



HAL
open science

Optimisation, fabrication et caractérisation d'un capteur de gaz à base d'hétérostructure AlGa_N/Ga_N HEMT pour des applications automobiles

Yacine Halfaya

► **To cite this version:**

Yacine Halfaya. Optimisation, fabrication et caractérisation d'un capteur de gaz à base d'hétérostructure AlGa_N/Ga_N HEMT pour des applications automobiles. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0312 . tel-02985765

HAL Id: tel-02985765

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02985765>

Submitted on 2 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Ecole Doctorale EMMA



Energie Mécanique et Matériaux-Lorraine

THESE

pour l'obtention du titre de Docteur
Spécialité : Sciences des Matériaux
Présentée par :

HALFAYA Yacine

Préparée au sein de l'UMI2958-GT-CNRS, en collaboration avec le Groupe Peugeot-Citroën, dans le cadre de l'*OpenLab 'Materials and Processes'*

Optimisation, fabrication et caractérisation d'un capteur de gaz à base d'hétérostructure AlGaIn/GaN HEMT pour des applications automobiles

Thèse soutenue publiquement le 22 Novembre 2016 à Metz, devant le jury composé de :

M. J.C. De Jaeger	Pr., Université des sciences et technologies, Lille	Rapporteur
M. J. L. Seguin	Pr., Université d'Aix-Marseille, Marseille	Rapporteur
M. V. Aubry	In., Group Peugeot-Citroën PSA, Vélizy-Villacoublay	Examinateur
M. O. Elmazria	Pr., Université de Lorraine, Nancy	Examinateur
M. P. Menini	Pr., Université Paul Sabatier III, Toulouse	Examinateur
M. D.J. Rogers	Dr., Nanovation SARL, Orsay	Examinateur
M. J.P. Salvestrini	Pr., Université de Lorraine, Metz	Examinateur
M. A. Ougazzaden	Pr., Georgia Institute of Technology, Metz	Directeur de thèse

UMI 2958 GTL-CNRS 2, rue Marconi 57070 Metz, France
Groupe Peugeot-Citroën PSA, 78943 Vélizy-Villacoublay, France



Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LE TRANSPORT AUTOMOBILE ET LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	
1. Introduction	5
2. Les moteurs thermiques à explosion.....	6
2.1 Les gaz polluants.....	6
2.1.1 Les oxydes de nitrogène (NO ₂ et NO).....	7
2.1.2 Les hydrocarbures (HC).....	7
2.1.3 Le monoxyde de carbone (CO).....	7
2.1.4 Le dioxyde de carbone (CO ₂).....	7
2.2 Les moteurs à allumage commandé.....	7
2.2.1 Les systèmes de post-traitement de la ligne d'échappement Essence.....	9
2.3 Les moteurs à allumage par compression.....	10
2.3.1 Les systèmes de post-traitement de la ligne d'échappement « diesel ».....	11
2.3.1.1 Catalyseur d'oxydation (DOC).....	12
2.3.1.2 Les filtres à particules (FAP).....	13
2.3.1.3 Les catalyseurs de traitement des NO _x (SCR).....	13
2.3.2 Les limites de post-traitement et les normes européennes d'émissions de gaz polluants.....	15
2.3.3 Les capteurs de gaz utilisés dans une ligne d'échappement automobile.....	16
2.3.4 Les performances d'un capteur de gaz.....	21
2.3.4.1 La sensibilité.....	21
2.3.4.2 La stabilité.....	21
2.3.4.3 La sélectivité.....	22
3. Les capteurs électroniques à base de semi-conducteurs.....	23
3.1 Propriétés des semi-conducteurs à large bande interdite (wide bande gap WBG).....	24
3.2 Les capteurs de gaz à base de carbure de silicium (SiC).....	25
3.2.1 La structure à base d'une diode Schottky.....	26
3.2.2 La structure à base de transistor à effet de champ FET.....	27
3.3 Les capteurs de gaz à base de nitrure de gallium (GaN).....	29
4. Conclusion chapitre I.....	31
CHAPITRE II : OPTIMISATION DES CAPTEURS A BASE DE L'HETEROSTRUCTURE ALGAN/GAN	
1. Propriétés du nitrure de gallium (III-N).....	33
1.1 Propriétés structurales.....	33
1.1.1 La polarisation spontanée du nitrure de gallium GaN.....	34
1.1.2 La polarisation piézoélectrique du GaN.....	36
1.1.3 La polarisation résultante de GaN et AlGaN.....	38
1.2 Les propriétés électriques et électroniques du GaN.....	39

1.2.1	Structure de bande.....	39
1.2.2	La mobilité des charges.....	40
1.3	Principe de fonctionnement d'un capteur à base d'hétérostructure AlGaIn/GaN.....	42
2.	Modélisation et optimisation de l'hétérostructure AlGaIn/GaN.....	43
2.1	La densité des charges de gaz d'électrons et les caractéristiques I-V.....	44
2.2	Mécanismes de détection des molécules de gaz.....	46
2.3	Effet de l'incorporation de l'aluminium et l'épaisseur de la couche AlGaIn sur les performances de capteurs.....	47
2.4	Effet de la dimension de la couche fonctionnelle sur les performances de capteurs.....	48
2.5	Effet de la polarisation de la couche fonctionnelle sur les performances de capteurs.....	50
3.	Technique de croissance et d'élaboration de l'hétérostructure AlGaIn/GaN (MOVPE).....	51
3.1	Substrats pour la croissance du GaIn.....	53
3.2	Étude de l'influence du gaz porteur sur les performances de HEMT AlGaIn/GaN.....	56
3.2.1	1 ^{ère} série de structures réalisées.....	56
3.2.1.1	Caractérisations structurales et morphologiques.....	56
3.2.1.2	Caractérisations électriques.....	58
3.2.2	2 ^{ème} série des structures réalisées.....	59
3.2.2.1	Caractérisations structurales et morphologiques.....	60
3.2.2.2	Caractérisations électriques.....	63
4.	Conception de masque et processus de fabrication des capteurs de gaz à base de transistor HEMT.....	64
5.	Caractérisations électriques des capteurs élaborés.....	66
6.	Conclusion chapitre II.....	68

CHAPITRE III : TEST ET CARACTERISATION DES CAPTEURS HEMT (MONO GAZ)

1.	Introduction.....	71
2.	Choix du capteur.....	71
2.1	Mécanismes de détection de NO, NO ₂ et NH ₃ de Pt-AlGaIn/GaN HEMT.....	71
2.2	Choix de la structure optimale.....	72
2.2.1	Etude de l'uniformité des performances des capteurs de la structure choisie.....	75
2.2.2	Etude de l'influence de la taille de la couche fonctionnelle et la position des capteurs sur leurs performance.....	78
3.	Test statique : mono gaz.....	80
3.1	Sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles en fonction de la concentration.....	81
3.1.1	Détection du dioxyde de nitrogène (NO ₂).....	82
3.1.2	Détection du monoxyde de nitrogène (NO).....	83
3.1.3	Détection de l'ammoniac (NH ₃).....	85
3.2	Sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles en mode d'accumulation.....	86
3.3	Mesure de temps de réponse en fonction de la concentration.....	87
3.3.1	Caractérisation du capteur en utilisant le mode Schottky.....	89
3.3.2	Calcul du taux d'adsorption 'K _a ' et de l'énergie d'activation 'E _a '.....	93
3.4	Sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles dans un ambiant oxygène.....	97

4. Test dynamique des capteurs.....	100
4.1 Effet du temps d'exposition du capteur au gaz cible.....	101
4.2 Temps de réponse en fonction de la variation de la concentration en temps réel.....	102
5. Effet de la température de fonctionnement sur la sensibilité et le temps de réponse du capteur.....	104
6. Test de la robustesse et de la stabilité du capteur développé.....	107
7. Conclusion chapitre III.....	110

CHAPITRE IV : TEST ET CARACTERISATION DES DISPOSITIFS CAPTEUR (MELANGE DE GAZ REEL ET PROTOTYPE)

1. Introduction.....	111
2. Etude de la réponse des capteurs sous l'effet d'un mélange de gaz.....	111
2.1 Mélange binaire de trois gaz cibles (NO, NO ₂ , NH ₃).....	111
2.1.1 Réponse de capteurs dans un environnement NO ₂	112
2.1.2 Réponse de capteurs dans un environnement NO.....	115
2.1.3 Réponse de capteurs dans un environnement NH ₃	116
2.2 Réponse du capteur pour les deux modes du gaz d'échappement : riche (sans oxygène) et pauvre (avec 20% d'oxygène).....	119
3. Méthode de classification pour l'amélioration de la sélectivité.....	124
3.1 Classification des gaz par analyse en composantes principale.....	124
3.1.1 Classification de deux gaz NO, NO ₂	125
3.1.2 Classification de trois gaz NO, NO ₂ et NH ₃	126
3.1.3 Quantification du mélange de gaz NO+NO ₂	126
3.1.4 Conclusion.....	129
3.2 Etude de l'effet de la polarisation de la couche fonctionnelle sur les performances du capteur.....	129
3.2.1 Polarisation de la grille d'un transistor HEMT.....	129
3.2.2 Effet de la polarisation de la couche fonctionnelle sur les performances du capteur HEMT.....	130
3.3 Contrôle du point de fonctionnement.....	132
3.3.1 Effet du point de polarisation sur la réponse du capteur (NO, NO ₂ et NH ₃).....	132
3.3.2 Mesures spectroscopie de Raman sur la structure HEMT AlGaIn/GaN.....	135
3.3.3 Effet de la température de fonctionnement sur la position des pics Raman.....	137
3.3.4 Effet de la tension de polarisation V _{ds} sur la position des pics Raman.....	139
4. Conclusion chapitre IV.....	142
CONCLUSION GENERALE.....	143
Annexe A : Les moyens des caractérisations structurales et électriques.....	149
Annexe B : Le banc de test laboratoire réalisé.....	161
Références bibliographiques.....	167

Introduction générale

Ces dernières décennies, la qualité de l'air est devenue un enjeu majeur environnemental. La contribution des transports routiers par l'augmentation constante du trafic est importante, notamment par les émissions de gaz à l'échappement. En effet, ces gaz contiennent de nombreuses espèces chimiques (de la vapeur d'eau (H_2O), du dioxyde de carbone (CO_2), de l'azote (N_2), des oxydes d'azote (NO_x), des particules (PM), des hydrocarbures imbrûlés (HC), du monoxyde de carbone (CO)... etc.). Ces gaz réagissent de manière complexe avec le rayonnement solaire et les autres espèces présentes dans l'air. Parmi les différentes espèces chimiques émises directement ou indirectement par les véhicules, certaines sont des gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO_2) ou le protoxyde d'azote (N_2O), et certaines sont des polluants comme les particules ou le dioxyde d'azote (NO_2), qui peuvent être néfastes pour la santé des personnes. Malgré la diminution considérable de ces émissions, les niveaux actuels restent importants par rapport à leurs impacts sur la santé et l'environnement. En particulier plus de 40% des émissions des NO_x sont produites en Europe par les transports routiers.

Afin de contrôler et de minimiser ces polluants atmosphériques, de nouvelles normes de pollution ont été mises en place en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. Elles limitent les émissions des véhicules neufs et obligent les constructeurs à en garantir la fonctionnalité et la durabilité via des dispositifs d'autodiagnostic embarqués (OBD : On Board Diagnostic). Ces réglementations limitent principalement les émissions des hydrocarbures (HC), le monoxyde de carbone (CO), les particules et les oxydes d'azote (NO_x : NO, NO_2 , N_2O ...) en Europe.

Afin de respecter les normes de pollution, nous pouvons souligner les modifications apportées sur les moteurs et les lignes d'échappement des véhicules, avec par exemple l'amélioration des filtres à particules, les catalyseurs et autres dispositifs. Dans le cas de la ligne d'échappement « diesel », les catalyseurs sélectifs SCR utilisant l'ammoniac NH_3 sont parmi les solutions utilisées dans les lignes d'échappement au sein du groupe Peugeot- Citroën (PSA) pour la réduction des gaz polluants NO_x (pour les NO_2 et NO). La concentration de l'ammoniac nécessaire à l'injection dépend essentiellement du rapport entre la concentration du NO_2 et celle du NO présente dans le gaz d'échappement. Les capteurs NO_x utilisés actuellement, qui ont un principe similaire aux sondes lambda mesurant la concentration d'oxygène, ne donnent pas une information précise sur ce rapport. Cette imprécision est due au manque de sélectivité. Dans l'objectif d'améliorer les systèmes de post-traitement et de diagnostic, le développement d'un capteur NO_x sensible et sélectif est devenu nécessaire.

Parmi les différents types de capteurs de gaz étudiés jusqu'à présent, les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs sont largement abordés. Ces capteurs sont caractérisés par leurs nombreux avantages comme la sensibilité, la réversibilité et le faible coût. Depuis 1975, de différentes structures de capteurs de gaz à base de semi-conducteurs ont été intensivement développées, en utilisant plusieurs types de matériaux : Si, InP, SiC, GaN, ... etc., pour différents domaines d'applications. Cependant, les capteurs utilisés dans le domaine de l'automobile doivent présenter la possibilité de fonctionner dans des conditions environnementales sévères, telles que la température très élevée, les vibrations ou l'humidité. Ils doivent également présenter une grande résistivité à la corrosion. Les semi-conducteurs caractérisés par une large bande interdite (matériaux III-V), tels que le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de Gallium (GaN), représentent les meilleurs candidats pour ce type d'applications. Ils sont largement étudiés pour la fabrication des composants électroniques et optiques comme les diodes Schottky, les transistors à effet de champ FET et les transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor).

Cette technologie innovante des transistors HEMT, utilisant des semi-conducteurs III-V, a été largement développée ces dernières années pour concevoir des transistors aux propriétés intéressantes, notamment la fréquence du fonctionnement. Mais elle est aussi intéressante pour développer des capteurs de gaz grâce aux possibilités de détecter de faibles variations de tensions et aux possibilités de fonctionnement dans des environnements sévères.

Ainsi, ce travail de recherche s'inscrit dans la conception et la fabrication d'un capteur de gaz NO_x en utilisant un transistor HEMT à base d'hétérostructure AlGaN/GaN, avec l'association d'une couche fonctionnelle en platine. Il a comme objectif principal d'étudier expérimentalement la détection sélective de différents gaz d'échappement nocifs (NO_2 , NO et NH_3).

Ce manuscrit sera ainsi composé de quatre parties :

- Le premier chapitre détaillera les post-traitements des gaz d'échappement automobile, en passant par une présentation de l'état de l'art des capteurs de gaz en général, et les capteurs à base de nitrure de gallium en particulier. Nous verrons alors les propriétés électriques et le principe de fonctionnement de ce type de capteurs de gaz.
- Le deuxième chapitre va consacrer à la structure du capteur. Nous nous concentrerons sur la modélisation et la simulation de l'effet des différents paramètres de l'hétérostructure

AlGaIn/GaN sur les performances des capteurs, ainsi que toutes les étapes d'optimisation, de fabrication et de caractérisation structurales et électriques du capteur de gaz conçu.

- Le troisième chapitre sera dédié, d'une part, au choix de la structure du capteur selon le cahier des charges établi, et d'autre part, à l'étude de l'effet des différents paramètres expérimentaux (concentrations de gaz, température de fonctionnement, temps d'exposition du capteur aux gaz, ...etc) sur les performances des capteurs de la structure optimisée en termes de sensibilité et de temps de réponse.

- Enfin, dans le quatrième chapitre, nous présenterons les différentes pistes étudiées pour l'amélioration de la sélectivité de nos capteurs, surtout entre les NO et NO₂, dans un mélange de gaz d'une ligne d'échappement « diesel ».

Chapitre I : Le transport automobile et la pollution atmosphérique

1. Introduction

Durant ces dernières décennies, la croissance rapide de la population est accompagnée non seulement par une demande accrue d'énergie, mais aussi par une large ouverture à l'industrialisation. Toutes ces activités conduisent à générer de nombreuses formes de pollutions atmosphériques qui ont un effet à la fois sur la qualité de l'air et les changements climatiques, mais aussi sur la santé humaine^[1]. Ces gaz polluants sont émis à partir de diverses sources. Le transport automobile, qui est basé sur l'utilisation des moteurs thermiques à explosion, est considérée comme l'une des causes principales de la pollution atmosphérique (Figure 1.1. (a)).

La concentration de ces gaz polluants à la sortie de la ligne d'échappement varie selon le type des moteurs utilisés : essence ou diesel. Selon le comité des constructeurs français d'automobile (CCFA), le marché automobile représente une forte croissance de vente de véhicules diesel (plus de 60%) par rapport aux véhicules essence (30%) (Figure 1.1(b)) :

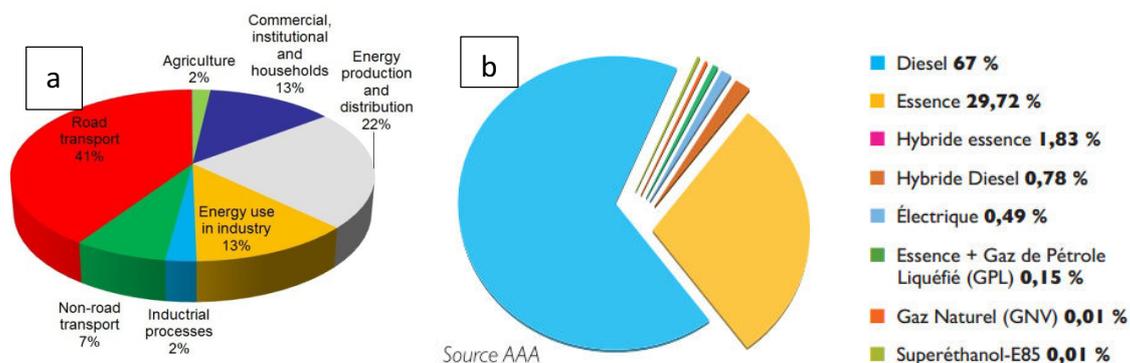


Figure 1.1 : a) Les différentes sources de la pollution atmosphérique, b) Marché automobile selon le type du moteur ^[2,3]

En effet, les gaz d'échappement des véhicules contiennent de nombreuses espèces chimiques toxiques comme le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azote NO_x, les hydrocarbures HC, en plus des particules PM. La génération de ces polluants est due au processus non idéal de la réaction chimique de la combustion du carburant dans les moteurs thermiques à explosion. Certaines d'entre eux subissent plusieurs types de transformations

physiques et chimiques pour former de nouveaux composés dans l'air, que ce soit des polluants nocifs ou bien des gaz à effet de serre.

2. Les moteurs thermiques à explosion

Les moteurs thermiques à explosion conventionnels sont basés dans leur fonctionnement sur une réaction chimique du combustible, afin de transformer l'énergie chimique contenue dans le carburant en énergie mécanique. Le cycle de production de l'énergie contient 4 temps. Chaque temps correspond à un demi-tour de la rotation du vilebrequin (une montée ou une descente du piston) Figure2. Les temps 1 et 4 sont des temps consacrés aux transferts des gaz (admission des gaz frais et échappement des gaz brûlés) qui sont gérés par deux soupapes dans la chambre de combustion. Les temps 2 et 3 sont les temps nécessaires à la préparation et à la réalisation de la combustion et à sa transformation en énergie mécanique. En revanche, la réaction chimique dépend du type du carburant et de la méthode de combustion utilisée. Cela permet de classer les moteurs thermiques en deux types : les moteurs à allumage commandé et les moteurs à allumage par compression. Dans les deux cas, la réaction chimique dans la chambre de combustion n'est pas complète, comme nous avons expliqué précédemment, ce qui conduit à une production de différents gaz polluants à la sortie d'échappement.

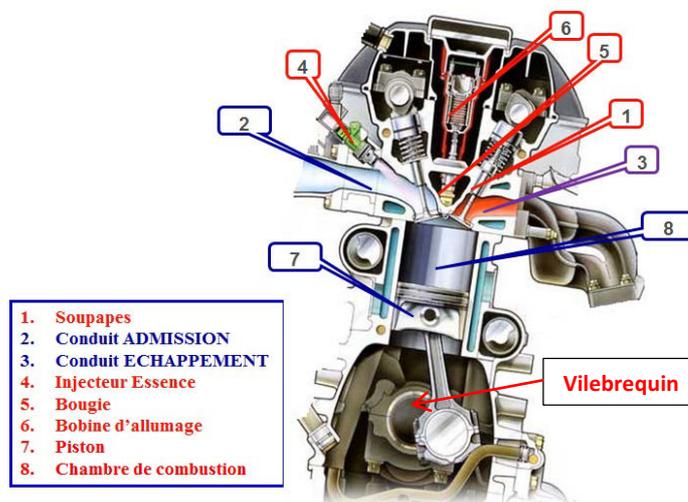


Figure 1.2 : Schéma représentatif des différents constituants d'un moteur à explosion thermique

2.1 Les gaz polluants

Parmi les différents gaz polluants générés à la sortie de la ligne d'échappement, certains d'entre eux sont des gaz toxiques et certains sont des gaz à effet de serre.

2.1.1 Les oxydes d'azote (NO₂ et NO) ensembles appelés NO_x :

Ce sont des gaz très réactifs formés lorsque l'oxygène et l'azote réagissent à des températures élevées pendant la combustion. Les oxydes d'azote, comme les hydrocarbures, sont des précurseurs de la formation d'ozone. Ils contribuent également à la formation des pluies acides.

2.1.2 Les hydrocarbures (HC) :

Comme pour les CO, les hydrocarbures se produisent à cause des molécules du carburant qui ne brûlent pas ou qui brûlent partiellement. Un certain nombre d'hydrocarbures d'échappement sont également toxiques et cancérogènes.

2.1.3 Le monoxyde de carbone (CO) :

C'est un gaz sans odeur, sans couleur et toxique formé par la combustion incomplète du carbone dans le carburant. Il se produit lorsque le carbone contenu dans le combustible est partiellement oxydé (rapport air/carburant faible), plutôt que totalement oxydé en dioxyde de carbone (CO₂). Il joue également un rôle dans la production de l'ozone troposphérique. Des concentrations élevées de CO peuvent entraîner la mort.

2.1.4 Le dioxyde de carbone (CO₂) :

La combustion du carburant des véhicules essence ou diesel est considérée comme la deuxième plus grande source d'émissions de CO₂. En effet, le dioxyde de carbone n'a pas un effet direct sur la santé humaine, mais il est un gaz à effet de serre qui est l'un des facteurs d'impact à l'origine du réchauffement climatique.

D'autres types de polluants aussi peuvent se produire comme le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules carbonées. La concentration de ces gaz polluants dégagés dans l'atmosphère varie selon le type des moteurs.

2.2 Les moteurs à allumage commandé

Le combustible utilisé dans ce type de moteurs est l'essence, qui est un mélange d'hydrocarbures avec des propriétés physiques (densité, volatilité), énergétiques et chimiques (indice d'octane, limitation des teneurs en certains composants) bien déterminées. L'indice d'octane caractérise l'aptitude de l'essence à résister à l'auto-inflammation, afin de se préserver de combustions non contrôlées par l'étincelle électrique. Le processus de combustion se fait à partir de l'admission d'un mélange air/essence dans la chambre de combustion du cylindre,

suivi par une compression avec le piston, avant d'être enflammé par l'étincelle d'une bougie. L'allumage du mélange est commandé par une bougie d'allumage (Figure2).

Pour ce type de moteurs, les 4 temps du cycle de combustion se décomposent ainsi :

- 1^{er} temps : Admission (Remplissage du cylindre) : dans lequel le piston descend et aspire le mélange air/essence.
- 2^{ème} temps : Compression : correspond à une fermeture de la soupape d'admission avec une remonté du piston comprimant le mélange air-essence, ensuite une étincelle est générée pour enflammer le mélange.
- 3^{ème} temps : Combustion - Détente : c'est celui qui correspond au développement de la combustion et à l'expansion des gaz brûlés. Le piston est repoussé vers le bas et l'énergie chimique est transformée en énergie mécanique.
- 4^{ème} temps : Echappement (vidange des gaz brûlés du cylindre) : le piston remonte et évacue les gaz brûlés.

Une combustion complète et rapide de l'hydrocarbure pour un mélange air-essence homogène ne devrait dégager à l'échappement que du gaz carbonique (CO₂), de la vapeur d'eau (H₂O), et de l'azote (N₂). La vitesse de combustion est rapide pour un rapport de mélange qui varie de 1/12 (1gr d'essence/12gr d'air) à 1/18 (1gr d'essence/18 gr d'air) (Figure 1.3).

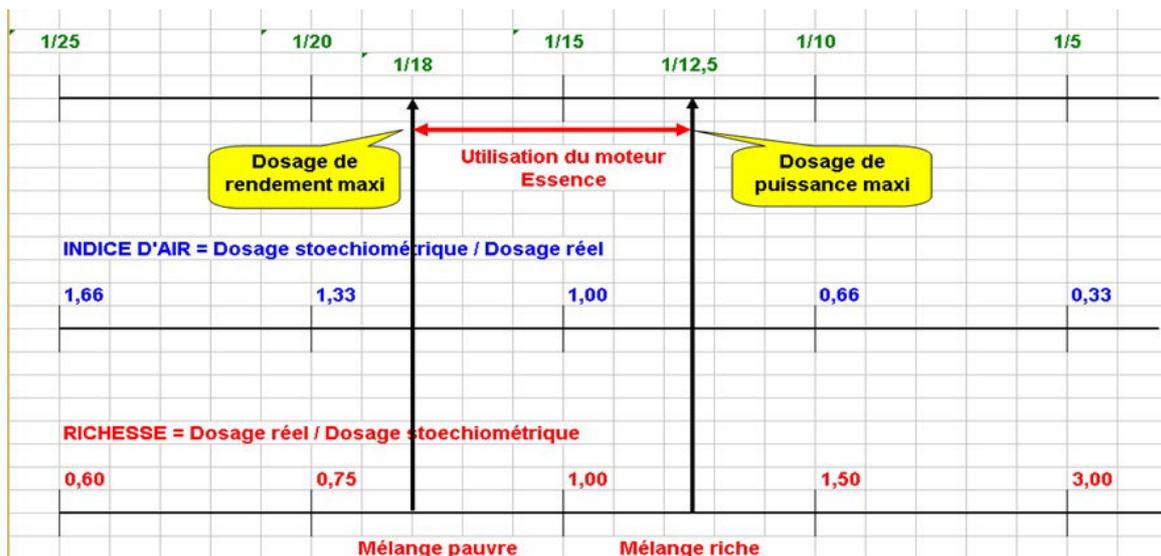


Figure 1.3 : Plage de variation : du rapport air/carburant, d'indice d'air et de la richesse

Le rapport 1/12 correspond à un mélange riche caractérisé par un manque d'air ou un excès de carburant, ce qui conduit à une génération de plus de monoxydes de carbone (CO) et d'hydrocarbures (HC) que d'oxydes d'azote (NO_x). En revanche, le rapport 1/18 correspond à un mélange pauvre qui augmentera la quantité d'oxygène résiduel après la combustion, et donc plus de NO_x à la sortie de l'échappement.

Les moteurs « essence » fonctionnent dans des conditions oscillantes aux alentours de la stœchiométrie, ce qui rend possible le contrôle de la richesse du mélange (peut être stœchiométrique, pauvre ou riche), afin de réduire les émissions de gaz polluants. Néanmoins, on peut toujours trouver du CO, des HC et des NO_x à la sortie de la chambre de combustion, à cause de la dépendance de la stœchiométrie du mélange, du régime du moteur (comportement du conducteur), ce qui nécessite l'ajout d'un post-traitement à la sortie du moteur.

2.2.1 Les systèmes de post-traitement de la ligne d'échappement Essence

Le post-traitement d'une ligne d'échappement essence ne contient qu'un catalyseur dit « trois voies », à cause de la flexibilité du contrôle de la richesse du mélange air/essence. La figure 1.4 représente le principe de fonctionnement de ce type de catalyseur.

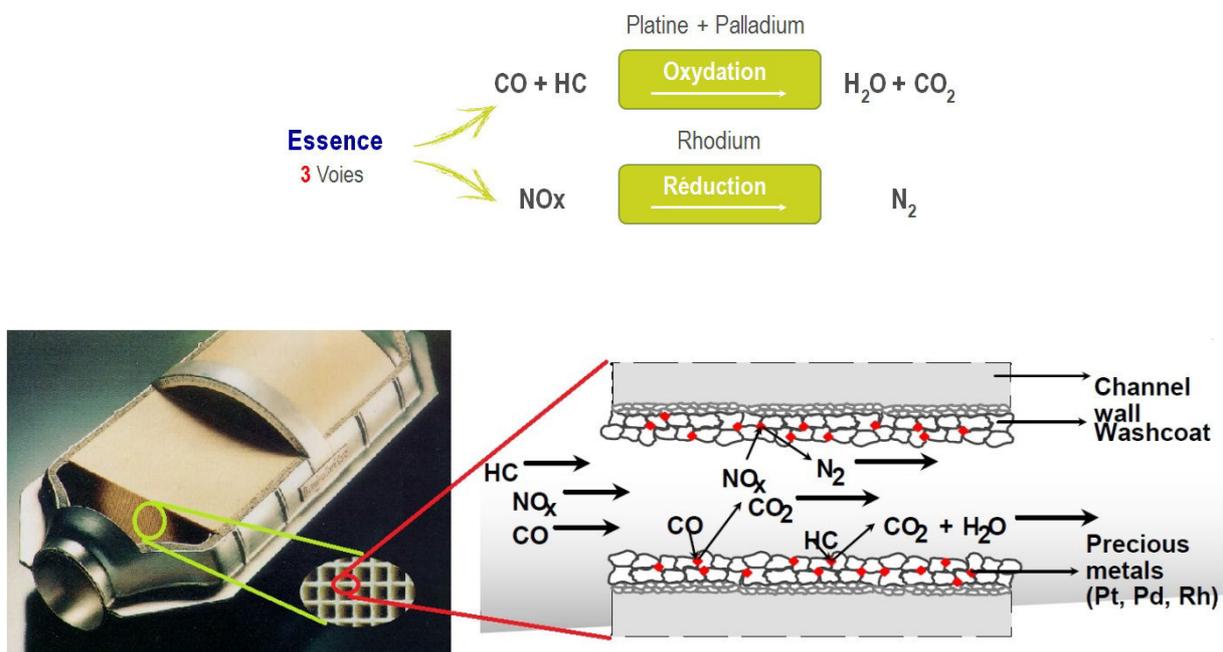


Figure 1.4 : Principe de fonctionnement d'un catalyseur « trois voies »

Ce pot catalytique est considéré comme le premier système de dépollution utilisé dans les lignes d'échappement automobiles. Il est devenu obligatoire en France pour les moteurs « essence » à partir de 1993, et pour les moteurs « diesel » à partir de 1997. Ce système a pour

objectif de contrôler la vitesse de la réaction chimique des gaz polluants générés lors de la combustion du carburant, et de transformer les constituants les plus toxiques des gaz d'échappement (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, oxydes d'azote) en éléments moins toxiques (H_2O , CO_2 et N_2). Le pot catalyseur est constitué d'une chambre d'acier inoxydable qui enveloppe un support céramique d'une structure en nid d'abeille. Cette structure est recouverte d'une couche d'alumine sur laquelle sont dispersés des métaux spéciaux : platine, palladium ou rhodium. La structure interne du pot-catalyseur est conçue pour offrir une grande surface de contact entre les éléments catalyseurs et les gaz d'échappement. L'efficacité de conversion des gaz polluants dépend de la température des gaz ou du catalyseur (à partir d'environ $400^{\circ}C$) et du rapport air-carburant lors de la combustion (Figure 1.5).

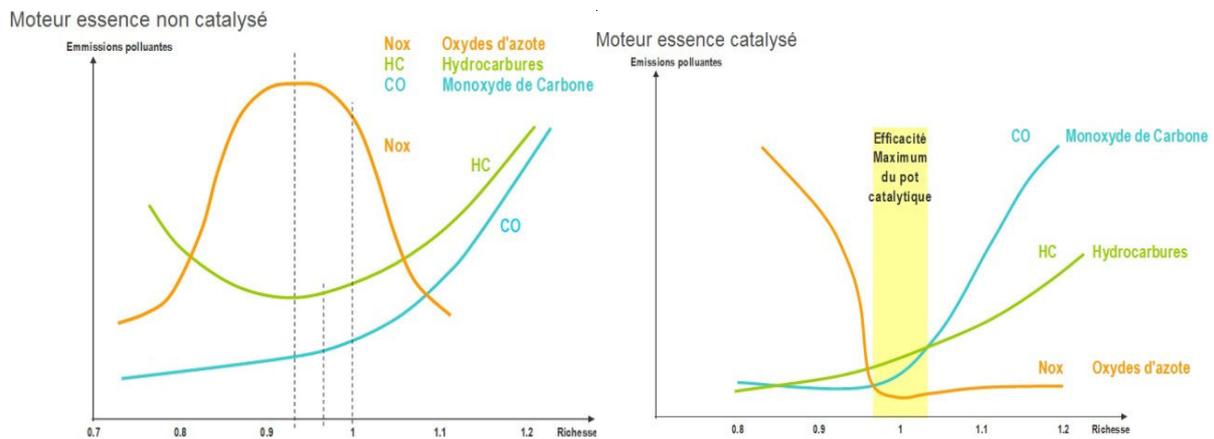


Figure 1.5 : Emission polluantes de moteurs « essence » en fonction de la richesse : a) avant catalyseur b) après catalyseur

Le rapport air/carburant est contrôlé par l'utilisation de deux sondes à oxygène (sonde lambda) en amont et en aval du catalyseur. Cette architecture permet de contrôler la richesse du mélange. Ce fonctionnement autour de la stœchiométrie permet au catalyseur « trois voies » l'oxydation des monoxydes de carbone (CO) et les hydrocarbures imbrûlés (HC) d'une part, et la réduction des oxydes d'azote d'autre part.

