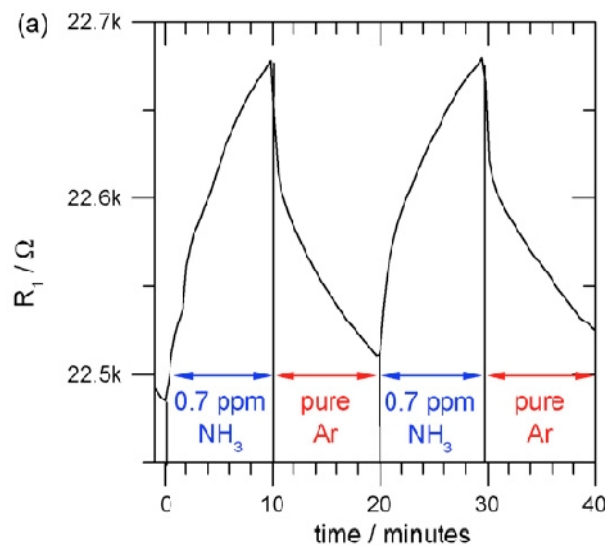


Figure 7 : Mesure du courant traversant un résistor de PEDOT/PSS en fonction du temps soumis à un taux d'humidité de 12,5 % d'HR et une concentration de 0,7 ppm d'ammoniac durant les phases d'exposition [8].

Cette publication ne donne donc pas d'étude systématique à plusieurs taux d'humidité comme dans la publication précédente [7]. Il est ainsi impossible de définir une gamme d'utilisation de ce capteur. De plus, peu de détails sont donnés sur le banc de mesure employé. Des détails qui conduisent à des questions importantes pouvant changer l'interprétation des résultats : le débit est-il constant au cours de l'expérience ? Le taux d'humidité varie-t-il entre les cycles d'exposition et de repos ? La compréhension fine des résultats présentés dans la littérature et leur comparaison sont souvent difficiles, de par la différence des dispositifs expérimentaux employés et des traitements de données appliqués aux résultats. Dans notre travail de thèse, nous avons essayé de nous inscrire dans la continuité des expériences menées au sein de notre équipe, en améliorant les dispositifs déjà utilisés, et en s'inspirant des dispositifs et des traitements de données préexistants dans la littérature.

2.4 Les phtalocyanines

L'histoire des phtalocyanines est liée à leur synthèse, car contrairement aux porphyrines, elles n'existent pas dans la nature. Leur étude commence en 1928 dans une fabrique de pigments en Ecosse, où elles sont produites accidentellement [9]. C'est en effet lors de la préparation de phtalimide à partir d'anhydride phtalique qu'une dégradation du récipient siège de la réaction fut observée, plus encore un pigment bleu-vert non identifié est apparu. Celui-ci, très stable à la lumière et insoluble dans la majorité des solvants, intéressa l'« Imperial Chemical Industries » (ICI) qui racheta la fabrique. L'ICI envoya un échantillon pour analyse à l'« Imperial College » de Londres où il fut étudié par Reginald P. Linstead (1902-1966). L'étude donna lieu à de nombreux travaux sur la structure des phtalocyanines et leur synthèse. C'est Linstead qui proposa la dénomination « phtalocyanine », où le préfixe « phta- » a été choisi pour faire référence au précurseur dérivé de l'acide phtalique et le suffixe « -cyanine » venant de « kuanos » qui signifie bleu en grec, en référence à la couleur que prennent en général ces molécules. Grâce à ces résultats, l'ICI commença la production à but commercial de la phtalocyanine de cuivre (II) en 1935 sous le nom de « monastral blue ». Un pigment qui est encore à l'heure actuelle l'un des plus commercialisés. De nos jours, des milliers de tonnes de phtalocyanines sont produites par an et ce, sous différentes formes [9]. De nombreuses publications portent sur la synthèse des phtalocyanines et une grande

variété de produits est accessible, y compris auprès des industriels. La variabilité des molécules provient des substituants portés par le macrocycle et de la nature du métal central. Dans le cas des métaux trivalents ou tétravalents, il est possible de former des complexes comportant plusieurs plans comme les bisphthalocyanines et trisphthalocyanines de lanthanides, LnPc_2 et Ln_2Pc_3 , par exemple avec le lutécium ou l'euprium [10, 11].

La structure des phthalocyanines (Pc) est comparable à celle des porphyrines. La Pc est une 5,10,15,20-tétraaza-tétrabenzoporphyrine ce qui signifie que c'est une porphyrine contenant quatre atomes d'azote en position meso et quatre benzènes condensés sur les cycles pyrroles (fig. 8). Tout comme les porphyrines les Pcs peuvent accueillir un métal en leur centre, le plus souvent au degré d'oxydation +2.

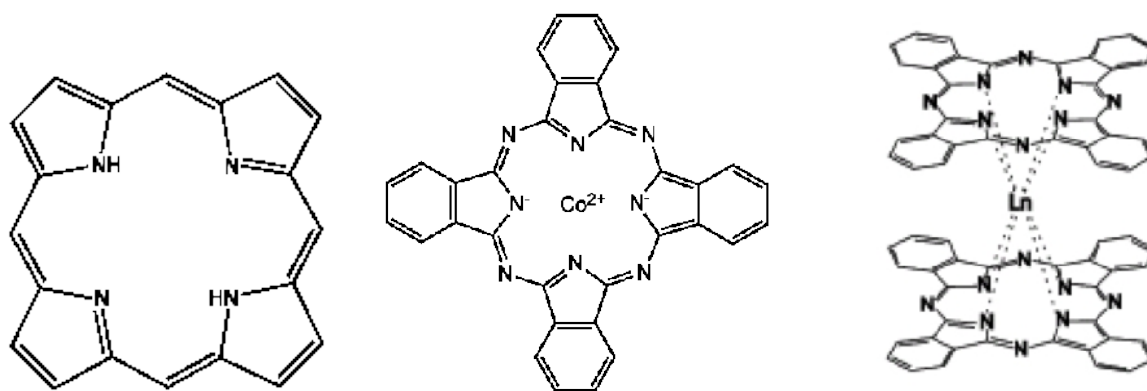


Figure 8 : à gauche une porphyrine sans métal central, au centre une phthalocyanine de cobalt et à droite une bisphthalocyanine de lanthanide.

Au delà de l'intérêt industriel comme pigments, les phthalocyanines sont utilisées dans de nombreux domaines d'application, comme les cristaux liquides [12], la fonctionnalisation des polymères [13, 14], les cellules solaires [15] et aussi les capteurs chimiques [3, 16] à cause de leurs propriétés électroniques et optiques particulière. De façon générale, l'énergie d'activation est de l'ordre de deux électron-volts (eV), ou supérieure, dans les matériaux moléculaires, ce qui conduit à une densité de porteurs de charge très faible, de l'ordre de 10^4 porteurs cm^{-3} . La mobilité étant le plus souvent comprise entre 10^{-4} et $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, et plus rarement égale à 1, la conductivité intrinsèque est très inférieure à $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Expérimentalement, le courant mesuré correspond le plus souvent à une conduction extrinsèque. C'est pourquoi ce qui est le plus souvent appelé semi-conducteur devrait être appelé isolant dopé. Il existe quelques cas particuliers de molécules à la fois aisément

réductibles et oxydables, donc possédant une énergie d'activation E_{act} faible. Elles conduisent à des matériaux moléculaires semi-conducteurs intrinsèques. Il s'agit des phtalocyanines radicalaires comme la phtalocyanine de lutécium, Pc_2Lu , dont E_{act} vaut 0,5 eV et la conductivité intrinsèque $10^{-5} - 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$ [17-20]. Ces propriétés redox et de conduction particulières de Pc_2Lu ont permis la réalisation de capteurs très sensibles avec des transducteurs conductimétriques, résistors et MSDIs, mais également avec des transducteurs électrochimiques [3].

2.4.1 Phtalocyanine de cobalt : PcCo

Durant cette étude, les couches sensibles des résistors sont réalisés à partir de phtalocyanines de cobalt. Cette phtalocyanine a été choisie à la fois pour sa disponibilité sur le marché, mais aussi pour son métal central. Les phtalocyanines de cobalt, comme les porphyrines et les corolles de cobalt, sont connues pour coordonner les produits aminés ou soufrés [21, 22]. Les premiers échantillons ont pu être réalisés à partir de poudre de phtalocyanine de cobalt (PcCo) fournie par Claude Delmas de la société Europhtal. La méthode de déposition utilisée sera détaillée au chapitre III.

2.4.2 Phtalocyanine de cobalt sulfonée : s-PcCo

La deuxième phtalocyanine employée au cours de cette étude est une Pc substituée comportant des groupements sulfonate (SO_3^-). Le choix de cette molécule a été motivé par la possibilité de la solubiliser facilement en milieu aqueux, alors que les phtalocyanines non substituées sont quasi insolubles dans la majorité des solvants connus. Cette non solubilité est très utile pour la confection des peintures à base de pigments, mais est un défaut pour la mise en forme en film mince à partir de solutions (chapitre III). La Pc sulfonée utilisée au cours de cette étude est un sel substitué en moyenne 2,3 fois, de formule $[(SO_3Na)_{2,3}Pc]Co$, par la suite elle sera notée s-PcCo (fig. 9). Il s'agit donc d'un mélange de composés avec un nombre de substituants variable et différents isomères de position.

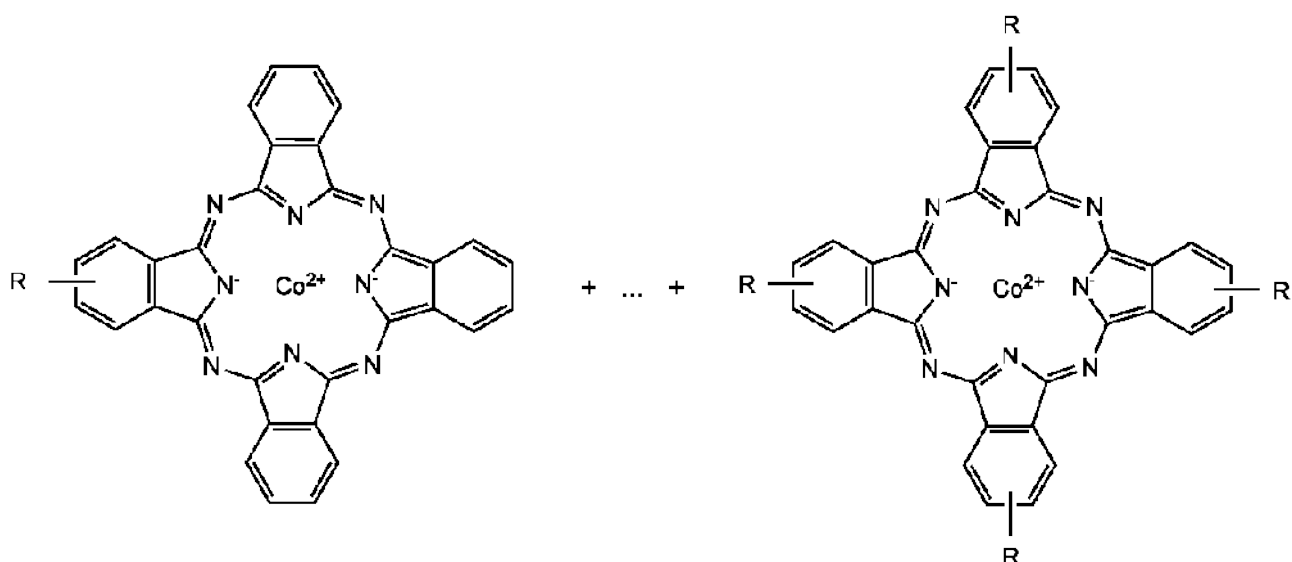


Figure 9 : Structures de la phtalocyanine de cobalt sulfonée comportant en moyenne 2,3 radicaux $\text{R}=\text{SO}_3\text{Na}$.

Ce produit a été fourni par la société Europhtal qui le vend comme catalyseur supporté sur charbons actifs pour l'oxydation des mercaptans dans le raffinage des hydrocarbures (procédé MEROX) [23].

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un comparatif entre les structures électroniques des matériaux inorganiques et organiques. Les matériaux inorganiques sont décrits par la théorie des bandes et les matériaux moléculaires par leur HOMO et LUMO. La conductivité des matériaux moléculaires est directement dépendante de la nature des molécules adsorbées à sa surface mais aussi de ses niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Ainsi, les gaz oxydants augmentent la conductivité des matériaux de type p et inversement, un gaz réducteur comme l'ammoniac entraîne la diminution de leur conductivité. L'histoire des phtalocyanines et leurs propriétés ont été brièvement présentées. Les phtalocyanines de cobalt sulfonée s-PcCo ($[(\text{SO}_3\text{Na})_{2,3}\text{Pc}]\text{Co}$) et non substituée, PcCo ont été choisies pour l'affinité connue du cobalt pour les produits soufrés et les amines et parce qu'elles permettent deux types de mise en forme bien distincte, la sublimation sous vide et le dépôt à partir de solutions aqueuses. La différence de propriété hydrophile entre les deux molécules laissent supposer des sensibilités à l'humidité différentes de leurs réponses à l'ammoniac.

2.6 Bibliographie

- [1] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 3^{ème} ed., Masson, Paris, **1996**.
- [2] N.S. Hush, An Overview of the First Half-Century of Molecular Electronics, Annals of the New York Academy of Sciences, **1006**, 1-20, **2003**.
- [3] M.L. Rodríguez-Méndez, The Encyclopedia of Sensors: Sensing Properties of Phthalocyanines, C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko (Eds.), University Park, Vol. **9**, 111-134, **2006**.
- [4] E.A. Silinsh, Organic molecular crystals, their electronic states, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [5] R. Murdey, N. Sato, M. Bouvet, Frontier electronic structures in fluorinated copper phthalocyanine thin films studied using ultraviolet and inverse photoemission spectroscopies, Molecular Crystals & Liquid Crystals, **455**, 211-218, **2006**.
- [6] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M.-L. Rodríguez-Méndez, J.A. de Saja, On the effect of ammonia and wet atmospheres on the conducting properties of different lutetium bisphthalocyanine thin films, Thin Solid Films, **516**, 9012-9019, **2008**.
- [7] M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai, Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films, Sensors and Actuators B, **94**, 46-52, **2003**.
- [8] P. Pacher, A. Lex, S. Eder, G. Trimmel, C. Slugovc, A novel concept for humidity compensated sub-ppm ammonia detection, Sensors and Actuators B, **145**, 181-184, **2010**.
- [9] N.B. McKeown, The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines synthesis, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), San Diego, Vol. **15**, 61-124, **2003**.

- [10] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, Y. Gao, C. Plassard, E. Lesniewska, J. Jiang, Facile approaches to build ordered amphiphilic tris(phthalocyaninato) europium triple-decker complex thin films and their comparative performances in ozone sensing, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 12851-12861, **2010**.
- [11] J.A. de Saja, M.L. Rodríguez-Méndez, Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines, *Advances in Colloid and Interface Science*, **116**, 1-11, **2005**.
- [12] C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors, *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 5245-5247, **1982**.
- [13] T. Sizun, T. Patois, B. Lakard, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid material from morphology to ammonia sensing, *soumis*, **2012**.
- [14] D.W. Hatchett, M. Josowicz, Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials, *Chemical Reviews*, **108**, 746-769, **2008**.
- [15] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, **48**, 183-185, **1986**.
- [16] M. Bouvet, A. Pauly, *The Encyclopedia of Sensors: Molecular semiconductor-based gas sensors*, C.A. Crimes, E.C. Dickey, M. Pishko (Eds.), University Park, Vol. **6**, 227-270, **2006**.
- [17] J.-J. André, K. Holczer, P. Petit, M.-T. Riou, C. Clarisse, R. Even, M. Fourmigue, J. Simon, Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *Chemical Physics Letters*, **115**, 463-466, **1985**.
- [18] P. Turek, P. Petit, J.-J. André, J. Simon, R. Even, B. Boudgema, G. Guillaud, M. Maitrot, A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 5119-5122, **1987**.
- [19] M. Bouvet, E.A. Silinsh, J. Simon, Determination of energy gap values in molecular crystals, II. Intrinsic dark conductivity and electrochemical method, *Molecular Materials*, **5**, 255-277, **1995**.

- [20] R. Murdey, M. Bouvet, M. Sumimoto, N. Sato, Direct observation of the energy gap in lutetium bisphthalocyanine thin films, *Synthetic Metals*, **159**, 1677–1681, **2009**.
- [21] J.-M. Barbe, G. Canard, S. Brandès, R. Guillard, Organic–inorganic hybrid sol–gel materials incorporating functionalized cobalt(III) corroles for the selective detection of CO, *Angewandte Chemie International Edition*, **117**, 3163–3166, **2005**.
- [22] R. Guillard, C.P. Gros, F. Bolze, F. Jérôme, Z. Ou, J. Shao, J. Fischer, R. Weiss, K.M. Kadish, Alkyl and aryl substituted corroles. 1. Synthesis and characterization of free base and cobalt containing derivatives. X-ray structure of (Me₄Ph₅Cor)Co(Py)₂, *Inorganic Chemistry*, **40**, 4845–4855, **2001**.
- [23] B. Basu, S. Satapathy, A.K. Bhatnagar, Merox and related metal phthalocyanine catalyzed oxidation process, *Catalysis Reviews*, **35**, 571–609, **1993**.

Chapitre 3 : Réalisations expérimentales

Table des matières

3.1 Résistors.....	65
3.1.1 Electrodes interdigitées d'ITO sur substrat de verre.....	65
3.1.2 Electrodes de platine sur substrat de silicium.....	66
3.2 Méthodes de dépôt.....	67
3.2.1 Evaporation de solvant.....	67
3.2.1.1 Nettoyage des électrodes.....	67
3.2.1.2 Préparation des solutions.....	67
3.2.1.3 Préparation des films.....	68
3.2.2 Sublimation sous vide.....	69
3.2.3 Electrodeposition.....	70
3.3 Bancs de mesure.....	71
3.3.1 Mesure I-V.....	71
3.3.2 Cellule de mesure.....	72
3.3.3 Banc de mesure ozone.....	73
3.3.4 Banc de mesure argon / ammoniac sec.....	74
3.3.5 Banc de mesure argon / ammoniac humide.....	75
3.4 Conclusion.....	77
3.5 Bibliographie.....	78

Comme il a été exposé dans les deux premiers chapitres, l'objectif de cette étude est la réalisation de capteurs à base de matériaux moléculaires. Dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur des phtalocyanines de cobalt substituées et non substituées. Mais nous avons pu aussi, dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Boris Lakard du laboratoire UTINAM (Université de Franche-Comté, Besançon), tester des polymères conducteurs hybrides contenant des phtalocyanines. Un point important de ce chapitre est de proposer des outils qui permettent de tester ces matériaux pour une application souhaitée, celle des capteurs d'ammoniac fonctionnant à différents taux d'humidité. Cette partie va traiter de la conception des résistors utilisés durant cette thèse et de la mise en place de bancs de mesure. Nous y proposons également un protocole d'étude applicable aux capteurs destinés à l'application visée.

3.1 Résistors

Les résistors sont les plus simples transducteurs conductimétriques. Ils sont constitués d'un substrat, d'une paire d'électrodes interdigitées (angl. IDE pour interdigitated electrode) et d'une couche sensible. Ces éléments sont connus et maîtrisés et, en plus d'être utilisés comme capteurs, ils permettent de tester des matériaux moléculaires avant de les intégrer dans des systèmes plus complexes comme les transistors à effet de champ ou les MSDIs (voir chapitre I : MSDI). Ces derniers ont été réalisés dans notre équipe où chacune des couches constitutives de ces dispositifs est testée séparément sous forme de résistor puis incorporée dans les hétérojonctions. Ainsi les mesures capteurs par le biais de résistors constituent aussi un élément d'étude pour les MSDIs.

3.1.1 Electrodes interdigitées d'ITO sur substrat de verre

Les électrodes les plus employées au cours de ma thèse sont des IDEs en oxyde d'indium dopé à l'étain (angl. ITO pour Indium Tin Oxide). Ces électrodes déposées sur un substrat de verre conservent la transparence du support (fig. 1).

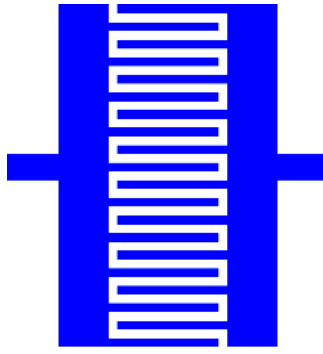


Figure 1 : Représentation d'électrodes interdigitées.

Ces IDEs sont constituées d'une paire de peignes comprenant dix doigts larges de $125\ \mu\text{m}$. L'espacement entre chaque doigt est de $75\ \mu\text{m}$. La longueur en vis-à-vis des doigts est de $5850\ \mu\text{m}$, pour une épaisseur de $20\ \text{nm}$. La réalisation de ce type d'électrodes se fait en plusieurs étapes. Le substrat est d'abord recouvert d'ITO déposé sous vide. Ensuite une couche de résine photo-sensible est déposée à la surface de l'ITO, puis un masque réalisé pour permettre la sérigraphie des électrodes est positionné sur la couche sensible qui est ensuite lithographiée. La dernière étape consiste en une attaque chimique de l'ITO resté à nu. Nous n'avons pas eu à réaliser ces IDEs, car elles nous ont été fournies gracieusement par le Professeur M.L. Rodríguez-Méndez (Université de Valladolid, Espagne) au cours d'une précédente collaboration.

3.1.2 Electrodes de platine sur substrat de silicium

D'autres IDEs en platine ont été réalisées par Tilia Patois, doctorante de l'UTINAM (Université de Franche-Comté). Ces IDEs ont été fabriquées sur un « wafer » de silicium de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur comportant une couche d'oxyde d'une épaisseur de l'ordre de $1,2\text{-}1,4\ \mu\text{m}$. La sérigraphie des pistes est réalisée par un processus de « lift-off » en salle blanche. Les électrodes sont composées d'une première couche d'accroche de $30\ \text{nm}$ de titane recouverte de $150\ \text{nm}$ de platine. Les peignes mesurent $100\ \mu\text{m}$ de large avec un espacement entre doigts de $4\text{ à }5\ \mu\text{m}$, pour une surface de dépôt de $1\ \text{cm}^2$. Cette géométrie est employée pour la réalisation de capteurs à base de polymères conducteurs déposés par voie électrochimique [1]. L'espacement faible entre les doigts doit permettre au polymère qui croît à partir des électrodes portées au même potentiel de se rejoindre aisément et ainsi permettre une bonne conduction entre ces mêmes électrodes lorsqu'elles seront polarisées différemment (configuration du résistor).

3.2 Méthodes de dépôt

Les méthodes de dépôt répondent à des protocoles précis. Je vais exposer en détail deux techniques de dépôt appliquées à des phtalocyanines que j'ai utilisées au cours de ma thèse. Enfin, je traiterai succinctement de la méthode d'électrodéposition qui a été réalisée par Tilia Patois au cours de notre collaboration avec l'UTINAM.

3.2.1 Evaporation de solvant

La méthode par évaporation de solvant ou « solvent cast » fait partie des méthodes dites de « solution processing ». Le principe de ces méthodes est de déposer des couches minces à partir d'espèces en solution. Ces méthodes sont très employées dans l'électronique souple et peuvent aussi bien être employées pour des matériaux organiques qu'inorganiques. En plus du « solvent cast », nous pouvons citer comme exemples de « solution processing » les techniques de « Langmuir Blodget » [2-4] et de « Langmuir Schäfer » et dérivées [5, 6]. Cependant, la méthode la plus simple reste le « Solvent cast ». Cette méthode consiste à déposer une goutte de solution contenant le produit souhaité à la surface d'un substrat, puis d'évaporer le solvant. Si le produit est filmogène, en se retirant, le solvant laisse à la surface du substrat un film du produit souhaité. C'est avec cette méthode qu'ont été réalisés les résistors à base de phtalocyanine de cobalt sulfonée (chapitre II) [7, 8].