Le traitement des hydrocarbures et du monoxyde de carbone se fait par une réaction d'oxydation catalysée par du platine ou du palladium, alors que le traitement des oxydes d'azote est réalisé par une réaction d'une réduction catalysée par du rhodium.

2.3 Les moteurs à allumage par compression

Le combustible utilisé dans ce type de moteurs est le gasoil. L'injection du carburant se fait à haute pression dans l'air comprimé, et l'inflammation naît spontanément après un temps

très court (de l'ordre de 1 milliseconde). Pour ce type de moteurs, les 4 temps de cycle de combustion sont représentés dans la figure 1.6 :

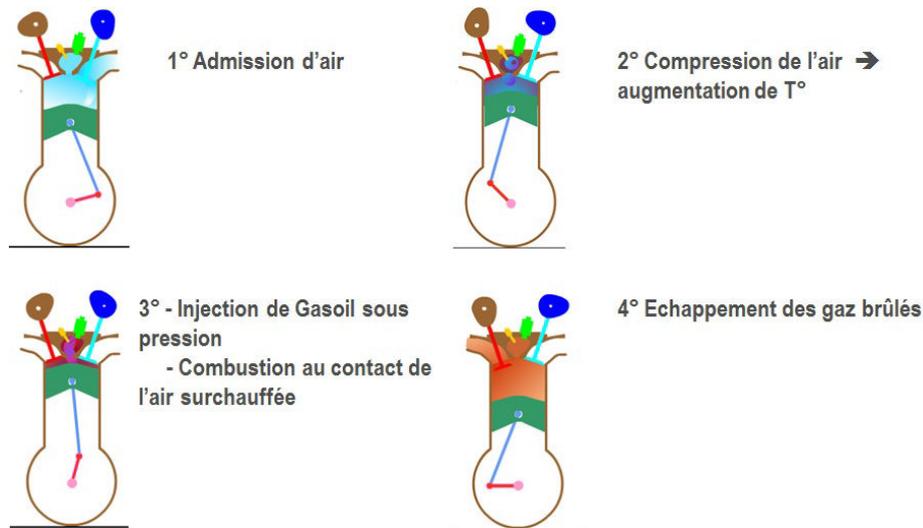


Figure 1.6 : Les 4 temps du cycle de combustion d'un moteur diesel

Ce type de moteurs fonctionne en excès d'air. Le processus de combustion dépend essentiellement de la température de l'air comprimé. Cette température permet une combustion du gazole en continue dès sa sortie de l'injecteur. Le pot catalyseur dit « trois voies » utilisé dans les post-traitements de l'essence est inefficace pour la réduction des NO_x , étant donné la faible richesse du mélange air/carburant dans ce type de moteurs. C'est pour cela que le post-traitement du diesel contient d'autres systèmes de dépollution pour le traitement des NO_x et des particules.

2.3.1 Les systèmes de post-traitement de la ligne d'échappement diesel

Le fonctionnement des moteurs « diesel » en excès d'air conduit à une génération de NO_x beaucoup plus élevée par rapport aux moteurs « essence », ce qui nécessite une stratégie de traitement différente. La figure 1.7 représente les différents constituants de la ligne d'échappement « diesel » :

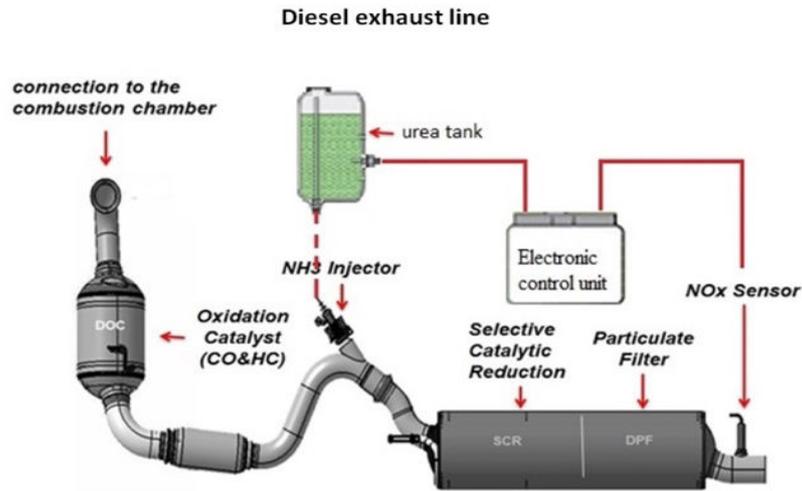


Figure 1.7 : Système de post-traitement d’une ligne d’échappement « diesel »

Ce post-traitement contient trois parties différentes : un catalyseur d’oxydation (DOC) qui sert au traitement des HC et CO, un filtre à particules (FAP) pour l’élimination des particules fines (PM), et un catalyseur de réduction sélectif (SCR) pour la réduction des NOx.

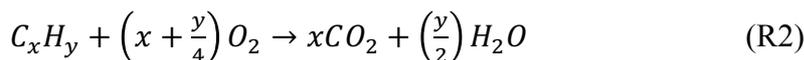
2.3.1.1 Catalyseur d’oxydation diesel (DOC)

Les catalyseurs d’oxydation (Diesel Oxidation Catalyst - DOC) utilisés dans les lignes d’échappement sont des catalyseurs à deux voies, à base de platine ou de palladium (Figure 1.8).



Figure 1.8 : Principe de fonctionnement d’un catalyseur DOC

Ces catalyseurs sont utilisés pour l’oxydation des HC et des CO selon les réactions R1 et R2 :



Contrairement aux catalyseurs « trois voies » utilisés dans les lignes d’échappement « essence », les catalyseurs « deux voies » ne sont pas efficaces pour la réduction des NOx. D’autres stratégies sont utilisées pour ce faire :

- Par un recyclage du gaz d'échappement : cette stratégie permet de réduire le rapport volumétrique et donc de réduire les NO_x de 60% à 70%.
- Par l'utilisation d'un catalyseur sélectif SCR

2.3.1.2 Les Filtres à particules (FAP)

Le manque d'oxygène durant la combustion du carburant conduit à une formation de particules carbonées. Ces particules de suies diesel sont constituées d'une phase solide représentée par les noyaux de carbone de 0,01 à 0,05 micron liées entre elles (Figure 1.9).

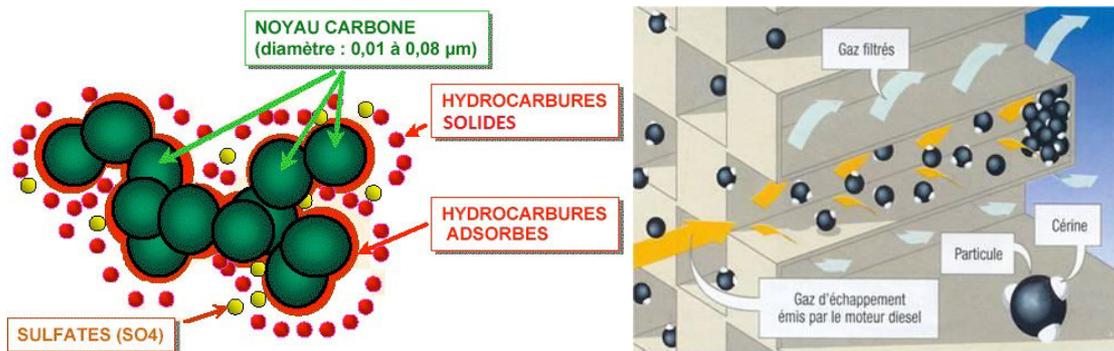


Figure 1.9 : a) Schéma représentatif d'une particule fine, b) Fonctionnement d'un FAP

La solution utilisée pour le traitement de ces particules consiste à placer un filtre à la sortie de la ligne d'échappement. Ce filtre sert à stocker les particules grâce à sa structure en nid d'abeilles 1.9 (b) jusqu'à un certain taux de remplissage avant de les brûler. L'élimination de ces particules nécessite une température de gaz d'échappement supérieure à 450°C. Pour ce faire, l'élimination se fait avec deux actions, la première consiste à injecter du carburant au moment où la soupape d'échappement est ouverte (postcombustion catalytique), et donc une continuité de combustion, ce qui conduit à une augmentation de la température du gaz d'échappement à 450°C. La deuxième action consiste à l'injection d'un produit à base de cériane 1.9 (b) pour baisser la température de la combustion des particules de 100°C. Ce processus permet de brûler les particules accumulées dans le filtre.

2.3.1.3 Les catalyseurs du traitement des NO_x

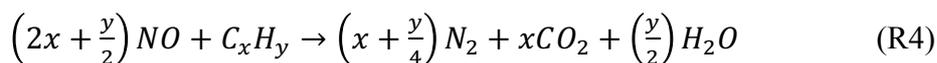
La réduction des NO_x dans un post-traitement diesel se fait par l'utilisation de deux types de catalyseurs :

❖ **La réduction par un catalyseur à piégeage de NO_x (NO_x -Trap) :** Le catalyseur contient un métal noble (Pt, Rhodium, Pd) et un métal alcalin ou alcalinoterreux (en général,

c'est le baryum). Les deux sont déposés sur un support de céramique. Le fonctionnement du catalyseur comprend 2 phases :

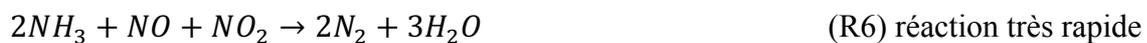
Une phase en mode pauvre : pendant laquelle le métal noble transforme les molécules du NO en NO₂, suivi par un stockage dans le métal alcalin.

Une phase en mode riche (ou une phase de purge) : durant laquelle la quantité du carburant sera supérieure à la quantité stœchiométrique, ce qui conduit à une libération des NO_x piégés et une réduction en N₂, H₂O et CO₂ par des gaz réducteurs (CO, H₂, HC) non consommés pendant la combustion. Nous constatons, selon les réactions chimiques R3 et R4, que ce type de catalyseurs permet la réduction des NO_x durant la phase riche du moteur, mais aussi l'augmentation des émissions de HC, CO et CO₂.



❖ **La réduction par un catalyseur sélectif des NO_x (SCR : Selective Catalytic Reduction) :** Comme le montre la figure 1.7, le fonctionnement de système de réduction des NO_x en utilisant l'ammoniac ou l'urée se fait en boucle fermée. Cette boucle contient :

- **Un système d'injection du réducteur :** qui peut être de l'ammoniac (NH₃), de l'urée (H₂O+CO(NH₂)) ou aussi des hydrocarbures (SCR- HC)
- **Un catalyseur :** constitué de zéolithes à base de fer ou de cuivre, dans lequel les NO_x se combinent avec l'urée injectée et se transforment en H₂O, N₂ et en gaz carbonique CO₂ selon les réactions suivantes :



Le SCR est installé proche de la sortie moteur. Sa montée en température est rapide avec une fenêtre de fonctionnement beaucoup plus étendue (de 200°C à 600°C voir 700°C), ce qui permet d'augmenter l'efficacité de la conversion des NO_x sans générer d'autres gaz polluants.

- **Un capteur de gaz NO_x** : non moins important que les deux éléments précédents mentionnés, le capteur NO_x sert à surveiller la variation de la concentration des NO_x existants dans le gaz d'échappement, afin d'estimer la concentration d'urée à injecter.

Ensemble, ces trois éléments forment une boucle fermée qui permet le contrôle de façon permanente du système de dépollution, et donc l'amélioration de l'efficacité du post-traitement. En revanche, le manque de précision de ces capteurs envers la détection des NO_x (NO et NO₂) conduit à un mauvais contrôle de la quantité d'urée à injecter, et donc une apparition du NH₃ à la sortie de la ligne d'échappement, en plus des NO et NO₂. Puisque l'ammoniac est un composé nocif pour la santé de l'être humain, il fera l'objet d'une réglementation par les futures normes d'émissions de gaz. Dans tous les cas, l'optimisation des performances du post-traitement nécessite des capteurs NO_x précis, sensibles et sélectifs, avec la possibilité d'être opérationnels dans des conditions très sévères.

2.3.2 Les limites du post-traitement et les normes européennes d'émissions de gaz polluants

D'autres améliorations ont été effectuées au niveau du moteur, comme le recyclage du gaz d'échappement (EGR, Exhaust Gas Recirculation), le contrôle de l'injection du carburant dans la chambre de combustion (Common rail), ... [4], pour le même but de réduire les émissions polluantes. Cependant, ces développements dans les moteurs ainsi que les systèmes de post-traitement sont de plus en plus complexes pour limiter les émissions polluantes, surtout que les normes antipollution, que ce soit en Europe, en Amérique ou même au Japon, sont devenues de plus en plus sévères. Ces limitations des émissions concernent les hydrocarbures, les oxydes d'azote, les monoxydes de carbone ainsi que les particules fines. Les tableaux suivants (tableau 1.1 et tableau 1.2) représentent l'évolution des normes européennes des émissions pour les deux types de motorisation (essence et diesel) :

	Euro 1 (1993)	Euro 2 (1996)	Euro 3 (2001)	Euro 4 (2006)	Euro 5 (2011)	Euro 6 (2015)
CO	2720	2200	1300	1000	1000	1000
HC+NO _x	970	500	-----	-----	-----	-----
HC	-----	-----	200	100	100	100
NO _x	-----	-----	150	80	60	60
PM	-----	-----	-----	5	4.5	4.5

Table 1.1 – Normes européennes des émissions de gaz polluants pour les motorisations « essence » en mg/km

La future norme sera beaucoup plus sévère concernant les NO_x, et probablement pour le NH₃ pour la première fois, pour les moteurs « diesel ».

	Euro 1 (1993)	Euro 2 (1996)	Euro 3 (2001)	Euro 4 (2006)	Euro 5 (2011)	Euro 6 (2015)
CO	2720	2200	640	500	500	500
HC+NO _x	970	900	560	300	230	170
NO _x	-----	-----	500	250	180	80
PM	140	100	50	25	5	5

Table 1.2 – Normes européennes des émissions de gaz polluants pour les motorisations « diesel » en mg/km

Nous pouvons lier les performances du post-traitement directement aux performances du capteur NO_x. Comme nous l'avons précédemment expliqué, les capteurs NO_x servent à contrôler la concentration d'ammoniac à injecter dans les SCR. En revanche, la concentration de l'ammoniac dépend essentiellement du rapport de concentration (NO/NO₂) dans le gaz d'échappement. Néanmoins, les capteurs utilisés actuellement ne donnent pas une information précise sur ce rapport, étant donné le manque de sélectivité de détection entre NO et NO₂, d'où la nécessité d'améliorer les performances des capteurs de gaz NO_x.

2.3.3 Les capteurs de gaz utilisés dans une ligne d'échappement automobile

Le besoin d'un capteur de gaz sensible, sélectif, stable, robuste et surtout d'un faible coût pour différentes applications mène à une diversité de concepts utilisant différentes technologies avec différents principes de détection, comme le montre le tableau 1.3 :

Type de capteurs de gaz	Principe de fonctionnement
Electrochimique	Variation du courant, tension, capacité/impédance
Electrique	Mesure de la conductivité d'oxyde métallique Conductivité d'hétérojonction (Schottky, FET, MOS) Travail de sortie Permittivité électrique Conductivité organique
Sensible à la masse (mécanique)	Variation d'amplitude, de phase ou de fréquence
Magnétique	Variation des propriétés de gaz paramagnétiques
Optique	Changement intensité, couleur ou spectres d'émission de lumière
Thermométrique, calorimétrique	Effet de la chaleur d'une réaction chimique spécifique

Tableau 1.3 : Classification des différents types de capteurs de gaz selon leur principe de fonctionnement ^[5]

Parmi les différents types de capteurs ceux du type électrochimique sont les premiers capteurs utilisés dans une ligne d'échappement automobile [6]. La sonde lambda basée sur un électrolyte solide (céramique de zirconium dopé de Ytria (Y₂O₃)) (Figure 1.10(a)) a été utilisée en premier temps comme un capteur d'oxygène associé au pot-catalytique. Le rôle de cette sonde est de contrôler la richesse dans la chambre de combustion, afin d'atteindre un rapport idéal du mélange air/carburant. Ce dernier va assurer une combustion parfaite et donc une amélioration de l'efficacité de la conversion du catalyseur [7]. Son fonctionnement en tout ou rien (TOR), comme le montre la figure 1.10(b), est basé sur la mesure en permanence de la concentration d'oxygène contenue dans les gaz d'échappement.

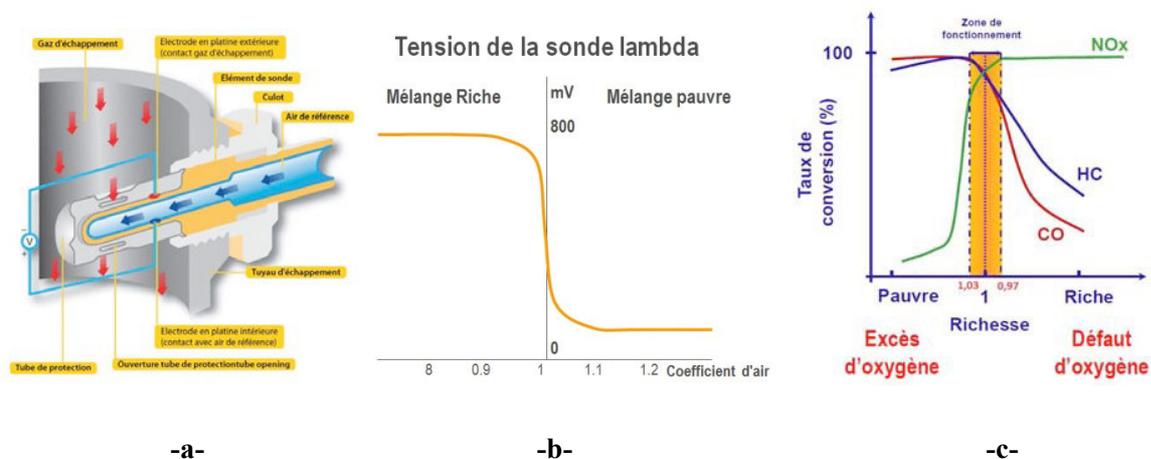


Figure 10 : a) Schéma de fonctionnalité, b) Principe de fonctionnement TOR c) Zone de fonctionnement d'une sonde lambda

La figure 1.10(c) montre la plage très étroite du fonctionnement de la sonde Lambda. Cette plage de fonctionnement permet de garder un mélange air/carburant proche de la stœchiométrie lors de la combustion, et donc d'optimiser la conversion des gaz polluants par le catalyseur. Le capteur contient deux électrodes de platine en contact avec un électrolyte solide (dans ce cas c'est l'YSZ), comme le montre la figure 1.10(a). L'une des électrodes est en contact direct avec le gaz d'échappement, tandis que l'autre est en contact avec l'air de référence (air extérieur). Le principe de fonctionnement est basé sur la loi de Nernst. Ainsi, lorsqu'un gaz entre en contact avec une électrode, une tension appelée « tension de Nernst » apparaît à ses bornes. L'apparition de cette tension est due à la migration des ions d'oxygène du côté d'YSZ riche en oxygène vers l'autre côté à travers l'électrolyte solide. Cette tension est décrite par l'équation (1) suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{activité de l'oxygène à l'état oxydé (O}_2\text{)}}{\text{activité de l'oxygène à l'état réduit (O}^{2-}\text{)}} \right) \quad (1)$$

E et E^0	: force électromotrice et force électromotrice standard respectivement
R	: constante des gaz parfaits
T	: température (en kelvins)
F	: constante de Faraday
n	: nombre d'électrons

La variation de la tension de Nernst dépend essentiellement de la température d'YSZ ainsi que de la pression du gaz d'échappement. Le capteur contient aussi un dispositif de chauffage, afin d'amener l'électrolyte solide à une température suffisamment élevée [8-10] pour que le mécanisme de conduction ionique soit significatif. La force électromotrice sera calculée comme suit :

$$fem = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2 \text{ mesure}}}{P_{O_2 \text{ référence}}} \right) \quad (2)$$

Nous signalons que, selon le principe de fonctionnement de ces capteurs, il existe trois types :

— Les capteurs potentiométriques : même principe de fonctionnement décrit précédemment. Ils fonctionnent dans une plage de richesse très étroite (sonde Lambda) [11-12].

— Les capteurs ampérométriques : mêmes constituants que le cas précédant, sauf que l'une des électrodes (cathode) est négativement polarisée, ce qui permet aux ions d'oxygène de se déplacer vers l'anode et de s'y ré-oxyder. Cette opération conduit à une génération d'un courant proportionnel à la pression partielle d'oxygène dans le gaz d'échappement. [13-16]

— Les capteurs mixtes : représentés par une association des deux mécanismes précédents. Ils fonctionnent dans une plage de richesse plus large que la sonde lambda. En outre, ils peuvent détecter des gaz toxiques comme les oxydes d'azote NO_x ou l'ammoniac NH_3 [17-20].

❖ Les capteurs NO_x à base d'électrolyte solide utilisés actuellement dans une ligne d'échappement diesel

Nous constatons que le développement des capteurs NO_x à base d'électrolyte solide vient à la suite de la nécessité urgente de réduire les gaz toxiques NO_x (NO et NO_2) [21], surtout avec la succession rapide des normes antipollution. Ces capteurs de type mixte contiennent en général deux cellules ampérométriques et une cellule potentiométrique. L'élément sensible est constitué d'une cellule électrochimique composée d'un empilement de couches d'oxyde de zirconium dopé d'oxyde d'yttrium ($ZrO_2 : Y_2O_3$) pour la partie mesurée, et dopé d'alumine

(Al_2O_3) pour la partie chauffage. Il est nécessaire que la zircone soit portée à une température suffisamment élevée (690°C - 830°C) pour assurer la diffusion des ions O^{2-} .

La figure 1.11 représente une vue en coupe de l'élément sensible (a) ainsi que les phénomènes physico-chimiques mis en jeu (b) :

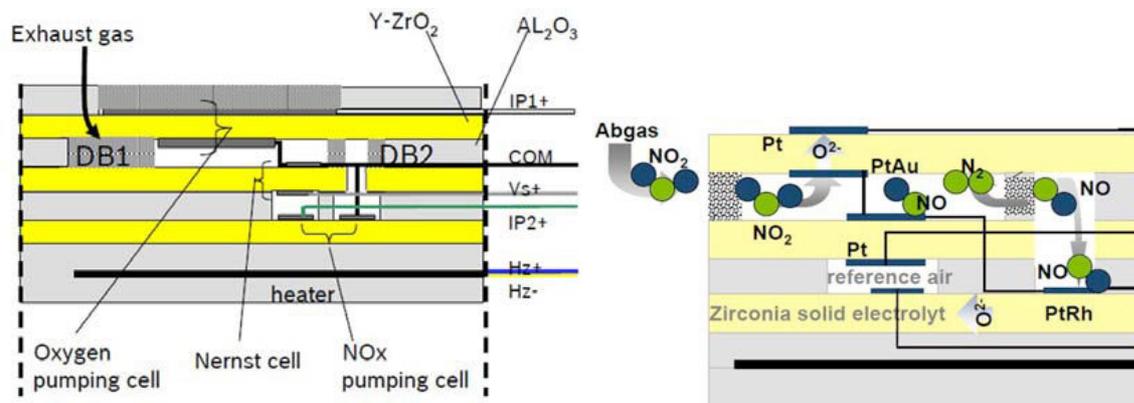


Figure 11 : a) Vue en coupe de l'élément sensible du capteur NO_x (b) Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu

La détection des NO_x se fait en deux étapes :

- Le gaz d'échappement entre dans la 1^{ère} cavité en traversant la barrière de diffusion DB1. Dans cette cavité, l'oxygène présent dans le gaz d'échappement sera pompé par une 1^{ère} cellule de pompage (courant Ip1) jusqu'à quelques ppm, afin d'éviter toute dissociation des NO_x. Ce courant de pompage 'Ip1' est régulé en fonction de la tension de Nernst 'Vs' qui doit être maintenue autour de 425 mV.

- Le gaz traverse ensuite une 2^{ème} barrière de diffusion DB2 pour entrer dans la 2^{ème} cavité. Les NO_x y sont alors dissociés en N₂ et O₂, et l'O₂ résultant sera pompé par la 2^{ème} cellule de pompage (courant Ip2). Le courant de pompage 'Ip2' est directement proportionnel à la concentration de NO_x présents dans le gaz d'échappement. L'air de référence utilisé pour la mesure de 'Vs' est obtenu en pompant (courant Icp) une partie de l'oxygène résultant de la dissociation des NO_x présents dans la 2^{ème} cavité.

Malgré que ces capteurs présentent plusieurs avantages, tableau ci-dessous, mais leurs inconvénients majeurs, telle que le manque de sélectivité (surtout entre NO et NO₂), la non détection de NH₃, l'impossibilité de fonctionner dans des températures inférieures à 250°C (point rosée) en plus d'une faible résolution de détection de 10ppm, conduit à la diminution de rendement de système antipollution.

Etendue de mesure de NO _x (ppm)	0-1650
Précision (%)	+/- 10
Temps de réponse (s)	2
Etendue de mesure de O ₂	0.8 < λ < air
Précision pour O ₂ (%)	+/- 5
Temps de réponse pour O ₂ (s)	0.8
Température de fonctionnement (°C)	850

Tableau 1.1 : Performances des capteur NO_x utilisés actuellement dans les lignes d'échappement diesel

Différents travaux ont été effectués afin d'améliorer les performances de ce type de capteurs NO_x. La majorité d'entre eux s'articulent autour de l'utilisation des différents matériaux d'électrodes, notamment les oxydes métalliques comme le CdCr₂O₄^[15], le Cr₂O₃^[22], le CuO et le NiO^[11], qui sont utilisés pour augmenter la stabilité et la sensibilité du capteur au NO pour des températures qui peuvent aller jusqu'à 800°C. L'utilisation d'une couche poreuse de YSZ^[20] ou bien des électrodes à base d'oxyde Pérovskite La-Sr^[24] permettent d'augmenter les performances des capteurs en termes de sensibilité pour les NO_x. En revanche, l'utilisation des électrodes multi métalliques (Pt-Rh-Au)^[23] rend les capteurs plus sensibles au NO qu'au NO₂. Ce type d'électrodes montre que l'interférence entre le NO et les autres gaz est très faible par rapport aux électrodes standard. Aussi, ce type d'électrodes permet d'obtenir un temps de réponse autour de 20s. Une autre étude démontre que l'utilisation des filtres à base d'un alliage de platine et d'or permet de rendre le capteur sélectif entre les NO_x et les autres gaz d'échappement^[25]. En revanche, et jusqu'à présent, la sélectivité absolue, surtout entre le NO et le NO₂, reste l'handicap majeur pour ce type de capteurs. En revanche, et depuis l'utilisation du catalyseur sélectif SCR, nous constatons que peu de travaux ont été effectués sur le même type de capteurs pour les rendre sensibles au NH₃, afin d'assurer le bon fonctionnement du post-traitement. Le premier travail dans cette voie a été proposé par^[17]. Le travail s'articule autour de la couverture de l'une des deux électrodes par un matériau poreux bien connu, à base d'oxyde de titane-vanadium-tungstène, utilisé précédemment pour le SCR catalyseur. Cette approche permet d'avoir une bonne sensibilité du NH₃, où le signal du capteur dépend de la concentration de l'ammoniac NH₃, et la sensibilité croisée aux NO_x est marginale. La commercialisation du premier capteur pour la détection du NH₃ a commencé en 2013 (Delphi). Néanmoins, ces capteurs sont aussi sensibles au HC, CO et CO₂^[18,26-27].

La possibilité de ces capteurs de détecter les NO_x avec une interférence entre les autres gaz polluants non négligeables, rend l'obtention d'une détection sélective entre le NO et le NO₂ très difficile. Cet effet conduit à réduire le rendement du post-traitement. Ainsi, ces capteurs sont caractérisés par leur coût très élevé. Le développement d'un capteur de gaz NO_x plus performant et sélectif en particulier, afin d'améliorer les systèmes de contrôle, de post-traitement et de diagnostic, est devenu nécessaire.

2.3.4 Les performances d'un capteur de gaz

Nous pouvons résumer les performances des capteurs de gaz qui varient d'une application à l'autre en trois critères jugés nécessaires : la sensibilité, la sélectivité, et la stabilité.

2.3.4.1 La Sensibilité

C'est le rapport qui représente l'évolution de la grandeur de sortie (X) du capteur en fonction de la variable mesurée, qui est la concentration du gaz (C) dans notre cas. La grandeur de sortie (X) peut être un courant, une tension ou une variation de résistance. Le capteur est dit « sensible » s'il peut fournir une variation de sortie importante (ΔX) pour une faible variation de concentration de gaz (ΔC). Cependant, pour présenter les performances de nos capteurs, nous utiliserons plutôt la réponse relative du capteur ($S = \frac{\Delta X}{X_0} * 100$), où $\Delta X = X_{\text{gas}} - X_0$ et X_0 est la valeur initiale de la grandeur de sortie du capteur. Cette mesure permet de faire une comparaison des performances pour le même type de capteurs. Mais afin que nous puissions comparer nos résultats avec tout autre type de capteurs, nous utiliserons plutôt ce qu'on appelle « la responsivité ». Ce paramètre représente le rapport entre la variation de la grandeur de sortie du capteur par rapport à la concentration du gaz et à la surface (A) de la zone de réaction des molécules de gaz avec le capteur (couche fonctionnelle). Elle est donnée par la relation suivante : $R = (\Delta X / \Delta C * A)$

2.3.4.2 La Stabilité

La stabilité est associée aux problèmes de dérives dans le temps à court et à long terme. Ces dérives se traduisent par une variation de la résistance du capteur à l'air et peuvent avoir plusieurs origines liées aussi bien au matériau sensible qu'à la structure du capteur. L'instabilité peut être considérée comme une source supplémentaire d'incertitude. Il faudra donc toujours vérifier que le signal ne dérive pas dans le temps, afin que le traitement de l'information soit correct.

2.3.4.3 La Sélectivité

C'est la principale faiblesse des capteurs à semi-conducteurs. Ce genre de capteurs n'a pas l'aptitude de mesurer la concentration d'un gaz en présence des autres gaz avec différentes concentrations. Nous distinguons deux types de sélectivité :

- ⇒ La sélectivité absolue : c'est le cas où le capteur ne répond qu'à un seul gaz.
- ⇒ La sélectivité relative : lorsqu'un capteur détecte un seul gaz de façon préférentielle par rapport aux autres, mais avec une certaine interférence non négligeable.

En plus de ces trois critères principaux, il y a aussi d'autres critères intéressants pour l'application automobile, parmi eux :

- ⇒ **La reproductibilité** : les capteurs NO_x installés dans la ligne d'échappement diesel doivent présenter une capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Aussi, ils doivent répondre à un gaz de la même façon quels que soient le nombre de mesures et le temps entre les mesures. La reproductibilité comprend le temps de réponse et le temps de recouvrement.
- ⇒ **Le temps de réponse (T_r) et le temps de recouvrement (T_{rec})** : qui sont définis par les temps nécessaires pour atteindre 90% de la réponse en régime stationnaire après la mise en contact avec le gaz cible, et le temps requis pour revenir à 90% de la valeur initiale de la réponse après l'évacuation du gaz cible respectivement. La figure 12 représente la méthode de calcul de T_r et T_{rec}.

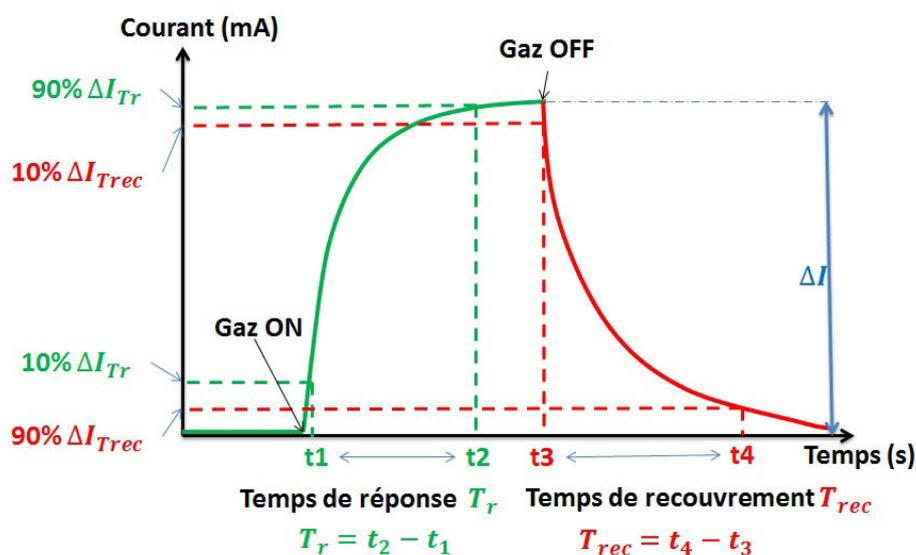


Figure 1 .12 : Méthode de calcul du temps de réponse et du temps de recouvrement statique

⇒ **La robustesse** : pour une utilisation dans une ligne d'échappement, notre capteur doit présenter une grande résistance à la corrosion et doit être opérationnel à des températures très élevées (qui peuvent aller jusqu'à 1000°C). En général, une partie de la robustesse est assurée par un bon packaging.

⇒ **Faible coût.**

Nous allons nous intéresser dans la suite aux capteurs de gaz à base de semi-conducteurs, étant donné leurs nombreux avantages, qui peuvent répondre à toutes les exigences d'une application automobile.

3. Les capteurs électroniques à base de semi-conducteurs

Nous constatons que les capteurs électroniques à base de semi-conducteurs représentent une excellente alternative aux capteurs électrochimiques, étant données leurs nombreuses caractéristiques intéressantes : sensibilité élevée, faible consommation énergétique, petite taille, temps de réponse relativement courts, et surtout faible coût. En général, les dispositifs semi-conducteurs non-résistifs, tels que les diodes Schottky, les structures capacitatives MOS ou les transistors à effet de champ FET (Figure 1.13) peuvent être utilisés comme des capteurs de gaz en utilisant des matériaux catalytiquement actifs, tels que le platine (Pt), le palladium (Pd) ou l'iridium (Ir), ou d'autres comme une couche fonctionnelle.

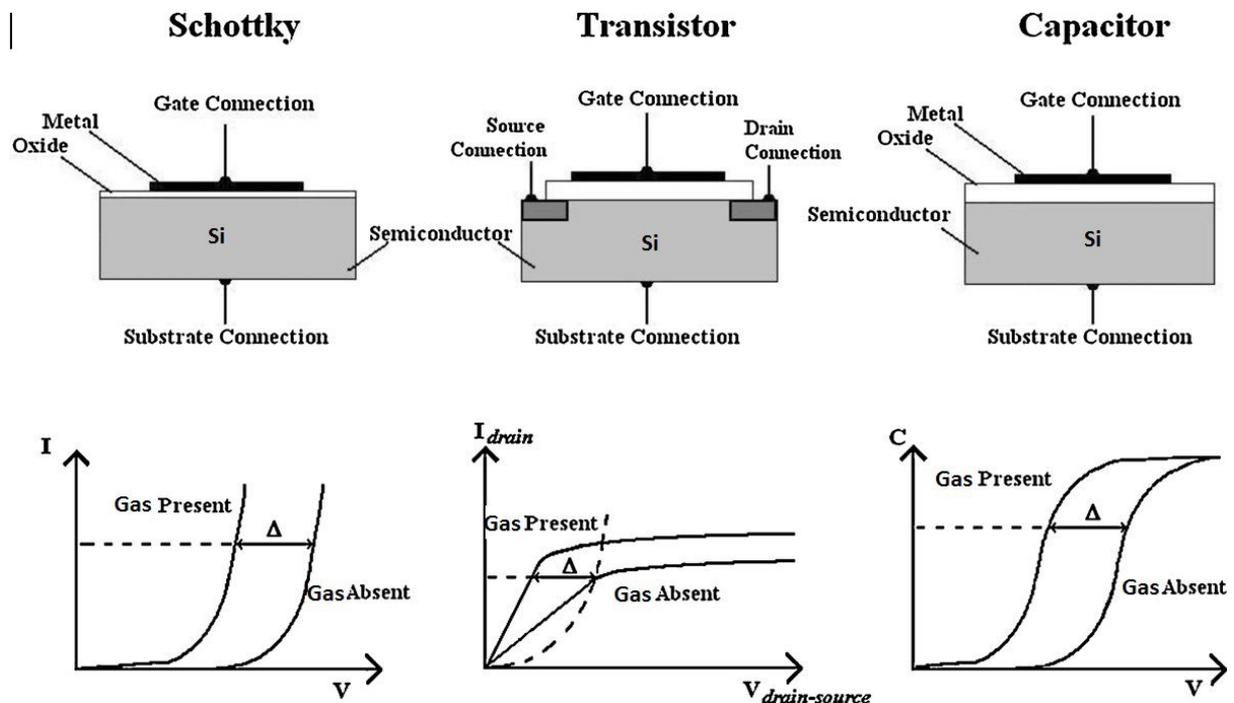


Figure 1.13 : Différentes structures d'un capteur de gaz à base de semi-conducteurs

Les premiers capteurs à base de semi-conducteurs ont été développés depuis les années 70 par Lundström et al.^[28, 29]. Les capteurs développés sont constitués d'un contact ohmique et un autre Schottky en Pt (ou Pd) déposés sur une couche semi-conductrice en silicium (Si). Le contact entre le métal (Pt) et la couche de (Si) conduit à une création d'une différence de potentiel (barrière Schottky) due à la différence entre les niveaux d'énergie du métal et du semi-conducteur. Le principe de fonctionnement d'un tel capteur est relativement simple et il peut être décrit par le modèle établi par Lundström^[29]. Il consiste à mesurer la variation de la barrière Schottky (pour une diode Schottky)^[39] ou la variation de la tension de seuil (pour un transistor à effet de champ FET)^[40] en présence de certaines compositions gazeuses dans l'atmosphère qui l'entoure (Figure 1.13). Il est reporté que ces capteurs sont sensibles à l'hydrogène^[31], au NH₃^[30,32,35], et au monoxyde de carbone^[35]. L'utilisation d'une couche poreuse de silicium^[36,37] ou une structure Métal/Oxyde-Si^[33,34] conduit à une amélioration de la sensibilité, et a ainsi rendu possible la détection de gaz spécifiques comme le NO et le NO₂^[30,36,40]. D'autres matériaux ont aussi été utilisés pour des capteurs de gaz, par exemple l'arséniure de gallium (AsGa) et le phosphore d'indium (InP). Malgré le fait que ce type de capteurs est peu coûteux et compatible avec la technologie des circuits intégrés sur silicium, son inconvénient majeur est l'instabilité du fonctionnement à des températures supérieures à 250°C (400°C pour AsGa). Cette instabilité est due à sa bande interdite étroite (1,1eV -Si) ainsi que l'instabilité de ses propriétés de surface (oxydations), ce qui le rend inutile dans l'application de pot d'échappement automobile où la température peut aller jusqu'à 1000°C. Donc le choix des matériaux du substrat est très important pour les capteurs destinés aux applications dans des conditions sévères. Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux ont été réalisés, afin de concevoir des composantes électroniques avec de nouveaux matériaux semi-conducteurs aux propriétés intéressantes pour développer des capteurs de gaz. Parmi ces matériaux le diamant, le carbure de silicium (SiC), ou les semi-conducteurs à large bande interdite comme les nitrures de Gallium (GaN, AlN).

3.1 Propriétés des semi-conducteurs à large bande interdite (Wide Bande Gap WBG)

Ces matériaux peuvent largement étendre la gamme de température du fonctionnement des capteurs conventionnels à base de (Si). Ces matériaux sont caractérisés par une grande stabilité thermique, chimique et mécanique. Cette stabilité est due principalement à la largeur de bande interdite qui varie entre 3,26-SiC, 3.4eV-GaN, et 6,2eV-AlN.

Propriétés	Si	AsGa	SiC	GaN
Bande interdite (eV)	1.12	1.42	2.3-3.2	3.39
Densité (g/cm ³)	2.3	5.3	3.1	6.1
Mobilité électrons (cm ² /Vs)	1450	8500	500-900	400-1000
Semi-isolant	No	Oui	Oui	Oui
Constante diélectrique	13.1	12.9	9.7	8.8-9.5
Module de Young (GPa)	130-185	85	350-450	280-300
Point de fusion (K)	1687	1511	3003	>2700
Conductivité thermique (W/mK)	149	46-55	330-460	130-220
Expansion thermique (µm/mK)	2.6	5.7	2.2-4.2	3-5.5
T° de fonctionnement max (C)	250	400	800	700

Table 1.4 – Propriétés des différents matériaux semi-conducteurs utilisés pour des capteurs de gaz ^[79]

Ces matériaux sont moins affectés par l'excitation thermique qui conduit à la réduction de la concentration des porteurs intrinsèques au niveau du buffer^[79]. Ceci est très important pour le fonctionnement du capteur de gaz à haute température. Le tableau 1.5 présente une comparaison des propriétés des matériaux les plus utilisés pour des capteurs de gaz. Cependant, le SiC présente une densité de porteurs intrinsèque qui est de quatre ordres de grandeur inférieure à celle du silicium à température ambiante (10^6 cm^{-3} pour 6H-SiC, par rapport à 10^{10} cm^{-3} pour Si)^[80].

3.2 Les capteurs de gaz à base de carbure de silicium (SiC)

La stabilité et la conductivité thermique élevée du SiC correspondent aux exigences des différentes applications à hautes températures et des environnements sévères. L'utilisation des capteurs de gaz à base de SiC a été largement étudiée par plusieurs groupes. Ainsi, les structures les plus utilisées sont les diodes Schottky et les structures à effet de champs MOSFET.

En général, ces structures contiennent un ou deux contacts ohmiques et un contact Schottky déposé directement ou indirectement sur la couche du carbure de silicium (SiC). Le principe du fonctionnement est le même que celui des diodes Schottky à base de Si, où la réaction des molécules de gaz sur la surface du contact Schottky (couche fonctionnelle en général) conduit à la formation d'une couche dipolaire au niveau de l'interface métal-semi-conducteurs. Cette couche dipolaire varie la hauteur de la barrière du potentiel Schottky avec une valeur proportionnelle à la concentration du gaz à détecter^[54].

Différents types de matériaux catalytiques de la couche fonctionnelle ont été étudiés comme le Pt^[41], Pd^[42], Ir^[43,44]. Cette dernière peut être déposée directement sur le SiC, ou isolée par une couche d'interface d'oxyde fine. Le premier cas permet d'avoir un effet maximal sur la barrière de potentiel et donc de bonnes performances des capteurs en termes de sensibilité et de temps de réponse. En revanche, et afin d'améliorer la stabilité au long terme, surtout pour des applications à hautes températures, le deuxième cas sera une bonne solution. L'épaisseur de la couche d'oxyde doit être très faible (1–5nm), afin de permettre le passage des charges libres par l'effet tunnel.

3.2.1 La structure à base d'une diode Schottky

La Figure 1.14 (a) présente le schéma d'un capteur à base d'une diode Schottky qui est la structure la plus simple à fabriquer et à étudier. Dans ces structures, l'épaisseur, la morphologie et le type de face du substrat ont un grand effet sur les performances du capteur. L'utilisation d'une couche mince et poreuse de SiC donne une grande variation de la barrière Schottky qui permet d'augmenter la sensibilité du capteur à 90% pour le HC, en comparaison avec une couche SiC épaisse et non-poreuse^[47,53]. En revanche, l'utilisation d'un substrat de face (C) au lieu d'utiliser une face (Si)^[52] permet d'inverser la variation de la réponse du capteur pour les gaz testés (NO₂, NH₃, CO₂ et O₂). Cette approche montre la possibilité de contrôler la réponse du capteur (sélectivité), ainsi que d'améliorer la sensibilité (détection de l'ordre de ppb) et le temps de réponse. En effet, le temps de réponse est un paramètre crucial pour des applications de contrôle en temps réel. Il dépend de la réaction chimique sur la surface de la couche fonctionnelle et de la constante de temps d'adsorption des molécules au niveau de l'interface métal-semi-conducteur ou métal-isolant-semi-conducteur selon la structure^[51]. Donc le type de matériau, l'épaisseur et la morphologie de la couche fonctionnelle, ont aussi un grand effet sur les performances des capteurs.

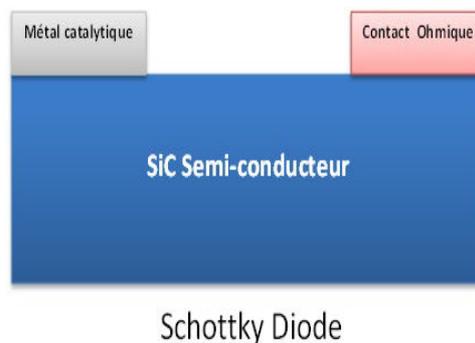


Figure 1.14 : Schéma représentatif d'un capteur de gaz à base d'une diode Schottky

Shabbir et al.^[45], et Wenyi et al.^[46] ont montré que l'utilisation d'une couche fonctionnelle mince (20-60nm) à base de Pt permet de rendre le capteur très sensible au NO même pour de faibles concentrations (10ppm). Cette amélioration de sensibilité pour ce type de capteur est due à la morphologie poreuse de la couche de Pt qui facilite la diffusion des molécules de NO.

En revanche, l'utilisation de telles structures avec un contact direct entre la couche fonctionnelle et le substrat SiC montre une limite de fonctionnement, surtout à hautes températures (supérieur à 400°C) représentée par un courant de fuite du contact Schottky vers le substrat^[80]. Ce courant de fuite conduit à un mauvais contrôle de la barrière Schottky, qui conduit de son tour à réduire la sensibilité du capteur. Résoudre ce problème nécessite l'utilisation d'une couche interfaciale isolante entre la couche fonctionnelle et le substrat SiC (une structure MOS-FET (Metal Oxyde Semi-conducteur)) pour des fonctionnements à des températures très élevées (800°C)^[54]. Différents types d'oxydes ont été utilisés : SiO₂^[47], SnO₂^[48], Ta₂O₅^[39], ZnO^[49], WO₃^[50], etc. Le choix du type de la couche d'oxyde et de son épaisseur dépend du gaz à détecter. Cependant, la polarisation de la couche fonctionnelle dans cette structure peut affecter la réaction chimique des molécules de gaz.

3.2.2 La structure à base de transistor à effet de champ FET

Dans la Figure 1.15, nous représentons le schéma d'un capteur de gaz à base de transistor à effet de champs SiC-FET. Il contient un contact Schottky qui forme la couche fonctionnelle (la grille) et deux contacts ohmiques (source et drain) sur des côtés opposés du contact Schottky. Dans ce cas, et contrairement au fonctionnement de la diode Schottky, la détection est basée sur la variation de la conductivité de la couche SiC qui donne lieu à un courant à travers le matériau (le canal) lors de l'application d'une tension entre la source et le drain. La réaction chimique des molécules du gaz sur la couche catalytique (la grille) conduit à la formation d'une couche dipolaire polarisée. Cette dernière va changer le champ électrique au-dessous de la grille, qui conduit à son tour à une grande variation de la conductivité du canal, et donc du courant de sortie du capteur^[55].

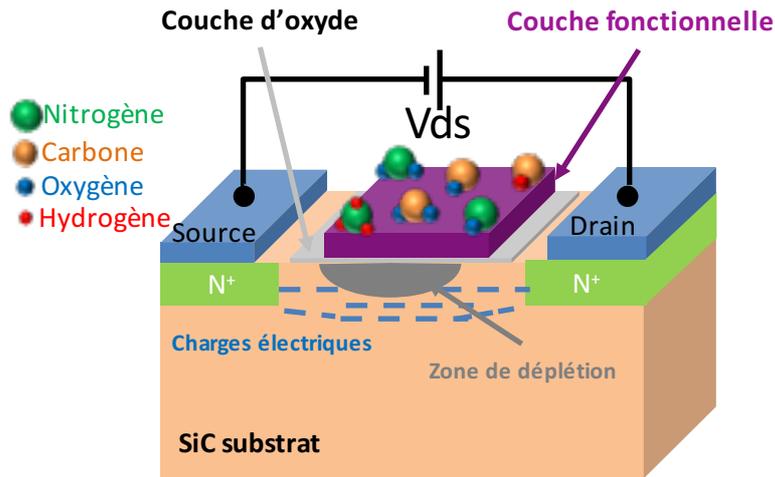


Figure 1.15 : Schéma représentatif du principe de fonctionnement d'un capteur de gaz à base de transistor à effet de champs SiC-FET

Comme pour tous les capteurs à base de semi-conducteurs, le type et la morphologie de la couche fonctionnelle ont un effet direct sur ces performances. Mikael et al. et Zhafira et al. ont montré que l'utilisation d'une couche mince et poreuse de Pt, Ir ou Pd (5-10nm) rend le capteur très sensible au NH_3 , contrairement aux couches épaisses qui montrent une saturation rapide du capteur^[55,56]. Nous pouvons interpréter cet effet par la rapidité et la facilité de diffusion des molécules de gaz dans des couches poreuses. Shafieia et al. et Tobias et al. sont focalisés sur leurs études sur l'effet de la couche interfaciale d'oxyde^[49,57]. Une couche mince de platine Pt a été déposée sur un empilement de 130nm SiO_2 et 10nm TaSix. Les capteurs montrent une grande stabilité pour une gamme de température de fonctionnement allant de 300°C jusqu'à 600°C pour plus de 800 heures. Le mécanisme de détection s'est révélé dépendre du type de l'oxyde utilisé (WO_3 , TiWO , In_2O_3 , TiO_2), où le capteur peut détecter de très faibles concentrations de NO_x (2ppm)^[58,59].

Hors le côté matériau, et selon le principe de fonctionnement décrit précédemment, la polarisation de la grille^[60,61] ou du substrat^[48-62,65] affecte la sensibilité et le mécanisme de détection du capteur. En ce qui concerne la dépendance des performances des capteurs sur la température de fonctionnement, Chi et al., Shafieia et al. et Becker et al. ont démontré que l'utilisation de différentes températures de fonctionnement permet de favoriser la détection d'un seul gaz, ce qui peut être utilisé pour améliorer la sélectivité^[48,49,64].

En outre, une étude a été faite sur l'influence de la modulation dynamique de la température sur la sélectivité des capteurs de gaz^[66-67]. L'utilisation d'un cycle de température pour la détection des gaz d'échappement typiques (CO , NO , C_3H_6 , H_2 , NH_3) avec l'outil de

reconnaissance LDA (Linear discriminant analysis) permet la quantification des NO_x . Récemment, une étude faite par Bur et al.^[68] consiste à faire une combinaison entre la technique de modulation de la température et la variation de la polarisation de la grille avec l'utilisation de la technique LDA, ce qui permet la discrimination des NO_2 , NH_3 et CO . Toutes ces approches ensemble permettent d'obtenir un dispositif capteur sensible à plusieurs types de gaz polluants et surtout sélectif. L'utilisation d'une matrice de capteurs^[69] avec différents types de couches fonctionnelles fonctionnant aux différentes températures peut être la solution idéale pour certaines applications, comme les lignes d'échappement des véhicules. Néanmoins, la fabrication des dispositifs à base de SiC-FET contient différentes étapes complexes, avec plusieurs inconvénients techniques conduisant un coût de dispositifs plus élevé^[81].

Les nitrures de gallium sont des matériaux qui ont les mêmes caractéristiques que SiC et qui peuvent être utilisés pour la fabrication de capteurs de gaz pour des applications à très hautes températures. Les nitrures de Gallium GaN sont caractérisés par une large bande interdite, une grande immunité à la corrosion, ainsi qu'une grande mobilité des charges libres (Table 1-4). Les hétérostructure AlGaIn/GaN sont caractérisées par la formation d'une couche de charges libres (2D Electron Gas (2-DEG)) au niveau de l'interface AlGaIn/GaN (Figure 1.16 (b)), où la concentration de ces charges libres est extrêmement sensible aux états de la surface de la couche AlGaIn. Toute modification de ces états de surface par la polarisation ou l'adsorption des molécules de gaz, dans le cas de dépôt d'une couche fonctionnelle sur la couche AlGaIn, conduit à une variation de la densité de ces charges d'interface. Cette propriété physique est très intéressante pour un capteur de gaz.

3.3 Les capteurs de gaz à base de nitrure de gallium (GaN)

Etant donné leur stabilité de fonctionnement sous de hautes températures, et surtout leur sensibilité élevée au changement des états de la surface résultante de leur nature polaire, les nitrures de gallium sont des matériaux très attractifs pour la fabrication des capteurs de gaz pour des applications automobiles. En outre, dans ce type d'application, et comme il a été expliqué précédemment, il y a un grand intérêt dans la réalisation de capteurs avec une détection sélective entre les NO , NO_2 et NH_3 . Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux ont été rapportés concernant les capteurs de gaz utilisant ce type de matériaux pour la détection des H_2 ^[82-93], CO ^[94-96] et HC ^[96], ...etc. Néanmoins, peu de travaux ont été effectués pour la détection des NO_x et NH_3 pour la structure à base d'une diode Schottky (NO ^[70-75], NO_2 ^[72, 75] et NH_3 ^[76,78]), et surtout

pour les structures à base d'un transistor HEMT (High Electron Mobility Transistor) à base d'hétérostructures AlGaN/GaN (NO, NO₂^[74-75] et NH₃^[77]).

Vu la ressemblance du fonctionnement entre les capteurs à base d'une diode Schottky utilisant le SiC ou le GaN et les nombreux avantages des hétérostructures AlGaN/GaN, nous avons traité, dans la suite de ce mémoire, uniquement les capteurs à base de transistor HEMT (AlGaN/GaN).

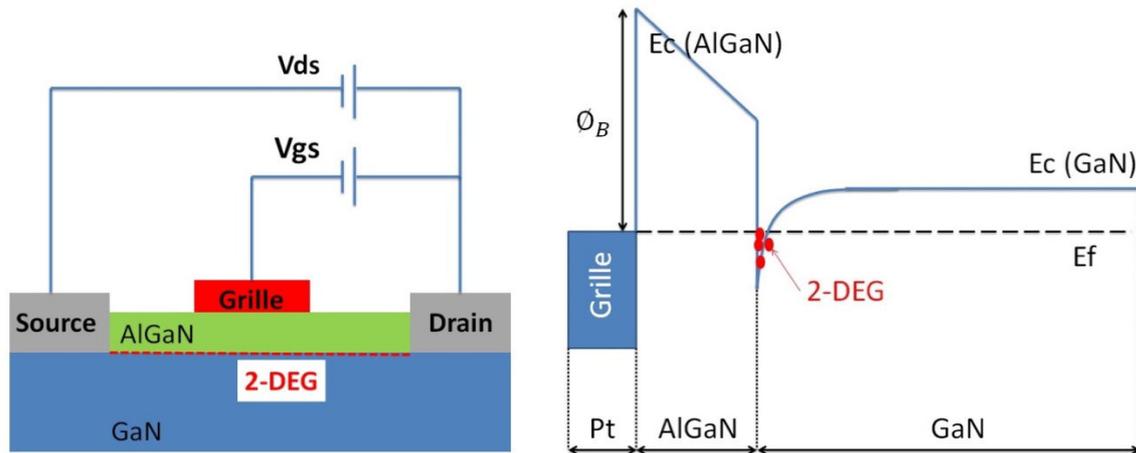


Figure 1.16 : a) Schéma représentatif du fonctionnement d'un capteur de gaz à base de Transistor HEMT b) Diagramme de bande de l'hétérostructure AlGaN/GaN

En effet, les structures à base de transistor HEMT (AlGaN/GaN) (Figure 1.16) présentent plusieurs avantages par rapport aux structures à base de la diode Schottky. Premièrement, le courant à mesurer est plus grand que celui des diodes Schottky, ce qui donne plus de variation de courant ($\Delta I : \Delta I = I_{gas} - I_0$, où I_0 est le courant initial sous N₂ pur) sous l'effet du gaz, ce qui permet également d'obtenir de faibles limites de détection. En outre, la possibilité d'ajuster la polarisation de la grille permet d'optimiser la sensibilité du capteur. Enfin, la séparation du gaz d'électrons bidimensionnels (2-DEG) de la surface de détection (interface Pt-AlGaN) signifie que, dans des conditions de fonctionnement normales, le courant circulant à travers le 2-DEG n'a pas d'interaction avec le mécanisme de détection, ce qui nous permet de lier toute variation du courant de sortie au mécanisme de détection uniquement.

Jusqu'à présent, des capteurs à base de HEMT présentent une sensibilité au NO₂ et au NH₃, mais pas une sensibilité significative au NO. La structure Pt-AlGaN/GaN HEMT présente une sensibilité de 10% à 1000 ppm du NO₂, avec un ΔI un peu élevé (0,5 mA) à 400°C étant donné le courant initial élevé du transistor. En revanche, aucune réponse significative au NO, même à des concentrations de 3000 ppm, n'a été mentionnée^[74-75]. Une autre étude montre qu'un capteur à base de la même structure (Pt-AlGaN/GaN HEMT) fonctionne en mode FET utilisé

pour la détection de NH₃ à 30°C présente un $\Delta I = 0.64\text{mA}$ et une sensibilité $S = 2,98\%$ pour une concentration de 35ppm^[77]. L'augmentation de la concentration de 35ppm à 1000ppm conduit à une augmentation du ΔI et de la sensibilité à 1.78mA et 8,25% respectivement, avec une saturation à des concentrations supérieures à 1000 ppm. Un dispositif AlGaIn/GaN avec 10nm de Pt permet de détecter une concentration de NH₃ aussi faible que 35ppm lorsqu'il fonctionne comme une diode Schottky^[76]. Une sensibilité élevée de $S = 1307\%$ a été signalée pour une température de fonctionnement de 150°C, mais le ΔI a été limité à la gamme de nano ampère (nA), illustrant une combinaison claire entre la sensibilité (S) et le ΔI . C'est pourquoi, dans notre étude, nous allons nous intéresser beaucoup plus à la structure HEMT AlGaIn/GaN qu'à la structure à base de diode Schottky.

4. Conclusion Chapitre I :

Suite au durcissement des normes de dépollution, différentes améliorations ont été faites sur les systèmes de dépollution dans les lignes d'échappements automobile. Ces améliorations sont passées par le développement de différentes générations de capteurs NO_x. Néanmoins, et malgré ces améliorations, le rendement du post-traitement nécessite toujours une amélioration, surtout pour réduire les gaz toxiques NO_x et NH₃. Cela passe, d'après le constructeur automobile PSA, par le développement d'une nouvelle génération de capteurs NO_x utilisant une nouvelle technologie dont le but est de contrôler en temps réel et avec précision le système de post-traitement actuel. Le tableau suivant résume les objectifs tracés pour cette étude vis-à-vis les besoins du groupe PSA :

	NO ₂ -NO			NH ₃			Unité
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	
Etendue de mesure	0	2000	20-30	-----	-----	10	ppm
Résolution	-----	-----	1	-----	-----	1	ppm
Précision	-----	10		-----	10		%
Temps de réponse	0	2		0	2		s
T° de fonctionnement	0	600 (1000)	-----	0	600 (1000)	-----	°C
Flux de gaz	0	600	80	0	600	80	Kg/h
Pression	1						Bar
Durabilité	250000						Km

Table 1-5 : Besoins de capteurs NO_x pour une application automobile

Notre choix de technologies est porté sur les transistors HEMT à base d'hétérostructures AlGaIn/GaN utilisant une couche fonctionnelle de platine. Bien que cette technologie représente

de nombreux avantages par rapport aux exigences de l'application automobile, elle est peu étudiée. Atteindre notre objectif qui consiste à fabriquer un capteur de gaz sensible aux trois gaz cibles (NO, NO₂ et NH₃), sélectif (surtout entre NO et NO₂) et stable, avec un temps de réponse rapide, nécessite une bonne connaissance des propriétés des matériaux à utiliser, ainsi que de la structure à étudier, ce qui sera détaillé dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Optimisation des capteurs de gaz à base de l'hétérostructure AlGaN/GaN

1. Propriétés du nitrure de gallium (III-V)

1.1 Propriétés structurales

Les matériaux du groupe III-Nitrure sont composés de nitrure de gallium (GaN), de nitrure d'aluminium (AlN), de nitrure d'indium (InN), de nitrure de bore (BN) et de leurs alliages ternaires et quaternaires. Ils sont caractérisés par une large bande interdite, une stabilité thermique élevée avec des bonnes propriétés chimiques, ce qui les classe parmi les meilleurs candidats pour les applications fonctionnant à très hautes températures. Ces matériaux sont en général cristallisés sous deux phases : la phase dite Wurtzite (WZ) et les phases dites Zinc-blende (Zb). Les figures 2.1-a et 2.1-b montrent ces deux phases cristallines pour une structure GaN.

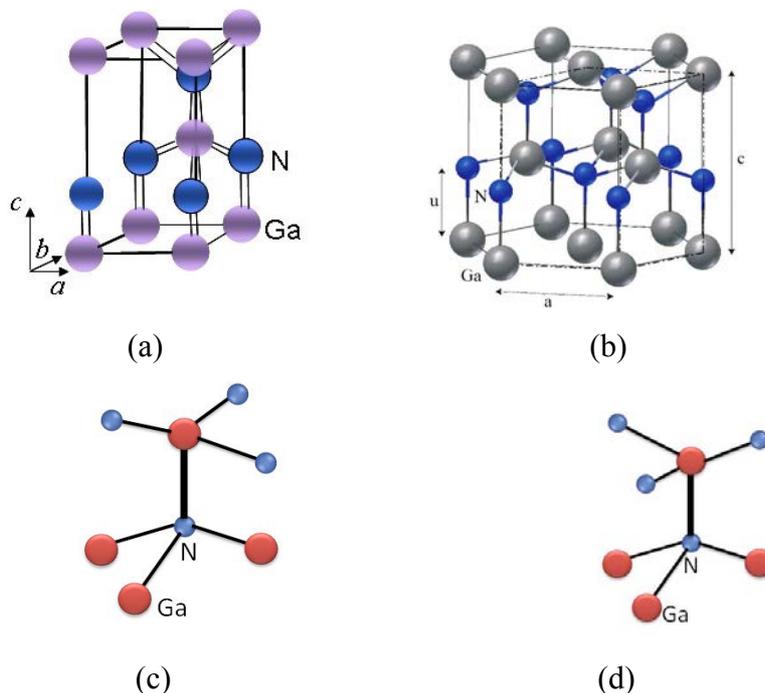


Figure 2.1 : Réseau cristallin du GaN : (a) Phase cubique (Zinc-blende), (b) Phase hexagonale (Wurtzite), (c) et (d) Orientation des tétraèdres pour les deux phases cristallines

La structure Zb a une maille élémentaire cubique comprenant quatre éléments du groupe III (Ga, In, Al) et quatre éléments d'azote (N). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques compacts à faces centrées, décalés par un quart (1/4) de la distance le long de la diagonale. Chaque atome dans la structure peut être considéré comme étant placé au centre d'un tétraèdre,

avec ces quatre voisins les plus proches, définissant les quatre coins du tétraèdre comme le montre la figure 1-a. En revanche, la structure WZ est formée d'un réseau hexagonal caractérisé par trois constantes réticulaires a , c et u , dans lequel (a) représente le côté de l'hexagone constituant la base, (c) le côté parallèle ou la hauteur de la maille, et (u) est une coordonnée intérieure le long de l'axe $\{oz\}$ qui représente la longueur de la liaison entre les atomes d'azote et les atomes des éléments III. Le réseau WZ contient six atomes de chaque type formant deux sous réseaux hexagonaux compacts et un décalage le long de l'axe $\{c\}$ par $5/8$ de la hauteur de la maille ($5c/8$) (Figure 1-b).

Dans les deux cas, chaque atome du groupe III est coordonné par quatre atomes d'azote et vice versa, sauf que les plans s'empilent suivant la séquence ABCABC selon le plan $[111]$ en phase ZB, et suivant la séquence ABAB selon le plan $[0001]$ en phase WZ. Cette différence d'empilement est due à l'orientation opposée des tétraèdres de la structure ZB, comme il est illustré dans les figures 2.1-c et 2.1-d, ce qui rend la structure Zb métastable thermodynamiquement par rapport à la structure WZ. Le tableau 1 représente les paramètres de maille des deux nitrures (GaN et AlN) qui seront utilisés par la suite pour les deux phases :

	GaN	AlN
Phase Zb	$a=4.50\text{Å}^{\circ [97]}$ $a=4.45\text{Å}^{\circ [98]}$ $a=4.538\text{Å}^{\circ [99]}$	$a=4.38\text{Å}^{\circ}$ $a=4.34\text{Å}^{\circ}$ $a=4.39\text{Å}^{\circ}$
Phase WZ	$a=3.146\text{Å}^{\circ [99]}$ $c=5.119\text{Å}^{\circ}$ $a=3.189\text{Å}^{\circ [100]}$ $c=5.185\text{Å}^{\circ}$	$a=3.097\text{Å}^{\circ}$ $c=4.926\text{Å}^{\circ}$ $a=3.112\text{Å}^{\circ}$ $c=4.982\text{Å}^{\circ}$

Table 2.1 – Les paramètres de maille des nitrures pour les deux structures : Zinc-blende et Wurtzite.

Selon ces valeurs, le rapport c/a de la maille de GaN pour la structure WZ se rapproche de la valeur théorique pour une structure hexagonale parfaite (1.633)^[99]. Dans le reste de notre étude, nous allons aborder uniquement la structure WZ qui sera utilisée pour notre composant.