3.2.1.1 Nettoyage des électrodes

Le substrat de verre sur lequel sont déposées les IDEs est placé dans un pilulier rempli de dichlorométhane. Ce pilulier est disposé dans un bain à ultrasons sous hotte aspirante pendant une minute. Le solvant est retiré et remplacé par de l'éthanol et l'opération est recommencée pendant une minute de plus, et enfin, le substrat est retiré du pilulier et séché à l'air libre le temps de laisser évaporer l'éthanol.

3.2.1.2 Préparation des solutions

La solution de phtalocyanine de cobalt sulfonée a été préparée à partir de 50 μL d'une solution mère à $4,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, par dilution dans l'eau distillée jusqu'à 50 mL. La concentration finale est donc de $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2.1.3 Préparation des films

Tout d'abord, les IDEs d'ITO sont testées au multimètre pour prévenir d'éventuels courts-circuits entre les peignes interdigités, puis 50 μL de la solution précédente sont déposés à l'aide d'une micro-seringue. Ensuite, le substrat est déposé sur une lame de microscope qui est elle-même placée dans un dessiccateur chauffant. La température est fixée à 60 °C pendant une heure, puis à 100 °C pendant au moins une heure. Une fois le séchage terminé, on pose des clips conducteurs de part et d'autre du substrat de verre dont les contacts sont assurés par de la laque argent. Ces clips permettent de fixer le capteur dans la cellule de téflon par les pattes conductrices (fig. 2).

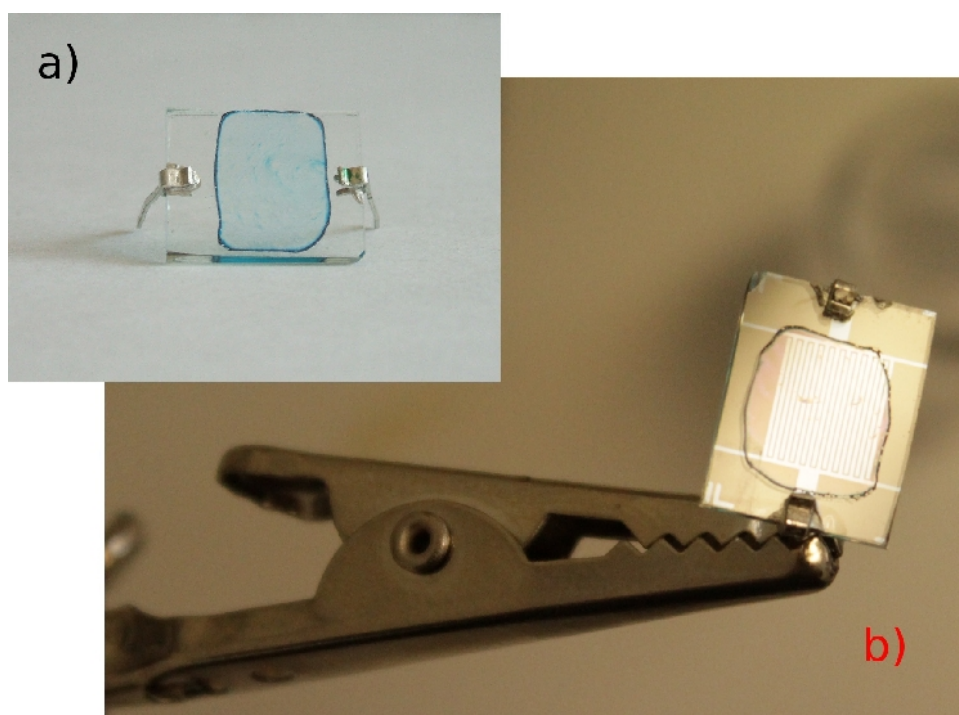


Figure 2 : Résistor à base de phtalocyanine de cobalt sulfonée. a) vue de face ; on peut observer le bleu ciel caractéristique de ce type de film, b) photo prise en contre-jour ; il est possible d'observer les IDEs en ITO.

Ce protocole a été choisi car il donnait des films homogènes et que la conductivité des films produits était suffisante pour nos études (voir chapitre IV). Durant la mise au point du protocole, j'ai réalisé d'autres films à partir de solutions de concentrations différentes. Ces concentrations étaient de 10^{-1} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} mol.L $^{-1}$. Les films réalisés à partir de la solution mère (10^{-1} mol.L $^{-1}$) étaient trop épais et se craquelaien et les faibles concentrations, inférieures à 10^{-4} mol.L $^{-1}$, donnaient des films trop minces. C'est donc la solution à $4,4 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ qui a donné les meilleurs résultats. Ainsi ce protocole a été conservé pendant toute la durée des études capteurs pour réaliser les résistors à base de phtalocyanine de cobalt sulfonée.

3.2.2 Sublimation sous vide

L'évaporation sous vide est une méthode répandue pour la réalisation de films minces pour des applications en électronique et dans le domaine des capteurs de gaz [9-11]. Dans le cas des phtalocyanines, la température de sublimation se situe dans la gamme 400 - 500 °C, lorsque la pression vaut environ 10^{-5} - 10^{-6} mbar. Le produit, en général sous forme de poudre, est placé dans un creuset métallique chauffé par effet Joule. Au début de cette étude, notre équipe ne possédait pas l'équipement nécessaire pour effectuer des évaporations sous vide. Cependant, nous avons pu réaliser nos dépôts dans l'équipe du professeur Alain Pauly au LASMEA de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand) (fig. 3) [12].

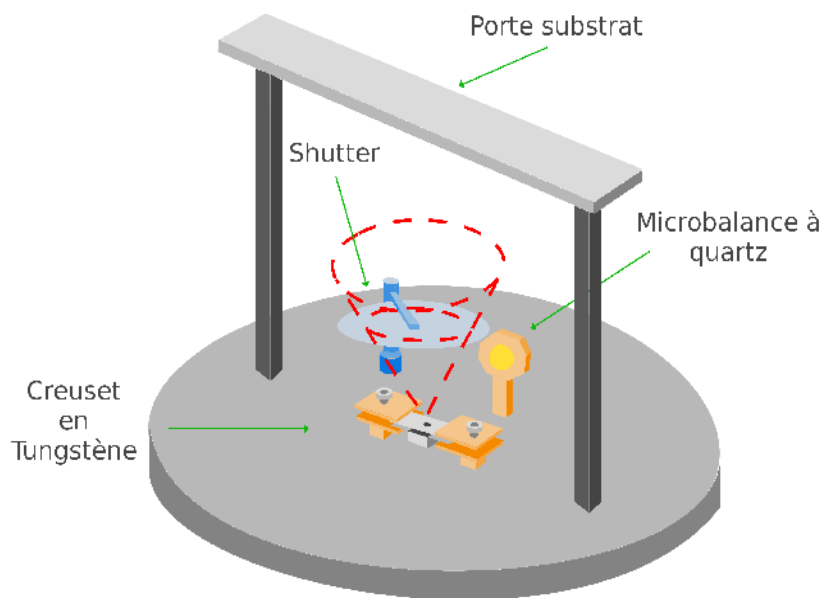


Figure 3 : Schéma de l'évaporateur.

Cette méthode de dépôt nous a servi à préparer les films de phtalocyanine de cobalt non substituée. Le creuset employé est un creuset en tungstène qui a été préalablement nettoyé à haute température afin d'éliminer toute trace éventuelle de produit résiduel. Plusieurs dizaines de milligrammes de poudre de phtalocyanine sont déposées dans le creuset. Les substrats de verre sur lesquels sont déposées les IDEs en ITO sont les mêmes que ceux employés dans le processus de dépôt par « solvant cast ». La pression dans l'enceinte, grâce à une pompe à palette suivi d'une pompe à diffusion et d'un piège à azote liquide se situe dans la gamme 1.10^{-5} à 10^{-6} mbar. Un dispositif d'asservissement de la source de chauffage contrôle l'alimentation du creuset pour atteindre la vitesse d'évaporation souhaitée. L'épaisseur du film est mesurée grâce à un capteur piézoélectrique disposé dans l'enceinte. Lorsque la vitesse de $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$ est atteinte, un cache (le shutter) séparant le substrat de la source est retiré, jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée soit atteinte, 100 nm dans notre

cas. Par la suite notre équipe a acquis un bâti d'évaporation sous vide UNIVEX 250, de la société CErlikon. Grâce à cette expérience acquise à Clermont-Ferrand, j'ai pu par la suite, avec l'aide d'un stagiaire, mettre en service ce nouveau bâti d'évaporation (fig. 4). Ceci nous a permis de déposer des couches minces de phtalocyanines à l'ICMUB.



Figure 4 : Photo de l'évaporateur UNIVEX 250 de chez CErlikon. A gauche, vue de l'extérieur ; à droite, l'intérieur de la chambre lorsque que le bâti est ouvert.

3.2.3 Electrodeposition

Les polymères conducteurs sont depuis leur découverte des matériaux très étudiés [13, 14]. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications dans l'électronique souple [15], mais aussi dans des applications aux capteurs de gaz [1]. L'électropolymérisation permet le dépôt de polymères conducteurs. Les dépôts de polypyrrole ont été réalisés par Tilia Patois dans l'équipe du professeur Boris Lakard (voir chapitre IV). Chaque électrodéposition a été réalisée en solution aqueuse, à partir de pyrrole commercial (ACROS, pur à 99 %) et de deux sels de fond différents pour chaque capteur : LiClO_4 et s-PcCo. Les concentrations employées ont été les suivantes : pyrrole ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et s-PcCo ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). Chaque milieu réactionnel a d'abord été étudié par voltamétrie cyclique afin de déterminer le potentiel optimal pour la polymérisation. Les couches de polypyrrole ont été déposées à potentiel fixe et leur croissance suivie par chronoampérométrie, avec le logiciel VoltaMaster 4. Le montage d'électrodéposition comporte un potentiostat (Tacussel-Radiometer Analytical SA-France), le microcircuit en platine cité au paragraphe 3.1.2 dont les deux contacts sont court-circuités afin de former une électrode de travail, et un carré de platine comme contre électrode. Le dépôt est arrêté quand la charge totale atteint 99,2 mC. Cette quantité a été choisie pour réaliser des couches d'environ 200 nm.

3.3 Bancs de mesure

Dans la plupart des cas, il n'existe pas de banc clef en main pour tester la conductivité d'un capteur soumis à tel ou tel gaz. Au mieux, certaines parties sont réalisables par des entreprises privées, mais généralement nos besoins sont très spécifiques et les bancs dont on dispose sont modifiés au fur et à mesure de l'avancée de nos travaux. Cela a été le cas au cours de ce travail.

3.3.1 Mesure I-V

La mesure I-V est la mesure de la caractéristique courant-tension d'un composant, dans notre cas des résistors à base de matériaux moléculaires. Le premier banc à disposition, apporté de L'ESPCI par Marcel Bouvet, était constitué d'un électromètre à haute impédance Keithley 6517A piloté par ordinateur *via* un bus GPIB avec un programme en Quick basic. Ce banc a permis d'effectuer les premières mesures I-V. Ensuite, nous avons fait évoluer notre système de contrôle-commande avec la mise en place de l'interface de développement Labview (fig. 5, face avant).

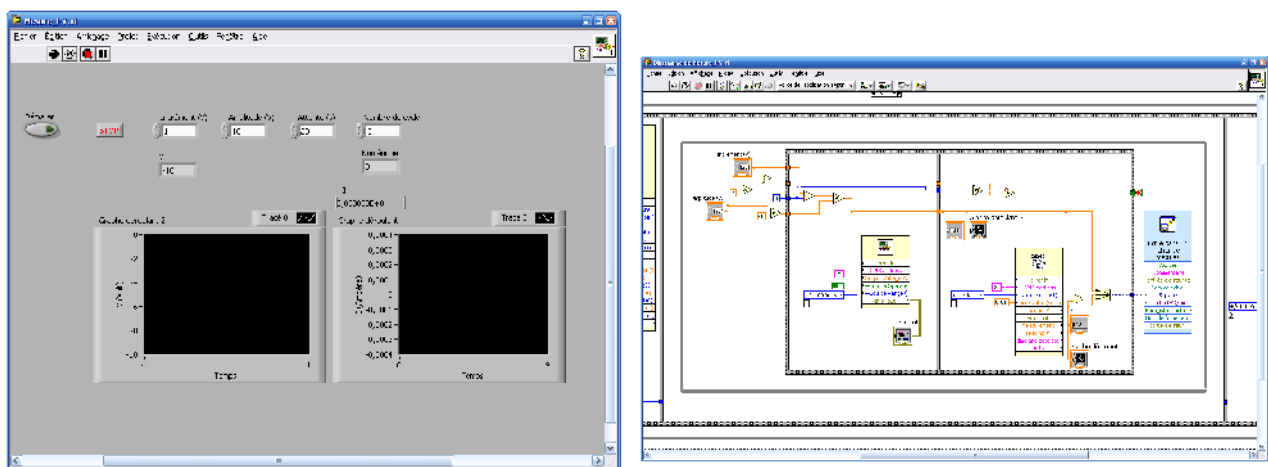


Figure 5 : Présentation de la face avant (à droite) et face arrière (à gauche) du programme utilisé sur le banc de mesure I-V réalisé à l'aide de l'interface LabVIEW.

Cet outil de développement permet de créer des logiciels de pilotage d'appareil et de récupération des données. Cette interface de programmation fonctionne de façon intuitive en se basant sur la notion de face avant et face arrière. La face avant est celle avec laquelle l'utilisateur va interagir et la face arrière contient la partie programmation. C'est une programmation graphique où chaque

sous-partie de programme est représentée par une icône (fig. 5, face arrière). C'est principalement à partir de cet outil de programmation que tous les autres bancs ont pu être soit mis à jour soit créés. Dans la pratique, la mesure de la caractéristique est réalisée de la façon suivante. Les composants sont polarisés de -10 V à +10 V par pas de 1 V. Le temps pour effectuer cette rampe est approximativement de 12 s. La mesure est répétée 5 fois et est entrecoupée de pauses de 20 s. Cette méthode aura des conséquences sur le tracé des caractéristiques et sera traité au chapitre suivant. Un autre point important est de signaler que ces mesures sont réalisées à l'air libre.

3.3.2 Cellule de mesure

La même cellule de mesure a été utilisée sur chacun des bancs présentés dans ce chapitre. Celle-ci est une cellule cylindrique en Téflon® (fig. 6) d'un volume de 10 cm³ qui permet de brancher les contacts électriques du résistor directement sur le couvercle de la cellule. Les branchements en rouge sur la photo permettent de connecter des tuyaux en Téflon® pour la circulation des gaz. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante dans la gamme 18-22 °C.

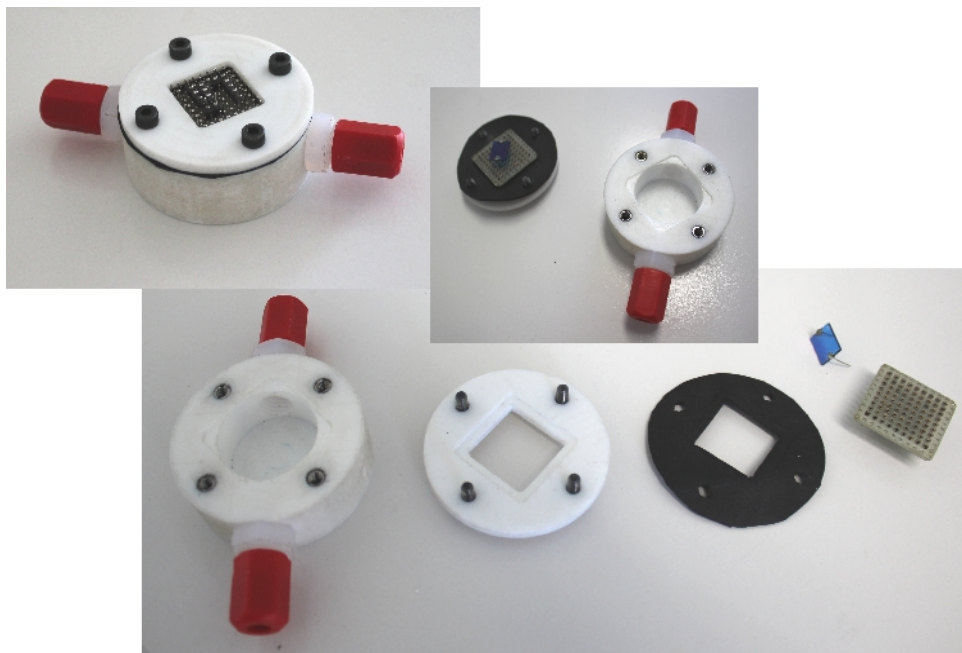


Figure 6 : Assemblage de la cellule de mesure en Téflon®.

3.3.3 Banc de mesure ozone

Le banc ozone est constitué d'un analyseur/générateur O₃41M (Environnement S.A.) dont les données sont enregistrées *via* un port RS232, d'un Keithley K6517A piloté *via* un port GPIB pour appliquer la tension au résistor et mesurer le courant. La manière dont la tension est appliquée aux bornes des résistors n'est pas anodine. Nous avons choisi de polariser nos échantillons selon des cycles, positivement durant une 1 s, puis négativement durant 1 s également, avant un retour à 0 V. La mesure du courant est effectuée au moment de la polarisation positive, juste avant l'inversion de polarisation (fig. 7).

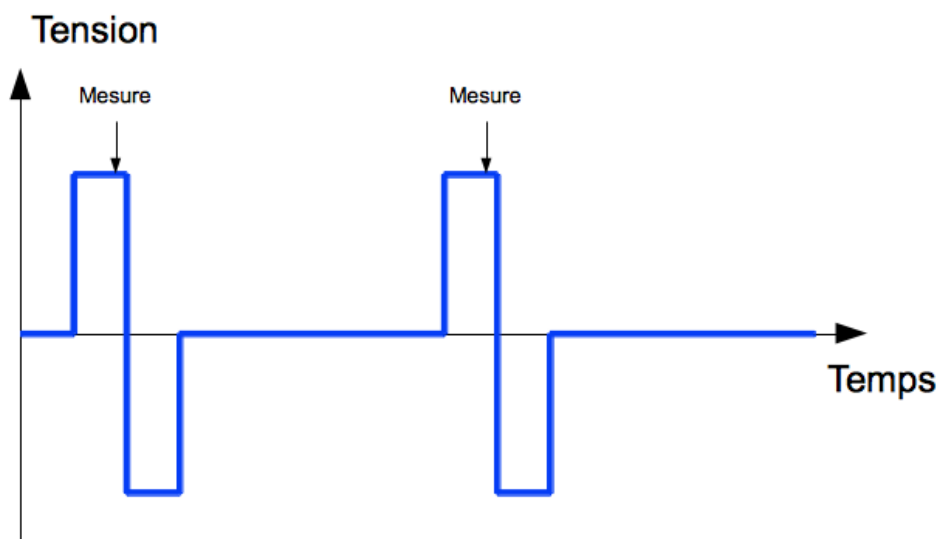


Figure 7 : Schéma représentant la polarisation appliquée aux résistors durant le temps.

Cette méthode a été utilisée sur tous les bancs de mesure, ozone ou ammoniac. Le choix de cette méthode de polarisation sera expliqué au chapitre IV, et est lié à une possible conduction ionique de certains de nos échantillons. En ce qui concerne l'aspect gaz de ce banc, l'ozone est généré par l'analyseur/générateur dans la gamme 10-300 ppb, avec un débit total de 1.6 L.min⁻¹. L'ozone est généré par irradiation UV, à partir de l'air ambiant, après filtration sur charbon actif (celui-ci retient NO, NO₂, SO₂, O₃) et gel de silice (pour assécher l'air). La cellule reçoit un flux d'ozone alternativement par le biais de deux électrovannes nommées EV1 et EV2 (fig. 8). Celles-ci sont

contrôlées par un « Timer » qui impose des temps d'exposition / repos de 1 min. / 4 min. Cette expérience présente une spécificité, puisque la période d'exposition est dite « dynamique », car un flux d'air contenant de l'ozone est envoyé vers la cellule de test, tandis que la période de repos est dite « statique », sans flux régénérateur. Ceci ne pose aucun problème avec l'ozone car sa durée de vie est courte ; l'ozone est donc détruit pendant les phases de repos [16, 17]. Il est à noter que, pour prévenir tout retour d'humidité depuis l'air ambiant vers l'intérieur de la cellule de mesure, un flacon laveur contenant un tamis moléculaire 4 Å est connecté à la sortie.

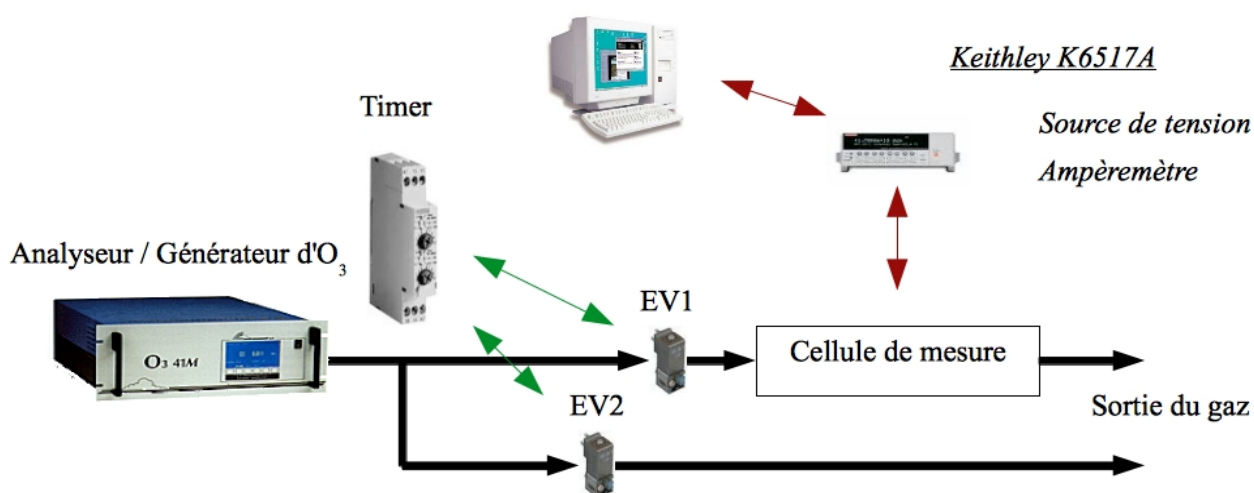


Figure 8 : Banc de mesure ozone.

3.3.4 Banc de mesure argon / ammoniac sec

Le banc de mesure argon ammoniac sec constitué d'un multimètre Keithley K6517 et de deux régulateurs de débit massiques Brooks 5850s est entièrement contrôlé par Labview. Celui-ci permet de générer des cycles exposition / repos de 1 min / 4 min pour des concentrations d'ammoniac durant les expositions comprises entre 0 et 1000 ppm dans l'argon. Contrairement au banc ozone, les périodes d'exposition / repos sont toutes deux dynamiques et le flux de gaz est maintenu constant à l'intérieur de la cellule ($0,5 \text{ L.min}^{-1}$). Ceci est réalisé en contrôlant la balance entre deux bouteilles de gaz par les débitmètres massiques (fig. 9), l'un gérant le flux venant de la bouteille de mélange Ar/NH₃ contenant 1000 ppm de NH₃ et l'autre le flux venant de la bouteille d'argon.

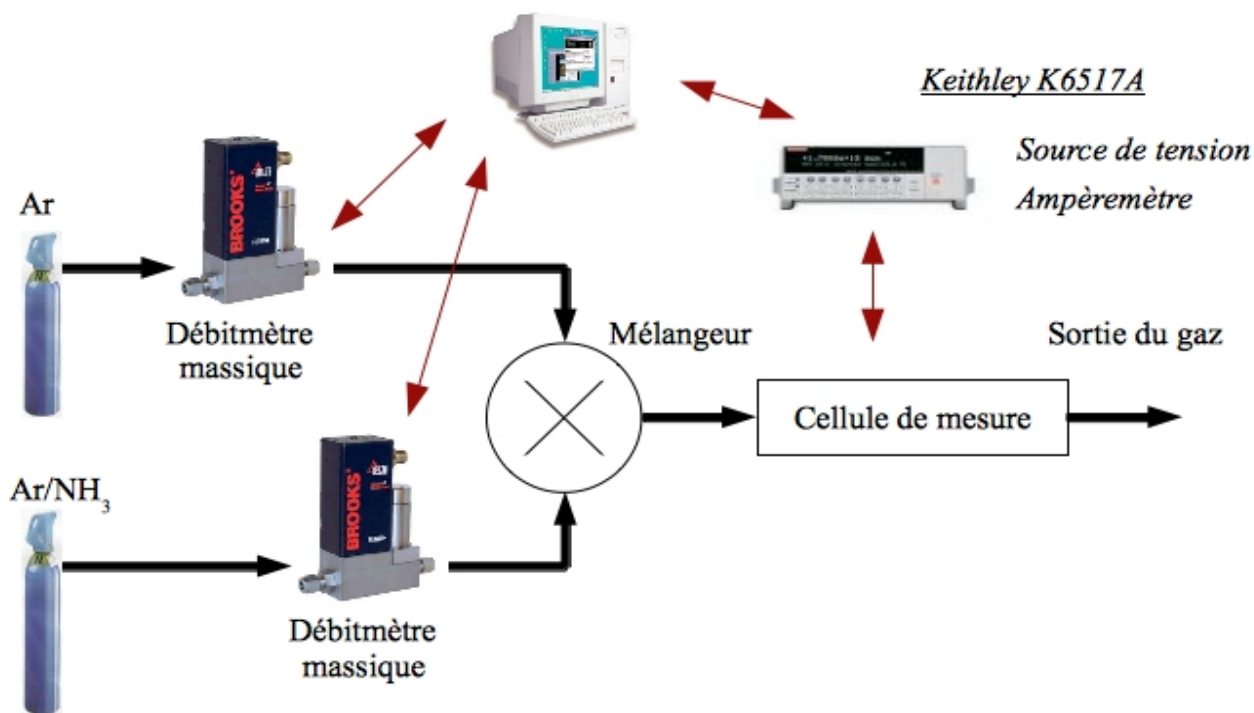


Figure 9 : Banc de mesure argon/ammoniac sec.

3.3.5 Banc de mesure argon / ammoniac humide

Ce banc de test a été monté après le banc argon / ammoniac sec. Son rôle est d'observer les effets de l'humidité sur la réponse des capteurs à l'ammoniac. La différence par rapport au banc argon / ammoniac sec est qu'une partie du banc a été réalisée par la société Serv'Instrument. Cette société a fourni une platine contrôlant le taux d'humidité relative et générant des cycles d'exposition/repos de 1 / 4 min. Cette fois, mon travail de développement Labview a surtout consisté à contrôler la partie mesure par le Keithley K6517 et gérer la synchronisation des données entre la platine et les fichiers générés par Labview en post traitement. La fluidique de ce système peut être décrite par deux lignes de gaz (fig. 10) : une ligne principale qui fournit un flux principal d'argon maintenu à un débit de 0,5 L.min⁻¹, chargé en humidité à un niveau régulé en humidité relative, et une ligne secondaire qui fournit le mélange argon / ammoniac de 1000 ppm en ammoniac, à différents flux, allant de 0 à 50 mL.min⁻¹. La régulation d'humidité est asservie par une sonde d'humidité Vaisala HMT100 permettant de modifier en conséquence la consigne des débitmètres (fig. 10, DBM2, DBM3) et contrôlant le flux d'argon sec et le flux d'argon chargé en humidité par le biais d'un saturateur. La gamme d'humidité régulée va de 0 à 80 % d'HR et la gamme de concentration en ammoniac accessible est de 0 à 90 ppm.

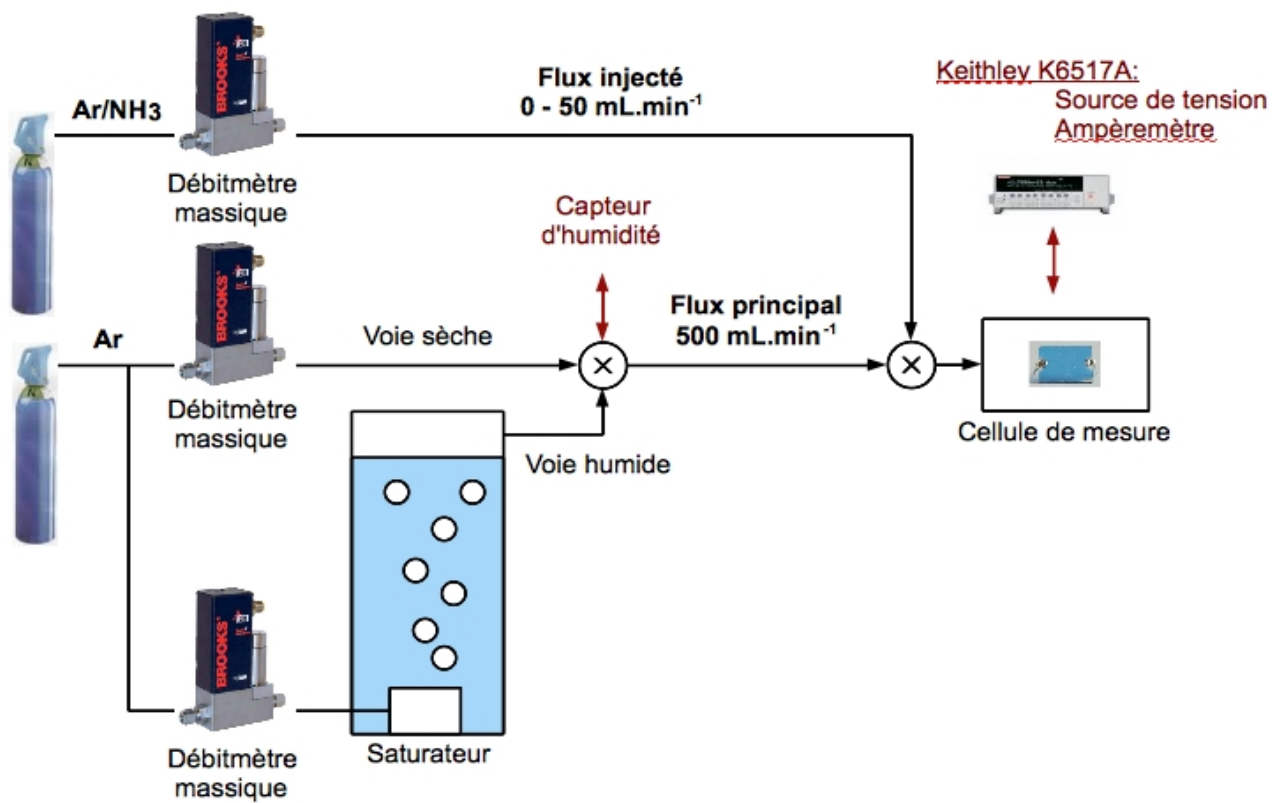


Figure 10 : Banc de mesure argon/ammoniac humide.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a traité de la partie expérimentale de cette étude. Les méthodes employées pour la réalisation des résistors y ont été abordées et chaque banc de mesure y est détaillé. Les principales caractéristiques des bancs de mesure sont rappelées ici. Le banc ozone alterne exposition dynamique ($1,6 \text{ L.min}^{-1}$) et repos statique (0 L.min^{-1}) alors que le banc ammoniac sec utilise un débit stable à $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ pendant les phases d'exposition et de repos. Le banc ammoniac humide est stabilisé à $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, mais subit des variations maximales de débit de 50 mL.min^{-1} durant les expositions. Il est à noter aussi que la polarisation des résistors est alternativement positive et négative. Dans tout les cas, les cycles exposition / repos sont de 1 min / 4 min La gamme d'étude de chacun des bancs : 0 à 330 ppb pour le banc ozone, de 0 à 1000 ppm en NH_3 pour le banc NH_3 sec, de 0 à 90 ppm en NH_3 , pour le banc ammoniac humide, avec des taux d'humidité allant de 0 à 80% d'HR. Les bancs tels qu'ils sont présentés ici ont subit des ajustements au fur et à mesure des expériences, les raisons seront expliquées au chapitre suivant.

3.5 Bibliographie

- [1] S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films, *Talanta*, **78**, 199-206, **2009**.
- [2] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, A. Tepore, L. Valli, A. Zocco, Langmuir-Blodgett multilayers based on copper phthalocyanine as gas sensor materials: Active layer-gas interaction model and conductivity modulation, *Langmuir*, **13**, 6562-6567, **1997**.
- [3] S. Baker, G.G. Roberts, M.C. Petty, Phthalocyanine Langmuir Blodgett-film gas detector, *Solid-State and Electron Devices, IEE Proceedings I*, **130**, 260-263, **1983**.
- [4] G.G. Roberts, M.C. Petty, S. Baker, M.T. Fowler, N.J. Thomas, Electronic devices incorporating stable phthalocyanine Langmuir-Blodgett films, *Sensors and Actuators*, **4**, 113-123, **1983**.
- [5] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, Y. Gao, C. Plassard, E. Lesniewska, J. Jiang, Facile approaches to build ordered amphiphilic tris(phthalocyaninato) europium triple-decker complex thin films and their comparative performances in ozone sensing, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 12851-12861, **2010**.
- [6] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol, E. Lesniewska, Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions, *Sensors and Actuators B*, **155**, 165-173, **2011**.
- [7] T. Sizun, M. Bouvet, Y. Chen, J.-M. Suisse, G. Barochi, J. Rossignol, Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, **159**, 163-170, **2011**.
- [8] T. Sizun, M. Bouvet, J.-M. Suisse, Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines, *Talanta*, **97**, 318-324, **2012**.
- [9] G. Guillaud, J. Simon, J.-P. Germain, Metallophthalocyanines gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coordination Chemistry Reviews*, **178-180**, 1433-1484, **1998**.

- [10] E.A. Silinsh, Organic molecular crystals, their electronic states, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [11] J. Simon, P. Bassoul, Design of molecular materials: Supramolecular engineering, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**.
- [12] J. Brunet, Elaboration, étude et optimisation de capteurs de gaz à phtalocyanines pour la pollution atmosphérique, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (Clermont II), **2003**.
- [13] A.J. Heeger, Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, Reviews of Modern Physics, **73**, 681-700, **2001**.
- [14] A.G. MacDiarmid, Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers, Reviews of Modern Physics, **73**, 701-712, **2001**.
- [15] I. Park, S.H. Ko, H. Pan, C.P. Grigoropoulos, A.P. Pisano, J.M.J. Fréchet, E.-S. Lee, J.-H. Jeong, Nanoscale Patterning and Electronics on Flexible Substrate by Direct Nanoimprinting of Metallic Nanoparticles, Advanced Materials, **20**, 489-496, **2008**.
- [16] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch, F.-G. Tournilhac, Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor, Sensors and Actuators B, **73**, 63-70, **2001**.
- [17] M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debliquy, A. de Haan, A. Decroly, Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors, Sensors and Actuators B, **72**, 86-93, **2001**.

Chapitre 4 : Résultats et traitements de données

Table des matières

4.1	PcCo et s-PcCo.....	82
4.1.1	Morphologie des films.....	82
4.1.1.1	Estimation de l'épaisseur.....	82
4.1.1.2	Taille des cristaux et rugosité.....	84
4.1.2	Caractéristiques I-V.....	86
4.1.3	Conductivité ionique de s-PcCo.....	87
4.1.4	Effet de l'ozone.....	88
4.1.5	Effet de l'ammoniac.....	92
4.1.6	Effet de l'eau sur la conductivité.....	95
4.1.7	Problème du flux supplémentaire injecté.....	98
4.1.8	Effet croisé ammoniac / humidité.....	101
4.1.9	Protocole de test pour la mesure ammoniac / humidité.....	107
4.2	PPy et PPy / s-PcCo.....	108
4.2.1	Contexte.....	108
4.2.2	Morphologie des films.....	108
4.2.3	Conductivité.....	112
4.2.4	Effet de l'eau.....	113
4.2.5	Effet croisé ammoniac / humidité.....	116
4.3	Conclusion.....	121
4.4	Bibliographie.....	122

4.1 PcCo et s-PcCo

4.1.1 Morphologie des films

Au cours de ma thèse j'ai réalisé deux types de films à partir de PcCo et s-PcCo. Avant d'utiliser ces films comme couches sensibles, ceux-ci ont été caractérisés afin de les comparer entre eux et à ceux de la littérature. Ainsi les phtalocyanines non substituées, comme PcCo, déposées par évaporation sous vide, ont fait l'objet de plusieurs publications [1, 2], ce qui n'est pas le cas de s-PcCo.

4.1.1.1 Estimation de l'épaisseur

Dans un premier temps, l'objectif a été d'estimer l'épaisseur des films réalisés à partir de s-PcCo. Pour cela, deux méthodes ont été employées. La première est la spectroscopie d'absorption UV-visible [3]. Tout d'abord, nous avons déterminé son coefficient d'extinction molaire en solution aqueuse, qui représente sa capacité à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. Lorsque le soluté obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

où A est l'absorbance à une longueur d'onde donnée, ϵ_{λ} le coefficient d'extinction molaire associé, l la largeur de la cuve utilisée dans le spectrophotomètre et C la concentration de la solution.

Le coefficient a été calculé pour la longueur d'onde de la bande Q, soit 663 nm (fig. 1).

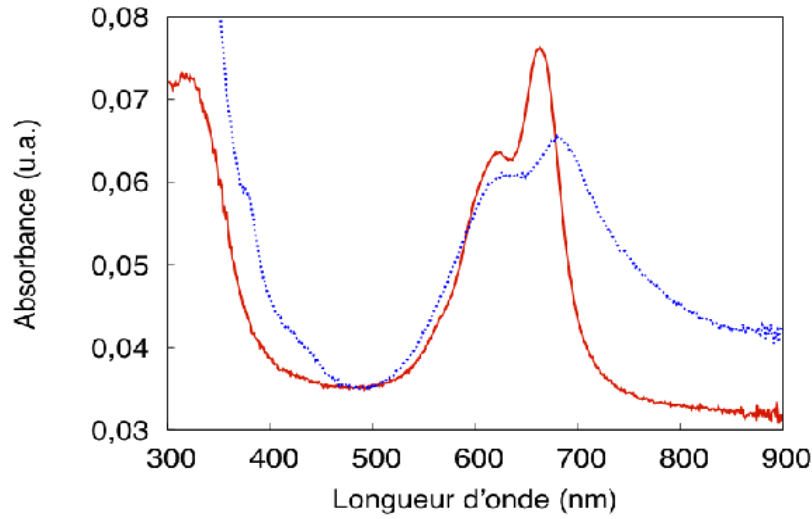


Figure 1 : Spectres UV-visible, d'une solution de *s-PcCo* à $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une cuve de 0,1 cm (rouge) et d'un film de *s-PcCo* réalisé par « solvent cast » (bleu).

Pour cela plusieurs concentrations et des cellules de différentes tailles ont été utilisées. La valeur obtenue est : $\epsilon_{663} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$. A partir de ce coefficient, il a été possible d'estimer l'épaisseur des films, en tenant comptes des longueurs à mi-hauteur des bandes d'absorption pour les films et la solution :

$$\text{épaisseur} = \frac{A}{\epsilon_{\lambda}(s)} * \frac{\Delta \omega_{1/2}(f)}{\Delta \omega_{1/2}(s)}$$

où A est la densité optique de la longueur d'onde, $\epsilon_{\lambda}(s)$ le coefficient d'extinction molaire du produit en solution, $\Delta \omega_{1/2}(s)$ la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption de la solution mère ($4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et $\Delta \omega_{1/2}(f)$ la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption du film.

Ainsi, l'épaisseur estimée pour un film réalisé à partir d'une goutte de 50 μL ($4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) est de 60 nm. La deuxième méthode pour déterminer l'épaisseur du film est de considérer la masse de produit déposée comme un volume régulier dont l'épaisseur est calculé de la façon suivante :

$$\text{épaisseur} = \frac{M_{\text{molaire}} \cdot V \cdot C}{S \cdot \rho}$$

M_{molaire} est la masse molaire du produit déposé, V le volume de la goutte déposée, C sa concentration, S la surface du dépôt une fois séché et ρ la masse volumique du produit ($\rho \approx 1,65 \text{ g.cm}^{-3}$).

Cette méthode permet d'estimer une épaisseur d'environ 100 nm. L'estimation de l'épaisseur de nos films par ces deux méthodes est approximative. La dernière employée surestime l'épaisseur car lors de l'évaporation du solvant le produit forme un bourrelet épais sur les bords qui contient une partie du matériau déposé laissant une zone plus fine au centre.

Pour le cas des films réalisés à partir de PcCo, la détermination de l'épaisseur ne demande pas un tel calcul puisqu'elle est mesurée lors du dépôt, par une microbalance à quartz disposée dans l'enceinte à vide (voir Chapitre III). Les échantillons utilisés durant cette étude sont réalisés à 100 nm d'épaisseur.

4.1.1.2 Taille des cristaux et rugosité

Pour caractériser la cristallinité des films la diffraction des rayons X (angl. XRD) a été employée. Les diagrammes de diffraction montrent un pic à $3,46^\circ$ pour PcCo et aucun pour s-PcCo (fig. 2).

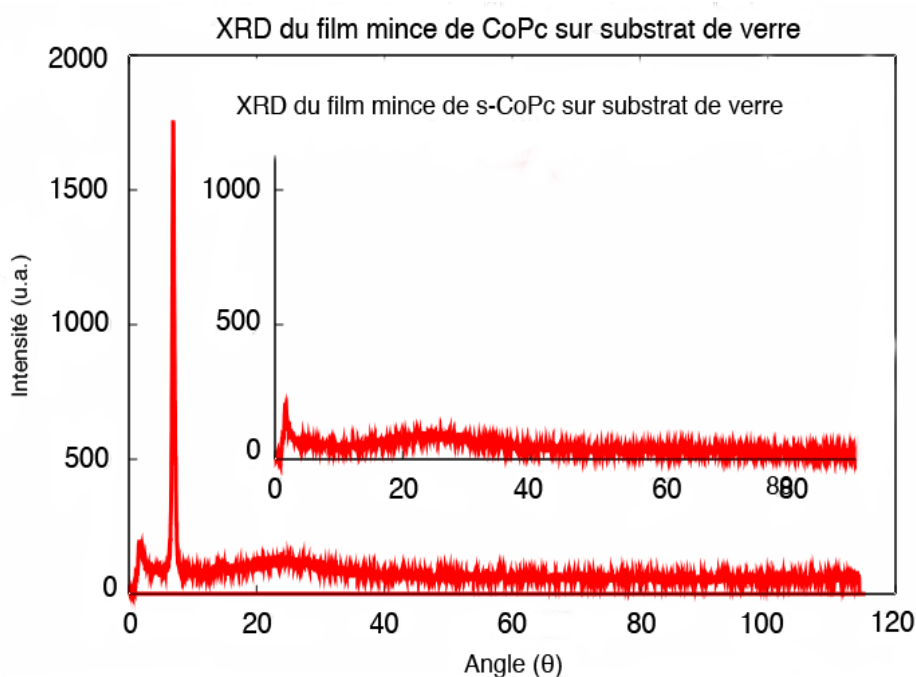


Figure 2 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de PcCo réalisé par évaporation sous vide, et d'un film de s-PcCo réalisé par « solvent cast » (encart).

Le pic visible pour PcCo permet de calculer à partir de la loi de Bragg un espacement entre les plans du réseau cristallin de 1,27 nm. La littérature indique que pour des films de PcCo évaporés sous vide, dans des conditions voisines des nôtres, les cristaux formés à la surface du substrat s'arrangent en une phase α dont les plans cristallins sont espacés de 1,28 nm [2, 4]. A titre de

comparaison, l'espacement attendu pour une phase β dans laquelle les phtalocyanines forment un angle différent avec l'axe des colonnes, aurait été de 1,24 nm [4]. A partir des diagrammes de diffraction des rayons X, il est également possible d'estimer la taille moyenne des cristaux, en utilisant la formule de Scherrer.

$$D_c = S \frac{\lambda}{\beta_{hkl}} \cos(\theta_{hkl})$$

où S est la constante de Scherrer, λ la longueur d'onde du faisceau incident ($K\alpha$ Cu : 1,54 Å), β_{hkl} (en radians) la largeur à mi-hauteur du pic de plus haute intensité et θ_{hkl} l'angle du pic concerné.

L'application numérique donne une taille moyenne de 38,5 nm pour les films d'une épaisseur de 100 nm. Ces résultats ne sont qu'une estimation, mais elle donne un ordre de grandeur de la taille des cristaux obtenus par évaporation sous vide. A titre de comparaison des mesures existaient déjà dans la littérature et donnaient une taille moyenne de cristaux de 30 nm pour des films d'une épaisseur de 100 nm [2].

Pour s-PcCo aucun pic de diffraction n'est observable, à l'exception d'un faible pic aux petits angles dû au substrat de verre, qui est également observé pour PcCo. Ceci indique la nature amorphe des films formés à la surface du substrat. La phtalocyanine employée ici est substituée en moyenne 2,3 fois, ce qui implique que le nombre de substituants n'est pas le même pour toutes les molécules et qu'un arrangement régulier sous forme cristalline est difficile. Cependant, il est possible de déterminer la taille des agrégats de s-PcCo par microscopie à force atomique (angl. Atomic Force Microscopy, AFM) (fig. 3).

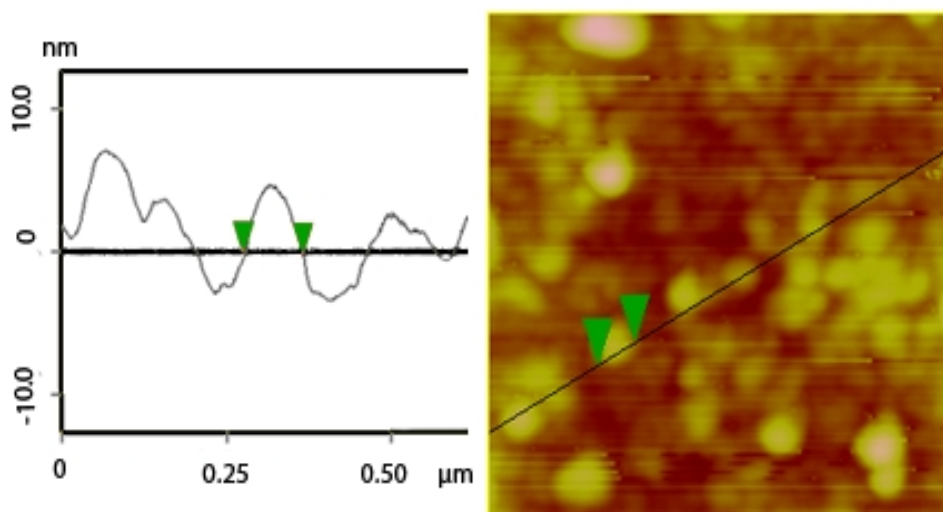


Figure 3 : Image AFM réalisée en « tapping-mode » d'un film de s-PcCo déposé par « solvent cast » (droite) et profil de hauteur du film (gauche).

Ainsi, pour une épaisseur de s-PcCo comprise entre 60 et 100 nm, nous avons mesuré une rugosité moyenne de 1,55 nm et des agrégats d'une taille de 90 nm.

4.1.2 Caractéristiques I-V

La caractéristique courant-tension de PcCo dans l'air est linéaire (fig. 4), ce qui indique un comportement ohmique du dispositif. La pente de la droite donne directement l'impédance du résistor dans l'air qui est dans la gamme des $10^9 \Omega$.