1.1.1 La polarisation spontanée P_{sp} du nitrure de gallium GaN

La structure WZ du GaN contient deux couches hexagonales formées par des cations (Ga-3) et des anions (N-3). Lors de l'épitaxie du GaN (ou AlN) selon l'axe $\{c\}$, la séquence de superposition des couches atomiques est inversée le long des deux directions du plan (0001). Deux séquences différentes de la superposition atomique se produisent dans les deux directions à cause de la non centrosymétrie des cristaux du GaN, c'est-à-dire que les liaisons pendantes

à la surface du matériau dans les directions (0001) et (000-1) ne sont pas identiques. Cette superposition conduit à des faces polaires : face gallium (Ga sur la position haute de la direction (0001)) ou face azote (N sur la position haute de la direction (000-1)) (Figure 2.2) ^[101].

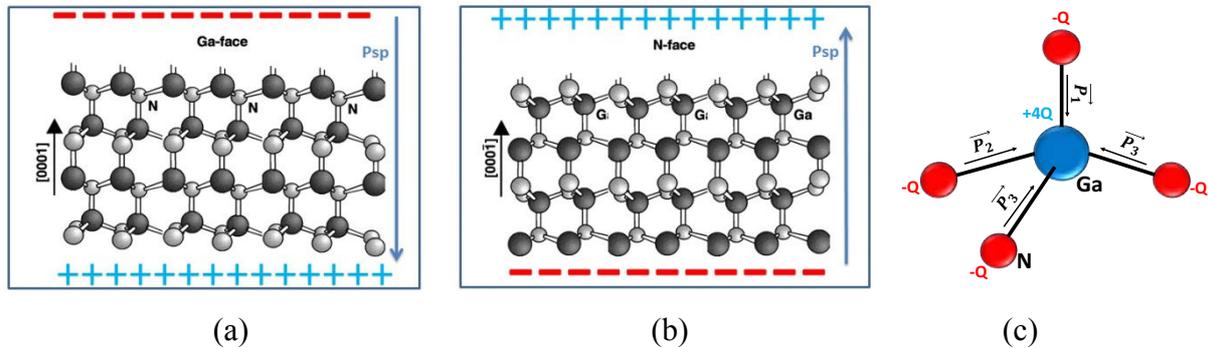


Figure 2.2 : Schéma représentatif de la structure cristalline Wz du GaN : (a) Ga-face, (b) N-face et (c) Polarisation Psp dans un tétraèdre GaN

En général, la surface du GaN est toujours terminée par des atomes de gallium (Ga), en utilisant la technique d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques EPVOM (aussi connue sous les acronymes anglophones MOVPE - metalorganic vapor phase epitaxy ou MOCVD - metalorganic chemical vapor deposition). En revanche, l'utilisation de la technique d'épithaxie MBE (Épithaxie par jet moléculaire) permet de contrôler le type de surface de la couche GaN avec l'optimisation des conditions de croissance ou avec l'utilisation d'une couche de nucléation ^[102]. Pour les capteurs de gaz, la polarité de surface est un paramètre très important, puisqu'elle affecte directement le mécanisme de détection des molécules de gaz ^[101]. Nous expliquerons cette partie en détail dans le chapitre qui suit.

D'un autre côté, chaque atome dans un tétraèdre est identifié par son propre caractère ionique (électronégativité) : 1,81eV pour le gallium (Ga) et 3,04eV pour l'azote (N) ^[103]. Une liaison entre ces deux atomes est caractérisée par une dissymétrie de la répartition des charges. Cette dissymétrie conduit à la création d'une polarisation électronique représentée par des charges négatives (-Q) autour du N et des charges positives (+Q) autour du Ga (Figure 2 (c)). Dans cette structure du GaN, le centre géométrique des charges négatives ne coïncide pas avec le centre des charges positives, ce qui entraîne l'apparition de ce qu'on appelle une polarisation électrique spontanée (P_{sp}) dans chaque tétraèdre. Ces dipôles élémentaires (-Q, +Q) s'ajoutent pour donner, dans la structure, une polarisation spontanée macroscopique orientée suivant l'axe de croissance [0001]. Dans le cas d'une couche GaN Ga-face, la polarisation spontanée conduit à l'apparition d'une charge globale négative en surface comme le montrent les figures 2.2-a et 2.2-b.

Il est important de mentionner que la polarisation spontanée est supposée être homogène à la profondeur d'une couche GaN, ce qui rend ses propriétés électriques très sensibles aux états de la surface. Ce phénomène représente une clef essentielle pour les capteurs de gaz. Dans le cas des matériaux ternaires comme l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, la polarisation spontanée est décrite par une relation non linéaire reliant la composition et les valeurs des constantes (P_{sp}) des deux binaires GaN et AlN dont le troisième terme correspond à une correction quadratique liée au paramètre de courbure comme le montre l'expression suivante :

$$P_{sp}^{AlGaN} = x \times P_{sp}^{AlN} + (1 + x) \times P_{sp}^{GaN} - b \times x \times (1 - x) \quad (1)$$

- x : concentration en aluminium dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
- P_{sp}^{AlGaN} : polarisation spontanée de l'AlGaN [cm^{-2}]
- P_{sp}^{AlN} et P_{sp}^{GaN} : polarisation spontanées des binaires AlN et GaN
- b : paramètre de courbure de la polarisation spontanée dans l'AlGaN.

En effet, cette polarisation ne dépend que de la configuration électronique ou de la distribution des charges électriques (dipôles élémentaires) dans une liaison N-Ga, donc aucune contrainte mécanique ne peut l'affecter. Néanmoins, les hétéro-structures composées de multicouches de matériaux différents ne sont pas exemptées de ce type de contraintes, qui vont engendrer un autre type de polarisation lié aux contraintes mécaniques (polarisation piézoélectrique).

1.1.2 La polarisation piézoélectrique P_{pz} du GaN

Le phénomène piézoélectrique dans les matériaux semi-conducteurs est dû en général à des contraintes mécaniques, qui entraînent des déformations des liaisons covalentes entre les atomes voisins constituant la structure. Ces contraintes mécaniques sont attribuées aux différences de paramètres de maille d'un matériau à l'autre. Ainsi, l'épitaxie d'une couche possédant différents paramètres de maille [a et c] avec le substrat pousse la couche supérieure à adapter son paramètre de maille [a] à celui du substrat. Ce processus conduit à un développement des stress et la couche va subir des contraintes de compression ou de tension, comme le montre la figure 2.3. Sous l'effet de l'épaisseur, le stress augmente avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à un certain niveau : épaisseur critique, après lequel la couche se relaxe et l'épitaxie se fait avec les paramètres de maille initiaux de cette couche, et la polarisation piézoélectrique devient nulle.

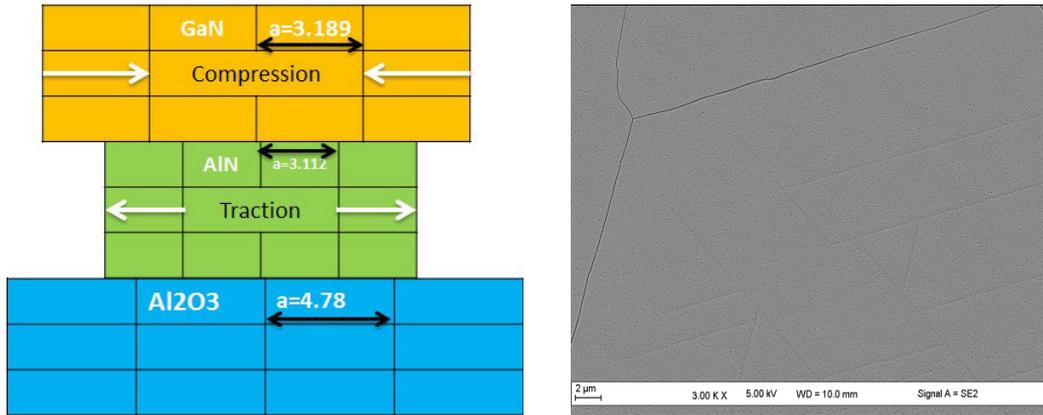


Figure 2.3 : (a) Effet de désaccord de maille sur l'épitaxie de couches de nitrures, (b) Cracks dus à la relaxation de la couche élaborée

Ce phénomène de relaxation est souvent suivi par une génération des dislocations ou des fissures, comme il est illustré dans la figure 2.3-b.

Pour une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, la polarisation piézoélectrique P_{pz} peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$P_{pz} = 2 \frac{a-a_0}{a_0} \left(e_{31} - e_{33} \frac{c_{13}}{c_{33}} \right) \quad (2)$$

- a et a_0 : paramètres de maille dans le plan de la structure contrainte et à l'équilibre [Å]
- e_{31} et e_{33} : constantes piézoélectriques [cm^{-2}]
- c_{13} et c_{33} : constantes élastiques [GPa]

Contrairement à la polarisation spontanée, la direction de la polarisation piézoélectrique dépend de l'état mécanique de la couche élaborée (sous contraintes de compression ou de tension). Pour une couche en tension, $\Delta a = a - a_0 > 0$. La polarisation P_{pz} est positive (dans la direction [0001]) et elle est négative dans le cas contraire. Quelques valeurs des constantes piézoélectriques et élastiques de GaN et AlN sont données dans le tableau suivant ^[104,105].

	GaN	AlN
a (Å)	3,189	3,112
c (Å)	5,185	4,982
e_{31} ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)	-0,49	-0,60
e_{33} ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)	0,73	1,46
c_{13} (GPa)	110	100
c_{33} (GPa)	390	390

Table 2.2 : Constantes piézoélectriques et élastiques de GaN et AlN

1.1.3 La polarisation résultante des GaN et AlGaN

En général, la polarisation totale dans une hétéro-structure est représentée par la somme des polarisations spontanées et piézoélectriques. Puisque la direction de P_{sp} dépend des contraintes de la couche, les polarisations P_{sp} et P_{pz} (P_{TOT}) s'ajoutent dans le cas où la couche est en tension, et elles se soustraient si la couche est en compression, comme il est illustré dans la figure 2.4 :

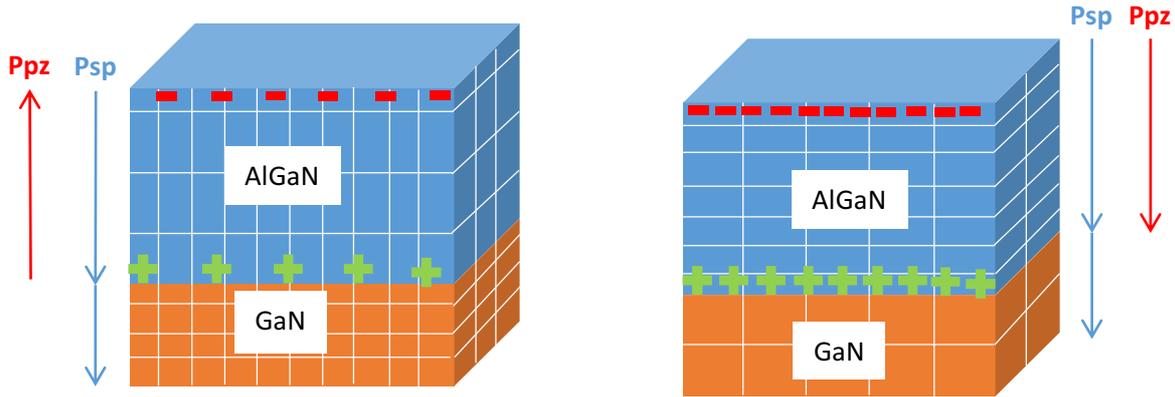


Figure 2.4 : Orientation des polarisations P_{sp} et P_{pz} dans les deux cas : (a) Contrainte en compression et (b) Contrainte en tension

Dans le cas de la couche AlGaN, la polarisation P_{pz} peut être estimée en utilisant la loi de Vegard donnée par la formule suivante ^[105] :

$$P_{pz}^{AlGaN} = x * P_{pz}^{AlN} + (1 + x) * P_{pz}^{GaN} - b * x * (1 - x) \quad (3)$$

- P_{pz}^{AlGaN} : polarisation piézoélectrique de la couche l' $Al_xGa_{1-x}N$
- x : concentration en aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$
- P_{pz}^{AlN} et P_{pz}^{GaN} : polarisation piézoélectrique des binaires AlN et GaN
- b : paramètre de courbure de la polarisation piézoélectrique dans l' $AlGaN$.

La figure 2.4 représente les deux polarisations pour une structure AlGaN/GaN. La couche GaN est relaxée selon son désaccord de maille avec le saphir. C'est la raison pour laquelle la P_{sp} est présente. L'intérêt de ces polarisations est la possibilité de produire des charges libres au niveau de l'interface AlGaN/GaN, données avec la relation suivante :

$$\pm\sigma = P_{TOT}^{AlGaN} - P_{sp}^{GaN} \quad (4)$$

- σ : densité de charges
- P_{TOT}^{AlGaN} et P_{sp}^{GaN} : polarisation $P_{pz}+P_{sp}$ des couches AlGaN et GaN

Cette formule montre que les charges électriques se dispersent dans les deux bords de la couche AlGa_N, sous le contrôle d'un champ électrique ($P_{sp}+P_{pz}$). Les charges négatives s'accumulent sur la surface (pour une couche Ga-face) et les charges positives s'accumulent dans l'interface AlGa_N/Ga_N, mais dans le côté AlGa_N. Cela conduit à une accumulation des charges négatives (électron) côté Ga_N, formant ce qu'on appelle le gaz d'électrons bidimensionnel (2-DEG) dans le canal. Ce gaz d'électrons est très sensible à l'état de surface de la couche AlGa_N, ce qui permet à une telle structure AlGa_N/Ga_N d'être un excellent capteur de gaz.

1.2 Les propriétés électriques et électroniques du GaN

1.2.1 Structure de bande

Les matériaux semi-conducteurs sont généralement modélisés à l'aide de la théorie des bandes d'énergie connue par « Bandgap Energy ». Ce dernier étant défini comme l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de valence (dans la bande de valence E_v) lié à un atome de devenir un électron de conduction (dans la bande de conduction E_c) qui se déplace librement dans le réseau cristallin et qui servent de support de charge pour conduire le courant électrique. En effet, ce gap d'énergie est un paramètre caractéristique pour chaque matériau. Il est généralement dû aux couplages spin-orbite et au champ électrique cristallin. Sous l'effet de ces deux paramètres, la bande de valence se divise en différents niveaux d'énergie ou sous-bande.

Les semi-conducteur du groupe III-Nitrides possèdent en général un gap direct. Ainsi, le maximum de la bande E_v et le minimum de la bande E_c sont alignés, comme le montre la figure 2.5 :

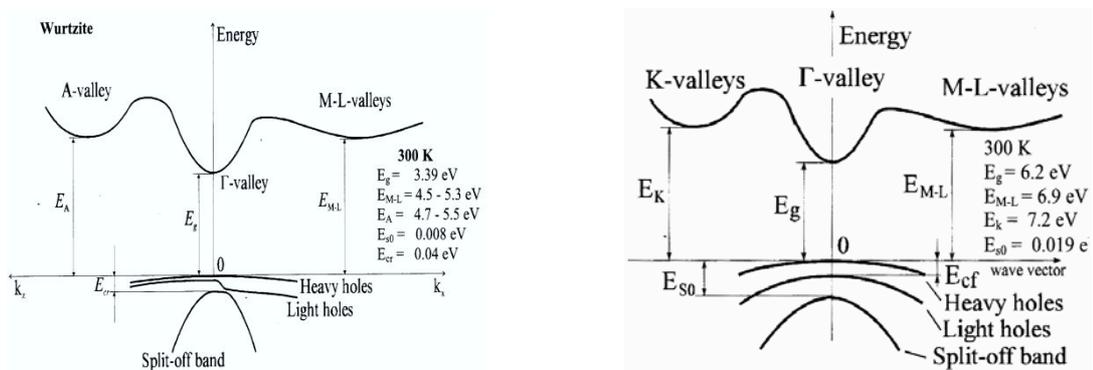


Figure 2.5 : Structure de bande des GaN et AlN pour la structure WZ ^[106-109]

Pour un alliage AlGa_N, le gap est une bande directe et elle dépend de l'incorporation de l'aluminium dans la couche AlGa_N. Le gap est calculé en utilisant la loi de Vegard suivante :

$$E_g^{AlGaN} = x * E_g^{AlN} + (1 + x) * E_g^{GaN} - b * x * (1 - x) \quad (4)$$

E_g^{AlGaN} , E_g^{AlN} et E_g^{GaN} : énergie de la bande interdite des couches : AlGa_N, AlN (6.2 [107,108]), et GaN (3.504 [107,109])

b : constante

x : incorporation de l'aluminium dans la couche AlGa_N

Elle est aussi affectée par la température du réseau, ainsi que par les contraintes des matériaux. La contrainte modifie à la fois la largeur de la bande interdite et les niveaux d'énergie de la bande de valence [110,111]. En revanche, la température affecte inversement l'énergie de la bande interdite selon deux mécanismes : la dilatation thermique et les interactions électron-phonon [112-115] :

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5)$$

E_0 : énergie de la bande interdite à 0K

α et β : constantes, 0.599meV.K⁻¹ et 880K respectivement

T : température

Par conséquent, un matériau avec une large bande interdite doit avoir une faible densité intrinsèque des porteurs, donc moins de contributions de ces porteurs dans la conduction de matériaux, surtout pour des températures élevées. Cette propriété rend ce type de matériaux très favorable pour une application de capteur de gaz à haute température.

1.2.2 La mobilité des charges :

Un autre paramètre très important pour des transistor HEMT (High Electron Mobility Transistor) à base d'hétéro-structure AlGa_N/Ga_N est la mobilité des porteurs. Ce paramètre est très sensible à la température du réseau. La mobilité est calculée à l'aide de la formule suivante [116] :

$$\mu = \mu_{min} \left(\frac{T}{300} \right)^\beta + \frac{\mu_{max} \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha - \mu_{min} \left(\frac{T}{300} \right)^\beta}{1 + \left(\frac{N_{tot}}{N_{ref}} \right)^\gamma} \quad (6)$$

dans laquelle T est la température, N est la concentration des porteurs, et α , β et γ des paramètres propres à chaque semi-conducteur.

En utilisant les valeurs de ces paramètres reportées par Pearton *et al.*^[117] dans le cas de GaN, la variation de la mobilité en fonction de la température et de la concentration des porteurs est représentée dans la figure 2.6 :

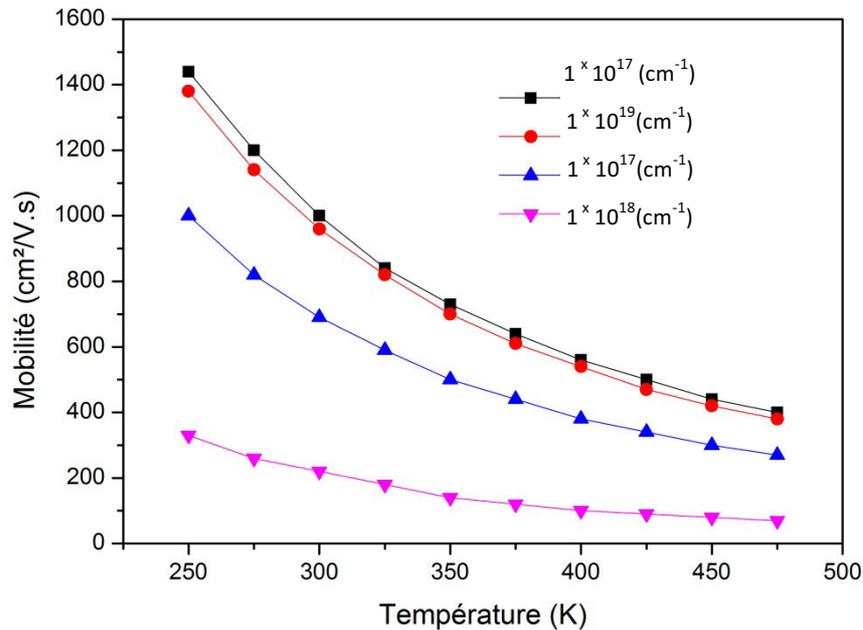


Figure 2.6 : Variation de la mobilité en fonction de la concentration de porteurs et de la température

Nous remarquons que la mobilité est fortement affectée par la densité des porteurs, ainsi que par la température, puisque l'augmentation de ces deux facteurs conduit à une diminution de la mobilité. Ainsi, l'effet de la température est élevé pour des concentrations de porteurs faibles. Une chute de mobilité de 900 (cm²/V.s) pour une concentration de porteur de 10¹⁵(cm⁻³) est entre 250k et 475k. Par contre, pour une concentration de 10¹⁸ (cm⁻³), pour la même variation de température, la mobilité chute de 260 (cm²/V.s) uniquement.

Deux autres paramètres peuvent directement affecter la mobilité à savoir, la conductivité et la dilatation thermique. La conductivité thermique représente la capacité du matériau à transférer une quantité de chaleur par une unité de temps et une unité de surface. Pour le GaN, elle est de l'ordre de 1,3 (W/Kcm)^[112,116]. La dilatation thermique donne une information sur la façon dont le matériau se dilate ou se contracte avec la température^[112,116]. Elle varie en fonction de la température et en fonction de l'orientation a ou c. Tous ces paramètres vont être intégrés comme des paramètres essentiels dans la simulation qui va être décrite dans la section suivante.

1.3 Principe de fonctionnement d'un capteur à base d'hétérostructure AlGaN/GaN

L'hétérostructure AlGaN/GaN est caractérisée par la formation d'un gaz d'électron 2-DEG au niveau de l'interface AlGaN/GaN. La variation de la concentration de ce gaz d'électrons est fortement liée à la variation du potentiel au-dessous de la grille au niveau de l'interface grille/AlGaN. Le courant entre le drain et la source est donné en fonction de la tension de polarisation de la grille par l'équation (7) qui est dérivée de la solution des équations de Poisson et Schrodinger à 1 dimension (one dimension 1-D) ^[118] :

$$I_{ds} = \frac{\varepsilon W_g}{d} [V_{gs} - V_{th} - E_F] v(x) \quad (7)$$

- ε et d : permittivité et épaisseur de la couche AlGaN
- W_g : largeur de la grille
- $v(x)$: vitesse de porteurs de charges à la position x dans le canal
- V_{gs}, V_{th} et E_F : tension de polarisation de la grille, tension de seuil, et niveau de fermi de la couche GaN

Selon cette équation, la tension de la grille a un effet direct sur le courant du canal I_{ds} . Le contact entre la grille et la couche d'AlGaN est un contact Schottky, qui est caractérisé par une différence de potentiel électrostatique due à la différence dans les fonctions de travail de ces deux matériaux. Cette barrière de potentiel conduit à la formation d'une région de charge d'espace sous la grille. Par conséquent, toute variation de la polarisation de la grille V_{gs} induit des changements dans la région de charge d'espace, et donc le courant de sortie I_{ds} . Parmi les avantages d'un capteur de gaz à base de cette structure est la sensibilité du gaz d'électron 2-DEG aux états de surfaces situées dans l'interface entre la grille (Pt) et la couche AlGaN. De cette manière, le transistor HEMT est sensible aux molécules de gaz qui provoquent un changement mesurable dans le courant de sortie I_{ds} .

Afin d'optimiser le fonctionnement de notre capteur, une modélisation et une simulation de la structure AlGaN/GaN ont été faites. En effet, le travail présenté dans ce mémoire vient compléter un autre travail effectué par un Doctorant au sein de la même équipe, porté sur la modélisation et la simulation d'un capteur de gaz utilisant un transistor HEMT à base d'hétérostructure AlGaN/GaN ^[119]. Le travail présenté dans ce rapport est principalement basé sur la simulation effectuée précédemment, et nous allons présenter les principaux résultats de cette simulation dans la section suivante.

2. Modélisation et optimisation de l'hétérostructure AlGaN/GaN

La fabrication d'un composant électronique performant est précédée obligatoirement par une étape de modélisation et de simulation pour l'optimisation de tous les paramètres qui ont un effet sur les performances du composant final. Cette étape permet aussi de bien comprendre les phénomènes physiques liées au fonctionnement de ce type de capteurs.

Dans une structure HEMT AlGaN/GaN, les paramètres les plus importants sont la concentration du gaz d'électrons (2-DEG) et la mobilité de ces charges libres. La formation du 2-DEG dépend essentiellement du type, de la qualité cristalline et de l'épaisseur des couches des matériaux utilisés. La formation du 2-DEG dans la structure AlGaN/GaN est due principalement à deux phénomènes : le premier est lié à l'écart entre les niveaux de bandes de conduction (E_c) à l'interface AlGaN/GaN (band bending). L'équation de Poisson explique parfaitement ce phénomène :

$$\frac{d}{dx} \left(\varepsilon(x) \frac{d\phi}{dx} \right) = \frac{-q[N_D - n[\phi]]}{\varepsilon_0} \quad (8)$$

En revanche, le deuxième phénomène est un phénomène quantique qui explique la discrétisation des niveaux d'énergie qui se produit à l'interface. Ce phénomène est mieux décrit par l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{m^*(x)} \frac{d}{dx} \right) \psi + V(x) = E\psi \quad (9)$$

ψ	: fonction d'onde d'un électron
E	: énergie d'électron
$V(x)$: énergie potentielle rencontrée par l'électron
\hbar	: constant de Planck
$m^*(x)$: mass effective d'un électron
x	: coordonnée spatiale linéaire

En conséquence, résoudre l'ensemble de l'équation Schrödinger-Poisson permet d'obtenir des informations sur la densité des charges (n_s) dans l'interface AlGaN/GaN, et de tracer le diagramme des bandes d'énergie. Ces paramètres seront utilisés pour l'optimisation de notre capteur.

2.1 La densité des charges du gaz d'électrons et les caractéristiques I-V

L'utilisation du modèle décrit par Li et al. ^[118] pour une structure HEMT AlGaN/GaN permet d'obtenir la caractéristique courant-tension, dans laquelle le courant dans le canal est donné par l'équation (10) :

$$I_{ds} = W_g q v(x) n_s(x) \quad (10)$$

W_g , $v(x)$ et $n_s(x)$ sont respectivement la largeur de la grille, la vitesse et la densité des porteurs de charge pour une position x dans le canal. La densité des porteurs de charges peut être donnée par l'équation (11), selon la solution d'auto-cohérence des équations Poisson-Schrödinger en une dimension (1-D) :

$$n_s = \frac{\varepsilon}{qd} (V_{gs} - V_{th} - E_F) \quad (11)$$

- n_s : densité des porteurs de charges dans le canal
- ε et d : permittivité et épaisseur de la couche $Al_mGa_{(1-m)}N$
- V_{gs} : tension appliquée sur la grille
- V_{th} : tension de seuil
- $E_F = k_1 + k_2 n_s^{1/2} + k_3 n_s$: niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction de la couche de GaN

k_1 , k_2 , et k_3 sont des paramètres dépendant de la température ; ils sont obtenus à partir de trois valeurs différentes de n_s et d' E_F obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger pour une température donnée ^[120-123].

$$V_{th} \text{ est donnée par : } V_{th}(m) = \phi_b(m) - \Delta E_c(m) - \frac{qN_D d^2}{2\varepsilon(m)} - \frac{\sigma_{pz}(m)d}{\varepsilon(m)} \quad (12)$$

- ϕ_b : hauteur de la barrière Schottky
- ΔE_c : discontinuité de la bande de conduction au niveau de l'interface AlGaN/GaN
- N_D : concentration de dopage de la couche AlGaN
- σ_{pz} : densité des charges au niveau de l'interface

La variation de la vitesse des électrons en fonction du champ électrique est modélisée à l'aide d'un modèle décrit avec précision. La vitesse de dérive pour un faible champ électrique, et en même temps pour des régimes de vitesse de saturation est :

$$v(E) = \frac{\mu_0 E + v_{sat} \left(\frac{E}{E_T}\right)^4}{1 + \left(\frac{E}{E_T}\right)^4 + \alpha \left(\frac{E}{E_T}\right)} \quad (13)$$

- $v(E)$: vitesse des porteurs
- μ_0 : mobilité des porteurs au faible champ électrique
- E : champ électrique dans le canal
- v_{sat} : vitesse de saturation des porteurs
- E_T : champ électrique critique

En outre, le modèle de la mobilité à faible champ électrique en fonction de la tension de la grille est fait en utilisant l'expression de ^[121] :

$$\mu_0 = \frac{p_1}{p_2 + (V_{gs} + p_3)^2} \quad (14)$$

Les p_1 , p_2 , et p_3 sont des paramètres expérimentaux.

Dans notre modèle final, la mobilité des porteurs de charges, la vitesse de saturation et la bande d'énergie, en fonction de la température sont ajoutés ^[124].

Les caractéristiques I-V sont ensuite calculées en intégrant le courant le long du canal. Dans le modèle, les conditions aux limites sont appropriées aux résultats, afin d'obtenir deux systèmes d'équations non linéaires. La solution de ce système d'équations permet de tracer le courant pour les deux régions : faible champ et vitesse de saturation séparément. La combinaison de ces deux derniers permet de tracer la courbe I-V sur les deux régions ^[118]. L'effet de la polarisation de la grille et la température de fonctionnement sur la caractéristique I-V est présenté dans la figure 2.7.

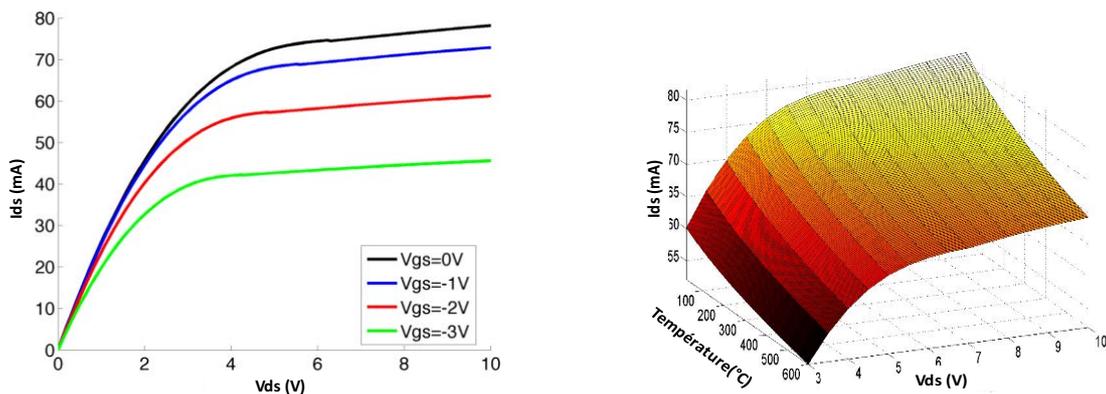


Figure 2.7 : a) Caractéristiques I-V en fonction de la polarisation de la grille, b) Effet de la température sur le courant de sortie I_{ds}

La simulation montre que l'augmentation de la température de fonctionnement conduit à une diminution du courant de saturation I_{ds} . Cette diminution peut être attribuée à la diminution de la mobilité des charges de 2-DEG, et par conséquent, la diminution de la densité de ce dernier ^[125,126].

2.2 Mécanismes de détection des molécules de gaz

Le mécanisme de détection dépend de plusieurs facteurs, parmi eux : le type de gaz, la température de fonctionnement, le type de catalyseur et la surface d'AlGaN^[74]. En général, la réaction des molécules de gaz, oxydant ou réducteur, se fait soit sur la surface de la couche fonctionnelle (Pt), ou directement à l'interface Pt/AlGaN dans le cas d'une couche Pt poreuse.