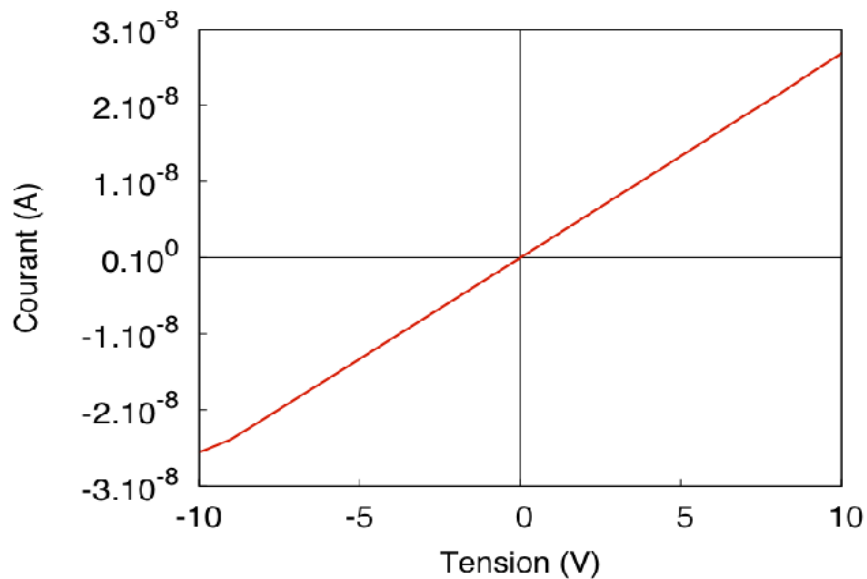


Figure 4 : Caractéristique courant-tension d'un résistor de PcCo.

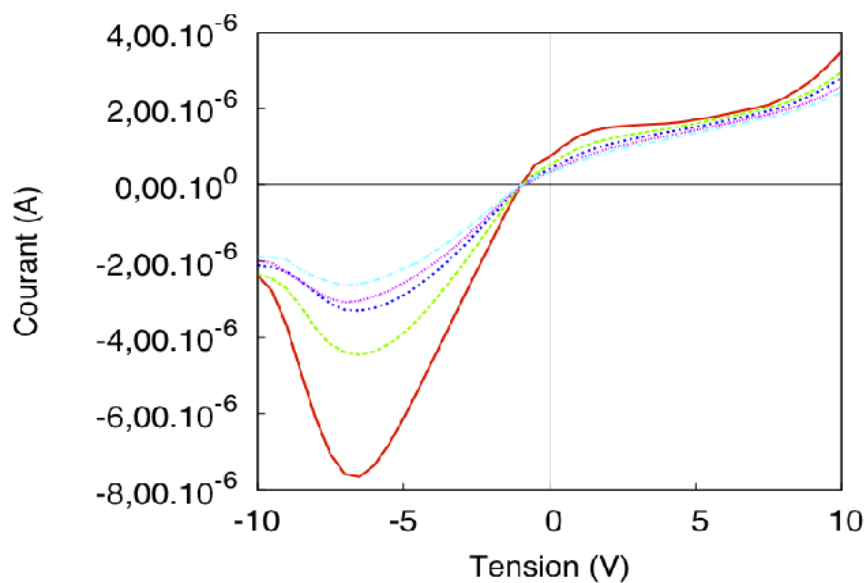


Figure 5 : Caractéristique courant-tension d'un résistor de s-PcCo sur plusieurs cycles qui sont successivement représentés en rouge, vert, bleu, rose et bleu ciel.

Les premières mesures effectuées avec des films de s-PcCo ont donné un résultat a priori surprenant (fig. 5). Juste après la réalisation du résistor, la caractéristique n'est pas symétrique, s-PcCo réagit à la polarisation avec un délai. En effet, le résistor subit une variation rapide de 0 à -10 V au début de chaque cycle de polarisation (voir chapitre III), puis la tension varie de -10 à 10 V en approximativement 12 s. Les mesures cycle après cycle atténuent cet effet et l'écart à la linéarité diminue. Les capteurs étudiés sur plusieurs mois montrent une évolution importante de leur caractéristiques avec une valeur de I aux alentours de 10^{-8} A en début de vie, pour finir vers 10^{-10} A. Au delà, les capteurs ne sont plus utilisables.

4.1.3 Conductivité ionique de s-PcCo

En plus de la non linéarité du courant lors de la variation de tension vue au point précédent, la polarisation continue des résistors a également posée un problème dès les premières expériences. En effet, sur le tracé de la courbe donnée figure 6, il est possible d'observer que le courant est multiplié par 9 (de 5.10^{-8} à $4,5.10^{-7}$ A) dans les 10 premières minutes, pour redescendre à une valeur inférieure à la valeur initiale (2.10^{-8} A) après 1 h.

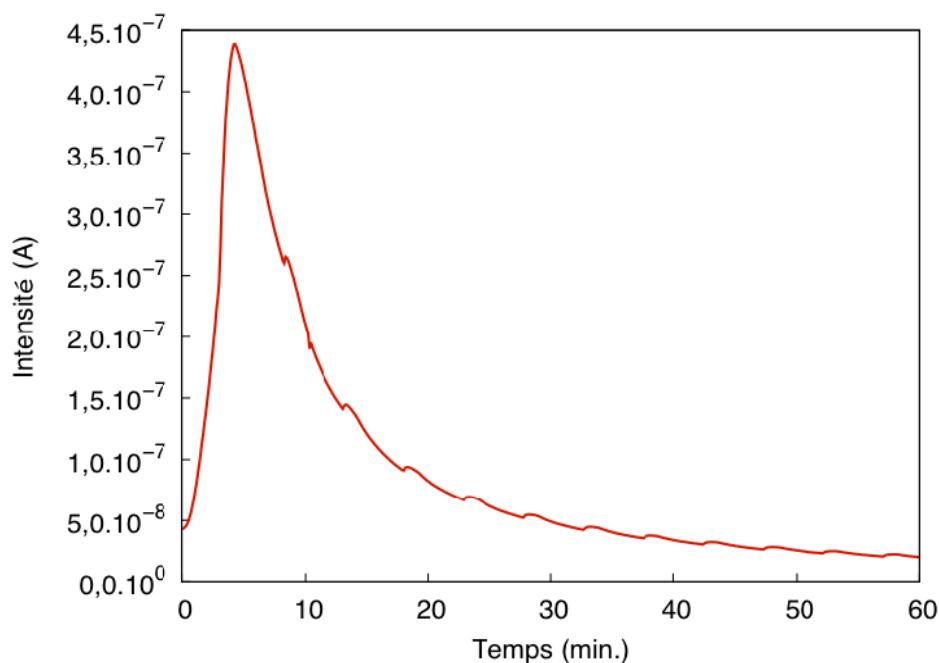


Figure 6 : Courant en fonction du temps d'un résistor de s-PcCo polarisé en continu à 3 V.

Ce phénomène peut s'expliquer par la nature ionique de s-PcCo. La première partie de la courbe est due à la migration des ions dans la couche d'où une augmentation brusque du courant. Ensuite, les charges accumulées à proximité des électrodes génèrent un champ électrique qui s'oppose à la polarisation appliquée, ce qui entraîne une diminution du courant traversant le résistor. La réponse temporelle de ce résistor n'est pas compatible avec les applications capteurs pour lesquelles on mesure la variation du courant en fonction du temps lors de l'exposition à un gaz cible. Pour poursuivre l'étude de s-PcCo, nous avons donc appliqué une polarisation particulière, en prenant en compte deux aspects. Le premier est de ne pas faire varier la polarisation avec une trop grande amplitude sous peine de voir le même phénomène que celui observé pour la réponse I-V. Le deuxième était de ne pas polariser trop longtemps le résistor afin d'éviter le phénomène illustré figure 6. La solution choisie pour concilier ces deux effets a été de polariser alternativement le résistor de s-PcCo positivement puis négativement, en employant le protocole de polarisation présenté dans le chapitre III, paragraphe 3.3.3. Pour s'assurer des réponses capteurs comparables, cette méthode de polarisation développée pour s-PcCo a été appliquée à toutes les mesures de conductivité pour chacun des matériaux employés dans le cadre de cette étude. La seule différence est l'amplitude de polarisation qui est de 3 V pour les résistors utilisant les IDEs faites en ITO et de 0,4 V pour les IDEs de platine. Ces différentes valeurs ont été choisies pour imposer le même champ électrique à chaque matériau pour des IDEs de géométries différentes.

4.1.4 Effet de l'ozone

Lors de ce projet, les premiers tests capteurs ont concerné la sensibilité à l'ozone. Sur la base des précédents travaux effectués dans l'équipe [5], la méthode de mesures dynamiques a été adoptée et appliquée telle que présentée au chapitre I avec des cycles exposition / repos. Les capteurs ont été soumis à des concentrations variables d'ozone fournies par un générateur O₃41M. Cela a permis de tester les propriétés redox de nos films et comparer les sensibilités à l'ozone et à l'ammoniac. Comme il a été expliqué au chapitre II, s-PcCo et PcCo sont des matériaux dont les porteurs de charge sont de type p, donc leur conductivité devrait augmenter avec l'ozone. PcCo et s-PcCo ont été exposés à 4 concentrations alternativement hautes et basses, d'environ 320, 25, 110, 60 et 0 ppb d'ozone dans le flux d'air filtré. Pour chaque concentration, les capteurs ont été soumis à 4 cycles exposition / repos. Les conductivités de chacun de ces résistors sont représentées au cours du temps sur les figures 7 et 8.

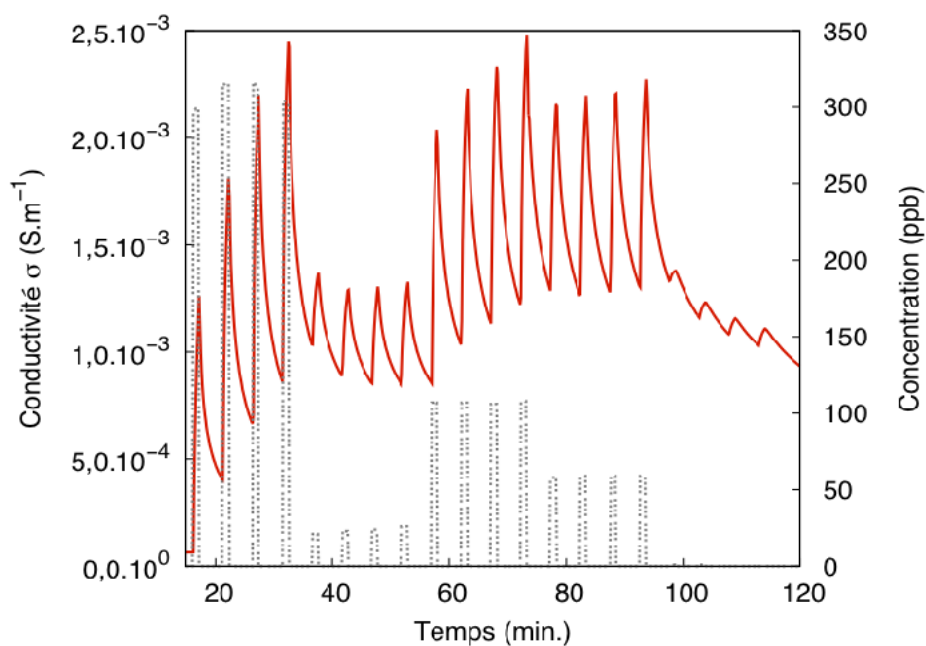


Figure 7 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de PcCo soumis à l'ozone (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés gris).

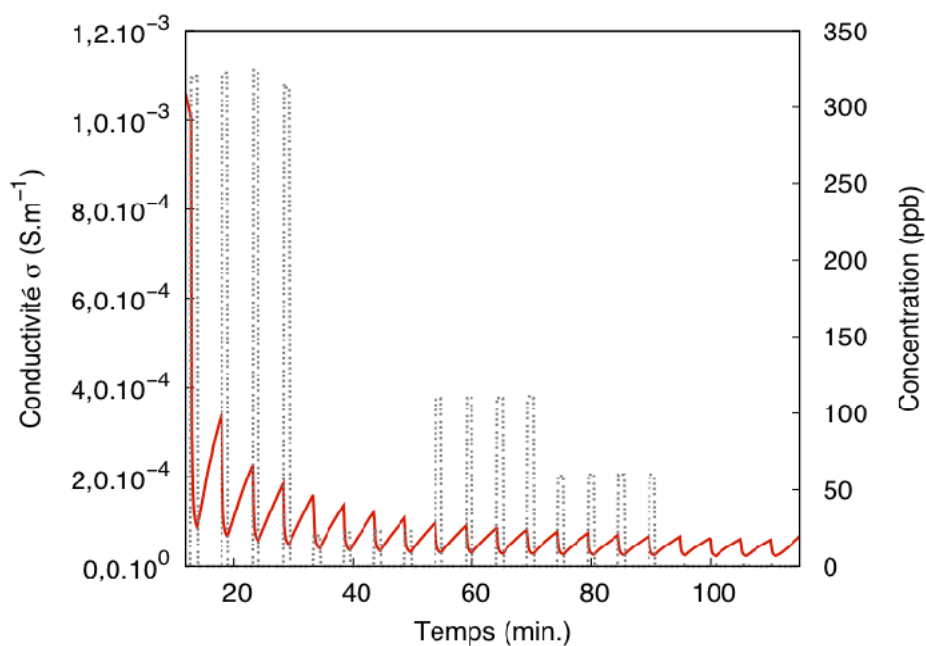


Figure 8 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de s-PcCo soumis à l'ozone (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés gris).

Comme attendu, la conductivité de PcCo (fig. 7) augmente lors de l'exposition à l'ozone et décroît pendant les périodes de repos. On peut voir qu'à une concentration donnée chaque cycle répond de façon similaire. Il est aussi à noter, qu'à 0 ppb, c'est-à-dire lorsque le dispositif est soumis à un flux ne contenant pas d'ozone, la conductivité varie faiblement. Pour rappel, comme il a été expliqué dans le chapitre II, le banc ozone présente une exposition dynamique et un repos statique, ce qui peut expliquer les variations observées à concentration nulle.

De façon inattendue, la réponse de s-PcCo diffère de celle de PcCo (fig. 8). La conductivité décroît durant l'exposition et augmente durant le repos. De plus, il n'est pas possible de distinguer les différentes concentrations en ozone, et l'exposition à 0 ppb donne une réponse du même ordre de grandeur. A ce niveau dans l'étude des résistors, l'effet du flux d'ozone n'est pas encore clair et non exploitable tel quel pour la mesure capteur. C'est l'étude des réponses relatives (RR) qui nous a permis de trancher. La méthode pour calculer les RRs a été présentée au chapitre I. Ce calcul permet de convertir les conductivités des figures 7 et 8 en RR dans les figures 9 et 10 où elles sont représentées en fonction du temps.

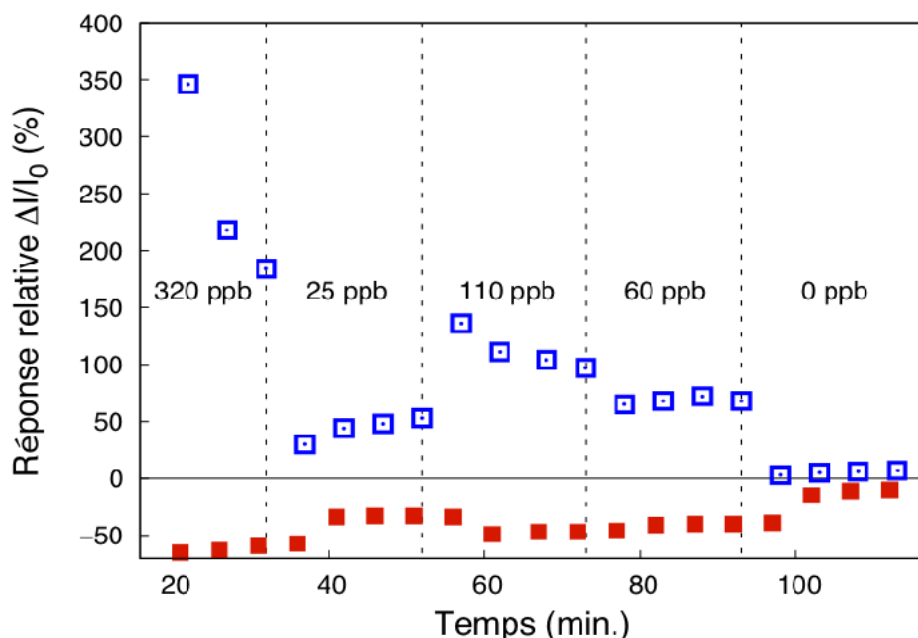


Figure 9 : Réponse Relative d'un résistor de PcCo soumis à l'ozone (cycles exposition / repos de 1 / 4 min).

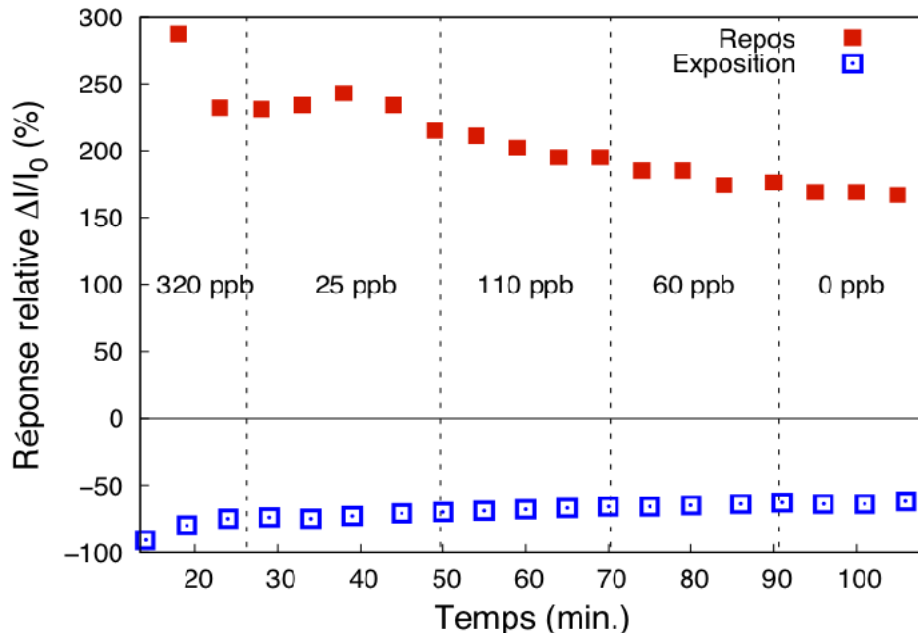


Figure 10 : Réponse Relative d'un résistor de *s-PcCo* soumis à l'ozone (cycles exposition / repos de 1 / 4 min).

Dans la figure 9, les réponses relatives de *PcCo* sont positives lors des périodes d'exposition et négatives durant les périodes de repos. La réponse à chaque concentration d'ozone est facile à distinguer, avec l'existence de marches. Pour la première concentration (320 ppb), la réponse relative sous exposition décroît de cycle en cycle. Cet effet est attribué à une période de conditionnement fréquente dans les applications capteurs [6]. Il est aussi à noter que la stabilisation de la RR cycle après cycle peut être plus ou moins rapide, car celle-ci est dépendante de l'amplitude de la variation de concentration d'une exposition à la suivante. D'une valeur de basse concentration à une haute, la réponse absolue décroît cycle après cycle et inversement. Ainsi, dans le cas de l'ozone, avec *PcCo*, plusieurs cycles sont nécessaires pour que la RR soit proportionnelle à la concentration. Après stabilisation, pour 60 et 110 ppb, les RRs durant l'exposition sont respectivement de 69 et 97 %, et durant le repos de -40 et -46 %. Les RRs de *s-PcCo* donnent un résultat différent (fig. 10). Aucune marche n'est observée et la décroissance continue observée dans la figure 10 représentant la conductivité en fonction du temps se retrouve dans la représentation de la RR. Cette décroissance qui tend à s'annuler aux temps très longs est exclusivement due à

l'alternance de l'exposition dynamique et du repos statique. Cette étude sur les résistors de s-PcCo et PcCo permet de conclure sur plusieurs faits importants. Premièrement, PcCo fonctionne comme un matériau de type p, et ses RRs sont proportionnelles au taux d'ozone. Deuxièmement, s-PcCo ne semble pas sensible à l'ozone, mais bien plus à la variation de flux. Ceci est intéressant du point de vue de la sensibilité croisée, si l'on cherche à détecter un gaz, sans perturbation de la réponse par l'ozone.

4.1.5 Effet de l'ammoniac

Avant de traiter spécifiquement des effets de l'ammoniac, il est important de présenter les effets sur la conductivité liés à la nature des différents gaz vecteurs employés dans les bancs de mesures dédiés aux expositions à l'ozone et à l'ammoniac. Alors que l'ozone est généré à partir de l'air et est utilisé comme gaz vecteur, l'ammoniac venant d'une bouteille est dilué dans l'argon qui sert de gaz vecteur. Ainsi, après l'installation du capteur dans la cellule de mesure, l'introduction d'argon entraîne une diminution de la conductivité moyenne d'un rapport 100 liée à la désorption de l'oxygène présent dans l'air qui augmente le nombre de porteurs dans la couche sensible du résistor. C'est pourquoi les capteurs sont maintenus sous argon pendant au moins 15 min d'effectuer les premiers cycles exposition / repos (voir chapitre II). On attend une diminution de la conductivité durant l'exposition à l'ammoniac et une augmentation lors des phases de repos. PcCo et s-PcCo sont exposés à quatre concentrations différentes, d'ammoniac, 300, 25, 100, 50 ppm et à 0 ppm à chaque fois avec quatre cycles exposition / repos. Qualitativement les matériaux PcCo et s-PcCo se comportent, comme attendu, tous deux de la même façon. Les réponses relatives sont négatives durant les périodes d'exposition et positives pendant celles de repos (fig. 11).

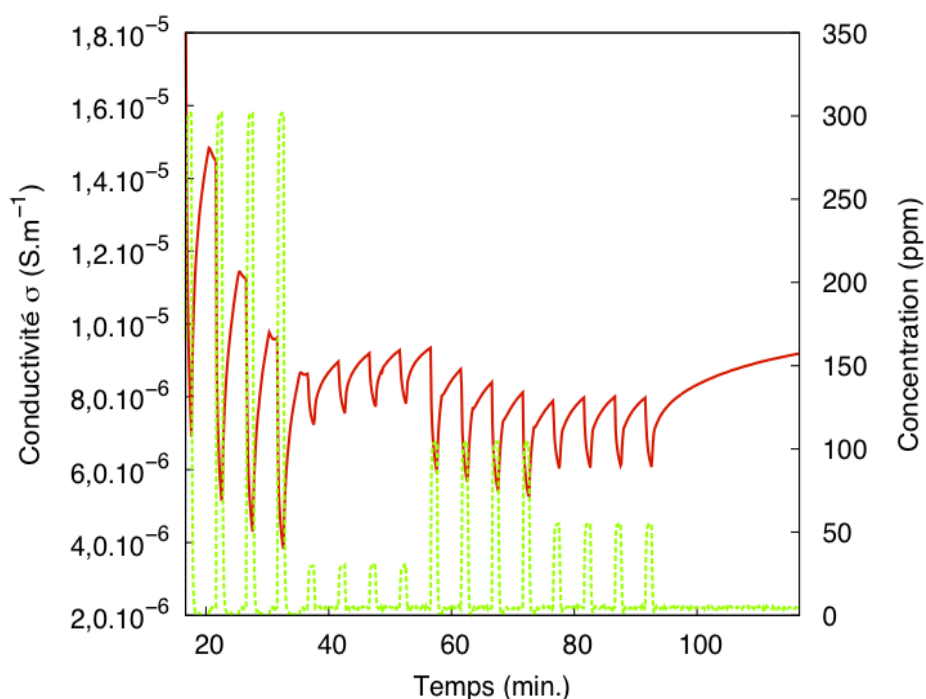


Figure 11 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de PcCo soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés verts).

On observe facilement la sensibilité aux différentes concentrations d'ammoniac et la conductivité semble être proportionnelle à la concentration. De plus, contrairement à l'expérience avec l'ozone, on n'observe pas de variation sur les cycles à zéro ppm. En effet, l'alternance des cycles exposition / repos sont exécutés avec un flux constant de $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, les phases exposition et repos à 0 ppm correspondent donc au même état. Pour PcCo, les réponses relatives durant les expositions à 50 et 100 ppm sont respectivement de -24 et -35% et de 32 et 50% durant les périodes de repos (tab. 1, fig. 12).

Tableau 1 : Réponse relative de PcCo soumis à différent taux d'ammoniac à 0 % d'HR.

NH ₃	25 ppm	50 ppm	100 ppm	300 ppm
Repos	14,15%	31,73%	50,30%	123,07%
Exposition	-15,70%	-23,84%	-35,32%	-62,20%

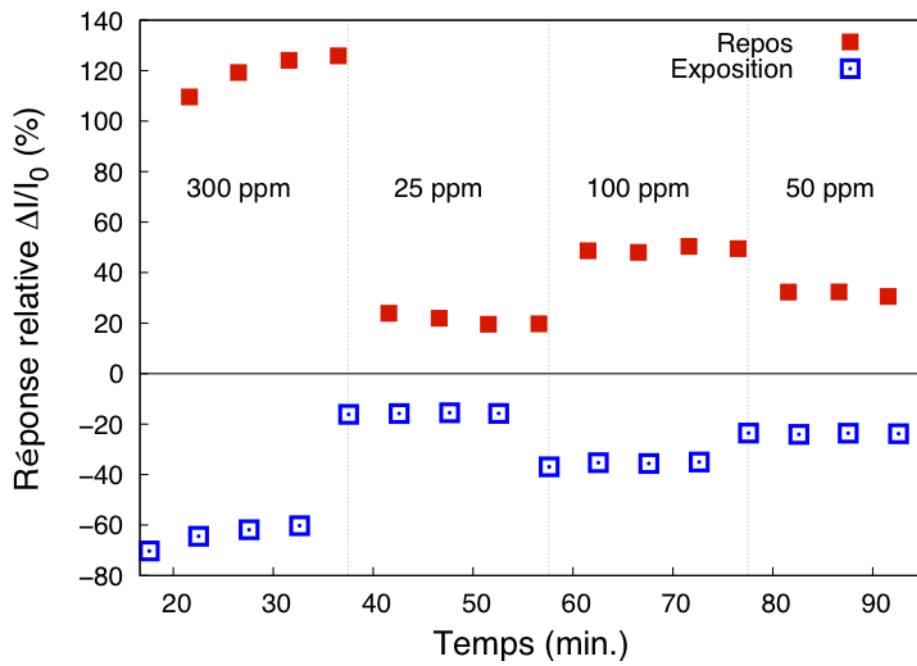


Figure 12 : Réponse Relative d'un résistor de PcCo soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min).

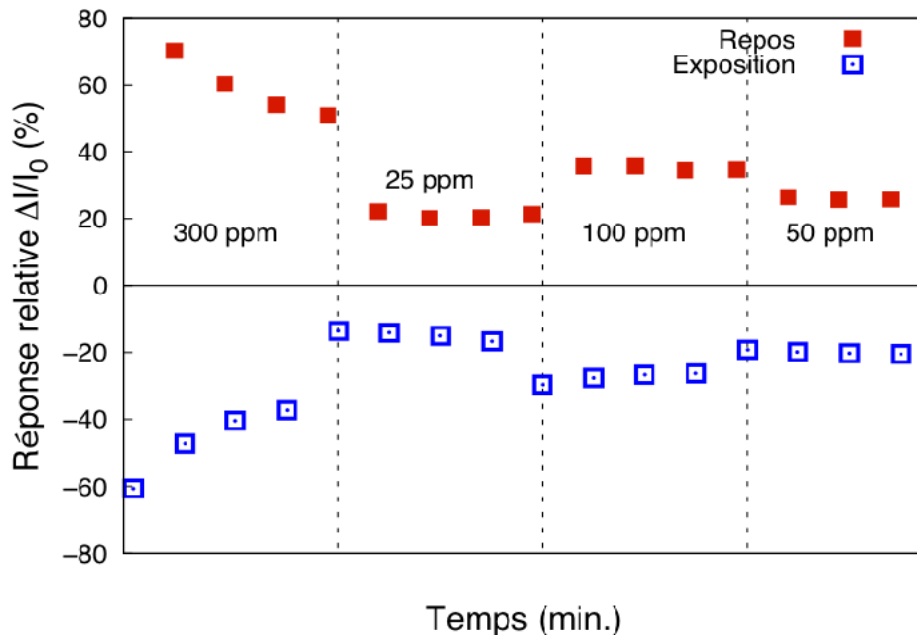


Figure 13 : Réponse Relative d'un résistor de s-PcCo soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min).

Pour s-PcCo, aux même concentrations, les réponses relatives durant l'exposition sont respectivement de -20 et -27% et de 26% et 35% durant le repos (tab. 2, fig. 13). Des marches sont visibles pour chaque concentration, comme attendu pour un matériau sensible efficace. Dans la gamme 0-100 ppm, les RRs se stabilisent rapidement, pas plus de un ou deux cycles sont nécessaires pour obtenir une réponse relative stable.

Tableau 2 : Réponse relative de s-PcCo soumis à différents taux d'ammoniac à 0 % d'HR.

NH ₃	25 ppm	50 ppm	100 ppm	300 ppm
Repos	10,26%	25,90%	34,84%	54,98%
Exposition	-15,31%	-20,20%	-26,88%	-41,65%

4.1.6 Effet de l'eau sur la conductivité

Avant de commencer la mesure systématique à différents taux d'humidité, les capteurs sont exposés à de forts taux d'HR afin de tester la tenue des films sur le substrat. Pour se faire, la conductivité est mesurée lors de l'augmentation progressive de l'humidité, car la détérioration de la couche s'accompagne d'une baisse de la conductivité. Lorsqu'une baisse brutale est observée, la couche est observée au microscope optique pour vérifier les effets. Pour PcCo aucun signe d'altération de la couche sensible n'a été observé dans la gamme 0-80 % d'humidité relative. Cette stabilité s'explique par le fait que PcCo n'est pas soluble dans l'eau et ne présente pas de caractère hydrophile. Pour s-PcCo, la gamme d'utilisation est limitée à 0-40 % d'HR. Au delà, le film de s-PcCo est détérioré de façon irréversible. Les observations au microscope optique montrent que s-PcCo a migré à la surface du substrat à cause de la présence de vapeur d'eau, ce qui est expliqué par le caractère hydrophile marqué puisqu'il s'agit d'un sel. De plus, la polarisation du résistor en présence d'eau a entraîné la détérioration des électrodes d'ITO qui ont pris une teinte grise (fig. 14), suite à un phénomène d'électrolyse lors de la polarisation en présence d'eau. Ce phénomène ne se produit pas lorsque le matériau est hydrophobe.

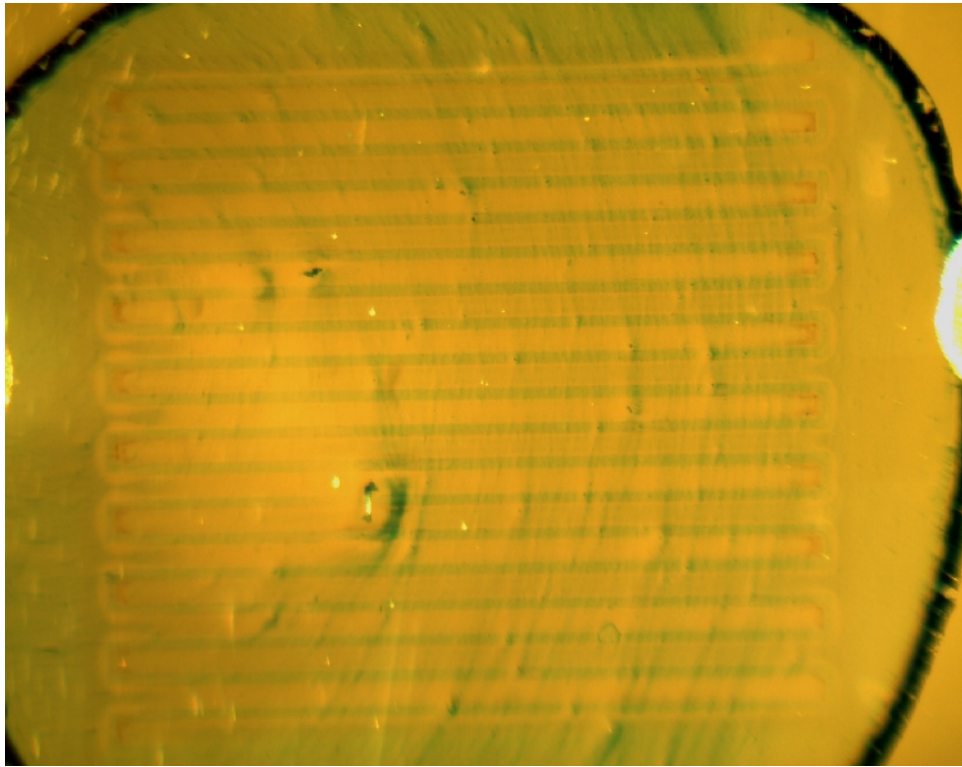


Figure 14 : Image au microscope optique d'un résistor de *s-PcCo* détérioré par un fonctionnement à de forts taux d'humidité.

Les gammes d'utilisation sont maintenant déterminées et l'étude de la conductivité vis-à-vis du taux d'HR peut être réalisée. Pour cela la conductivité est mesurée en fonction du temps. Le taux d'humidité relative est modifié toutes les 15 min par pas de 10 % d'HR avec des taux décroissants puis croissants (fig. 15 et 16).

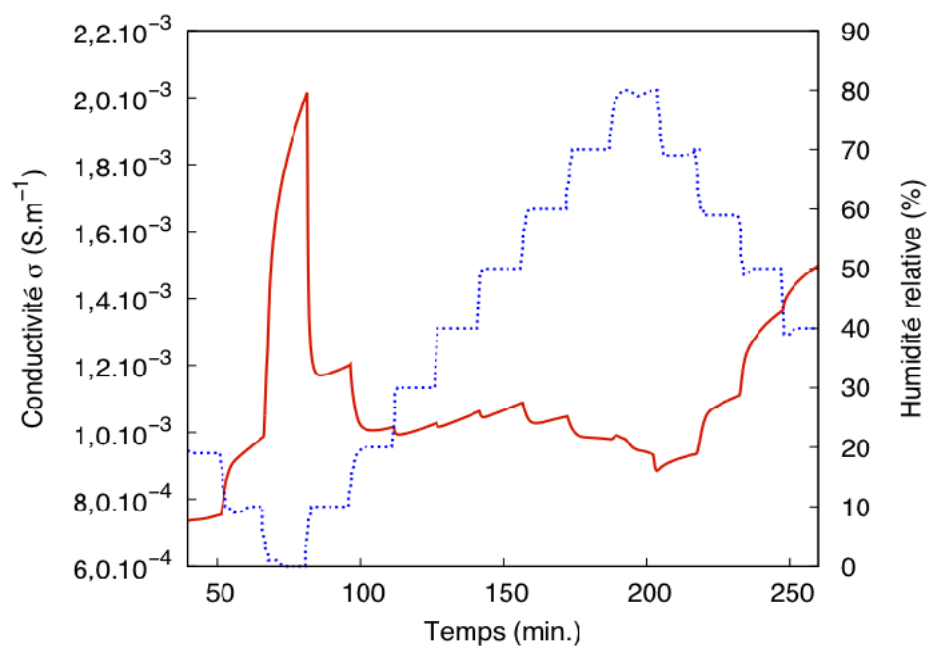


Figure 15 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de PcCo soumis à plusieurs taux d'humidité pendant des périodes de 15 minutes.

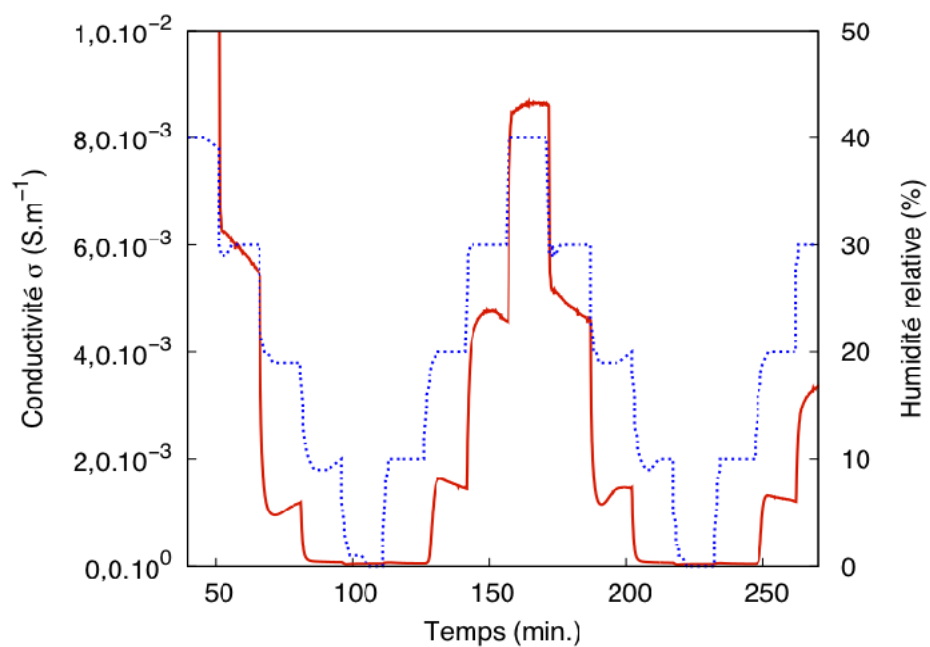


Figure16 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de s-PcCo soumis à plusieurs taux d'humidité pendant des périodes de 15 minutes.

La conductivité de PcCo varie globalement assez peu sauf entre 10 et 0 % d'HR où elle augmente de façon dramatique en asséchant la surface sensible. A l'inverse, s-PcCo voit sa conductivité varier avec le taux d'humidité dans toute la gamme observable *i.e.* entre 0 et 40% d'HR. Cet effet s'explique par la nature ionique des substituants, l'eau augmente la mobilité des charges ioniques induisant ainsi l'augmentation de la conductivité observée.

4.1.7 Problème du flux supplémentaire injecté

Dans la partie concernant l'exposition à l'ozone, les réponses des capteurs ont donnés des résultats inattendus à cause de la variation de flux entre les périodes d'exposition et de repos. Ce problème de fluidique n'a pas été le seul rencontré au cours de cette étude. Les mesures effectuées sur le banc de mesure argon/ammoniac humide ont montré les limites de ce banc pour l'étude de certains matériaux. En effet, la concentration en ammoniac est déterminée par l'injection d'un flux d'ammoniac au flux principal pendant les cycles d'exposition (voir chapitre III). De son coté, la ligne principale sert à la régulation de l'humidité. Les débits d'ammoniac injectés sont au maximum 10 fois inférieur au flux principal, cependant, le débit total, mais aussi le taux d'humidité, est différent lors des phases d'exposition et de repos, le flux d'ammoniac étant sec. Le problème est de bien distinguer l'effet du flux supplémentaire injecté et celui de l'ammoniac. Pour comprendre cet effet spécifique au banc ammoniac humide, nous avons effectué des mesures en remplaçant la bouteille d'ammoniac par une bouteille d'argon. Les premiers essais sur un matériau peu sensible à l'humidité comme PcCo a montré une faible augmentation de la conductivité pendant les périodes d'exposition (fig. 17). Durant la période de repos, le courant diminue et retrouve sa valeur initiale, ou rejoint la dérive originale. A 60% d'humidité relative, l'introduction d'un flux additionnel d'argon de 50 mL.min⁻¹ augmente le courant de 0,7 nA, ce qui correspond à une RR de 1,5%, soit la plus grande observée sur la figure 17. Cette valeur est 36 fois plus faible que la réponse relative de l'exposition à NH₃ utilisant le même flux additionnel, ce qui rend l'effet de la variation de flux négligeable par rapport à la réponse à l'ammoniac pour le même taux d'HR (comparaison réalisée avec des résultats du paragraphe 4.1.8).

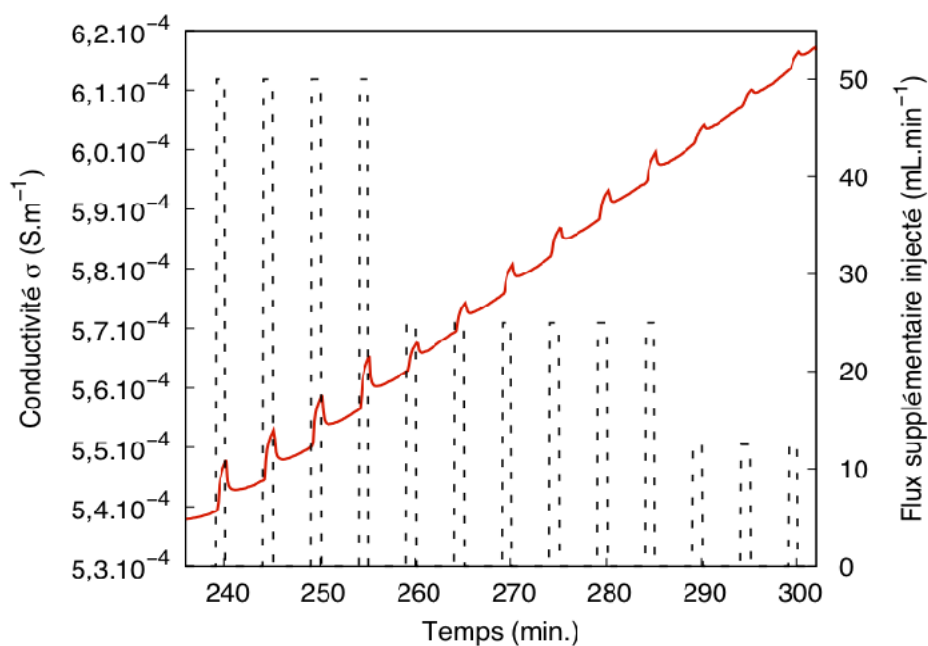


Figure 17 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de PcCo soumis à des flux supplémentaires d'argon sec (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés noirs).

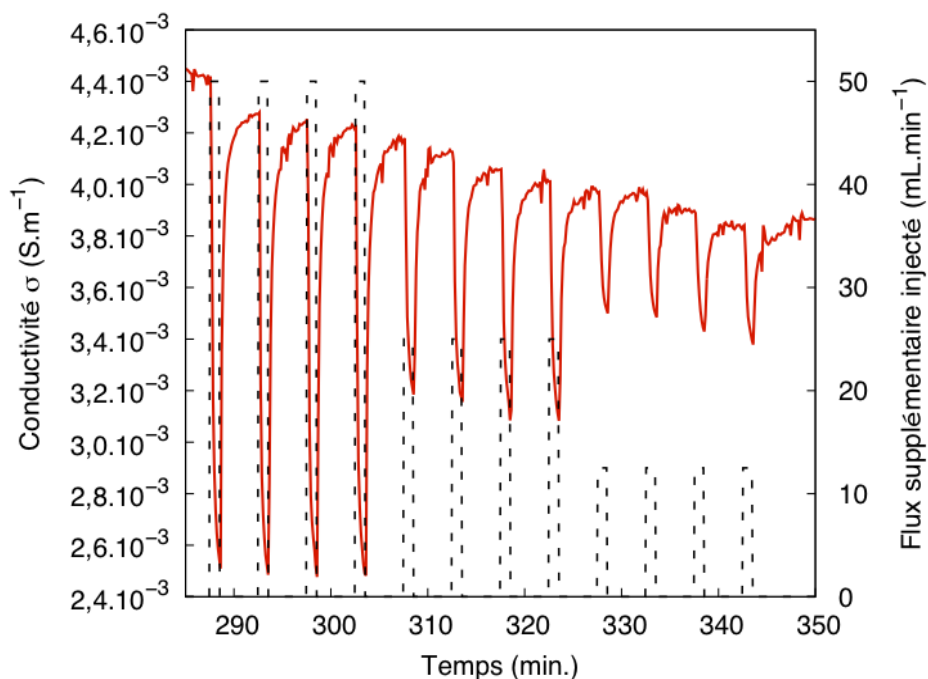


Figure 18 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de s-PcCo soumis à des flux supplémentaires d'argon sec (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés noirs).

Le cas de s-PcCo est sensiblement différent. La réponse au flux supplémentaire d'argon à la surface de s-PcCo provoque une diminution de la conductivité et la période de repos conduit à une augmentation de la conductivité (fig. 18). La RR pour s-PcCo sous argon est très élevée comparativement à l'effet de l'ammoniac, au point de masquer celle-ci. Pour comprendre l'effet du flux supplémentaire injecté pour chaque humidité relative, les résultats ont été rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Réponse relative d'un résistor de s-PcCo en fonction de l'humidité relative et du flux supplémentaire injecté d'argon.

HR (%)	12,5 mL.min ⁻¹	25 mL.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
10	-0,49%	-0,96%	-1,86%
20	-8,69%	-17,00%	-31,71%
30	-11,36%	-22,62%	-40,5%

Horizontalement, nous pouvons comparer les RRs entre elles à des taux d'HR fixes. Il apparaît que doubler le flux additionnel induit une variation identique de la RR quel que soit le taux d'humidité. Verticalement, nous pouvons comparer les taux d'humidité pour des flux injectés fixes. Ainsi, la RR est multipliée par 17 pour une variation de 10 à 20 % d'HR. En revanche ce facteur ne vaut que 1,3 lorsque l'humidité augmente de 20 à 30 % d'HR. Du point de vue des RRs des résistors après injection d'un flux supplémentaire, les réponses obtenues sont opposées pour les deux matériaux parce que leurs réponses à l'humidité sont elles mêmes opposées. Le flux secondaire d'argon sec ajouté au flux principal assèche légèrement le gaz pendant les périodes d'exposition. Ainsi, comme pour l'étude de l'effet sur l'humidité les résistors, nous observons une augmentation de la conductivité pour PcCo pour des taux plus faibles en humidité, et une diminution pour s-PcCo.

PcCo étant moins sensible à l'humidité, les effets du flux sur la conductivité restent faibles, alors qu'ils sont très importants pour s-PcCo. Ainsi, la lecture horizontale du tableau confirme largement cette observation, puisque les RRs sont proportionnelles au flux injecté. Par contre, la lecture verticale montre que plus l'humidité augmente plus la RR due au flux supplémentaire augmente, et ce, de façon non linéaire. Ces valeurs malheureusement élevées vont être discutées dans le paragraphe suivant.

4.1.8 Effet croisé ammoniac / humidité

Après ces études préliminaires, nous arrivons au point essentiel de l'étude, à savoir l'étude de la réponse à l'ammoniac à différents taux d'humidité. Le résistor de PcCo a été exposé à NH_3 en utilisant successivement 3 flux injectés supplémentaires de 50, 25 et 12,5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ d'un mélange Ar/NH_3 , correspondant à des concentrations respectives de 90, 45 et 25 ppm. A Chaque concentration le capteur est soumis à quatre cycles d'exposition / repos. Le courant est mesuré en fonction du temps, à six taux d'humidité différents, de 10, 20 , 30 , 50, 60 et 70 % d'HR (fig. 19 et 20).