Les réactions des molécules de gaz se font en deux étapes : physisorption et chimisorption. En premier temps, la dissociation des molécules sur la surface de la couche fonctionnelle conduit à une formation des ions d'oxygène chargés négativement dans le cas du NO₂, ou des ions d'hydrogène chargés positivement dans le cas du NH₃. Ces ions diffusent rapidement dans la couche fonctionnelle à travers des pores ou des joints de grains, et forment une chimisorption sur des sites d'adsorption à la surface AlGaN^[38, 127]. Un autre mécanisme de détection peut être décrit par la possibilité des molécules de gaz ou des ions à interagir capacitivement avec les sites d'adsorption à la surface AlGaN à travers les pores. Le mécanisme de détection du NH₃ a également été signalé comme un mécanisme « triple point », dans lequel les molécules du NH₃, la couche fonctionnelle, et la surface des semi-conducteurs sont tous en contact à la fois^[128]. Cela nécessiterait une couche de Pt très poreuse. Concernant la détection du monoxyde d'azote NO, il a été rapporté parfois comme un gaz réducteur qui ne se dissocie pas facilement sur Pt, et nécessitant donc une couche poreuse pour la détection. Dans tous les cas, dans le modèle développé par Bishop et al.^[129], les sites d'adsorption et les états d'interface sont modélisés comme des charges électriques. La figure suivante résume les différents mécanismes de détection possible pour les trois gaz cibles :

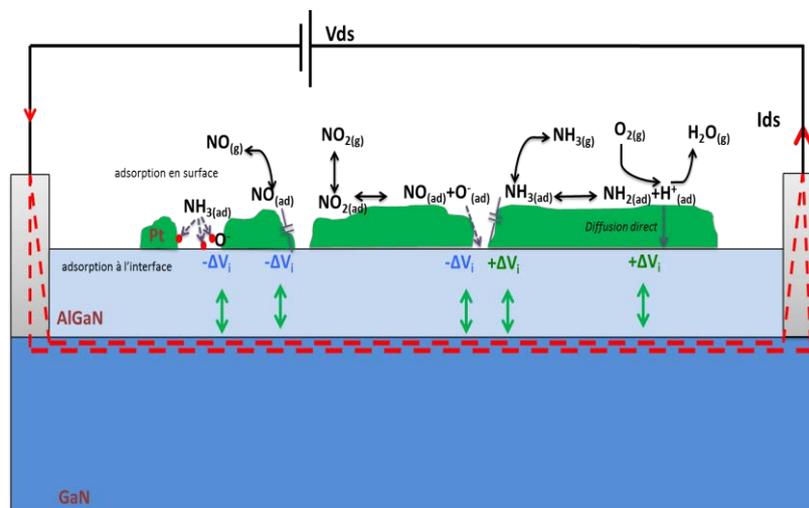


Figure 2.8: Différentes réactions possibles des trois gaz cibles sur la couche fonctionnelle (Pt)

Cette procédure de détection conduit à une variation de la hauteur de la barrière Schottky à l'interface Pt-AlGaN, ce qui conduit à une variation de la tension du seuil du transistor HEMT. Dans tous les cas, le décalage de tension pour les mécanismes dissociatifs modélisé à l'aide d'un isotherme Tempkin est exprimé par ^[75, 130] :

$$\Delta V = \frac{\rho N_i \theta}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (15), \quad \theta = \frac{K \sqrt{P_{gas}}}{1 + K \sqrt{P_{gas}}} \quad (16)$$

- N_i : concentration des états d'interface disponibles
- ρ : moment dipolaire associé à la chimisorption entre les ions de gaz et les pièges d'interface
- ε : permittivité de la couche dipolaire
- θ : fraction des pièges d'interface liés par des molécules de gaz ionisées
- K : constante d'équilibre de taux d'adsorption et de désorption
- P_{gas} : pression partielle du gaz

K est une fonction qui dépend à la fois de la température et de la concentration de gaz. Elle peut être obtenue à partir d'expériences thermodynamiques. Cette expression pour la variation de la tension de seuil, suppose un équilibre entre l'adsorption et la désorption du gaz, dans lequel K et la couverture de surface ne changent pas dans le temps.

2.3 Effet de l'incorporation de l'aluminium et de l'épaisseur de la couche AlGaN sur les performances des capteurs

Une autre considération pour la fabrication d'un capteur de HEMT est l'épaisseur de la couche AlGaN et la quantité d'aluminium incorporée dans cette couche. L'épaisseur est directement liée à la présence du gaz d'électron 2-DEG. Cela est dû à la polarisation induite à l'interface AlGaN/GaN ^[120], comme il a été expliqué dans la section précédente. En outre, le pourcentage d'aluminium incorporé dans la couche AlGaN détermine la tension du seuil due à l'effet de la polarisation totale (P_{sp} et P_{pz}) à l'interface AlGaN/GaN selon l'équation (12). La Figure 2.9 représente la variation de la sensibilité et le Delta I du capteur en fonction de l'incorporation de l'aluminium et de l'épaisseur (d) de la couche de polarisation AlGaN pour une tension de grille de 0V.

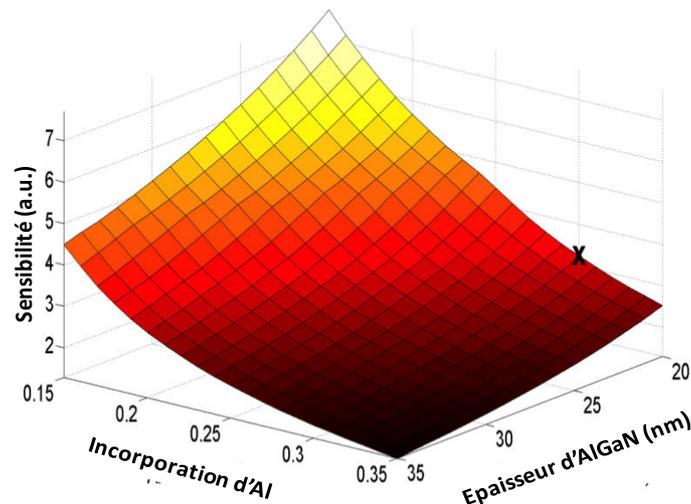


Figure 2.9 : Effet de l'épaisseur de la couche AlGaN et l'incorporation d'aluminium sur la sensibilité de capteurs

Les résultats de la simulation montrent que la sensibilité du capteur est inversement proportionnelle à la teneur en aluminium. Cela s'explique par le fait qu'une faible incorporation d'aluminium diminue le courant initial du HEMT, de sorte que la variation relative du courant soit plus grande lorsque la densité de 2-DEG est faible. Cependant, le courant du capteur mesuré dans ce cas serait très faible. Aussi, Bykhonski *et al.* et Bourret *et al.* ont démontré que pour une faible concentration d'Aluminium, une couche barrière AlGaN épaisse peut être élaborée puisque la contrainte effective est faible^[131,132]. En effet, l'augmentation de l'épaisseur de la couche barrière conduit à une augmentation de l'énergie totale de déformation (contrainte) présente dans le système. Au-delà d'une certaine épaisseur appelée épaisseur critique, l'énergie de déformation stockée dans la couche AlGaN peut conduire à la formation rapide de dislocations.

Ces deux paramètres ont un effet direct sur le confinement des porteurs de charges dans le canal, et par conséquent, sur la tension du seuil. Cette dernière diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d'AlGaN et l'incorporation de l'Al. Nous voyons que, pour une épaisseur optimale d'AlGaN de 20nm, le Delta I (ΔI) est optimisé pour une incorporation d'aluminium supérieure à 25%, et il est relativement stable au-dessus de cette valeur.

2.4 Effet de la dimension de la couche fonctionnelle sur les performances du capteur

Les dimensions de la grille ou de la couche fonctionnelle sont des facteurs très importants pour un fonctionnement optimal du capteur. Afin d'évaluer la performance du capteur pour différentes conceptions de grille, la sensibilité et le ΔI du capteur ont été simulés pour

différentes longueurs (L_g) et largeurs (W_g) de la grille. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 2.10.

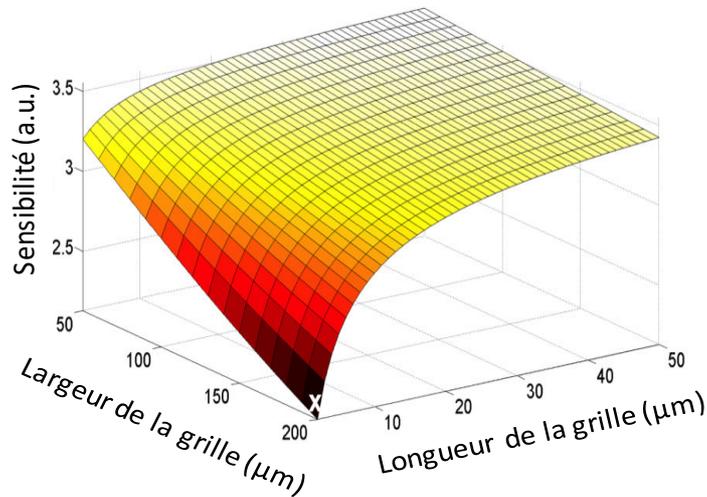


Figure 2.10 : Effet des dimensions de la couche fonctionnelle sur la sensibilité du capteur

A partir de ces résultats, nous constatons que la sensibilité est inversement proportionnelle au rapport (W_g / L_g). La sensibilité diminue pour une diminution de la longueur de la grille ou une augmentation de la largeur de la grille. Pour des grilles très courtes, une plus forte proportion des porteurs de charges 2-DEG sont au-dessus du champ électrique critique, et leur vitesse est saturée. Cette situation entraîne une augmentation du courant sur toute la longueur du canal. Etant donné que le courant initial est augmenté, la variation relative du courant lors de l'exposition du capteur au gaz est diminuée, ce qui entraîne la diminution observée de la sensibilité et de l'augmentation de (ΔI). En revanche, les performances des capteurs augmentent avec la diminution de la longueur de la grille. En outre, une longue distance entre la source et le drain augmente la probabilité que les électrons soient piégés par des pièges des charges dans la couche tampon, ce qui affecte la stabilité du capteur.

D'un autre côté, l'épaisseur de la couche fonctionnelle a un grand effet sur les performances du capteur, surtout en termes de sélectivité. Nous allons l'aborder dans le chapitre 4. Il est évident que la morphologie et l'épaisseur de la grille affectent directement les mécanismes de détection de gaz. Ce phénomène a été rapporté pour les NO_2 , NO et NH_3 en utilisant des dispositifs à base de Schottky^[128, 133]. Il a été démontré que le NH_3 peut être détecté pour une grille de Pt d'une épaisseur de 10-20nm^[71,76,77], tandis que la sensibilité au NO semble être perdue à une épaisseur d'au moins 75 nm^[75]. Ceci est probablement dû au fait que le NO nécessite la présence de trous pour atteindre la surface AlGa N (une couche poreuse de Pt).

2.5 Effet de la polarisation de la couche fonctionnelle sur les performances des capteurs

Dans le cas d'un transistor HEMT, le contrôle de la densité des charges dans le canal se fait par la polarisation de la grille. Il est également possible, dans le cas d'un capteur de gaz, d'appliquer une polarisation supplémentaire sur la couche fonctionnelle, afin de régler les caractéristiques du capteur en temps réel.

La figure 2.11 présente l'effet de la polarisation de la couche fonctionnelle sur la sensibilité du capteur. La modulation de la polarisation de la grille permet une grande plage de réglage de la sensibilité et des limites de détection. Une autre considération, lors de l'application d'une polarisation sur la grille, est de savoir comment cela affectera les mécanismes chimiques en ce qui concerne l'adsorption de gaz, la dissociation et la diffusion sur la zone de détection catalytique. Cette polarisation peut aussi chauffer localement la grille, qui peut également affecter le mécanisme de détection, suite à l'activation des pièges d'interface, ou de favoriser certaines réactions chimiques. Le ΔI est presque optimal autour d'une polarisation de la grille de 0V. Nous choisissons de l'utiliser comme un point de référence dans nos premières mesures d'exploitation. La sensibilité peut être ajustée en changeant la polarisation.

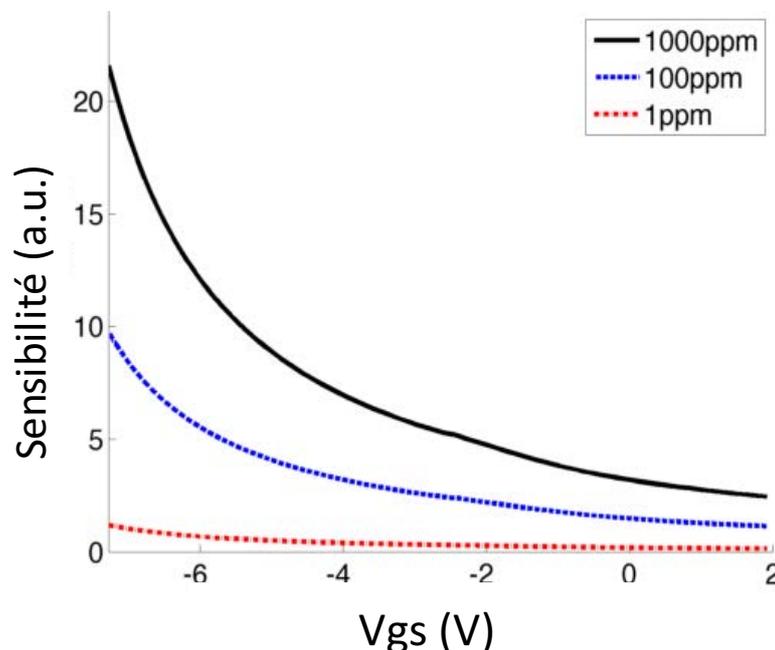


Figure 2.11 : Variation de la sensibilité en fonction de la polarisation de la couche fonctionnelle

Dans notre cas, nous avons choisi une épaisseur de la couche AlGa_N de 20nm, et une incorporation d'aluminium de 30% pour avoir un bon équilibre entre la sensibilité (S) et le Delta I, tout en assurant la bonne formation de 2-DEG

A partir de cette étape de simulation, l'optimisation des différents paramètres du capteur nous a permis de choisir deux conceptions différentes pour notre application :

- La première conception consiste à utiliser une structure avec un courant de sortie (I_{ds}) très faible (de l'ordre de nA). Cette conception a l'avantage d'obtenir une sensibilité (S) très élevée ($S = \frac{I_{Gas} - I_0}{I_0}$) avec l'utilisation d'une large couche fonctionnelle (L_g). Néanmoins, cette

conception donne un capteur standard, c'est à dire qu'on ne peut pas contrôler son fonctionnement surtout si le niveau de bruit dans le signal mesuré est de la même grandeur que celui de ce dernier, d'où le risque de perdre la sensibilité du capteur.

- La deuxième conception consiste à utiliser une structure qui a un courant de sortie (I_{ds}) élevé avec l'utilisation d'une courte couche fonctionnelle. Certainement, la sensibilité du capteur va être faible. Mais, cette conception est caractérisée par une grande flexibilité de contrôler le fonctionnement du capteur (la sensibilité) avec la polarisation de la couche fonctionnelle.

Par conséquent, nous décidons d'utiliser la deuxième conception avec une courte couche fonctionnelle, de sorte que nous conservions la stabilité du capteur et obtenions un grand ΔI . De plus, puisque nous visons la conception d'un capteur sensible aux trois gaz d'échappement, nous avons choisi d'utiliser une couche fonctionnelle (Pt) mince d'une épaisseur de 15-20nm. La vérification expérimentale de cette partie sera expliquée dans le chapitre 3.

D'autres paramètres sont liés à l'épitaxie de la structure AlGa_N/Ga_N et nécessitent une optimisation. Sauf que ces paramètres ne peuvent être optimisés en utilisant le modèle décrit précédemment, mais plutôt expérimentalement. Afin de valider cette étude théorique et d'optimiser les paramètres expérimentaux, des structures HEMT AlGa_N/Ga_N ont été fabriquées en utilisant la technique d'épitaxie MOVPE.

3. Technique d'épitaxie et élaboration de l'hétérostructure AlGa_N/Ga_N (MOVPE)

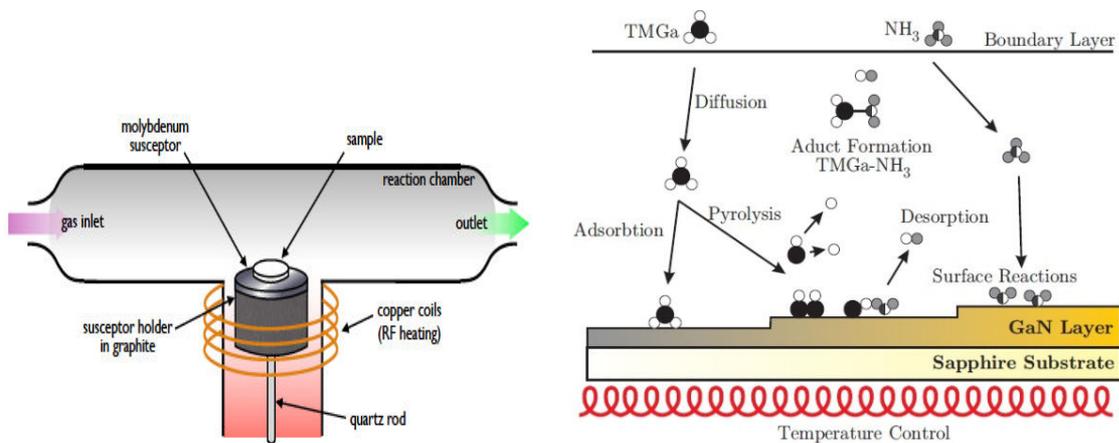
La méthode d'épitaxie en phase vapeur (MOVPE) généralement connue sous le terme d'épitaxie en phase de vapeur organométallique (MOCVD) est la principale technique de

l'épitaxie des nitrures III-V pour la fabrication à grande échelle. Une illustration du principe général de la croissance MOVPE est représentée dans la Figure 2.12.

Le processus de croissance est plus compliqué, car plusieurs réactions chimiques se produisent et doivent être contrôlées. La séquence de la croissance se décompose en 4 phases principales : entrée des précurseurs gazeux dans la chambre de croissance, pyrolyse des molécules pour obtenir de simples atomes ou molécules plus petites, diffusion / adsorption de ces derniers sur la surface du substrat, ce qui conduit à l'épitaxie de couches atomiques sur le substrat et la formation de sous-produits qui sont pompés vers l'extérieur de la chambre de croissance (exhaust).



-a-



-b-

-c-

Figure 2.12 : a) System d'épitaxie MOVPE, b) Chambre de croissance 'T' Shape, c) Processus d'épitaxie en utilisant la technique MOVPE ^[140]

Le system d'épitaxie MOVPE est composée de 3 parties principales : la chambre de croissance, le panneau de gaz et les sources des précurseurs. La pression de croissance est contrôlée entre 75 et 100Torr. L'azote et/ou l'hydrogène ont été utilisés comme gaz porteurs. Les sources des précurseurs du groupe III sont le Triméthylgallium (TMGa), le Triméthylaluminium (TMA), le Triméthylindium (TMIn), et le Triéthylborane (TEB) pour le gallium, l'aluminium, l'indium, et le bore respectivement. La source de l'azote est l'ammoniac (NH₃). Le réacteur contient une chambre en forme de 'T' avec un tube de silice horizontale rectangulaire et conique des deux côtés, qui représente l'entrée et la sortie de gaz, soudés à un tube de silice vertical, contenant un suspecter en graphite supporté par un axe de rotation ^[141]. Dans l'axe du tube vertical, un réflectomètre in-situ est installé pour effectuer des mesures en cours de croissance. Les données peuvent être utilisées plus tard pour analyser le taux de croissance, l'épaisseur, et la rugosité de la surface.

Dans ce travail, les températures de croissance du GaN sont généralement supérieures à 1000°C afin d'avoir une bonne qualité cristalline des couches élaborées, avec moins de défauts. En vue d'optimiser les performances électriques des dispositifs III-nitrures, il est important de bien choisir le substrat. Ce dernière est considérée comme la source des V-Defect. Arif et al. ^[136] ont étudié le rôle de ces défauts sur la performance des hétérostructures à base de III-Nitrures.

3.1 Substrats pour la croissance du GaN

Pour l'épitaxie des couches de nitrures de gallium, le substrat doit avoir des caractéristiques cristallographiques proches de celles du GaN. Plusieurs matériaux sont actuellement utilisés avec plus ou moins de réussite. Le tableau suivant reprend les principaux substrats utilisés pour l'hétéro-épitaxie ^[137-140] :

substrat	Structure cristalline	Dés. de maille Gan (%)	$\Delta(a/a)$ [$*10^{-6}K^{-1}$]	$\Delta(c/c)$ [$*10^{-6}K^{-1}$]
Al ₂ O ₃	Hex	16	7.5	8.5
6H-SiC	Hex	3.36	4.2	4.68
ZnO	Hex	1.9	2.9	4.75
Si	cub	17	3.59	

Tableau 2.3 : Les paramètres des principaux substrats utilisés pour l'épitaxie des couches GaN

Dans notre cas, le choix du substrat se fait selon deux critères : le désaccord de maille et la conductivité thermique. Le ZnO est présenté comme un substrat parfait pour la croissance du GaN du point de vue du désaccord de maille, mais ce matériau ne supporte pas les hautes températures. Le Silicium présente également une limitation en température, en plus de son grand désaccord de maille avec le GaN. En revanche, le SiC sous sa forme hexagonale (6H) présente un désaccord relativement faible (3,36%) avec le GaN, et une bonne conductivité thermique identique à celle du 3C-SiC ($4,9 \text{ W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Néanmoins, l'épitaxie d'une couche GaN sur un substrat SiC (0001) de polarisation Si conduit à une nitruration de Si-face qui pourrait conduire à la formation d'une couche SiN, ce qui empêcherait la croissance de bonne qualité de la couche GaN (croissance 3D avec une densité de dislocation élevée)^[141,142]. La croissance est généralement initiée avec une couche tampon d'AlN ou AlGaN à des températures aussi élevées que 1200°C , ce qui nécessite des flux d'azote nettement plus bas que pour GaN^[143,144].

Enfin, le saphire (Al_2O_3) présente un désaccord de maille de près de 16% avec le GaN ce qui conduit à obtenir des films de GaN avec des densités de défauts entre 10^6 cm^{-2} et 10^9 cm^{-2} . Ce substrat a une conductivité thermique relativement basse ($0,5 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$). S. Kim et al.^[145] ont montré que l'épitaxie d'une couche de GaN sur Saphire en commençant par l'épitaxie de cette couche à faible rapport III/V suivi par une augmentation de ce rapport pour une température de croissance élevée permet d'améliorer la qualité cristalline de la couche GaN élaborée et de diminuer la densité de dislocations. Le saphire présente l'avantage d'être moins cher à produire dans des dimensions pouvant aller jusqu'à 6 pouces. De plus, l'épitaxie d'une couche GaN sur saphire est bien optimisée et déjà commercialisée. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode d'épitaxie à deux étapes afin d'obtenir une bonne qualité cristalline et électrique de notre hétérostructure AlGaN/GaN.

En revanche, comme il a été expliqué dans la section de modélisation, le paramètre le plus important dans une structure AlGaN/GaN est le gaz d'électrons 2-DEG. La densité de ce gaz d'électrons est fortement liée à la qualité cristalline des couches élaborées, mais aussi à la conductivité électrique de la couche tampon. Une couche tampon résistive, en général du GaN, permet d'empêcher la diffusion des charges du canal vers le substrat sous l'effet de la polarisation, ou même sous l'effet de la température de fonctionnement. Le dopage d'une couche de GaN par le fer (Fe) permet d'augmenter la résistivité de cette couche.

La couche GaN-STNID (Non Intentionally Doped) est une couche GaN sans dopage. Elle présente une concentration de dopants de $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avec résistivité est très faible par

rapport à la couche GaN-STINS (Semi Insulating Standard) dopée de fer qui a une concentration de dopants de l'ordre de $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Nous constatons que la couche GaN-STINS est la couche la plus adaptée à notre application, vis-à-vis sa résistivité élevée. Sauf que cette couche est caractérisée par une densité des défauts (V-defect) élevée par rapport à la couche GaN-STNID, comme le montre la figure 2.14:

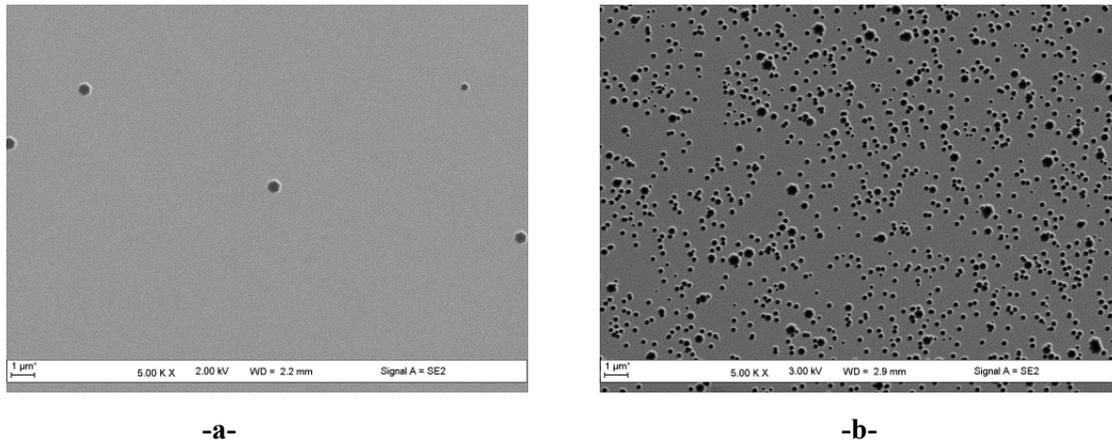


Figure 2.14 : Images SEM de l'état de surface d'une couche GaN élaborée sur une couche tampon : a) GaN_STIND, b) GaN_STINS

En effet, les dislocations du filetage (threading dislocations (TDs)) sont considérées comme la source principale de ce type de défauts ^[146-148]. Il existe trois types de dislocations : vis (screw), bord (edge) et mixte. Généralement, les défauts du type vis ont une taille plus grande que les dislocations du type mixte. En fait, les V-défauts apparaissent lors de la croissance d'une couche de GaN sur un substrat en désaccord de maille, avec un écart de coefficient de dilatation, comme le montre la figure suivante :

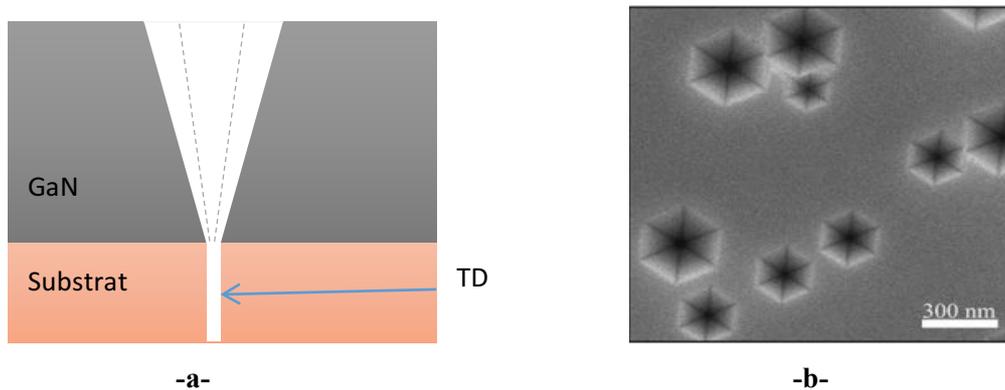


Figure 2.15 : a) Schéma représentatif de TD, b) Image SEM de TDs

En général, la densité normale de ces TD est de l'ordre de $10^8 / \text{cm}^2$. Néanmoins, l'optimisation des conditions de croissance permet de réduire la densité de ces TD. Nous voulons rappeler ici

que l'idée n'est pas d'optimiser la structure AlGa_n/Ga_n HEMT de nouveau, mais plutôt de l'adapter à notre application.

3.2 Étude de l'influence du gaz porteur sur les performances de HEMT AlGa_n/Ga_n

3.2.1 1^{ère} série de structures réalisées

Dans ces premières structures réalisées, nous avons utilisé une couche tampon de GaN-STINS avec une densité de dislocation inférieure à 10^9 /cm² sur un substrat de saphir.

Nous avons commencé l'élaboration de notre structure par l'épitaxie d'une couche GaN d'une épaisseur de 250nm déposée sur la couche tampon GaN-Fe. Ensuite, une couche AlGa_n a été élaborée avec une incorporation d'aluminium de 30% pour une épaisseur de 20nm.

Nous avons élaboré deux séries différents en utilisant l'hydrogène H₂ (Série_1) et l'azote N₂ (Série_2) comme gaz porteur pour chaque série.

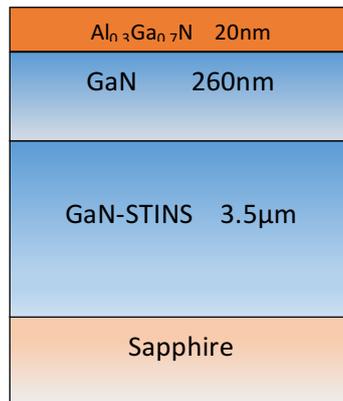


Figure 2.16 : Première structure HEMT AlGa_n/Ga_n élaborée

3.2.1.1 Caractérisations structurales et morphologiques

Les propriétés structurales des différents matériaux et leurs compositions ont été analysées à l'aide de diffractomètre de rayons X à haute résolution (High-resolution x-ray Diffractometry (HR-XRD)). La morphologie des échantillons a été examinée en utilisant le Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy AFM) et le Microscope Electronique à Balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM).

Selon les caractérisations HR-XRD dans la figure 2.17, nous constatons qu'il y a une bonne concordance entre la courbe de simulation (rouge) et celle de mesure (bleu) sur les deux échantillons. Le pic de la couche AlGa_n avec une bonne identification des franges d'épaisseur peuvent être observées, indiquant une bonne qualité structurale des couches élaborées.

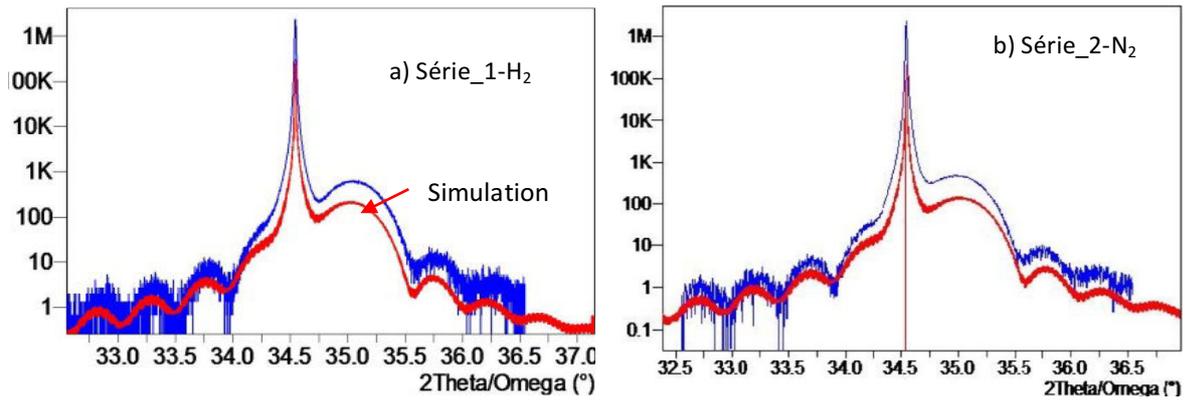


Figure 2.17 : Caractérisation DR-X des deux échantillons élaborés en utilisant : a) l'hydrogène H₂, b) le nitrogène N₂ comme gaz porteurs

En utilisant la simulation (fitting) des courbes HR-XRD, l'épaisseur de la couche AlGaN a été estimée à 20nm et l'incorporation de l'Aluminium à 30% pour ces deux premières séries de capteurs. Les caractérisations morphologiques AFM présentées dans la Figure 2.18 montrent que pour la structure Série_1-H₂, des marches et des terrasses atomiques sont clairement visibles, et la rugosité (RMS) a été évaluée autour de 0,31nm dans une zone de surface de 3µm x 3µm qui ne contient aucun V-défaut.

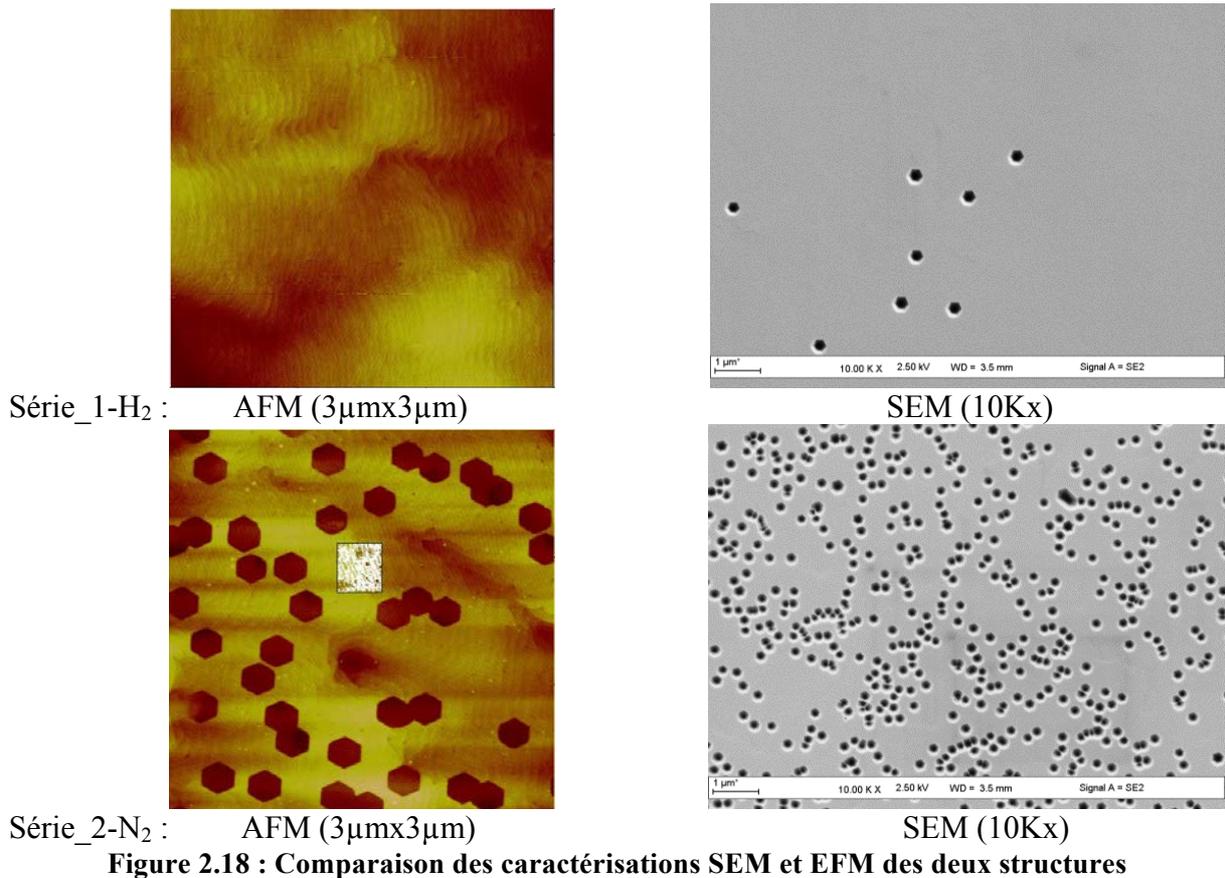


Figure 2.18 : Comparaison des caractérisations SEM et EFM des deux structures

Pour la structure Série_2-N₂, les marches et les terrasses atomiques sont moins observées, avec une rugosité autour de 0.77nm pour une même surface d'observation. En outre, la densité de V-defect dans cette structure est très élevée par rapport à Série_1-H₂. Elle est estimée à 10⁸ cm⁻² et 10⁶cm⁻² pour Série_1-H₂ et Série_2-N₂ respectivement. Cho *et al.* et Kolesk *et al.* ont montré que l'utilisation de N₂ comme un gaz porteur conduit à une diminution du temps de coalescence, ce qui affecte la densité de TD d'une manière préjudiciable aux couches et réduit la contrainte en compression [149,150].