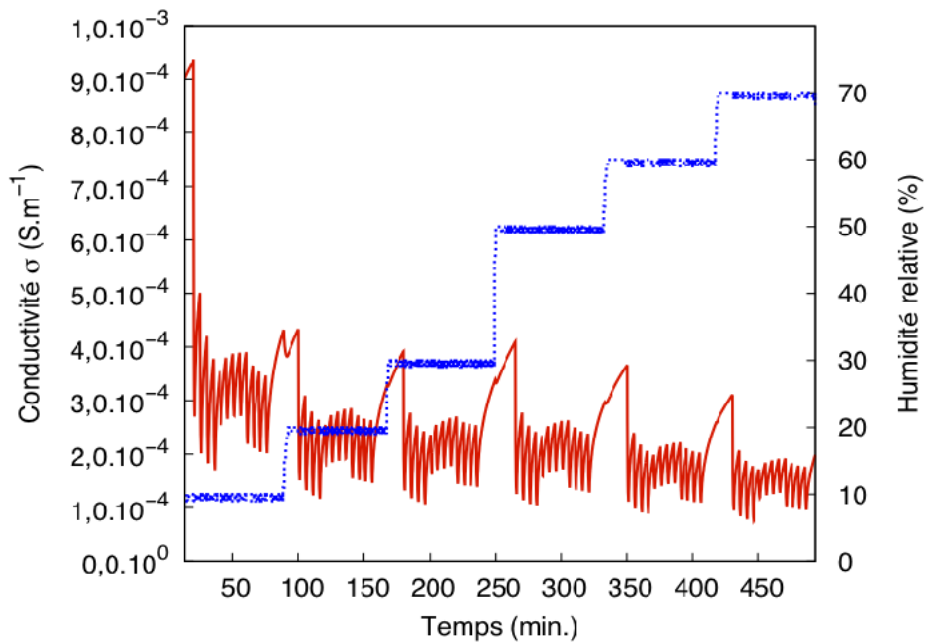


Figure 19 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de PcCo soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) et à différents taux d'humidité (pointillés bleus).

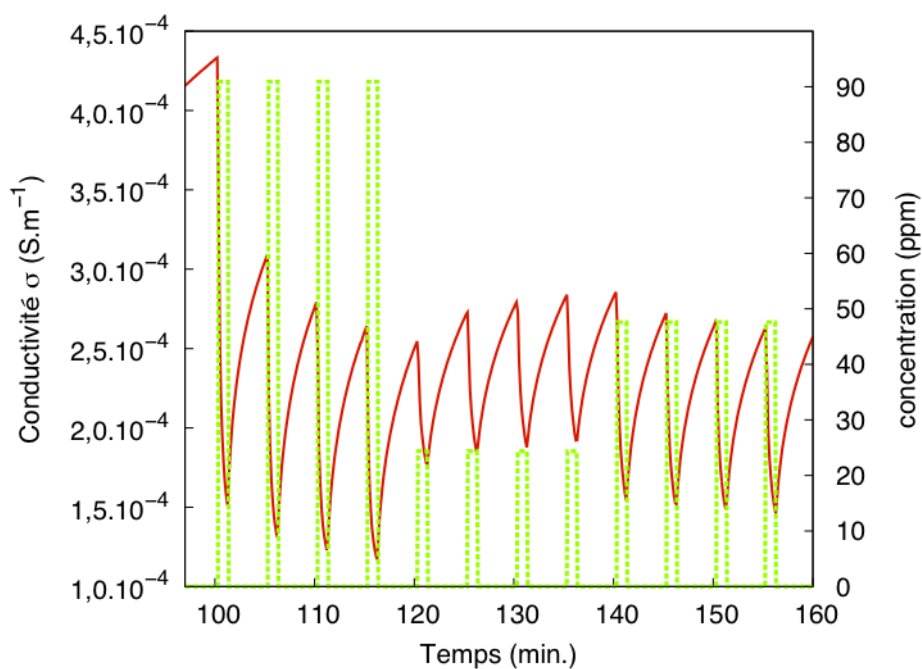


Figure 20 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de PcCo soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés verts). Agrandissement de la figure 19, au taux de 20% d'HR.

La dérive de la ligne de base est faible en comparaison des variations de conductivité associées aux expositions à NH_3 . Ceci indique une bonne réversibilité des effets de l'ammoniac durant les périodes de repos et aussi confirme les effets négligeables de l'humidité sur la conductivité de PcCo comme étudié au point 4.1.6. A chaque nouveau taux d'humidité, les périodes de repos sont maintenues plus longtemps afin d'obtenir une stabilisation de la valeur d'humidité relative. L'augmentation de courant durant cette période est donc due à l'extension de la période de repos après exposition à l'ammoniac. L'influence de l'humidité pour ce matériau est très faible. Un agrandissement de la courbe $I=f(t)$ pour un taux d'humidité de 20% permet de suivre les expositions pour les trois concentrations en NH_3 citées plus haut et la variation de la conductivité associée (fig. 20). La conductivité diminue pendant les périodes d'exposition et augmente pendant les périodes de repos. A partir de cette campagne de mesures, les RRs des expositions ont été calculées et reportées dans un graphique en fonction des taux d'humidité relative (fig. 21).

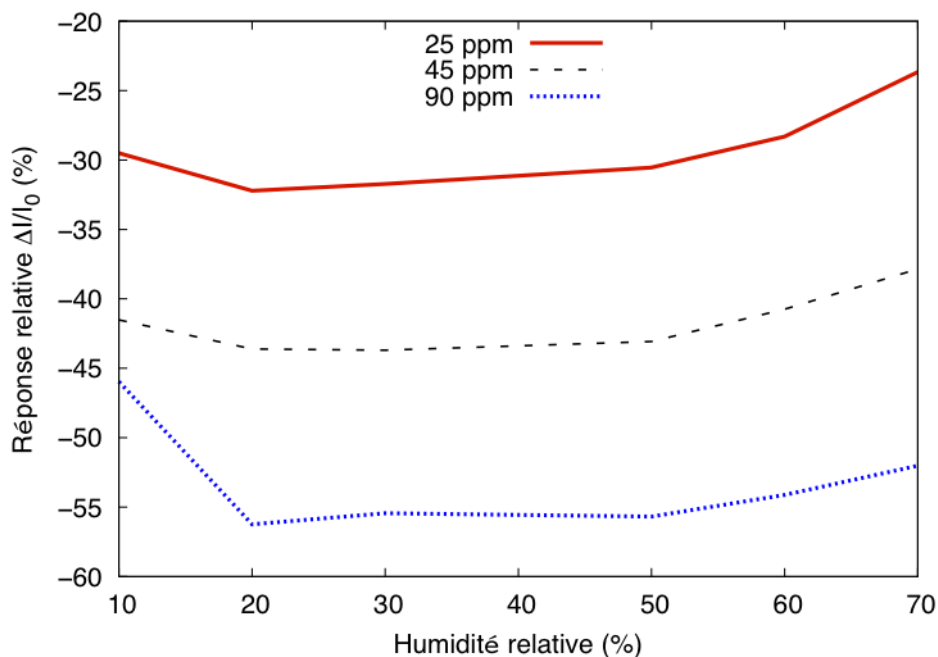


Figure 21 : Réponse relative d'un résistor de PcCo soumis à NH_3 , pour différents taux d'humidité.

Trois courbes y sont représentées, chacune correspondant à une concentration différente. Elles sont quasi horizontales pour des valeurs d'humidité relative dans la gamme des 20-60% d'HR. Les RRs commencent à varier pour 10 et 70 % d'HR, mais ne se chevauchent toujours pas, ce qui permet encore de discriminer ces concentrations d'ammoniac. Ainsi, dans toute la gamme d'humidité relative étudiée, les réponses à 25, 45 et 90 ppm de NH_3 restent dans les gammes respectivement de 23-32%, 38-43% et 46-56%. Les résistors réalisés à partir de PcCo sont stables dans la gamme d'humidité relative étudiée et montrent une sensibilité suffisante pour une application au contrôle de la qualité de l'air.

Une étude similaire a été réalisée sur un résistor de s-PcCo, mais pour lequel les mesures sont effectuées à quatre taux d'humidité, à savoir 10, 20, 30 et 40 % d'RH. Le résistor se comporte comme attendu face à l'ammoniac, avec une diminution de la conductivité durant l'exposition et une augmentation pendant les périodes de repos (fig. 22).

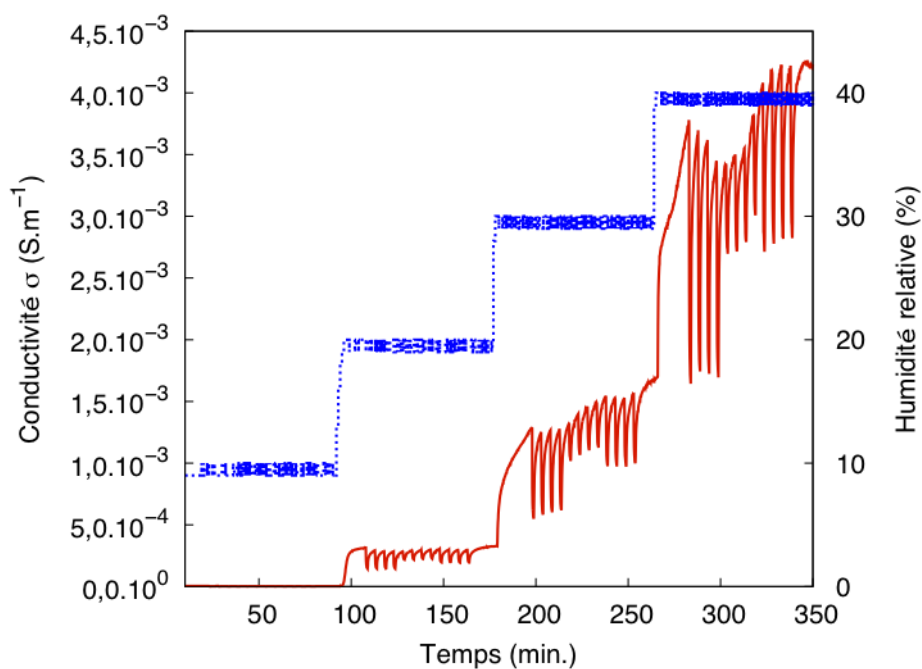


Figure 22 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor de *s-PcCo* soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) effectué à différents taux d'humidité (pointillés bleu).

La différence avec *PcCo* est que la réponse de la conductivité moyenne soumise à l'humidité prend une forme d'escalier comme il a été observé au paragraphe 4.1.6 dans l'étude des effets de l'humidité sur *s-PcCo*. L'autre point qui diffère de *PcCo* est la réponse du résistor à l'ammoniac qui semble comme s'agrandir au fur et à mesure que le taux d'humidité relative augmente. De façon étonnante, les courbes des *RRs* en fonction de l'HR à chaque concentration semblent excellentes avec une bonne sensibilité à NH_3 (fig. 23).

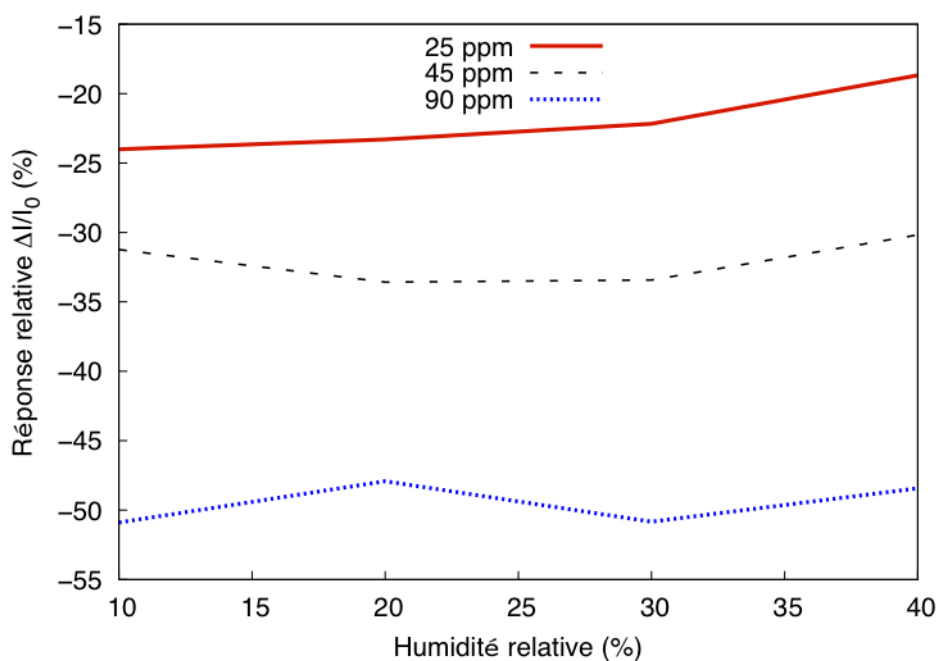


Figure 23 : Réponse relative d'un résistor de *s-PcCo* soumis à NH_3 , pour différents taux d'humidité.

Cependant, celle-ci doit être comparée à l'effet du flux supplémentaire sur la réponse des capteurs. C'est pourquoi nous avons regroupé les résultats dans le tableau 4, partie b. La RR à une concentration en NH_3 donnée reste la même quel que soit le taux d'humidité relative (fig. 23).

Tableau 4 : Réponse relative d'un résistor de *s-PcCo* en fonction de l'humidité relative et du flux supplémentaire injecté : a) Ar (tab. 3), b) mélange Ar/ NH_3 .

a) exposition au flux d'Ar

RH (%)	12,5 mL.min ⁻¹	25 mL.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
10	-0,49%	-0,96%	-1,86%
20	-8,69%	-17,00%	-31,71%
30	-11,36%	-22,62%	-40,5%

b) exposition au flux Ar/ NH_3

	25 ppm	45 ppm	90 ppm
RH (%)	12,5 mL.min ⁻¹	25 mL.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
10	-24,01%	-31,23%	-40,63%
20	-23,3%	-33,58%	-47,92%
30	-22,17%	-33,43%	-50,84%
40	-18,68%	-30,18%	-48,43%

La réponse semble idéale. Ainsi, à 45 ppm, la réponse relative varie légèrement autour de 32%. De plus, à une valeur d'humidité relative donnée, la variation de la réponse relative est proportionnelle au flux injecté. Lorsque la concentration, ou plus exactement le flux, est multipliée par deux, la RR est multipliée par 1,3, 1,4, 1,5 et 1,6 à des HRs respectivement de 10, 20, 30 et 40% d'HR. Ceci confirme l'effet d'agrandissement sur la courbe $\sigma(t)$ figure 22. Cependant, nous devons garder en tête l'effet du flux additionnel, comme décrit plus haut. L'effet apparent de NH_3 est principalement dû au flux additionnel, lequel est différent pour chaque concentration d'ammoniac (tab. 4). Ainsi, pour des injections de gaz de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, à 30% d'HR, en déduisant l'effet du flux de la RR à NH_3 , la réponse n'est que d'environ 10%. La même observation peut être faite à 20% d'HR, avec une RR à NH_3 d'environ 16%. Ainsi, plus le taux d'humidité augmente moins l'ammoniac n'influence la conductivité, ce qui en définitive apparaît contraire au résultat de la figure 23. D'où l'importance de l'étude sur les effets des variations de flux sans laquelle ces effets seraient restés masqués.

Finalement, le résistor à base de s-PcCo est peu sensible à NH_3 et ne peut être utilisé que si l'humidité relative est connue et limitée à la gamme 0-40%. Par contre, le résistor à base de PcCo s'avère être un bon candidat pour une application au contrôle de la qualité de l'air. Il peut être utilisé, de façon stable, à température ambiante, et sans capteur additionnel d'humidité, avec une gamme de fonctionnement allant de 20 à 60% d'HR. Le résistor à base de s-PcCo ne présente pas les mêmes performances. Son caractère ionique et ses propriétés hydrophile, voire hygroscopique, le rendent inutilisable en environnement humide.

4.1.9 Protocole de test pour la mesure ammoniac / humidité

La recherche d'un élément sensible à l'ammoniac présentant une réponse stable vis-à-vis de l'humidité est passée par plusieurs étapes et péripéties vues dans ce chapitre. Compte tenu des bancs de mesure à disposition et de leurs spécificités respectives, un protocole de test pour chaque nouveau capteur a été mis en place, lequel permet de gagner du temps lors des études de nouveaux échantillons et d'éventuellement arrêter une étude si le capteur n'est pas viable pour l'application visée.

La première étape est une mesure I-V. Ce test permet de déterminer si le résistor a bien une réponse ohmique et si sa conductivité est suffisante pour être exploitable dans les étapes suivantes.

La deuxième étape est une mesure de conductivité sous ammoniac sec. L'objectif de cette étape est de vérifier si le capteur est bien sensible à l'ammoniac et dans quelle gamme. Un capteur insensible ou en dehors de la gamme recherchée sera bien évidemment rejeté.

La troisième étape consiste à déterminer la capacité des résistors à supporter l'humidité. La gamme d'utilisation est ainsi déterminée. Un capteur ne pouvant fonctionner dans la gamme désirée sera donc écarté.

La quatrième étape, réalisée au moins une fois pour chaque nouveau capteur, consiste à simuler une mesure ammoniac / humidité, mais en remplaçant la bouteille argon / ammoniac par une bouteille d'Ar. Cette manipulation est effectuée pour vérifier les effets des variations de flux liés au banc de mesure.

Enfin, la cinquième et dernière étape est la mesure ammoniac / humidité. Pour pouvoir être certain d'avoir une bonne comparaison, cette dernière est la réplique de l'expérience précédente, mais avec cette fois la bouteille d'ammoniac.

4.2 PPy et PPy / s-PcCo

4.2.1 Contexte

Les résultats obtenus lors de l'étude des résistors à base de s-PcCo a débouché sur une impasse. Ce matériau, de par sa nature (un sel), était trop fragile pour être utilisé comme film sensible en environnement humide. Le seul moyen pour réaliser des capteurs à base de ce composé était de le stabiliser dans un matériau hybride. C'est au cours d'une rencontre avec le Professeur Boris Lakard de l'UTINAM (Besançon) qu'une solution a été trouvée. Son équipe travaillait sur l'élaboration de capteurs à base de polypyrrole déposé par électrochimie, avec LiClO_4 comme sel de fond [7]. L'idée était d'incorporer s-PcCo dans le polypyrrole en l'utilisant comme sel de fond lors de l'électrodéposition, la matrice polymère jouant ainsi le rôle de liant pour la phtalocyanine sulfonée. L'incorporation de la phtalocyanine sulfonée comme contre anion du polypyrrole à la place de l'ion perchlorate devait également modifier la morphologie du matériau polymère. L'intérêt d'une telle collaboration était également de pouvoir étudier la réponse des capteurs à base de polypyrrole vis-à-vis de NH_3 à différents taux d'humidité. L'équipe de Besançon n'avait pas de banc pour tester l'ammoniac à différents taux d'humidité alors que nous avions la capacité d'effectuer ces mesures. Les capteurs ont été réalisés et caractérisés à Besançon et les tests capteurs effectués à Dijon. Ce chapitre va traiter de l'étude comparative entre deux capteurs à base de polypyrrole réalisés avec LiClO_4 et s-PcCo comme sels de fond (voir chapitre III).

4.2.2 Morphologie des films

La morphologie des deux films électrodéposés, PPy et hybride PPy / s-PcCo, a été étudiée en utilisant aussi bien des techniques de topomicroscopie optique, de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à force atomique (angl. AFM). Chacune de ces techniques permet d'obtenir une information sur la microstructure de ces matériaux à des échelles différentes. La topomicroscopie optique fournit une vue générale des films de polymère, couvrant une zone de $200\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$. Le film de PPy seul y paraît non homogène et comporte des agrégats disposés aléatoirement sur le substrat, ce qui génère une grande rugosité (fig. 24). En revanche, le film hybride de PPy / s-PcCo montre une structure bien plus homogène avec une présence de petits pics régulièrement distribués sur toute la surface du substrat (fig. 25). En conséquence, la rugosité de ce matériau est bien plus faible que celle des films de PPy.

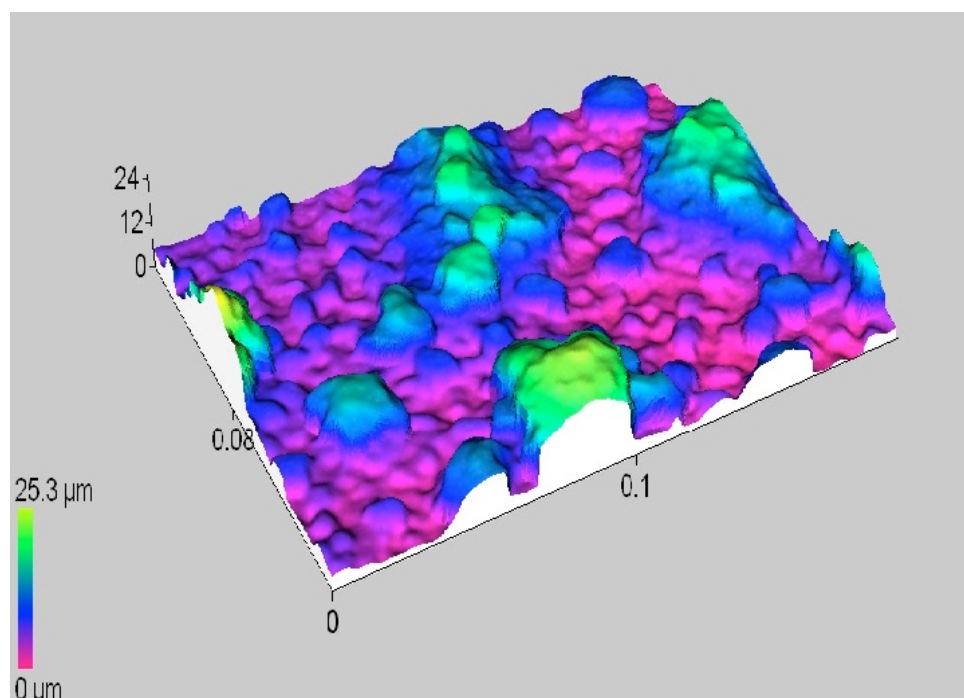


Figure 24 : Image de topomicroscopie optique d'un film de PPy.

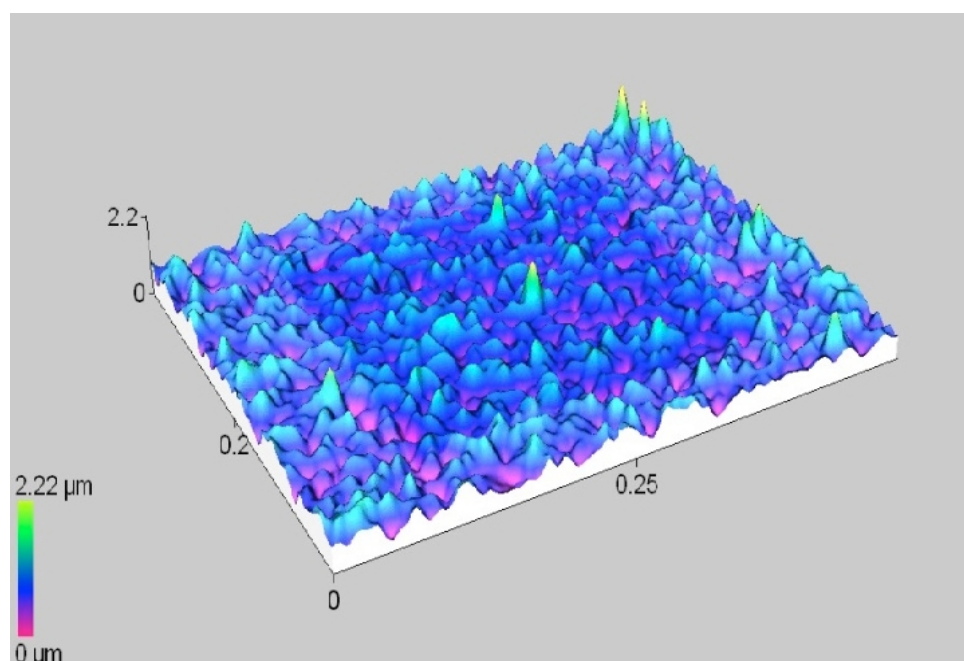


Figure 25 : Image de topomicroscopie optique d'un film de PPy / s-PcCo.

Cette différence est confirmée par les images réalisées par MEB. Il est possible d'y voir que les films de PPy sont formés de plusieurs dizaines de globules imbriqués formant des agrégats dont la taille moyenne est de 20 μm (fig. 26). L'image MEB du film hybride confirme l'homogénéité du film, avec la présence de quelques rares agrégats d'approximativement 2-3 μm (fig. 27).

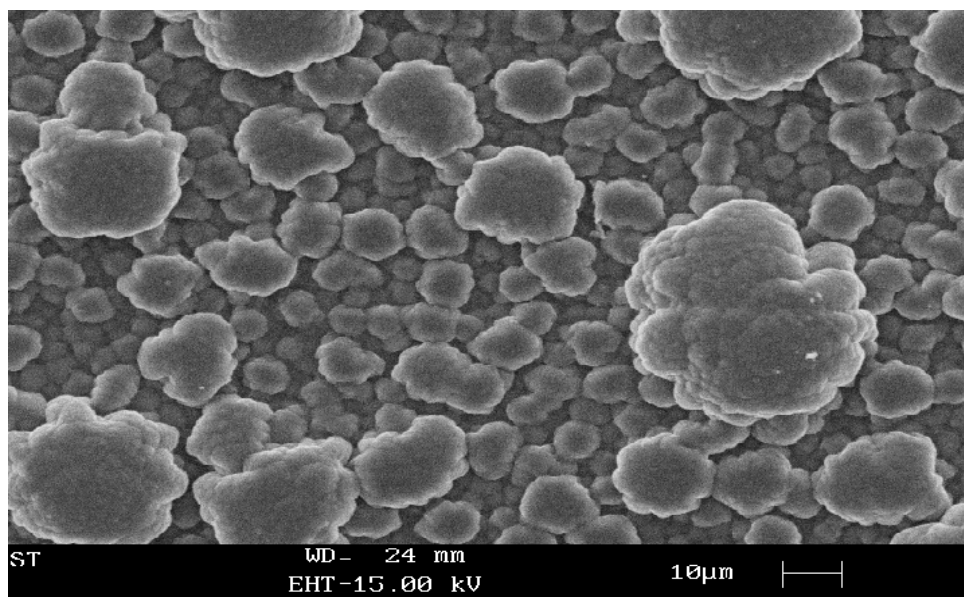


Figure 26 : Image MEB d'un film de PPy.

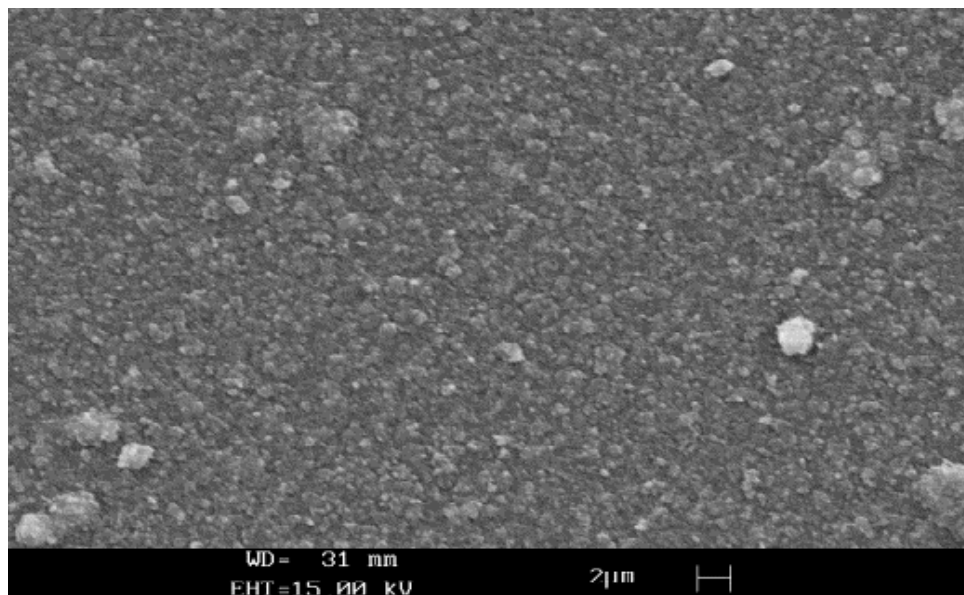


Figure 27 : Image MEB d'un film de PPy / s-PcCo.

Enfin, les images AFM montrent que les globules observés sur le film de PPy ont des tailles moyennes de 100 nm qui couvrent l'ensemble du substrat (fig. 28). Les images AFM du film hybride montrent une microstructure plus régulière (fig. 29).

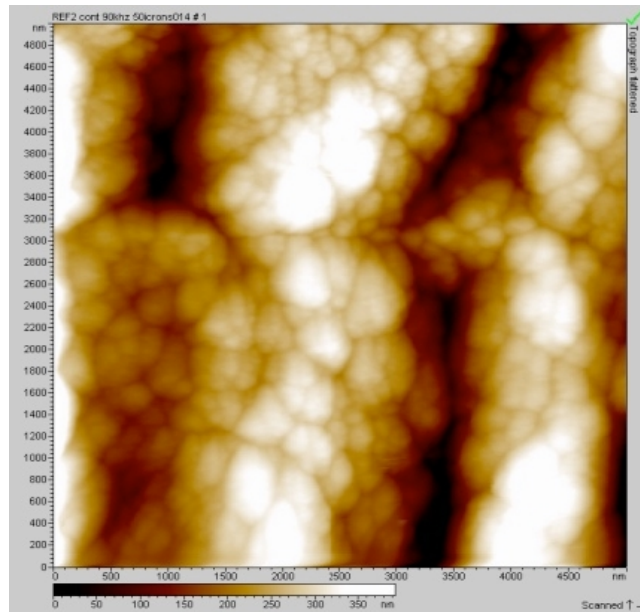


Figure 28 : Image AFM d'un film de PPy.

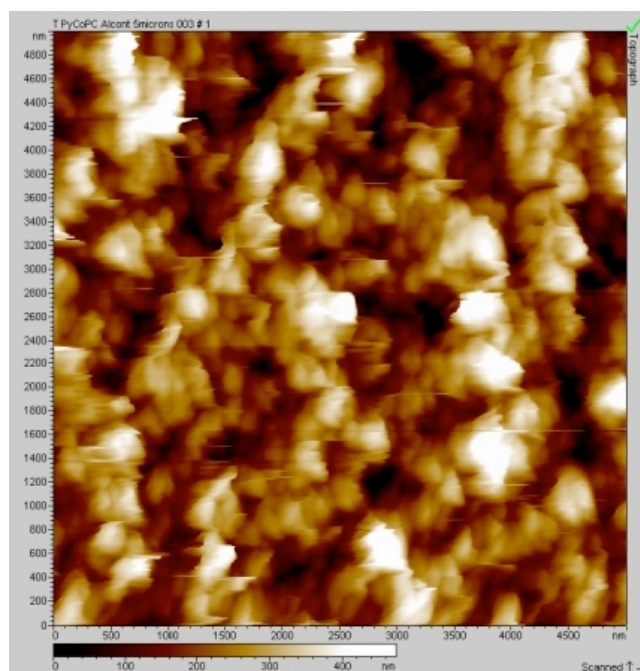


Figure 29 : Image AFM d'un film de PPy / s-PcCo

Cette grande différence de morphologie entre le film de PPy et le film hybride PPy / s-PcCo montre l'effet de la nature du contre anion sur la croissance du matériau électrodéposé. En conséquence, nous attendons des différences de réponses capteur entre les deux matériaux.

4.2.3 Conductivité

Les caractéristiques I-V des résistors à base de PPy ont révélé une plus grande conductivité que pour les phthalocyanines seules. Ce résultat était attendu de par la nature même des polypyrroles qui sont des polymères conducteurs. Les polarisations ont été appliquées de -5 à +5 V par pas de 0,5 V. La caractéristique I-V du PPy seul est représentée figure 30, la courbe sature à 12 mA à cause de la limitation en courant de la source interne au Keithley K6517. Cependant, il est tout de même possible d'observer une non linéarité. La conductivité moyenne de ce résistor est de $3,97.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$. La caractéristique I-V du résistor réalisée avec s-PcCo comme sel de fond est parfaitement linéaire, ce qui met en avant le comportement ohmique de ce matériau (fig. 31). Le calcul de la conductivité moyenne du résistor donne une valeur légèrement plus faible que la précédente, $2,95.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

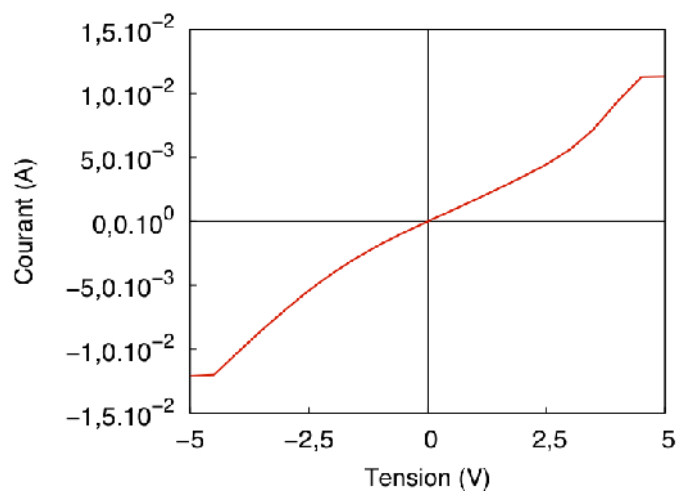


Figure 30 : Mesure I-V d'un résistor de PPy + LiClO₄ polarisé de -5 à +5 V.

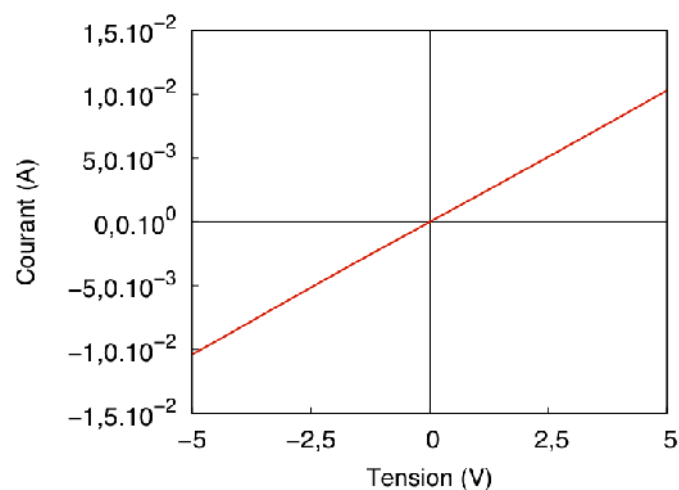


Figure 31 : *Mesure I-V d'un résistor de PPy + LiClO₄ polarisé de -5 à +5 V.*

4.2.4 Effet de l'eau

La conductivité des résistors est mesurée en fonction du temps en imposant des niveaux d'humidité variables maintenus pendant 15 minutes. Le taux d'HR passe alternativement par des phases d'augmentation et de diminution par pas de 10% dans la gamme 0-80%. Les résultats sont rassemblés avec une même échelle de conductivité dans les figures 32 et 33.

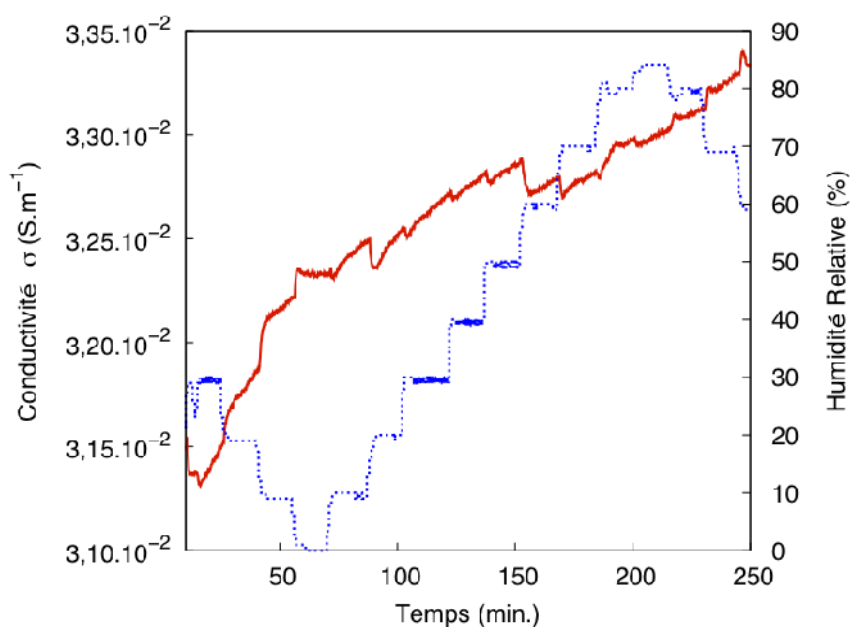


Figure 32 : *Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor à base de PPy, avec LiClO₄ comme sel de fond, soumis à plusieurs taux d'humidité pendant des périodes de 15 min.*

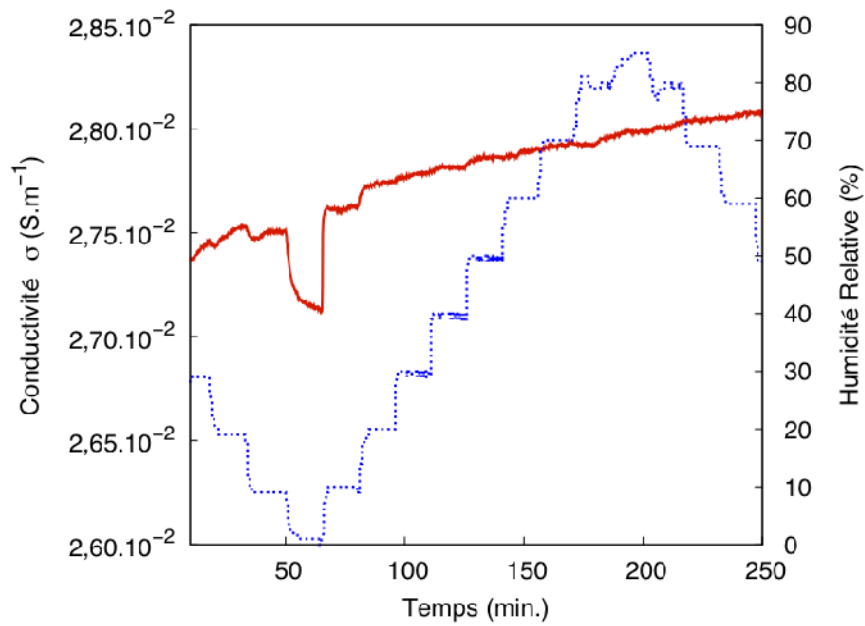


Figure 33 : Mesure de conductivité (rouge) en fonction du temps du résistor à base de PPy, avec s-PcCo comme sel de fond, soumis à plusieurs taux d'humidité pendant des périodes de 15 min.

La conductivité du PPy, soumis aux variations d'HR, dérive d'environ 6% en 250 minutes (fig. 32) par rapport à sa valeur initiale, ce qui est faible, compte tenu de la réponse à l'ammoniac qui sera présentée au paragraphe suivant. A titre de comparaison, la conductivité du résistor de PcCo, étudiée dans des conditions similaires d'humidité, varie de 50% en 250 minutes. Les variations observées sont donc moins graves qu'elles n'y paraissent sur la figure. Le point à retenir est donc que la conductivité du PPy est peu sensible au taux d'humidité relativement à l'effet de l'ammoniac. Dans le cas du film hybride PPy / s-PcCo, la dérive de la conductivité est d'environ 2% sur 250 minutes (fig. 33), ce qui est la variation la plus faible observée au cours de cette étude. Ce qui est le plus surprenant est la qualité du rapport signal sur bruit comparativement au PPy seul. Cependant, il est possible d'observer un effet de l'humidité dans la gamme des 0-20% d'HR où la conductivité varie de $2,75.10^{-2}$ à $2,71.10^{-2}$ S.m⁻¹ soit une décroissance d'environ 1,4% en 30 minutes. Qualitativement, cette variation de conductivité fait penser aux variations de conductivité du résistor de s-PcCo seul soumis à différent taux d'humidités. En effet, ce résistor voyait sa conductivité diminuer avec le taux d'HR. Le plus surprenant est de voir la stabilité de la conductivité du résistor PPy / sPcCo lors des variations du taux d'humidité et ce, quel que soit le taux d'HR, comparativement à PPy seul ou même à PcCo.

Ceci est peut être à rapprocher de la sensibilité de PPy à l'humidité. Dans la littérature, une étude sur des résistors à base de PPy a été réalisée pour en faire des capteurs d'humidité [8]. Cette utilisation du même polymère pour une application différente de la nôtre est intéressante. Cette référence étudie la relation entre le temps de polymérisation pour réaliser le PPy et la sensibilité à l'humidité des résistors. Mais le point intéressant de cette étude est la conclusion sur l'effet de la morphologie sur cette sensibilité. Dans cette publication, le PPy est déposé par une autre méthode qui consiste à étaler une pâte de polymère dilué dans l'éthanol. Il est apparu que les films réalisés à partir de polymère bénéficiant d'un temps de polymérisation plus long ont une plus grande sensibilité à l'humidité. Ce temps de polymérisation induit une différence de morphologie des films qui a été caractérisée par MEB et DRX et montre que, plus le temps de polymérisation est long, plus les agrégats sont gros, 150 nm pour 4 h de polymérisation et 500 nm pour 96 h, mais aussi plus la cristallinité est importante. Dans le même temps, l'espace entre chaînes de PPy passe de 4,25 Å pour 4 h de polarisation à 4,03 Å pour 96 h. Dans notre étude, les agrégats formés à partir des polymères obtenus par électrodéposition sont soit plus gros, dans le cas des PPy, soit plus petits, dans le cas du film hybride, mais aucun des deux ne détecte clairement la présence d'humidité. Ainsi, contrairement à la publication citée plus haut, s'il doit y avoir une influence de la microstructure sur la sensibilité à l'eau, celle-ci s'exerce peu avec les matériaux électrodéposés. Hormis, peut être, un effet de lavage du PPy par l'eau qui retirerait de la matière, expliquant le bruit observé sur la conductivité du résistor à base de PPy avec LiClO_4 en sel de fond. En effet la publication [8] montre des images des films avant et après exposition à l'humidité et on y voit clairement que les agrégats de PPy sont plus clairsemés après exposition.

La dernière remarque concernant les effets de l'humidité porte sur la nature hydrophile des films. L'étude par les mesures d'angle de contact sur les films de PPy et d'hybride, respectivement de $71,1^\circ$ et $36,6^\circ$ montre que le film l'hybride est plus hydrophile que le polypyrrole. Ainsi, la conductivité du matériau hybride PPy / s-PcCo est sensible à la variation d'humidité pour de faibles valeurs d'HR, entre 20% et 0% d'HR. Cette variation est due à la présence de s-PcCo dans le matériau hybride. Il semble qu'à 20% d'HR, l'eau contenue dans le film hybride atteint son maximum, le matériau est saturé et sa conductivité ne dérive plus au-delà de ce taux d'HR.

4.2.5 Effet croisé ammoniac / humidité

L'étude des effets croisés de l'ammoniac et de l'humidité sur les résistors à base de polymère a été précédée de tests exposés au paragraphe 4.1.9. Aucun effet dû au flux supplémentaire injecté n'a été observé.

Les effets de l'ammoniac tels qu'ils sont présentés sur les figures 34 et 35 sont ceux attendus pour des matériaux de type p. La conductivité des polypyrroles décroît durant les périodes d'exposition à l'ammoniac et augmente durant les périodes de repos sous argon. Ce résultat a déjà été observé dans une publication traitant des effets de l'ammoniac sous air [7]. Il est à noter que les conductivités de chaque résistor n'ont que peu diminué au moment de l'introduction de l'argon, contrairement au cas des résistors à base de s-PcCo et PcCo, ce qui permet d'envisager un comportement similaire sous air. Il est possible de voir que la conductivité est du même ordre de grandeur pour les deux matériaux, même si celle du PPy est devenue légèrement plus faible que celle du film hybride.

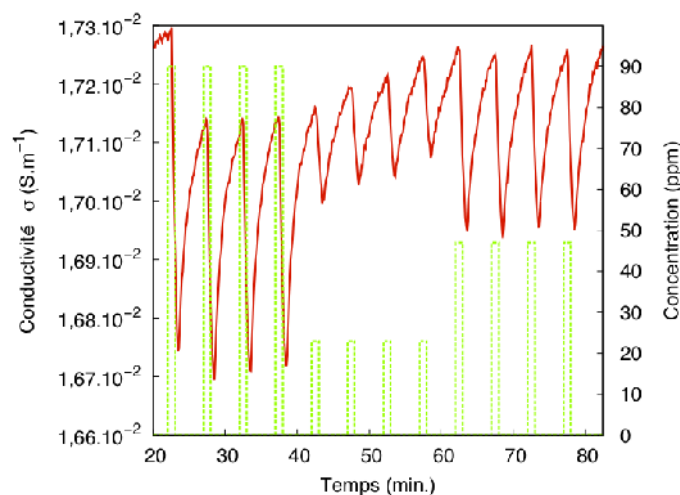


Figure 34 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor à base de PPy, avec LiClO_4 comme sel de fond, soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés verts), à 20% d'HR.

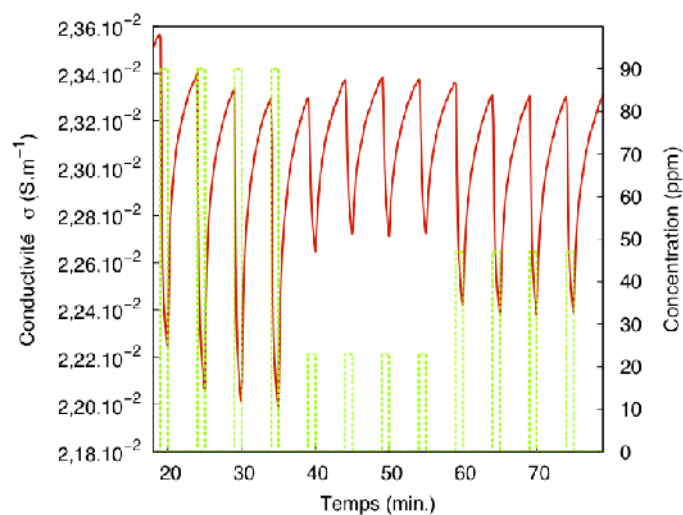


Figure 35 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor à base de PPy, avec *s*-PcCo comme sel de fond, soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) (pointillés verts), à 20% d'HR.

Les deux résistors ont été exposés à quatre taux d'HR de 20, 40, 60 et 80% avec, à chaque taux, 4 cycles d'exposition repos NH₃/Ar à trois concentrations en NH₃, successivement 90, 25 et 45 ppm. Les résultats obtenus sont tracés avec la même échelle (fig. 36 et 37).

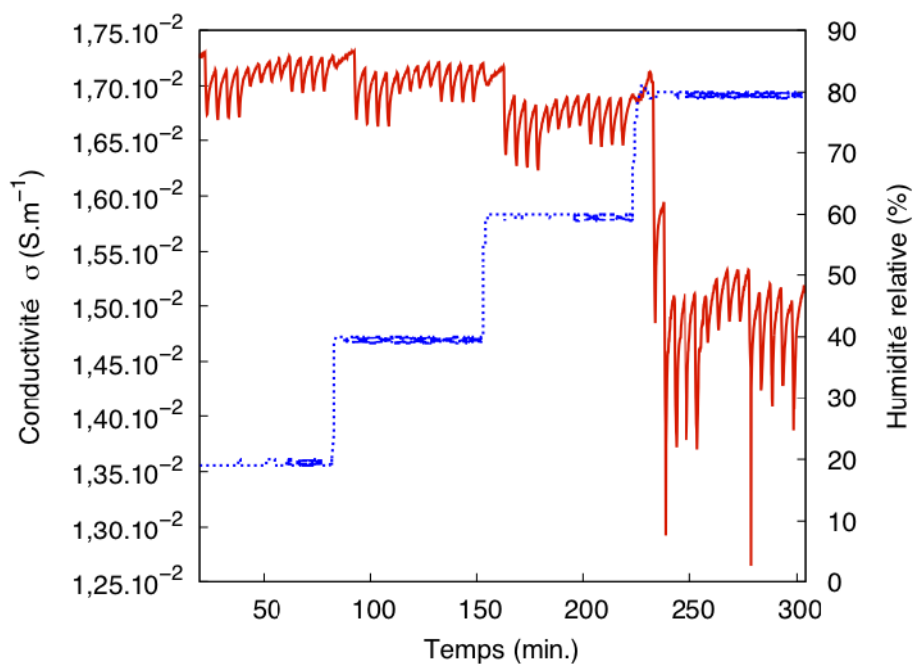


Figure 36 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor à base de PPy, avec LiClO₄ comme sel de fond, soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) et à différents taux d'humidité (pointillés bleus).