Ces résultats de caractérisation montrent que l'utilisation de l'hydrogène 'H₂' semble être le meilleur choix pour le gaz porteur afin d'obtenir une bonne qualité cristalline de la structure AlGaN/GaN.

3.2.1.2 Caractérisations électriques

Des caractérisations électriques sont nécessaires pour vérifier les performances électriques des structures élaborées. Pour cela, nous avons fait des mesures C-V (Mesure de variation de capacité en fonction de la tension) en utilisant la technique de Mercury-probe (Annex A) pour une gamme de fréquences de 10KHz-1MHz. Les mesures C-V permettent d'extraire le niveau de dopage et la densité de gaz d'électrons 2-DEG dans le canal, qui sont des caractéristiques importantes pour évaluer la performance électriques d'une structure HEMT.

La figure 2.19 présente la variation de capacité en fonction de la tension et la variation de la concentration des dopants en fonction de l'épaisseur pour la structure (Série_2-N₂), en utilisant une fréquence de 1MHz.

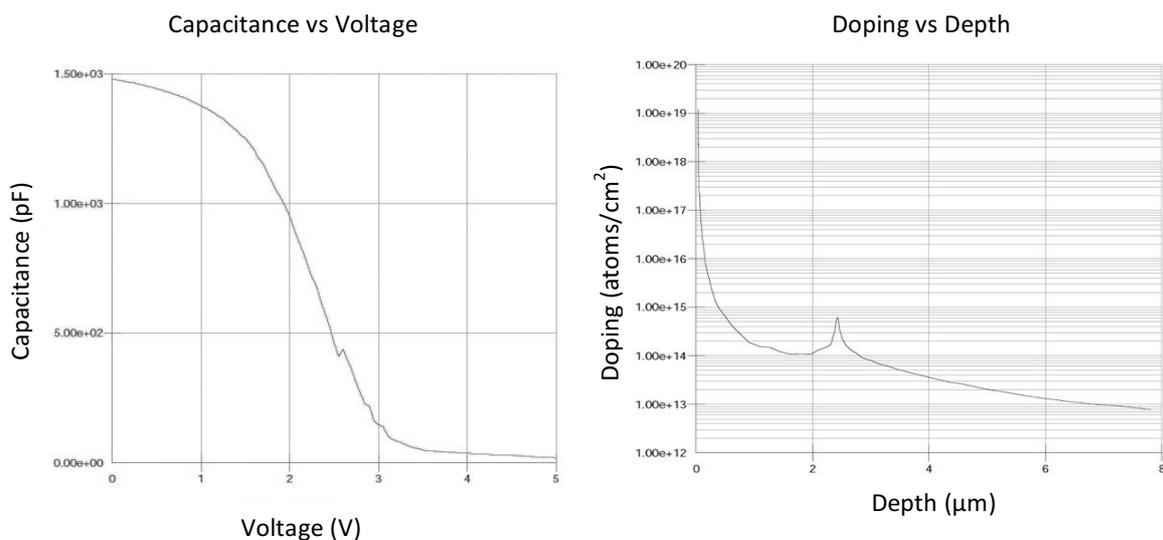


Figure 2.19 : Mesure CV de la variation de : a) La capacité en fonction de la tension appliquée b) Le profil en fonction de la profondeur

Nous remarquons que la valeur de la capacité mesurée augmente à partir de la tension de -3V, ce qui justifie le bon confinement des charges dans le canal. En outre, pour des tensions de -3V à -5V, la capacité mesurée est de très faible valeur, ce qui confirme que la densité des pièges de charge est très faible.

Nous avons utilisé l'intégrale de la formule (1) pour calculer approximativement la concentration de 2-DEG dans le canal. Elle est évaluée autour de $6-7.10^{12} /\text{cm}^2$.

$$N_{C-V} = \frac{C^3}{q\epsilon S^2} \frac{dc}{dv} \quad (1)$$

- N_{C-V} : concentration des états d'interface disponibles
- C : capacité mesurée
- ϵ : permittivité de la couche AlGaN
- q : charge électrique
- S : surface du contact ohmique utilisé pour la mesure de la capacité

En utilisant la mesure de variation de profil en fonction de la profondeur, nous observons que la concentration des résiduelles dans la couche tampon est autour de 10^{14}cm^{-3} et 10^{15}cm^{-3} pour une profondeur de 2 à 4 μm . Par contre, la mobilité dans cette structure est égale à 140 cm^2/Vs . L'amélioration de la mobilité peut être effectuée avec l'optimisation des conditions de croissance ou l'optimisation de la structure elle-même. En revanche, pour la structure (Série_1- H_2), les mesures C-V montrent qu'il n'y a pas de formation de gaz d'électron à l'interface AlGaN/GaN. Nous expliquons cette absence de gaz d'électron par la résistivité élevée de la structure élaborée avec le H_2 , qui est de l'ordre de Giga Ω .

3.2.2 2^{eme} série des structures réalisées :

En se basant sur les caractérisations des premières structures, nous avons proposé d'utiliser l'avantage de la résistivité élevée et la qualité de la structure élaborée sous le H_2 , afin d'améliorer les performances électriques de notre capteur en termes de confinement de 2-DEG. L'idée est d'élaborer une structure en utilisant une couche tampon GaN-STIND pour diminuer la densité des V-defect, suivi par une couche de GaN avec l'utilisation du H_2 comme gaz porteur pour augmenter sa résistivité. Et enfin, nous terminons la structure avec une couche canal GaN et une couche barrière AlGaN, en utilisant le N_2 comme gaz porteur.

La figure suivante représente les différentes structures élaborées pour cette étude :

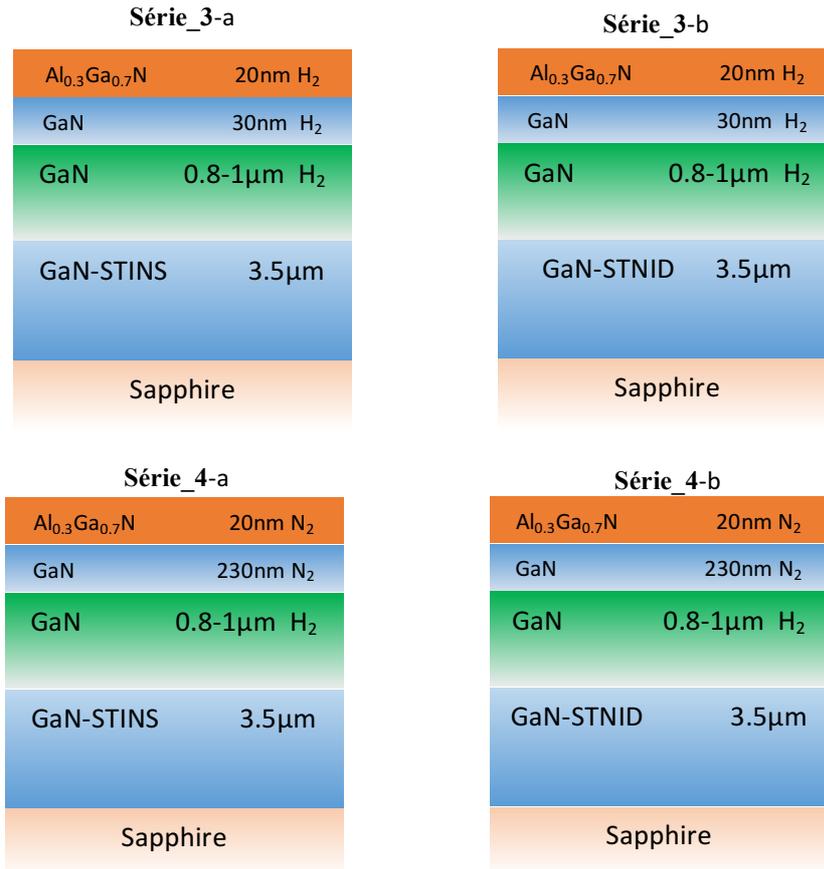


Figure 2.20 : 2^{ème} série de la structure HEMT AlGaIn/GaN

1. Les deux premières structures de la série_3 (a et b) ont été élaborées dans les mêmes conditions, sauf que la couche tampon dans le premier cas est de GaN dopé de fer (GaN-STINS) et le deuxième cas la couche tampon est non dopé de fer (GaN-STNID). Le H₂ a été utilisé comme gaz porteur dans cette structure.
2. Dans le deuxième cas, série_4 (a et b), toutes les couches des deux structures ont été élaborées sous N₂, sauf la couche de GaN d'une épaisseur de 0,8-1µm a été élaborée avec du H₂, afin de vérifier notre proposition expliquée précédemment.

3.2.2.1 Caractérisations structurales et morphologiques

Les propriétés structurales des couches ont été analysées par HR-XRD dans l'espace réel et réciproque. D'après la figure 2.21, les franges d'interférences liées à l'épaisseur sont bien définies, ce qui garantit la bonne qualité structurale de la croissance. En outre, les courbes de simulation en rouge s'accordent parfaitement aux courbes expérimentales dont les compositions et les épaisseurs de toutes les structures sont calculées et représentées dans le tableau 2.3. De plus, la caractérisation réciproque de ces structures (figure 2.21e) montre que les deux pics de GaN et AlGaIn, la zone centrale correspond à la couche GaN et le petit pic au-

dessus correspond à la couche AlGaN, sont parfaitement alignés, ce qui signifie que la couche AlGaN est complètement contrainte 'strained' dans toutes les structures.

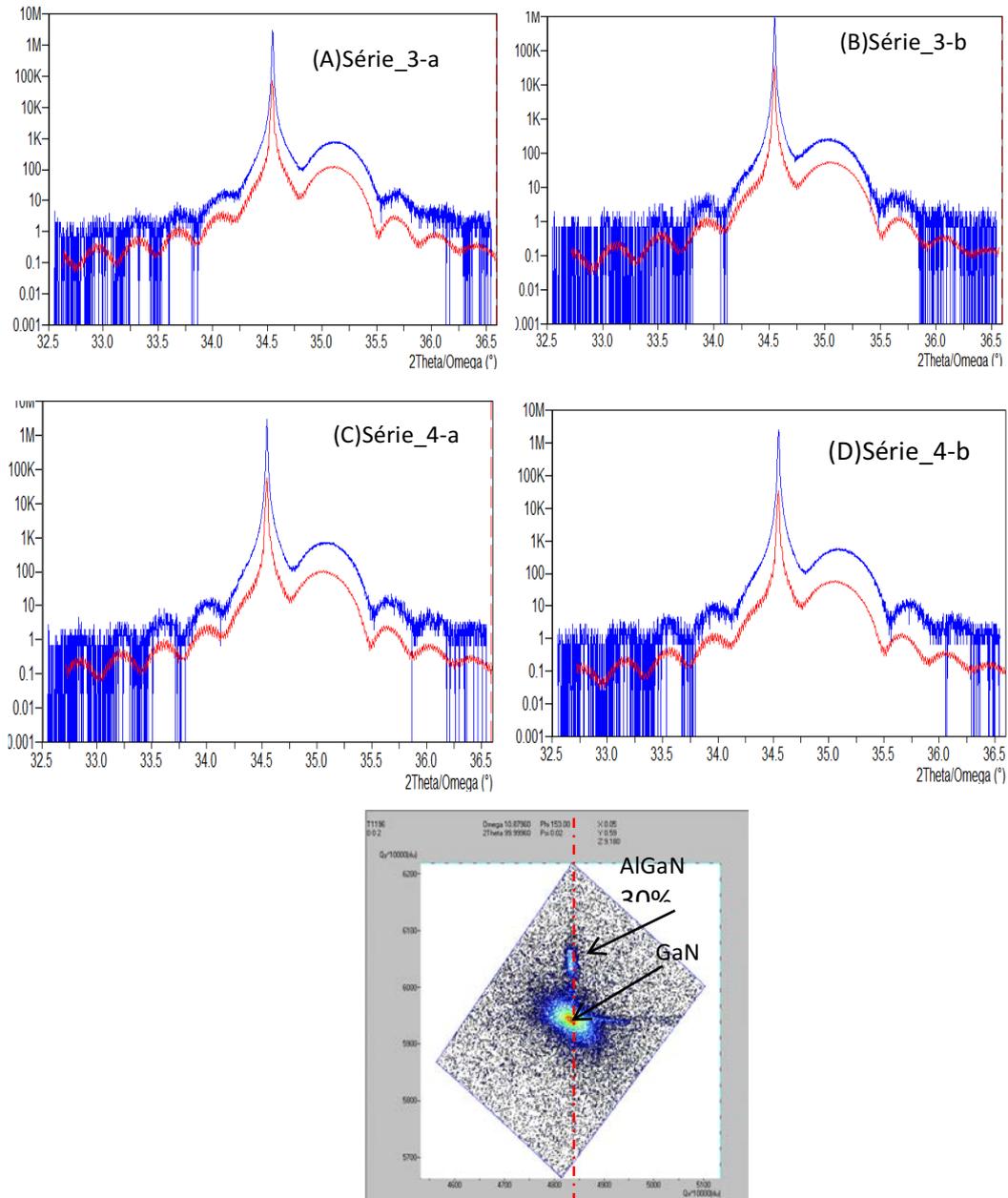


Figure 2.21 : Caractérisations HR- XRD dans l'espace réel et réciproque des structures de la 2^{ème} série

Des caractérisations AFM ont été effectuées. Les images de la figure 2.22 (3 μ m \times 3 μ m) montrent que la morphologie pour toutes les structures est de 2-D, dans laquelle nous pouvons clairement observer les marches et les terrasses atomiques. La rugosité (RMS) pour les structures (b) et (c) est de l'ordre de 0.22 et 0.27 nm respectivement. Cette rugosité est comparable à celle de la structure de la première série(a).

Pour les structures (e) et (f), la rugosité est de l'ordre de 0.35nm et 0.60nm respectivement. Cette augmentation de RMS est due à l'augmentation des défauts, ce qui réduit

la qualité cristalline de la structure. Par contre, elle reste faible comparée à la structure (d) de la première série.

Par conséquent, l'utilisation d'une couche tampon GaN-STNID, où l'hydrogène est utilisé comme un gaz porteur, permet d'améliorer la qualité cristalline des structures AlGaN/GaN.

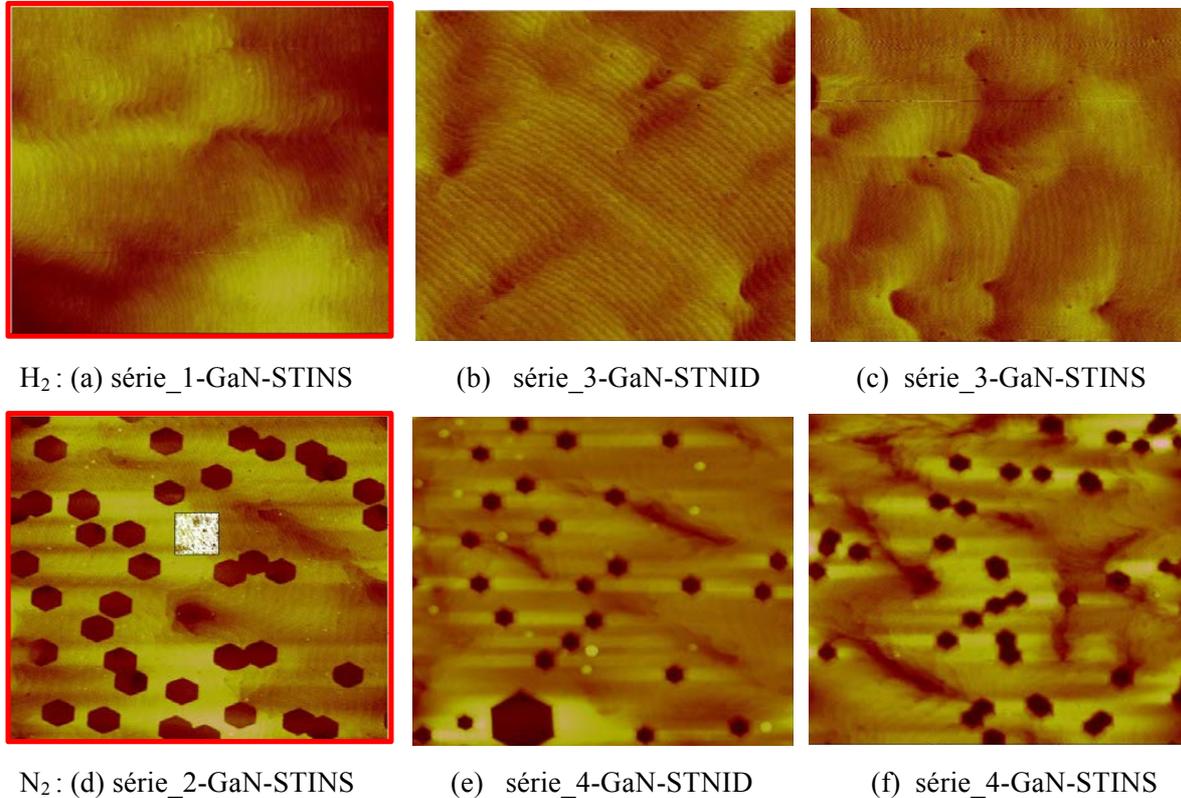


Figure 2.22 : Caractérisations AFM des structures HEMT élaborées de la 2^{ème} série

Selon les images SEM présentées dans la figure 2.23, nous remarquons que les structures élaborées sous H₂ présentent moins de densité de V-defect que les structures élaborées sous N₂. D'un autre côté, nous remarquons l'apparition d'un autre type de V-defect dans les structures de 2^{ème} série, dans laquelle ces nouveaux V-defect sont caractérisés par leur taille très large par rapport aux structures de base figure 2.23 (a) et 2.23 (d). La densité de ces défauts est de l'ordre de 4×10^6 , 2×10^7 , 4×10^8 et 5×10^8 pour les structures (b), (c), (e) et (f) respectivement (Tableau 2.3).

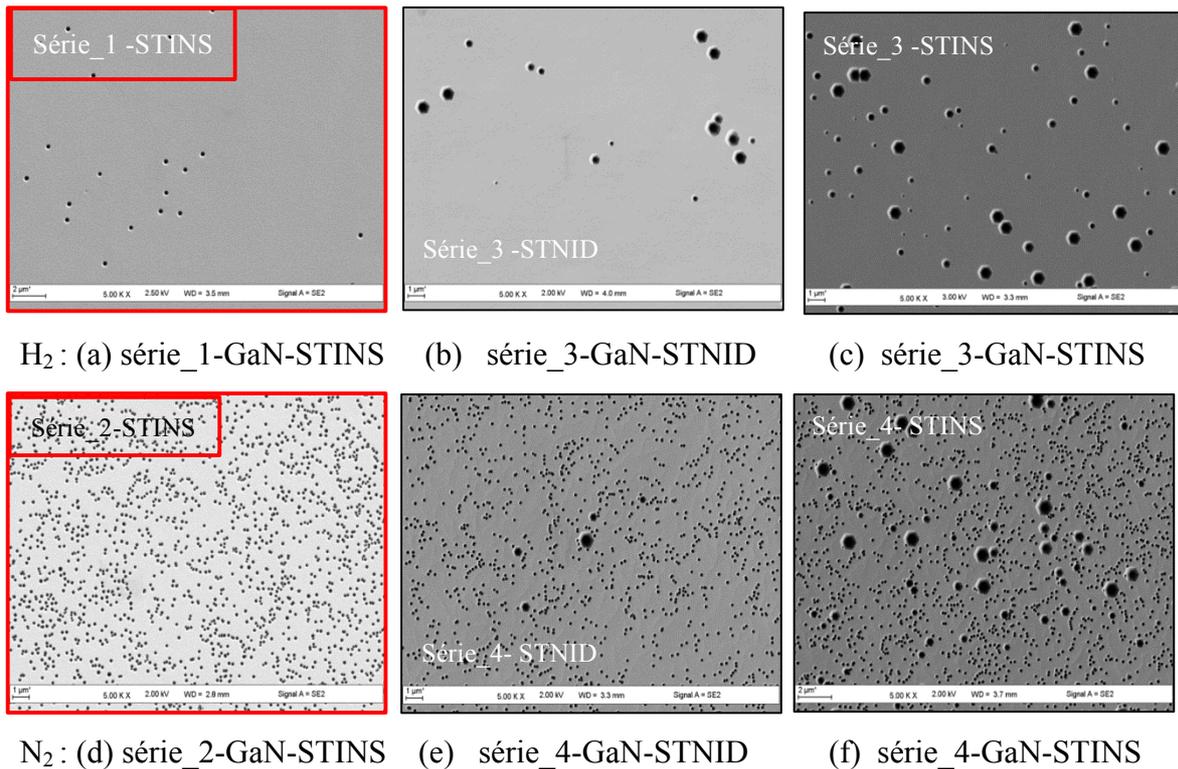


Figure 2.23 : Caractérisations SEM des structures HEMT élaborées

En fait, la taille de ces V-defect est liée à l'épaisseur de la couche GaN ajoutée. Nous avons expliqué précédemment que les dislocations venant de substrat sont la source principale de ces défauts^[152,153], donc l'augmentation de l'épaisseur de la couche GaN conduit automatiquement à l'élargissement de la taille de ces derniers. Mais ce qui nous intéresse, c'est leur effet sur les performances électriques du composant.

Plusieurs travaux de recherche ont été effectués pour clarifier l'effet des différents types de dislocation sur les performances électriques des composants électroniques. Wong et al., Maximenko et al., Chen et al. et Zhao et al.^[148,151-153] ont montré que les TD-edge peuvent être considérés comme des centres de diffusion qui piègent les charges électriques dans le canal. Ce phénomène conduit à une diminution de la mobilité de 2-DEG, ou une augmentation de la résistance du canal. Contrairement au TD-edge, les dislocations de type TD-Screw peuvent ne pas affecter la mobilité, mais elles sont considérées comme des chemins de conduction des charges libres à travers la couche AlGa_N, ce qui peut augmenter le courant de fuite.

3.2.2.2 Caractérisations électriques

La figure suivante représente la mesure C-V de la structure série_3 pour une gamme de fréquence entre 100KHz et 1MHz :

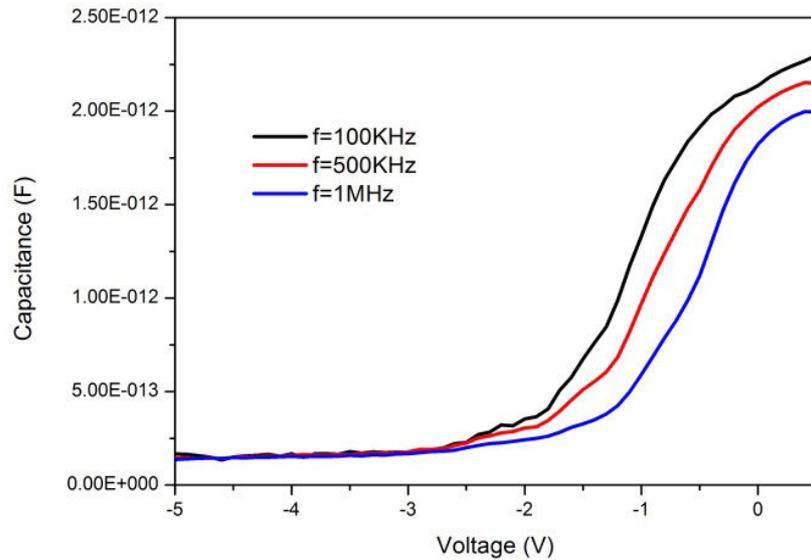


Figure 2.24 : Mesures CV des structures HEMT élaborées de la 2^{ème} série

A partir de cette caractéristique, nous pouvons estimer la densité de gaz d'électron 2-DEG en utilisant la formule (1), la densité de 2-DEG est estimée de l'ordre de $10^{12}/\text{cm}^3$ pour les quatre structures. Cette diminution de concentration de 2-DEG est liée principalement à la qualité structurale caractérisée par une densité élevée de V-defect. Le tableau suivant résume les différentes caractérisations de toutes les structures :

Structures HEMT	Gaz porteur	SEM	AFM	HR-XRD		C-V
		Densité de V-defects / cm^2	RMS (nm)	d (AlGa _N)	Al%	ns
Série_1-GaN-STINS	H2	$1. 10^6$	0.31	20	30	-----
Série_2-GaN-STINS	N2	$1, 10^8$	0.77	19	30	$6 - 7.10^{12}$
Série_3a-GaN-STINS	H2	$1,6. 10^7$	0.27	23	30	$\sim 10^{12}$
Série_3b-GaN-STIND	H2	$4. 10^6$	0.22	25	32	$\sim 10^{12}$
Série_4a-GaN-STINS	H2 + N2	$4,7. 10^8$	0.60	23.5	30	$\sim 10^{12}$
Série_4b-GaN-STIND	H2 + N2	$3,5. 10^8$	0.35	24	30	$\sim 10^{12}$
Série_5-GaNSTINS	N2	$1, 10^8$	0.65	26	25	$1,2.10^{13}$

Tableau 2.4 : Comparaison des caractérisations de toutes les séries des structures HEMT élaborées

4. Conception du masque et processus de fabrication des capteurs de gaz à base de transistor HEMT

Afin de valider la partie théorique de la simulation représentant l'optimisation des différents paramètres des capteurs, un masque contenant différentes versions du capteurs a été conçu. Dans la conception de ce masque, nous avons pris en considération le rapport W_g/L_g comme le montre la figure 2.25. Ce rapport a un effet direct sur le changement du courant du capteur, ainsi que sur sa sensibilité.

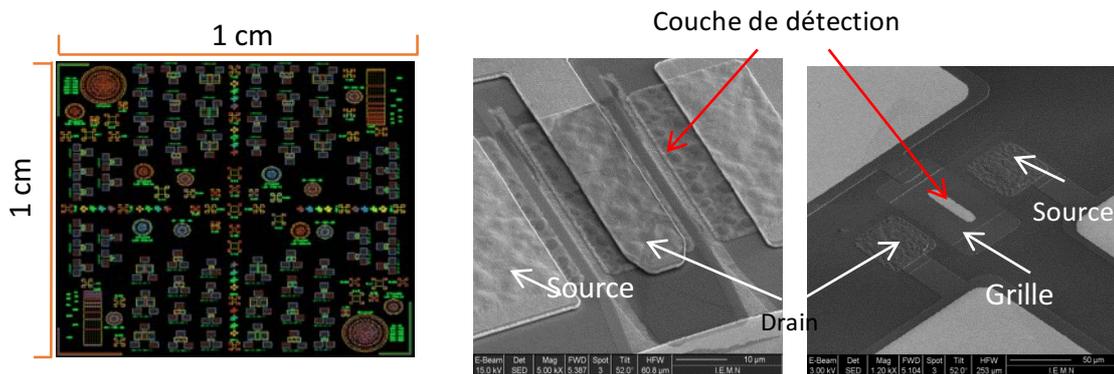


Figure 2.25 : a) Masque conçu, b) Images SEM des capteurs fabriqués

La fabrication de ces séries de capteurs a été effectuée dans le laboratoire IEMN à Lille. Les contacts source et drain sont définis par lithographie optique. La métallisation utilisée était basée sur l'évaporation thermique à plusieurs couches Ti/Al/Ni/Au (12/200/40/100 nm), suivie d'un recuit thermique rapide à 870°C pendant 30 secondes sous une atmosphère d'azote. L'isolement du transistor est obtenu par des implantations multiples en utilisant des ions N_2 .

Lg (um)	Wg (um)	Wg/Lg
2	200	100
2	150	75
2	100	50
2	50	25
5	50	10
10	50	5
50	50	1
10	100	10
20	100	5
100	100	1
20	200	10
50	200	4

Tableau 2.5 : Différentes tailles de grille utilisées

Les grilles de forme rectangulaire sont définies par une lithographie optique. La métallisation a été faite par l'évaporation de Pt, en utilisant un faisceau d'électrons ayant une épaisseur de 15 nm. Cette étape est suivie par un prétraitement en utilisant le N₂O pendant 2min, et une passivation en utilisant deux couches diélectriques SiO₂/Si₃N₄ (100/50 nm), réalisée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma à 340°C. La couche de passivation et la région active de la grille sont ouvertes à l'aide d'une gravure ionique réactive en utilisant le CHF₃/CF₄ après être définie par une lithographie par faisceau d'électrons. Des contacts épais sont réalisés à l'aide de l'évaporation de Ti/Au.

5. Caractérisations électriques des capteurs élaborés

Afin d'effectuer une étude approfondie de ce type de capteurs pour notre application, nous avons préféré choisir la structure la plus performante parmi toutes les structures élaborées. Pour cela, nous avons réalisé des mesures électriques I-V (variation de courant drain-source en fonction de la tension drain-source) sur tous les échantillons. Le test consiste à faire au début une vérification de la densité du gaz d'électron formé dans le canal (interface AlGaN/GaN) et de la comparer avec les résultats de la simulation. Ensuite, l'idée est de vérifier le bon contrôle de la grille sur le courant de sortie, qui représente la partie la plus importante pour notre capteur, puisque la polarisation de la grille sera remplacée par la réaction chimique des molécules de gaz à détecter avec la couche fonctionnelle.

La figure 2.26 représente des mesures I-V pour toutes les structures. Pour cette caractérisation nous avons choisi des capteurs qui ont la même taille de la couche fonctionnelle (20x200 μm²), sauf pour la structure série_2, dont la taille de la grille choisie est de 2x200μm² (différents masques ont été utilisé pour la fabrication).

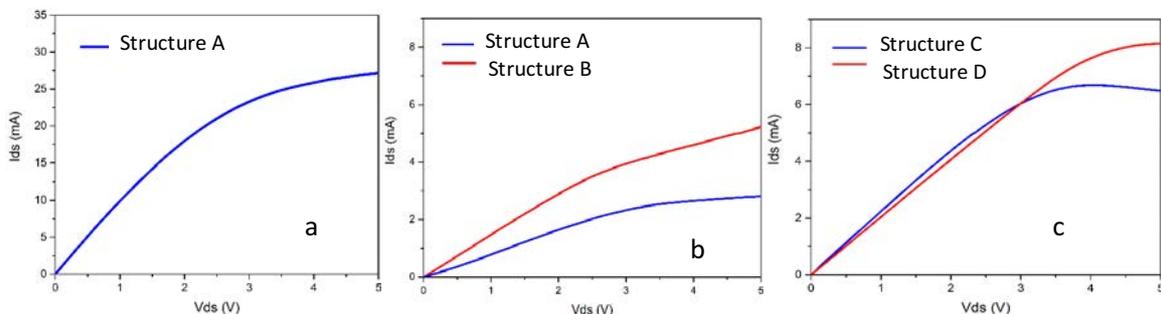


Figure 2.26: Caractéristiques I-V des structures HEMT élaborées a) série_2 b) série_3 et c) série_4 à une température ambiante

Tout d'abord, selon les courbes I-V de la figure 2.25, nous constatons que les cinq structures contiennent du gaz d'électron dans le canal, surtout pour la structure série_3 (même structure que la structure série_1, sauf que cette dernière ne contient pas de 2-DEG). Selon la simulation, la diminution de la longueur de la grille conduit à une augmentation du courant Drain-Source ^[131]. Le niveau du courant dans la région de saturation pour la structure série_2 est très élevé en comparant avec les autres structures, puisque la couche fonctionnelle utilisée est de petite taille ($2 \times 200 \mu\text{m}^2$). L'autre remarque est que les structures contenant une couche GaN dopée de fer (GaN-STINS) ont moins de courant que les structures utilisant du GaN-STNID. Cette diminution de courant est due probablement à la densité des défauts (V-defect) élevés présents dans ces structures, comme nous l'avons montré et expliqué dans la section précédente, ce qui montre l'effet de la qualité cristalline des couches élaborées sur les performances électriques des composants électroniques.