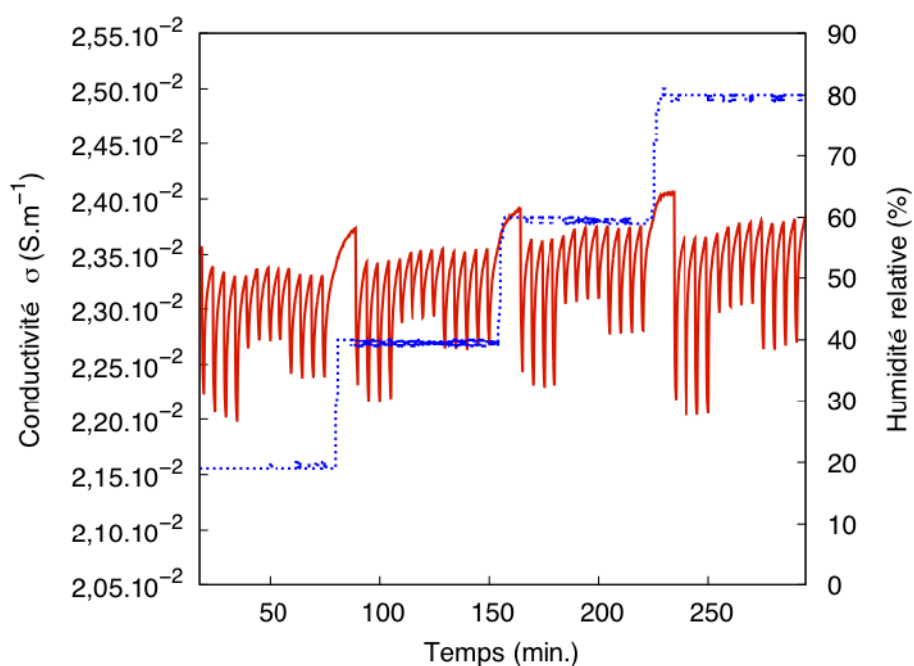


Figure 37 : Conductivité (rouge) en fonction du temps d'un résistor à base de PPy, avec s-PcCo comme sel de fond, soumis à l'ammoniac (cycles exposition / repos de 1 / 4 min) et à différents taux d'humidité (pointillés bleus).

Un bref aperçu permet de constater deux points importants. Le premier est que l'amplitude de la variation de conductivité soumis aux cycles exposition / repos est plus grande pour le film hybride que pour le polypyrrole simple. Le deuxième point, plus flagrant, est la chute de conductivité du résistor à base de PPy simple. Un fait d'autant plus surprenant que cette chute est corrélée avec la période d'exposition à l'ammoniac. Au vu de ces résultats, il est fortement probable que l'effet conjugué d'un haut taux d'humidité et de l'ammoniac provoque une baisse de conductivité du matériau. Cette expérience démontre que la présence de s-PcCo augmente la sensibilité à l'ammoniac et permet au film de mieux supporter les forts taux d'HR. Cette conclusion est confortée par les résultats obtenus après le calcul des RRs. Les RRs négatives concernant les expositions sont regroupées avec des échelles similaires (fig. 38 et 39).

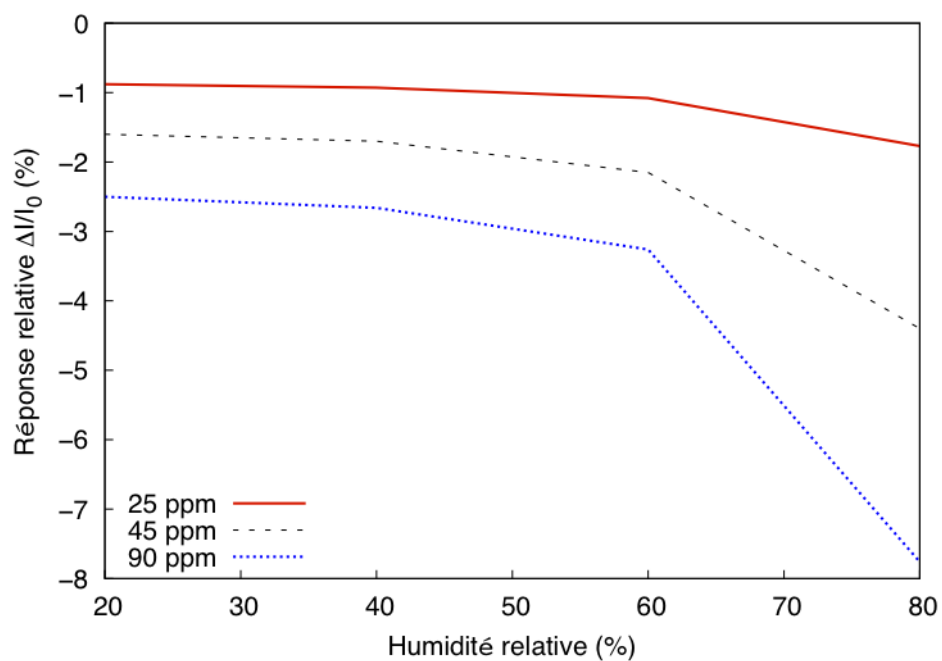


Figure 38 : Réponse relative d'un résistor à base de PPy, avec LiClO_4 comme sel de fond, soumis à NH_3 , pour différents taux d'humidité.

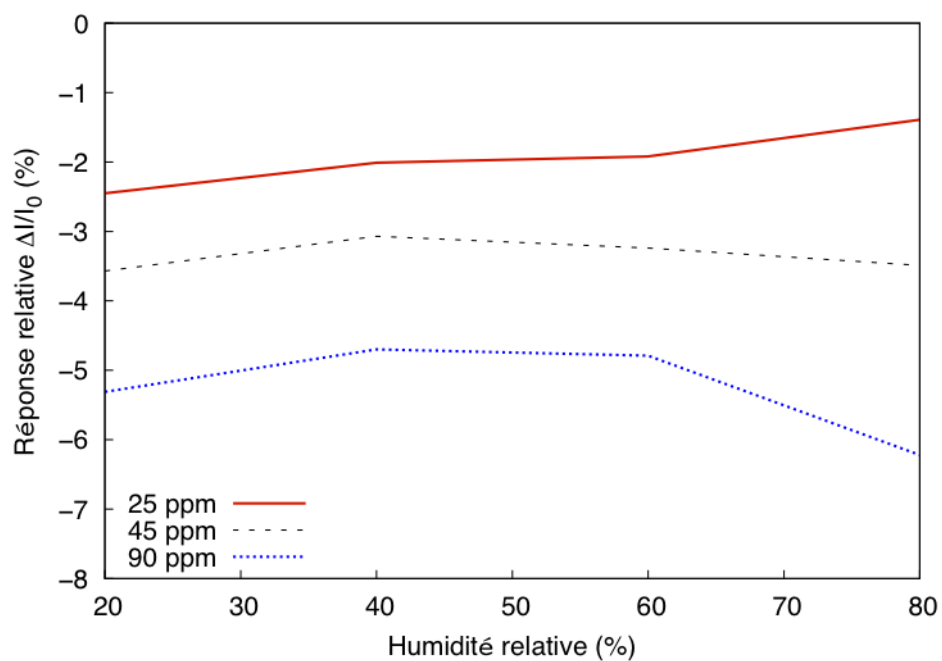


Figure 39 : Réponse relative d'un résistor à base de PPy, avec $s\text{-PcCo}$ comme sel de fond, soumis à NH_3 , pour différents taux d'humidité.

Le PPy seul montre, qu'au delà de 60% d'HR, la RR augmente fortement (fig. 38). Le capteur devient plus sensible, mais sa sensibilité dépend du taux d'humidité également. Il faut préciser que la valeur est calculée sur la moyenne des trois derniers cycles d'exposition / repos, pour chaque concentration et pour chaque taux d'HR. Ainsi les fortes variations de conductivité vues figure 36 à 80 % d'HR n'influencent pas le calcul.

La réponse du film hybride confirme les conclusions tirées de la mesure de conductivité ; les RRs sont stables dans la gamme 20-60% d'HR. De plus, même si les RRs à 80% d'HR divergent légèrement, la discrimination est toujours possible entre les différentes concentrations en NH_3 . Ainsi, peu importe la valeur de l'HR, les RRs restent dans des écarts de 1,3-2,4% ; 3,1-3,6% ; et 4,7-6,3% pour des concentrations respectivement de 25, 45 et 90 ppm d'ammoniac. Ces résultats sont très importants, car ils signifient que, peu importe l'HR dans la gamme des 20-80% d'HR, le capteur hybride est capable de distinguer ces différentes concentrations d'ammoniac et permet une application capteur de gaz sans avoir à se soucier du taux d'HR.

4.3 Conclusion

Dans de ce chapitre, l'étude comparative des résistors à base de PcCo et s-PcCo a permis de mettre au point des méthodes de mesure prenant en compte les spécificités des matériaux et des bancs de mesures associés. Ainsi, une technique a été mise au point pour mesurer la conductivité en dépit du caractère ionique de s-PcCo, en polarisant alternativement positivement et négativement les résistors pendant un temps court. L'autre point technique important a été la mise en évidence des effets du flux supplémentaire injecté sur le banc ammoniac / humidité. Ainsi, l'utilisation de ce banc nécessite, pour chaque nouveau capteur, une séquence de test de l'effet du flux supplémentaire en remplaçant la bouteille d'ammoniac employé sur le banc ammoniac humidité par une bouteille d'argon, pour vérifier si celui-ci ne fait pas varier la conductivité des capteurs. Les résultats de la campagne de mesure sur PcCo ont montré que ce résistor pouvait fonctionner à des taux d'humidité situés entre 20 et 60% d'HR, et à température ambiante, avec des RR de 30, 40 et 55% correspondant aux concentrations 25, 45 et 90 ppm de NH_3 . Ce résistor est le plus sensible que nous ayons étudié. Le résistor de s-PcCo fonctionne comme capteur d'ammoniac uniquement à sec et se détériore au delà de 40% d'HR. Ce matériau nous a servi de point de comparaison avec PcCo et à mettre en évidence les limites techniques de nos bancs de mesure et les précautions qu'il nous fallait prendre. L'étude sur les capteurs à base de PPy fut l'occasion de tester notre banc sur d'autres matériaux, mais aussi de valoriser le travail effectué sur s-PcCo. Les résultats sur le résistor à base de PPy simple a montré une bonne stabilité aux effets de l'humidité et une plus faible dérive que le résistor de PcCo. Ce capteur est utilisable dans la gamme des 20-60% d'HR. Cependant les RRs en comparaison de PcCo sont beaucoup plus faibles, 1, 1,7 et 2,5% pour respectivement 25, 45 et 90 ppm de NH_3 dans la gamme d'humidité 20-60%. Par contre, l'utilisation de s-PcCo comme contre-anion du polypyrrole a permis d'obtenir un film beaucoup plus homogène. L'effet sur la morphologie et l'augmentation du caractère hydrophile du matériau sensible a engendré des effets notables sur la réponse capteur, comme un meilleur rapport signal sur bruit et une meilleure réversibilité. Enfin, s-PcCo a augmenté la sensibilité du polymère à l'ammoniac, permettant des RRs qui restent dans des écarts de 1,3-2,4% ; 3,1-3,6% ; et 4,7-6,3% pour des concentrations respectivement de 25, 45 et 90 ppm de NH_3 , et ce dans une gamme d'humidité allant de 20 à 80% d'HR. Ainsi le capteur réalisé à partir de polypyrrole et s-PcCo comme sel de fond est le capteur qui semble le mieux répondre à nos attentes en tant que capteur de NH_3 appliqué au contrôle de la qualité de l'air.

4.4 Bibliographie

- [1] A.K. Hassan, R.D. Gould, Structural studies of thermally evaporated thin films of copper phthalocynine, *Physica Status Solidi*, **132**, 91-101, **1992**.
- [2] S.I. Shihub, R.D. Gould, Structure and phase-change phenomena in evaporated thin films of cobalt phthalocyanine, *Physica Status Solidi*, **139**, 129-138, **1993**.
- [3] M. Bouvet, Phthalocyanines et Naphtalocyanines radicalaires: Semi-conducteurs moléculaires intrinsèques, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1992**.
- [4] M.J. Cook, I. Chambrier, The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and materials, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (Eds.), San Diego, Vol. **17**, 37-127, **2003**.
- [5] M. Bouvet, Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **384**, 366-373, **2006**.
- [6] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch, F.-G. Tournilhac, Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor, *Sensors and Actuators B*, **73**, 63-70, **2001**.
- [7] S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films, *Talanta*, **78**, 199-206, **2009**.
- [8] W. Geng, N. Li, X. Li, R. Wang, J. Tu, T. Zhang, Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole, *Sensors and Actuators B*, **125**, 114-119, **2007**.

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous nous sommes concentrés sur la réalisation de capteurs d'ammoniac. En effet, l'ammoniac est produit en grande quantité et utilisé comme matière première de nombreux composés chimiques, notamment pour la production des engrais, sa principale application. Les législations française et européenne ont imposé des seuils limites d'exposition quotidiens pour le personnel travaillant à proximité des zones de stockage et d'utilisation de l'ammoniac. Ces seuils sont compris entre 10 et 50 ppm et nécessitent la présence *in situ* de capteurs. Des capteurs commerciaux existent, mais ils restent perfectibles. La production de nouveaux capteurs d'ammoniac est donc à la fois une nécessité pour la sécurité et un enjeu économique important. D'après une étude de marché, un constructeur s'est dit intéressé par une solution technique permettant la mise au point d'un capteur sensible à l'ammoniac quel que soit le taux d'humidité auquel il est soumis.

Cette thèse a eu pour vocation de proposer un matériau sensible susceptible de répondre à ce besoin, mais pas seulement. L'objectif était également de proposer des matériaux simples à mettre en forme et applicables à des méthodes de d'électronique imprimable et ne nécessitant pas d'élément de chauffage supplémentaire, comme dans le cas des transducteurs à base d'oxydes métalliques. Alors que la phtalocyanine de cobalt non substituée a été déposée par évaporation sous vide, la phtalocyanine sulfonée, soluble dans l'eau, a permis de préparer des films minces par « solvant cast », à partir de solutions aqueuses. Cependant, cette solubilité s'est révélée constituer un défaut, car la tenue du matériau face à l'humidité s'est limitée à 40% d'HR. Ainsi pour la réalisation de futurs capteurs à base de matériaux moléculaires, le choix de matériaux solubles dans des solvants autres que l'eau serait préférable, dans le cas d'une application capteur dans des environnements humides. Un moyen pour employer s-PcCo a été de l'emprisonner dans une matrice polymère par électrodéposition, comme cela a été réalisé avec le résistor hybride s-PcCo / PPy. La tenue des films face à l'humidité est un critère important et les films de CoPc réalisés par évaporation sous vide et ceux du matériau l'hybride s-PcCo / PPy réalisés par électrodéposition y répondent dans la gamme 0 - 80% d'HR.

Chacun des matériaux étudiés au cours de cette thèse a démontré une sensibilité à l'ammoniac, croissante dans l'ordre suivant : $\text{PcCo} > \text{s-PcCo (à sec)} > \text{s-PcCo / PPy} > \text{PPy}$. Nous avons montré que l'ajout de phtalocyanines de cobalt dans une matrice polymère augmente la sensibilité du PPy seul.

Un point intéressant est que le caractère hydrophile du matériau sensible n'est pas rédhibitoire pour obtenir une réponse capteur stable en fonction de l'humidité, dans la mesure où le film conserve son intégrité dans la gamme d'humidité étudiée. La réalisation de dispositifs à base de matériaux moléculaires combinants une matrice polymère et des éléments sensibles comme les phtalocyanines de cobalt constituent une piste à approfondir.

Ce résultat est conforté par l'étude des sensibilités croisées ammoniac / humidité. En effet, les films de PPy ont présenté la meilleure stabilité face à l'humidité en ne présentant pratiquement aucune variation de conductivité avec l'humidité. Dans le cas du résistor hybride, il est ainsi possible de discriminer des RRs qui restent dans des écarts de 1,3-2,4% ; 3,1-3,6% ; et 4,7-6,3% pour des concentrations respectivement de 25, 45 et 90 ppm de NH_3 , et ce dans une gamme d'humidité allant de 20 à 80% d'HR. Ce capteur est celui qui présente le meilleur comportement à de haut taux d'humidité. Cependant, l'étude est limitée par le banc de mesure avec une valeur maximale dépassant légèrement 80% d'HR. Ceci implique le besoin d'un banc permettant de travailler à de plus forts taux d'humidité relative.

CoPc, de son côté, fonctionne dans une gamme d'humidité allant de 20 à 60% d'HR, mais sa sensibilité est bien supérieure. Ainsi, dans toute la gamme d'humidité relative étudiée, il est possible de discriminer les réponses à 25, 45 et 90 ppm de NH_3 , avec des réponses respectivement dans les gammes 23-32%, 38-43% et 46-56%. Ce résistor sera ainsi privilégié pour des applications impliquant de plus faibles taux d'humidité.

Toutefois, avant de passer à des applications sur site, des tests supplémentaires devront être effectués en utilisant comme gaz vecteur l'air et non l'argon. Il est à noter que ces mesures sont effectuées par l'intermédiaire de cycles exposition / repos de respectivement 1 min et 4 min. Il est tout à fait envisageable d'augmenter la sensibilité de ce capteur en augmentant la durée de ces périodes. Cependant, la sensibilité obtenue est largement suffisante pour une application au contrôle de la qualité de l'air et ce avec des matériaux fonctionnant à température ambiante.

Liste des publications réalisées au cours de cette thèse

- [1] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, Y. Gao, C. Plassard, E. Lesniewska, J. Jiang, Facile approaches to build ordered amphiphilic tris(phthalocyaninato) europium triple-decker complex thin films and their comparative performances in ozone sensing, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 12851-12861, **2010**.
- [2] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol, E. Lesniewska, Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions, *Sensors and Actuators B*, **155**, 165-173, **2011**.
- [3] T. Sizun, M. Bouvet, Y. Chen, J.-M. Suisse, G. Barochi, J. Rossignol, Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, **159**, 163-170, **2011**.
- [4] T. Sizun, M. Bouvet, J.-M. Suisse, Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines, *Talanta*, **97**, 318-324, **2012**.
- [5] T. Sizun, T. Patois, B. Lakard, M. Bouvet, Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid material from morphology to ammonia sensing, soumis, **2012**.
- [6] M. Bouvet, J.-M. Suisse, T. Sizun, A. Kumar, G. Barochi, B. De Fonseca, J. Rossignol, The Multimodal gas detection as a tool for molecular material-based gas sensing, *Sensors and Actuators B*, soumis, **2012**.

Résumé :

De nombreux capteurs d'ammoniac existent, mais la prise en compte de l'effet de l'humidité sur la mesure capteur est rarement assurée, y compris chez les fabricants. L'objectif de cette thèse est de proposer un transducteur conductimétrique capable de mesurer le taux d'ammoniac de façon sélective, avec une précision suffisante, pour une application au contrôle de la qualité de l'air dans un environnement à taux d'humidité variable. Le moyen employé pour atteindre cet objectif est l'utilisation de résistors à base de phtalocyanines de cobalt, sous forme de films minces, comme matériaux semi-conducteurs. L'étude porte sur la mise en forme de ces films minces réalisés par évaporation sous vide, évaporation de solvant et électrodéposition. Des bancs de mesures automatisés ont été mis en place pour effectuer les mesures électriques sous argon et pour étudier les réponses à l'ammoniac sec ou humide en appliquant des cycles exposition / repos. A partir de ces cycles de 1 min et 4 min, des réponses relatives sont calculées pour obtenir des valeurs proportionnelles aux concentrations d'ammoniac. Les effets de l'humidité seule et de l'ozone ont également été étudiés. Des tests sur la sensibilité croisée ammoniac / humidité ont été réalisés sur quatre résistors différents, dans des gammes de concentration allant de 25 à 90 ppm et dans des gammes d'humidité allant de 0 à 80% d'HR, à température ambiante. Deux d'entre eux, un résistor de phtalocyanine de cobalt (PcCo) et un résistor hybride de phtalocyanine de cobalt sulfonée / polypyrrole (s-PcCo/PPy), ont donné des résultats particulièrement intéressants.

PcCo permet de discriminer des concentrations de 25, 45 et 90 ppm d'ammoniac dans une gamme de 20 à 60% d'HR, avec une réponse relative de 40% à 45 ppm. De plus, mêmes si les RRs à 80% d'HR divergent légèrement, la discrimination est toujours possible entre les différentes concentrations de NH_3 .

s-PcCo / PPy est moins sensible à l'ammoniac, mais son étude a permis de démontrer que l'ajout de phtalocyanine dans une matrice polypyrrole augmente la sensibilité de ce matériau. Il donne une réponse relative de 3,3% à 45 ppm. Cependant, la gamme d'humidité couverte est plus large, allant de 20 à 80% d'HR.

Cette étude a donc permis de comparer des matériaux et d'estimer leur potentiel pour des applications au contrôle de la qualité de l'air avec différents taux d'humidité.

Mots-clés : qualité de l'air, ammoniac, humidité, capteur chimique, transduction conductimétrique, électronique organique, matériau moléculaire, phtalocyanine

Abstract :

Many ammonia sensors are available but the consideration of the humidity effect is scarcely insured even by manufacturers. The aim of this thesis is to propose a conductimetric transducer capable to measure ammonia selectively, with enough accuracy for air quality control, in a variable humidity environment. To reach this goal, we used thin film resistors made of cobalt phthalocyanines as semiconductor. This study deals with thin films processing made by vacuum evaporation, solvent cast and electrodeposition. Automated workbenches were developed to perform electrical measurements under argon and to study the response of sensors to dry or humid ammonia by means of 1 min / 4 min-long exposure / recovery cycles. From those cycles, relative responses are calculated to obtain values proportional to ammonia concentrations. The humidity and ozone effects are also studied independently as well. Ammonia / humidity cross sensitivity tests are made with four different resistors exposed to ammonia concentration in a 25-90 ppm range and in a 0-80% relative humidity range, under ambient temperature. Two of them, a cobalt phthalocyanine (CoPc) resistor and a hybrid resistor made of sulfonated cobalt phthalocyanine / polypyrrole (s-CoPc/PPy) gave interesting results.

CoPc allows to discriminate 25, 45 and 90 ppm ammonia concentrations under 20-60% RH range, with a relative response of 40% at 45 ppm. Moreover, even if the RRs at 80% RH shift slightly, it is still possible to discriminate the different concentrations.

s-CoPc / PPy is less sensitive to ammonia but its study allowed to show that adding phthalocyanine in a PPy matrix enhances the sensitivity of this material and gives a RR of 3.3% at 45 ppm. However, the covered humidity range is larger, from 20 to 80% RH. Thus, this study allows to compare molecular materials and estimate their potential for air quality control applications with different humidity levels.

Keywords : air quality, ammonia, humidity, chemical sensor, conductimetric sensor, plastic electronic, molecular material, phthalocyanine