La figure suivante présente l'effet de la polarisation de la grille sur la densité du gaz d'électron dans le canal.

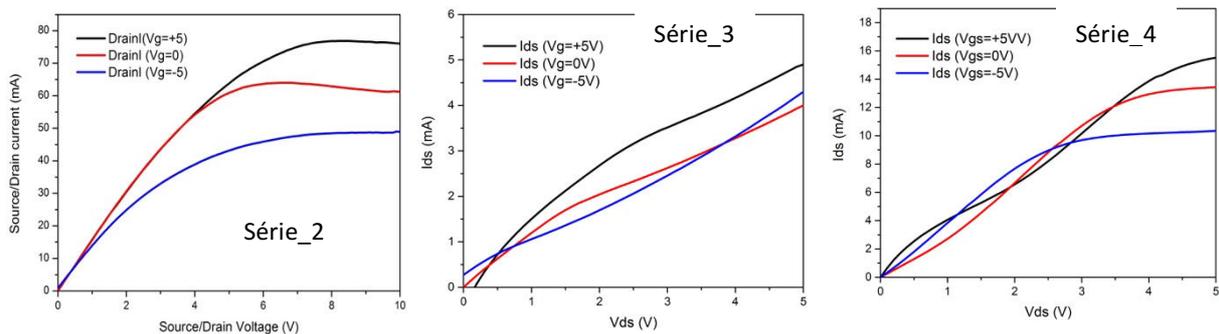


Figure 2.27: Caractéristiques I-V en fonction de la polarisation de la grille

La polarisation positive ou négative de la grille pour la structure de la série_2 conduit à une diminution ou augmentation du courant de sortie du transistor. Cela signifie que nous avons un bon contrôle de courant du canal et donc un bon contact Schottky entre la couche fonctionnelle (Pt) et la surface d'AlGa_N. Le même test a été effectué sur les autres structures, et nous avons remarqué qu'il y a une variation de la courbes I-V surtout dans la zone linéaire. Afin de vérifier le bon contrôle du courant de canal de ces structures (série_3 et série_4), une mesure de la caractéristique $I_{gs}-V_{gs}$ a été faite.

La figure 2.28 montre que la structure série_2 a moins de courant I_{gs} que les autres structures, ce qui signifie que cette structure a un bon contrôle du canal avec moins de courant de fuite.

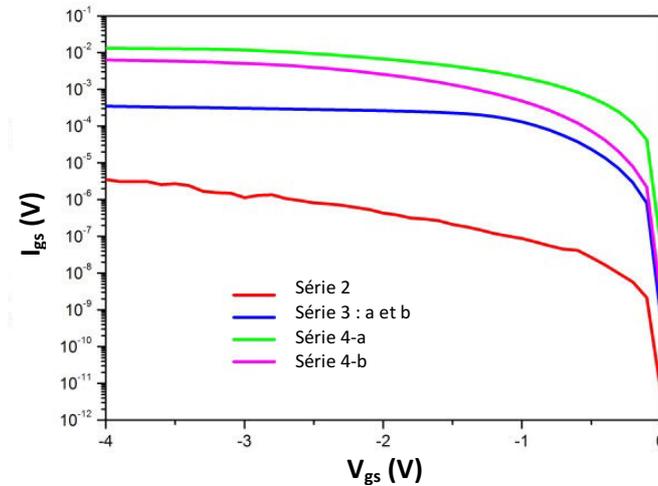


Figure 2.28: Caractéristiques I_{gs} - V_{gs} pour toutes les structures élaborées

En revanche, le courant I_{gs} pour les structures des deux séries 3 et 4 est de l'ordre de mA. Ça signifie qu'on n'a pas un bon contacte Schottky. En effet, la variation du courant I_{gs} est liée à l'état de la surface de la couche AlGa_N. La densité du V-Defect permet de créer un courant de fuite à travers la couche fonctionnelle.

Enfin, notre stratégie consiste à choisir parmi les structures élaborées celle qui présente de bonnes performances électriques pour faire tous les tests possibles avec les différents gaz et la démonstration d'un prototype. En même temps, nous continuerons l'optimisation de la structure. Un test de ces structures en tant que capteurs de gaz est nécessaire pour voir la structure la plus optimisée pour notre application. Dans le chapitre suivant, nous allons expliquer en détail les méthodes de test et de caractérisation de ces capteurs ainsi que la validation de la structure choisie.

6. Conclusion Chapitre II

Nous avons présenté la simulation et l'élaboration de notre capteur de gaz à base de l'hétérostructure AlGa_N/Ga_N. La simulation du fonctionnement du capteur a été l'objectif d'un autre travail de thèse que le travail présenté dans ce manuscrit vient compléter. La simulation permet d'optimiser les différents paramètres dans la structure AlGa_N/Ga_N à savoir, la taille de la couche fonctionnelle, la polarisation de la grille, ...etc., afin d'améliorer les performances du transistor HEMT utilisé en tant que capteur de gaz. L'utilisation de la méthode d'épitaxie MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) avec une optimisation des conditions de

CHAPITRE II. OPTIMISATION ET CARACTERISATION DE L'HETEROSTRUCTURE
ALGAN/GAN

croissance (gaz porteur) et de la structure permet d'obtenir des capteurs de bonne qualité cristalline et performants. La conception d'un masque contenant plus de 100 capteurs sur une surface de 1cm^2 a été faite. Les premières caractérisations électriques nous ont permis de choisir la structure la plus performante pour faire des tests avec les différents gaz à étudier. Cette étude sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Test et caractérisation mono gaz des capteurs HEMT

1. Introduction :

L'objectif final de cette étude est de fabriquer un capteur de gaz sensible et sélectif qui sera installé dans une ligne d'échappement diesel, d'où la nécessité de faire des tests sur les capteurs développés dans des conditions similaires aux conditions réelles dans une ligne d'échappement. Les paramètres qui peuvent influencer la réponse des capteurs sont : la température du gaz, la concentration et la vitesse de variation de chaque type de gaz. Afin d'étudier l'effet de ces paramètres sur la réponse de notre capteur, nous avons choisi les capteurs qui ont les meilleures performances parmi tous les capteurs et structures que nous avons élaborés.

2. Choix du capteur

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, différentes structures ont été élaborées contenant plus de 100 capteurs avec différentes tailles de grille dans chaque structure. Le choix du capteur que nous avons fait est basé sur la réponse transitoire des capteurs aux NO, NO₂ et NH₃, en utilisant les mêmes conditions de mesure. Pour ce faire, il est important de comprendre le mécanisme de détection pour les différents gaz cibles.

2.1 Mécanismes de détection des NO, NO₂ et NH₃ par un Pt-AlGaN/GaN HEMT

Le mécanisme de détection varie d'un gaz à l'autre. En général, dans le cas du NO₂, la réaction commence par la dissociation des molécules de gaz sur la surface de la couche fonctionnelle, menant à une formation d'ions d'oxygène chargés négativement (R1). Ces ions diffusent rapidement dans la couche fonctionnelle à travers des pores ou des joints de grains, et forment des moments dipolaires au niveau des sites d'adsorption à l'interface Pt-AlGaN [38,71,77,129]. Ce type de réaction est le même pour le NH₃, sauf que la dissociation des molécules sur la surface Pt conduit à une génération d'ions d'hydrogène chargés positivement (R2) [38,71,77,129]. Néanmoins, d'autres études montrent que le NH₃ peut avoir un autre mécanisme de détection dit « triple point », dans lequel les molécules du NH₃, les atomes d'oxygène déjà adsorbés et la surface des semi-conducteurs sont tous en contact à la fois (R3) [130-154]. Concernant la détection du monoxyde d'azote NO, les molécules interagissent capacitivement avec les sites d'adsorption à travers les pores (R4) [130-154], comme il est illustré dans la figure 1.

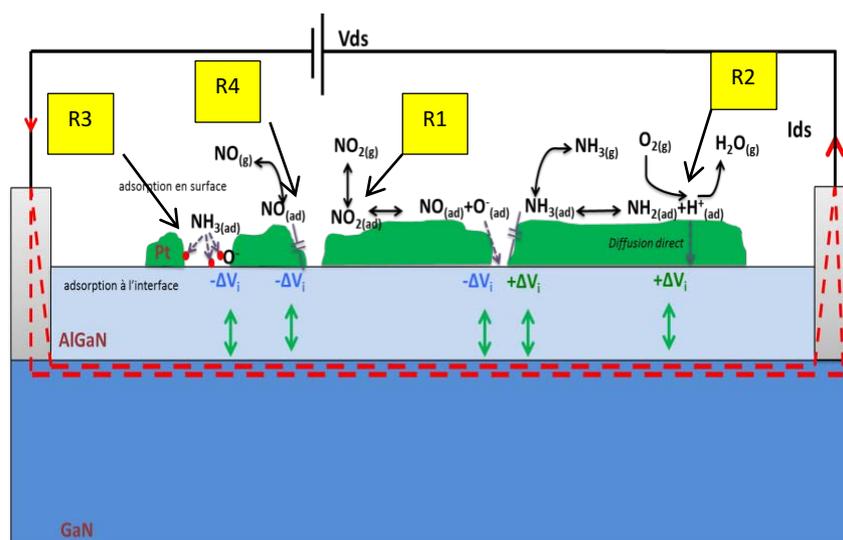
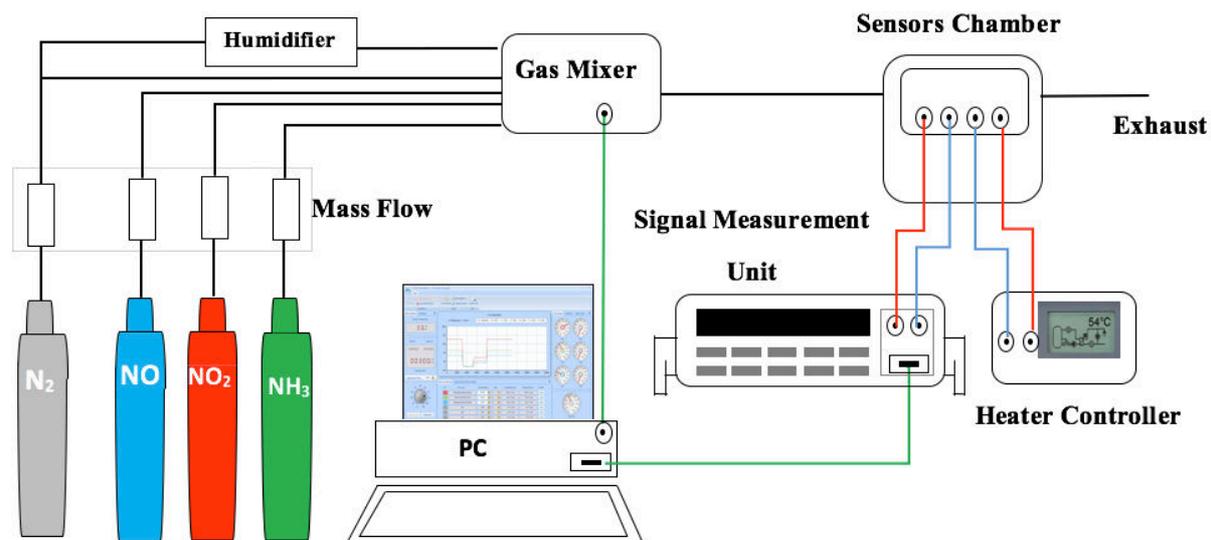


Figure 3.1 : Mécanismes de détection possible pour les trois gaz : NO, NO₂ et NH₃

2.2 Choix de la structure optimale

Pour les essais expérimentaux, nous avons fait la conception et la réalisation d'un banc de test adapté aux mesures expérimentaux voulus, figure 3.3 (Annexe B). Les capteurs sont connectés avec des sondes dans une enceinte fermée et reliée à un système de mesure Kiethley 236 IV. Des sources de gaz de N₂, NO₂, NO et de NH₃ avec des régulateurs de pression sont connectées à la chambre d'essai par l'intermédiaire d'un mélangeur de gaz afin que la pression, la concentration et le débit soient contrôlés pendant les mesures. Toutes les expériences ont été effectuées à la pression atmosphérique. La température a été contrôlée en utilisant un régulateur de température externe avec un élément chauffant. Le débit de gaz a été optimisé à 100sccm pour éviter la variation de la température du capteur. Puisque nous avons la possibilité de contrôler tous les facteurs externes, nous pouvons donc attribuer les changements dans le signal du capteur au mécanisme de détection de gaz décrit précédemment. Pour chaque mesure, le signal sous N₂ pur a été utilisé comme référence pour la comparaison avec le signal soumis à un gaz d'essai dilué dans de l'azote.



a) b)

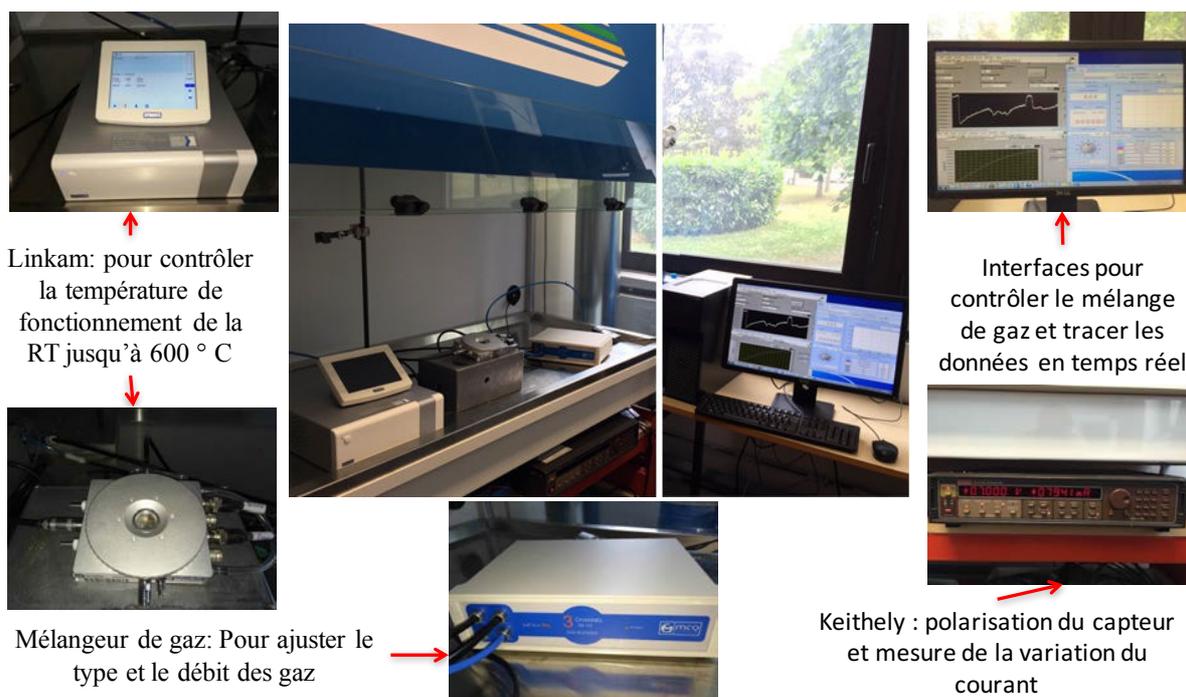


Figure 3.2 : Banc de test développé pour faire des mesures sur les capteurs de gaz : a) Schéma représentative, b) Différents constituants du banc de test

La stabilité et la sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles sont des paramètres essentiels pour le choix de la structure optimisée. Pour ce faire, en premier temps, nous avons choisi les capteurs les plus performants dans chaque structure élaborée. Ensuite, nous avons comparé les performances (sensibilité et stabilité) des meilleurs capteurs pour chaque structure. Afin que la comparaison soit correcte, nous avons testé des capteurs avec la même taille de couche fonctionnelle. Les conditions de mesures sont bien choisies selon notre cahier des charges. La

température de fonctionnement est de 300°C pour assurer une régénération complète et rapide des capteurs sous N₂. Dans ce premier test, nous avons utilisé des concentrations moyennes des trois gaz de 450ppm pour le NO, 450ppm pour le NO₂ et 7.5ppm pour le NH₃ (valeurs choisies selon des tests effectués avec le banc à rouleau au niveau de centre Peugeot-Citroën).

La sensibilité, qui est le paramètre de comparaison dans ce test, est calculée en utilisant la relation suivante :

$$S (\%) = \frac{I-I_0}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (1)$$

Les valeurs de la sensibilité mesurée sont représentées dans le tableau 3.1. La figure 3.3 représente la sensibilité des capteurs choisis pour toutes les structures et pour la détection des trois gaz cibles (NO, NO₂ et NH₃).

Structures HEMT	NO ₂ [450 ppm]	NO [450 ppm]	NH ₃ [7,5ppm]
	Sensibilité %		
Série_1- GaN-STINS	-----	-----	-----
Série_2- GaN-STINS	9.1	8.7	2.4
Série_3a- GaN-STINS	2.4	1.9	1.82
Série_3b- GaN-STNID	2.4	1.17	1
Série_4a- GaN-STINS	2.5	1.7	2.6
Série_4b- GaN-STNID	2.19	1.71	1.2

Tableau 3.1 : Comparaison de la sensibilité des meilleurs capteurs de chaque structure pour les trois gaz cibles.

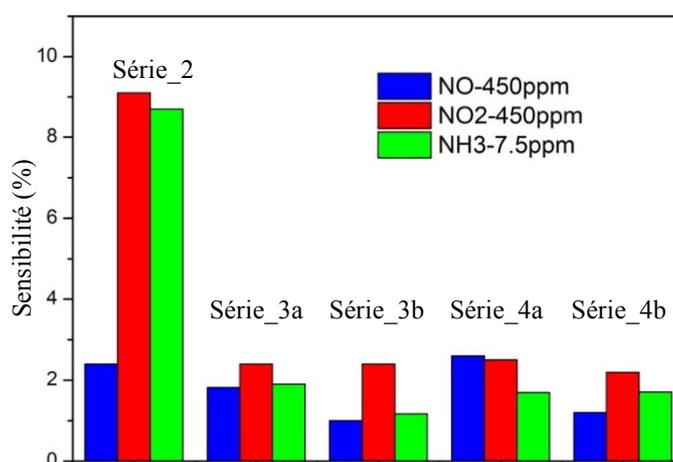


Figure 3.3 : Comparaison des performances des capteurs choisis pour les cinq structures élaborées

A partir de ces valeurs de sensibilité, nous remarquons que les capteurs de la série_2 semblent être plus sensibles par rapport aux autres capteurs (Série_3 et Série_4). Ces dernières structures ont presque les mêmes performances, dans lesquelles la sensibilité pour le NO et le NO₂ est autour de 1.7% et 2.4% respectivement pour les capteurs des quatre échantillons (Série_3 et Série_4). Outre cela, ces structures montrent une instabilité pour une longue durée de fonctionnement, c'est-à-dire, à une température de fonctionnement de 300°C, il y a une dérive du courant en fonction du temps. Nous attribuons cette dérive du courant, selon la caractérisation structurale de ces structures présentées dans le chapitre 2, à la densité des défauts élevés. Ces défauts peuvent être considérés comme des pièges de charges actives à haute température, ce qui conduit à une diminution de la concentration de gaz d'électrons dans le canal, ou à la création d'un courant de fuite. En revanche, les capteurs de la série_2 montrent une grande stabilité même pour une très longue durée de mesure.

2.2.1 Etude de l'uniformité des performances de capteurs pour la structure choisie

La figure 3.4 présente la distribution des capteurs de la structure choisie (Figure 3.4a). Le masque utilisé pour cette structure (Figure 3.4b) contient des capteurs avec une même longueur de couche fonctionnelle ($L=2\mu\text{m}$), et une largeur (W) qui varie qui entre $50\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$, avec un pas de $50\mu\text{m}$. Cette structure (série_2) contient plus de 80 capteurs.

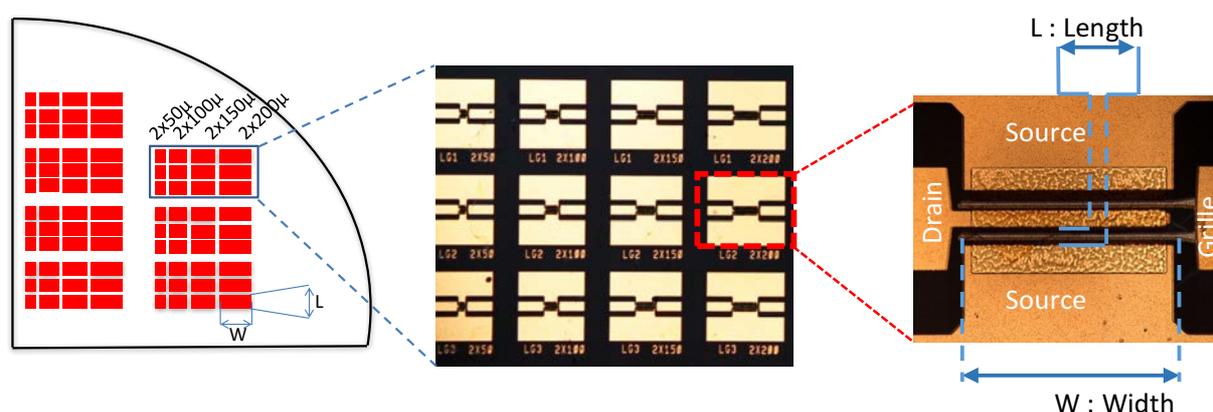


Figure 3.4 : Masque utilisé pour les capteurs de la série_2 contenant différentes taille de la couche fonctionnelle

La caractérisation des capteurs selon leur position sur tout l'échantillon permet d'évaluer l'homogénéité et la qualité de la structure, et de donner une information sur l'uniformité des performances de tous les capteurs. Afin d'utiliser les capteurs optimaux pour nos tests, nous avons mesuré la caractéristique I-V de tous les capteurs.

La figure 3.5 représente une mesure typique I_{ds} - V_{ds} en fonction de la polarisation de la grille :

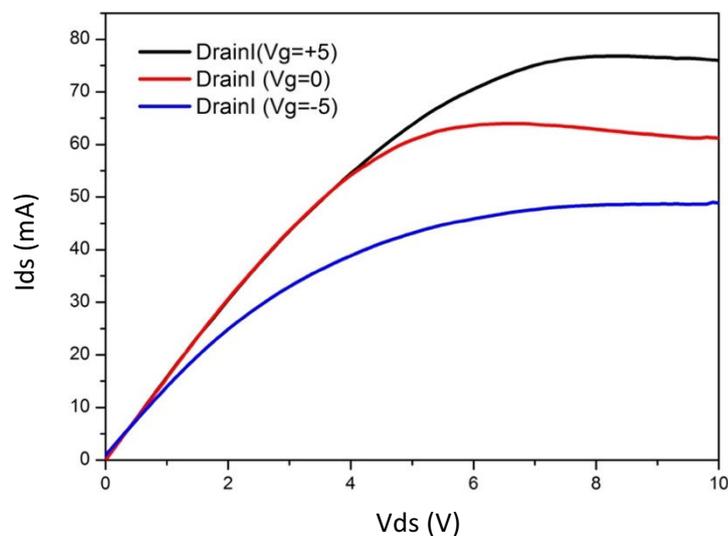


Figure 3.5: Caractéristique I-V pour différentes polarisations de la grille

Notre objectif dans cette étape est de vérifier le bon contrôle de la polarisation de la couche fonctionnelle sur le gaz d'électron 2-DEG dans le canal, qui va nous donner une information sur le comportement de capteurs en présence du gaz. Dans ce type de mesures, nous avons changé la polarisation de la grille entre -5V et +5V, tout en gardant la même plage de polarisation drain-source (0-10V). Nous constatons qu'il y a un bon contrôle de la grille sur le canal, ainsi qu'un bon contact Schottky entre la couche fonctionnelle et la couche AlGaN. En revanche, et afin de calculer l'uniformité des performances des capteurs, la densité du courant $J_{max} = \frac{I_{max}}{W_g}$ a été calculée sans aucune polarisation sur la grille. La densité du courant varie entre $0.9 < J_{max} < 10.3$ (mA/cm²).

Nous avons utilisé la formule (2) pour le calcul de l'uniformité ^[155] :

$$\text{Uniformité [\%]} = \left(1 - \frac{\sigma}{\bar{X}}\right) \times 100 \quad (2)$$

avec :

$$\text{la moyenne : } \bar{X} = \frac{\sum J_{max}}{N^{br. Sensors}} = 4,67 \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{la variance : } \sigma^2 = \frac{\sum (J_{max} - \bar{X})^2}{N^{br. Sensors}} = 3,65$$

Le calcul de l'uniformité montre que plus de 60% des capteurs peuvent présenter les mêmes performances. La figure 3.6 présente la densité du courant calculé pour chaque capteur,

dans lequel la ligne en haut représente la taille des différents capteurs. La ligne verte en bas et la colonne bleue à droite représentent la moyenne pour chaque colonne et pour chaque ligne des capteurs, respectivement.

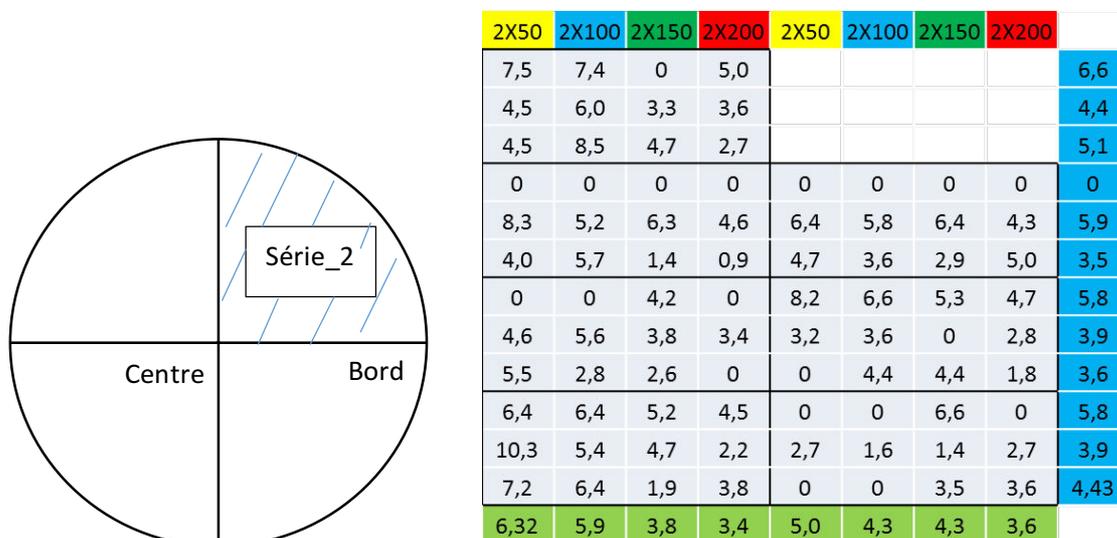


Figure 3.6 : a) Position des capteurs sur l'échantillon de la série_2 dans un 2" wafer, b) Distribution de la densité du courant (J_{max}) pour tous les capteurs

Nous remarquons que la moyenne de la densité du courant $\bar{X}(J_{max})$ semble être influencée par la position du capteur, dans laquelle elle est maximale pour les capteurs situés proche du centre de l'échantillon que pour les capteurs situés au niveau du bord de l'échantillon (figure 3.7).

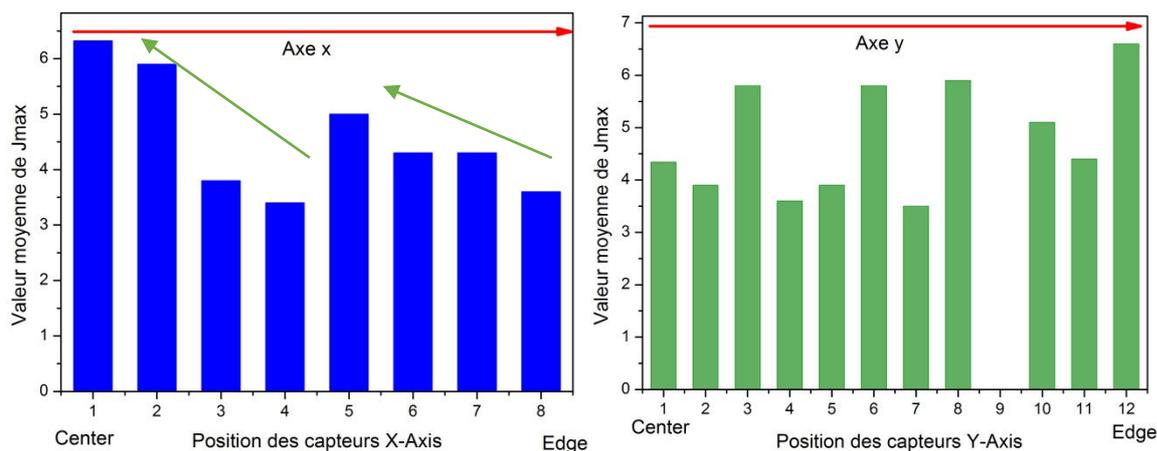


Figure 3.7 : Variation de la moyenne de J_{max} selon les axes 'x' et 'y' de l'échantillon

La non uniformité de plus de 30% est probablement due à la qualité de la croissance (épitaxie) de l'hétérostructure, qui est de moins bonne qualité au niveau du bord du wafer qu'au

centre. Selon l'équation (1), la sensibilité, la responsivité ($\Delta I / (S * \Delta C)$) et la sélectivité dépendent essentiellement du courant initial du capteur (intensité du courant). Afin de choisir les capteurs les plus performants, et valider notre choix de cette conception, nous avons mesuré les performances de tous les capteurs utilisant les deux gaz NO et NO₂.

2.2.2 Etude de l'influence de la taille de la couche fonctionnelle et la position des capteurs sur le wafer sur leurs performances :

Dans le but d'étudier l'effet de la position des capteurs dans l'échantillon étudié expérimentalement sur les performances du capteur, une cartographie représentant la variation du courant ($\Delta I = I_{gas} - I_0$), la sensibilité (S) et la responsivité ($R = \Delta I / ((gate\ size / \Delta C))$) (Figure 3.8) de chaque capteur a été réalisée. En outre, une validation de la partie de la simulation concernant l'effet de la taille de la grille sur les performances des capteurs a été faite. Nous avons utilisé une concentration de 900ppm NO₂ et de 900ppm NO pour que l'on puisse obtenir une réponse de tous les capteurs, tout en gardant les mêmes conditions de mesure (en termes de débit de gaz et température de fonctionnement de 300°C). La polarisation V_{ds} est fixée à 5V sans aucune polarisation sur la couche fonctionnelle (V_{gs}=0V).

Nous constatons, à première vue, que les capteurs sont plus sensibles au NO₂ qu'au NO. Cette différence de responsivité est due à la différence du mécanisme de détection entre le NO et le NO₂. La détection du NO dépend de la porosité de la couche fonctionnelle, comme expliqué précédemment. Une couche moins poreuse réduit la sensibilité et la responsivité du capteur au NO.

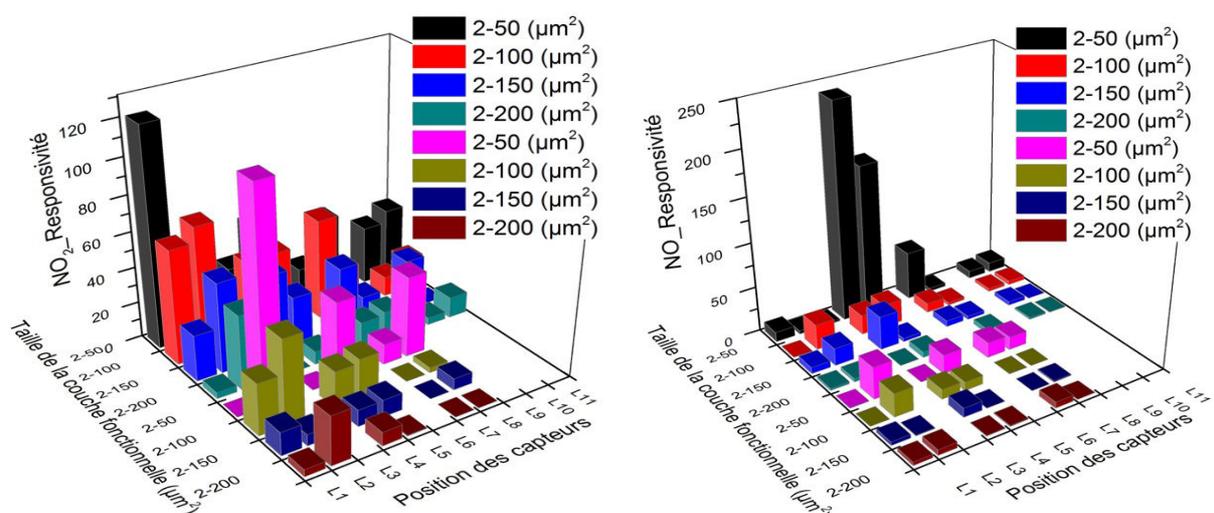


Figure 3.8 : Effet de la position des capteurs sur leurs performances pour la détection de : a) NO₂ b) NO

En outre, nous avons constaté que les capteurs ne présentent pas la même réponse. Pour certains d'entre eux ΔI est négative (le courant de l'état initial sous le N_2 est supérieur au courant de l'état final sous le NO), et elle est positive pour d'autres capteurs (l'exposition du capteur au NO conduit à une augmentation du courant de sortie du capteur). Cette partie sera traitée en détail dans le prochain chapitre. Par contre, concernant la détection du NO_2 , nous remarquons que la variation de la responsivité en fonction de la position du capteur a la même tendance que la variation de la moyenne ($\bar{X}(J_{max})$) suivant l'axe 'x'. La responsivité est plus élevée pour des capteurs proches du centre. Nous avons considéré les mesures utilisant le NO_2 comme des mesures de référence, puisque la réponse des capteurs est la même. Pour cela, notre premier choix s'est porté sur les capteurs proches du centre de l'échantillon. L'effet de la largeur de la grille a été également étudié. La figure 3.9 représente la responsivité des capteurs en fonction de la largeur de la grille. Chaque figure contient des capteurs avec la même taille de grille. Cette caractérisation pour la détection des deux gaz montre en général que les capteurs qui ont une couche fonctionnelle de petite taille ($2 \times 50 \mu m^2$) présentent une responsivité élevée par rapport aux capteurs avec une large grille ($2 \times 200 \mu m^2$).

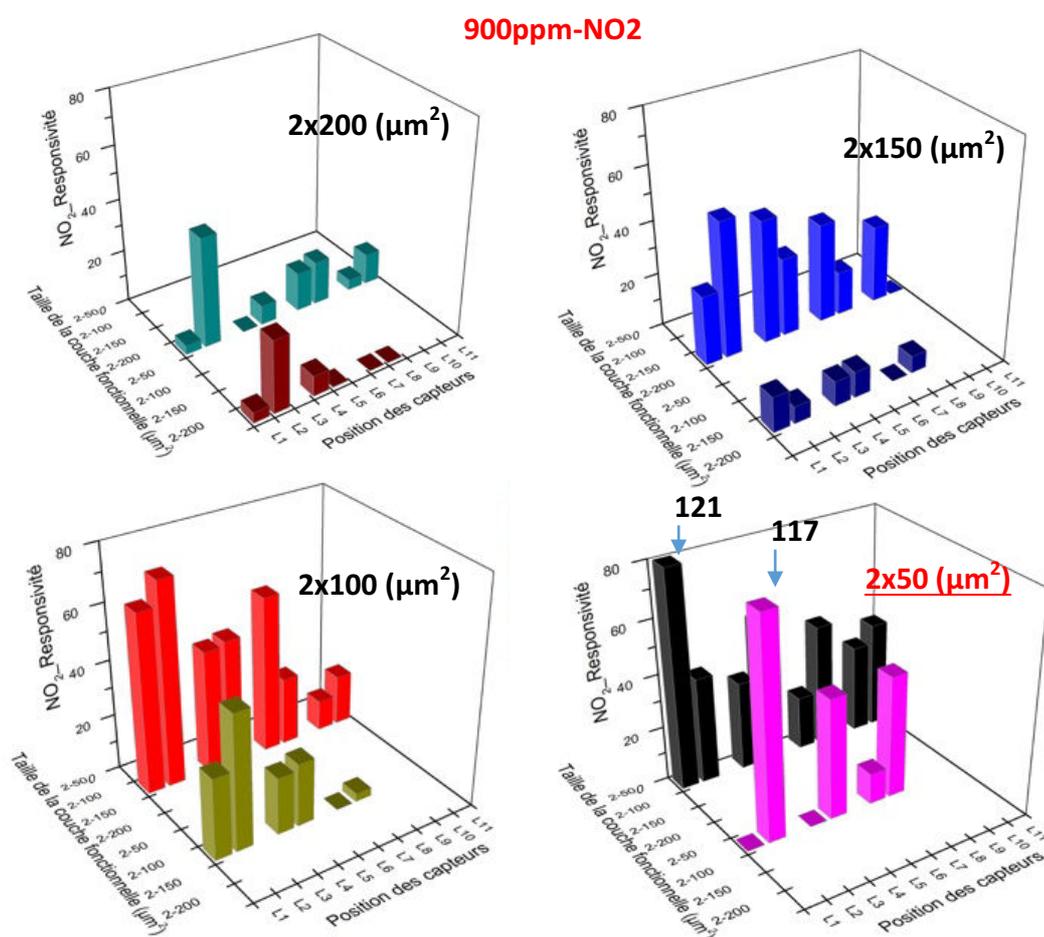


Figure 3.9 : a) Effet de la taille de la couche fonctionnelle sur les performances des capteurs pour la détection de NO_2 .

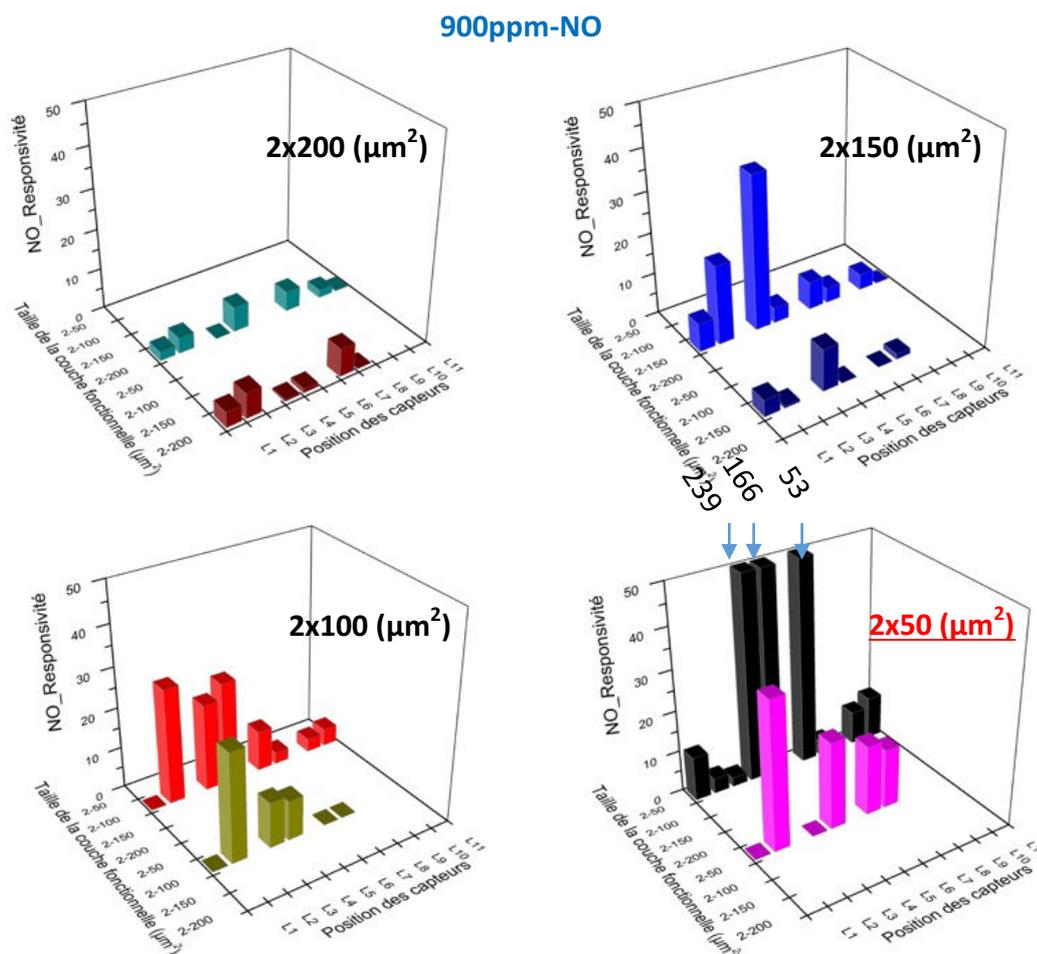


Figure 3.9 : b) Effet de la couche fonctionnelle sur les performances des capteurs pour la détection de NO.

Ce premier test nous a permis de sélectionner la structure contenant les meilleurs capteurs qui seront utilisés pour les différents types de caractérisations : statiques (mono gaz et mélange de gaz) et dynamiques (temps de réponse statique et dynamique), ainsi que des tests en fonction de la température de fonctionnement. Nous allons présenter tous ces types de caractérisations en détail dans les sections qui viennent.

Dans le cas réel, dans une ligne d'échappement, le capteur subira une variation de différents paramètres qui ont un effet direct sur la stabilité de sa réponse. Ces paramètres peuvent être la température du gaz et sa composition, la concentration de l'oxygène ...etc. Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet d'un seul paramètre par rapport aux autres sur la réponse des capteurs.

3. Test statique : mono gaz

Ce premier test consiste à étudier le comportement des capteurs optimisés en présence des trois gaz individuellement. Les capteurs sont d'abord mis dans une enceinte de test fermée

dans un ambiant azote (N_2). Après l'obtention d'un signal stable du capteur à une température optimisée, l'un des gaz cibles (NO , NO_2 ou NH_3) est introduit dans la chambre, en le diluant toujours avec l'azote (N_2). Ce type de test nous permet d'obtenir la réponse du capteur en fonction de la concentration du gaz, de la température de fonctionnement, et de mesurer le temps de réponse statique.

Ce test est précédé par une étape d'optimisation des conditions des mesures concernant le débit de gaz et la température de fonctionnement. Pour ce faire, Nous avons balayé avec un débit du gaz de 50sccm à 200sccm avec un pas de 50sccm, tout en mesurant la réponse du capteur en temps réel avec une température de fonctionnement de 300°C. Nous avons trouvé que la réponse du capteur est complètement stable pour des flux inférieurs à 100sccm. En revanche, une variation du courant capteur de 0.1-0.3mA a été remarquée en utilisant des débits de gaz supérieur à 100sccm. Cette variation du courant correspond à une diminution de la température du capteur d'un degré (1°C). Afin d'assurer que la réponse du capteur est due uniquement au gaz cible, un flux de 100sccm a été utilisé pour tous les types de test.

En revanche, un scan de température de 25-400°C a été fait en utilisant un débit de gaz de 100sccm pour optimiser la température de fonctionnement. Nous constatons que la régénération du capteur est rapide et complète pour des températures de fonctionnement supérieures à 280°C. Nous attribuons le phénomène de réinitialisation à la génération suffisante d'énergie pour rompre les liaisons chimiques qui se forment entre les ions de gaz et les pièges de l'interface Pt/AlGaN. Il est à noter qu'à des températures supérieures à la température de régénération, il y a toujours un équilibre statique entre l'adsorption et la désorption sous un débit de gaz constant, et par conséquent, le capteur reste sensible au gaz à ces températures. Nous avons choisi de faire le test avec une température de fonctionnement de 300°C et un débit de gaz de 100sccm.

3.1 Sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles en fonction de la concentration

Nous analysons les performances du capteur en examinant à la fois les réponses transitoire et permanente du capteur pour chaque gaz. Pour la réponse transitoire, les polarisations V_{ds} et V_{gs} sont fixées à 5V et 0V, respectivement. Au début, le capteur est exposé uniquement au N_2 , puis le capteur est exposé aux différentes concentrations de chaque gaz jusqu'à ce que l'état stable de la réponse soit atteint, suivi par une réinitialisation en utilisant du N_2 pur (figure 3.10). Le choix des concentrations de chaque gaz est fait, au début, de façon à balayer une large gamme de concentration pour les trois gaz cibles (10-900ppm pour NO et NO_2 et de 3-15ppm pour le NH_3).

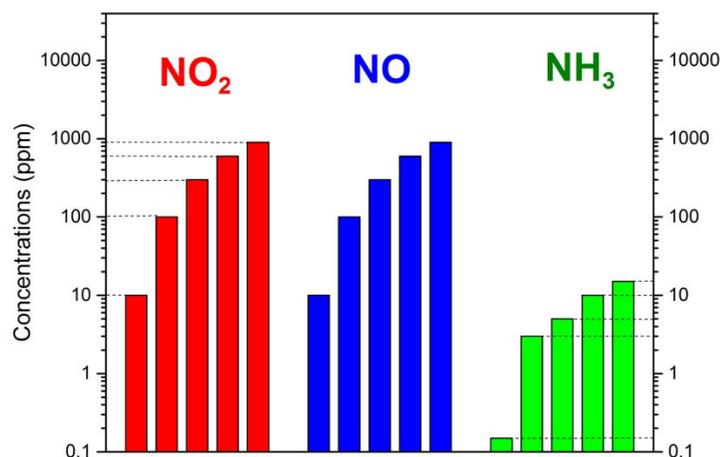


Figure 3.10 : Protocole de test des capteurs pour les trois gaz cibles

3.1.1 Détection du dioxyde d'azote (NO₂)

Comme le montre la figure 3.11, la réponse du capteur a été étudiée dans une plage de concentration de 10-900ppm. Nous présentons les résultats pour une température de fonctionnement de 300°C. Les résultats montrent que les capteurs sont sensibles pour toute cette gamme de concentration de NO₂ sans aucune saturation remarquée (Figure 3.11a). Ces résultats montrent également la possibilité de détecter de faibles concentrations de NO₂ (10ppm) (Figure 3.11b). La sensibilité du capteur pour 10ppm est de l'ordre de 1,3%. Elle augmente en augmentant la concentration de 1,3% pour 10ppm jusqu'à 35% pour 900ppm (Figure 3.12).

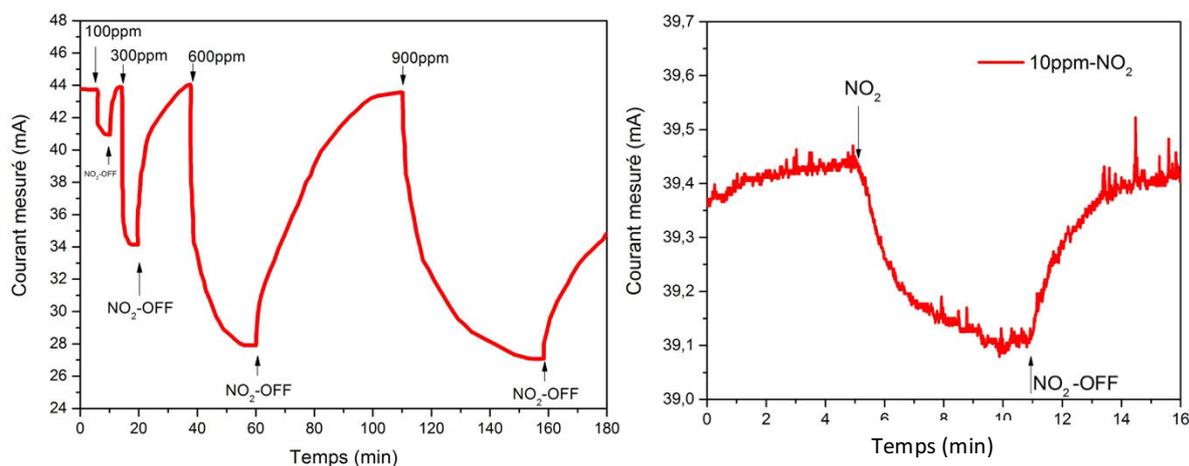


Figure 3.11: Réponse de capteurs pour une gamme de concentration de 10-900ppm de NO₂

Cependant, nous observons une certaine saturation de la sensibilité pour des concentrations supérieures à 600 ppm.

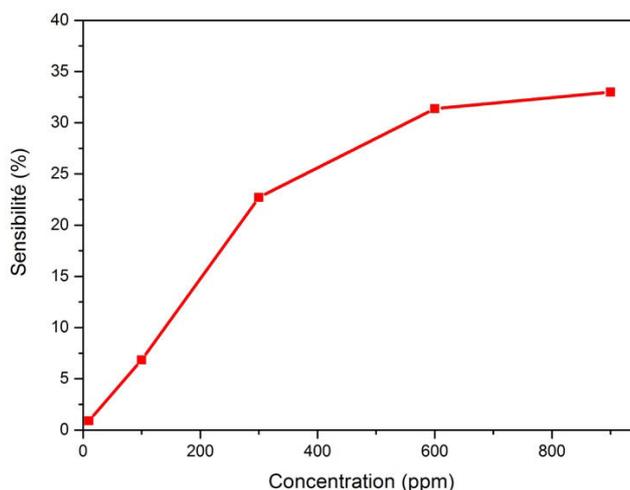


Figure 3.12: Variation de la sensibilité en fonction de la concentration du NO₂ [10-900ppm]

Ce comportement des capteurs est probablement lié au mécanisme d'interface de piégeage des molécules de gaz. A de faibles concentrations, des proportions élevées des molécules de gaz piégés contribuent à la variation de la hauteur de la barrière Schottky formée entre la couche fonctionnelle 'Pt' et la surface de la couche AlGaIn. Par contre, pour des concentrations de gaz élevées, un grand nombre de pièges est déjà occupé par d'autres molécules de gaz, ce qui conduit à une diminution de la probabilité que de nouveaux ions de gaz puissent être piégés à l'interface. Cette observation peut être expliquée par la non efficacité du mécanisme de piégeage des charges ^[157,158]. Étant donné que le phénomène de saturation se produit lorsque la couverture d'interface est maximisée, une augmentation de la concentration des pièges d'interface pourrait donc résoudre ce problème.

Une autre explication possible peut être liée à des sites d'adsorption disponibles sur le catalyseur 'Pt', ainsi qu'aux pores disponibles pour les diffusions d'ions de gaz. Nous mentionnons ici que c'est la première fois que cette gamme de concentrations pour le NO₂ a été étudiée pour des capteurs HEMT

3.1.2 Détection du monoxyde d'azote (NO)

Le capteur présente le même comportement de sensibilité lors de son exposition aux concentrations de 10 à 900 ppm de NO. La sensibilité augmente en fonction de la concentration de 0,85% pour 10ppm à 13% pour 900ppm, sans saturation remarquée (figure 3.13).

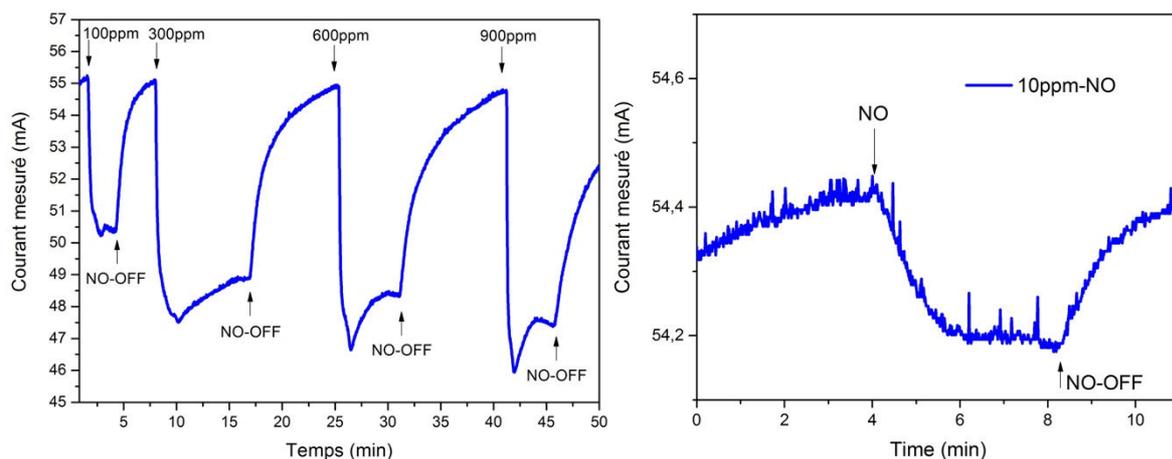


Figure 3.13: Réponse de capteurs au NO pour une gamme de concentration de 10-900ppm

Nous observons que la sensibilité du capteur au NO_2 est plus élevée en comparaison avec la sensibilité au NO. Cette différence de sensibilité entre le NO_2 et le NO est liée toujours aux mécanismes de détection. Contrairement à la détection du NO_2 , le NO ne se dissocie pas facilement. Au contraire, les molécules de gaz NO doivent interagir directement avec des pièges au niveau de la surface d'AlGaIn capacitivement à travers les pores de la couche fonctionnelle (Pt). Les informations concernant les réactions chimiques entre le NO et les pièges d'interface AlGaIn peuvent être extraites à partir des courbes de réponse transitoire. Premièrement, nous notons que pour 10 ppm de NO, le courant diminue jusqu'à l'état d'équilibre, ce qui correspond à un potentiel de surface négatif à l'interface Pt /AlGaIn. Cependant, et pour des concentrations supérieures à 10ppm, nous observons une diminution initiale suivie d'une augmentation du courant. Cela peut être attribué à un deuxième mécanisme de réaction avec des temps de réponse différents, ou probablement, au nombre de pièges de charges disponibles à l'interface^[73,75]. La tendance pour la responsivité est similaire à celle du NO_2 .

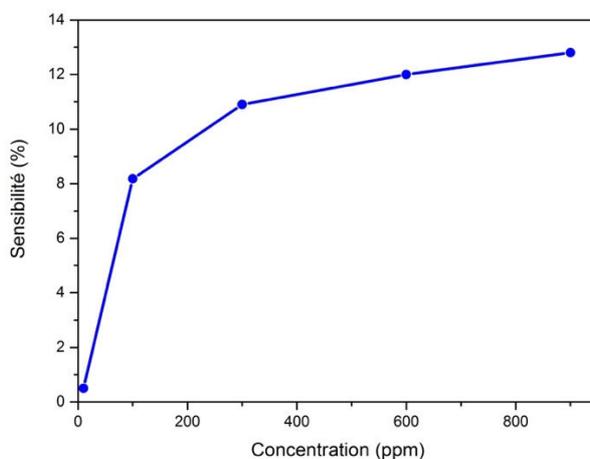


Figure 3.14: Variation de la sensibilité en fonction de la concentration du NO [10-900ppm]

Ceci est la première fois que cette gamme de concentrations pour le NO a été étudiée pour les capteurs HEMT à base d'hétérostructure AlGaIn/GaN, et la première fois qu'une sensibilité significative a été rapportée pour toute concentration de NO. Nous notons que la capacité de notre capteur à détecter le gaz NO est probablement due à la couche fonctionnelle mince utilisée par rapport aux capteurs HEMT signalés dans la littérature. Ceci est cohérent avec le fait que certains capteurs Schottky, avec des épaisseurs de Pt inférieures à 40 nm, ont également montré une certaine sensibilité au NO [71].

3.1.3 Détection de l'ammoniac (NH₃)

La même expérience a été répétée pour le gaz NH₃ en utilisant le même capteur, avec des concentrations allant de 150ppb à 15ppm (figure 3.15).

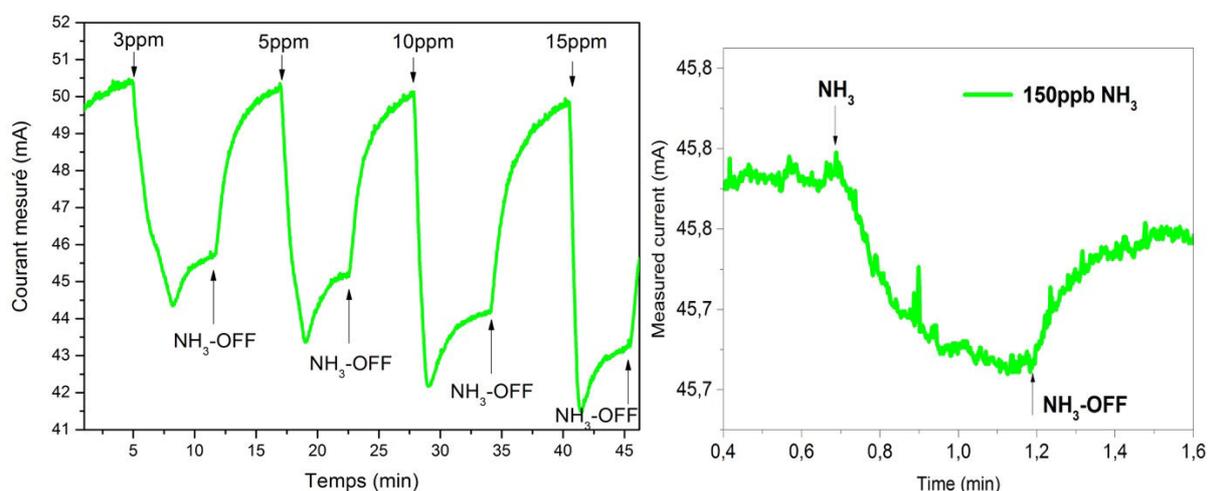


Figure 3.15: Réponse de capteurs pour une gamme de concentration de 150ppb-15ppm de NH₃

Les résultats obtenus montrent que le capteur est très sensible au NH₃ même pour de très faibles concentrations (150ppb). Nous constatons une responsivité très élevée (150000 mA/(cm² ppm)) pour une concentration de 150ppb. Auparavant, la concentration du NH₃ la plus basse rapportée dans la littérature, en utilisant des capteurs à base soit d'une diode Schottky ou de transistor HEMT, était de 35ppm [74,77,159].

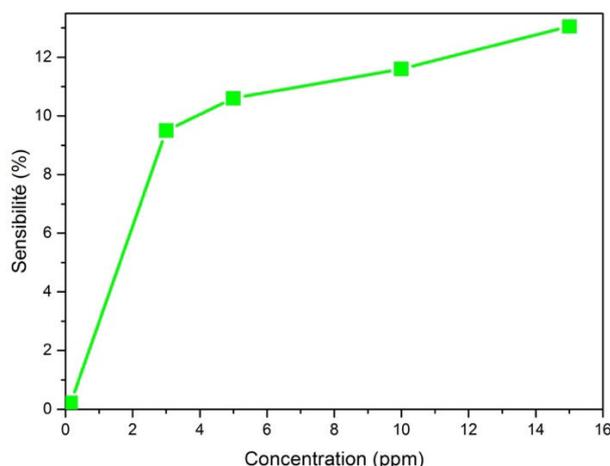


Figure 3.16: Variation de la sensibilité en fonction de la concentration du NH₃ [150ppb-15ppm]

Nous constatons que la réponse du capteur pour la détection du NH₃ a la même forme que pour la détection du NO. La réponse contient une diminution initiale suivie d'une augmentation du courant, qui est probablement due à d'autres facteurs comme la température [160,161]. Les différents mécanismes et réponses de chaque gaz en fonction de la concentration fournissent une voie viable pour une détection complètement sélective qui sera examinée dans le prochain chapitre.

3.2 Sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles en mode d'accumulation

Nous avons démontré que nos capteurs peuvent être opérationnels dans une large gamme de concentration. Dans une ligne d'échappement, la saturation des capteurs pour de faibles concentrations de gaz est considérée comme un handicap du capteur. Afin de vérifier la possibilité de nos capteurs de ne pas être saturés, un test pour une accumulation de concentration de gaz a été fait dans lequel nous avons exposé le capteur à une suite croissante et décroissante par étape de différentes concentrations de gaz. Le test se fait en augmentant la concentration de 100ppm à 900ppm pour le NO, et de 3ppm à 15ppm pour le NH₃, sans régénération du capteur.

La figure 3.17 représente la réponse du capteur aux NH₃ et NO dilués dans du nitrogène. Nous remarquons que pour le NH₃, une variation de 2ppm peut être clairement détectée, que ce soit pour l'augmentation ou pour la diminution de la concentration. En revanche, ce qui nous intéresse dans ce type de mesure est la saturation. On voit clairement que le capteur ne présente aucune saturation en fonctionnement permanent pour les deux gaz testés (NO et NH₃).

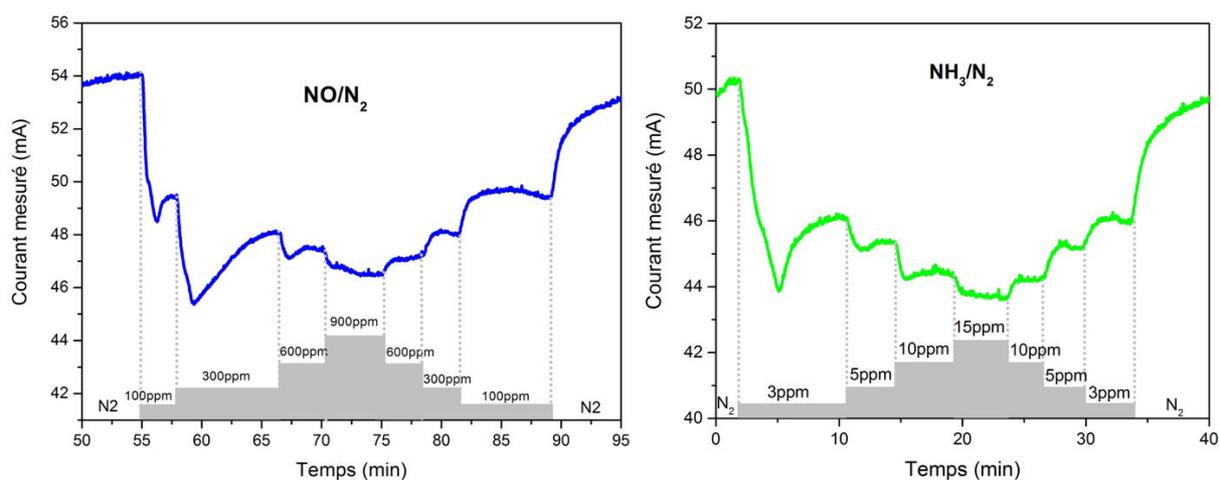


Figure 3.17: Réponse de capteurs aux NO et NH₃ en mode d'accumulation

3.3 Mesure du temps de réponse en fonction de la concentration

Nous avons mesuré les temps de réponse et de récupération (recovery time) statiques correspondant au 10% à 90% de la variation de la réponse, en utilisant les réponses transitoires du capteur en fonction de la concentration des gaz (Figure 3.18, Figure 3.19). Concernant le temps de réponse pour le NO₂, nous observons qu'il est directement proportionnel avec la concentration de gaz, où il augmente de 2min pour 100ppm à 10min pour 900ppm. Alors que pour NO, nous observons la tendance inverse. Le temps de réponse est de 7min pour 100ppm et de 2min pour 900ppm.

Puisque les molécules de NO interagissent directement avec des pièges à travers les pores situées dans la couche fonctionnelle, le temps de réponse est plus rapide par rapport au NO₂, qui doit tout d'abord se dissocier, ensuite les ions d'oxygène générés diffusent à l'interface Pt/AlGaIn. En outre, il peut y avoir différents types de pièges avec lesquelles les molécules de NO₂ peuvent interagir, ce qui explique à la fois la sensibilité plus élevée et la nécessité de plus de temps pour atteindre l'état d'équilibre en comparaison avec le NO. Le temps de réponse pour le NH₃ en fonction de la concentration présente la même tendance que le NO. Ceci est lié, d'un côté, à la rapidité de diffusion des ions d'hydrogène dissociés des molécules du NH₃ dans la couche de Pt, et d'un autre part, à la possibilité des molécules du NH₃ d'interagir capacitivement avec les pores de 'Pt'. Pour chaque gaz, le temps de réponse est comparable à d'autres capteurs de gaz à base de HEMT ou à base de Schottky rapportés dans la littérature.

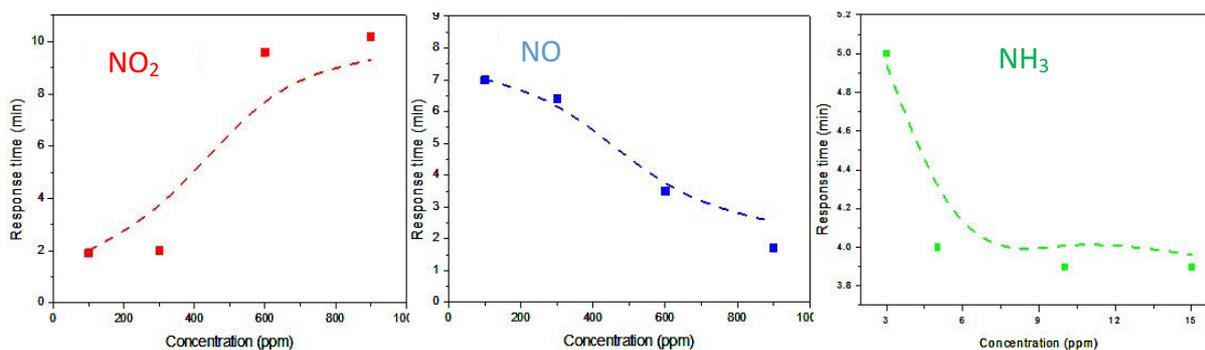


Figure 3.18: Temps de réponse de capteurs pour les trois gaz cibles NO, NO₂ et NH₃ en fonction de la concentration à 300°C

En revanche, le temps nécessaire pour la régénération complète du capteur, avec le remplacement du gaz cible par d'azote, augment avec la concentration du gaz. Et cela est logique puisque l'adsorption des molécules de gaz va conduire à une occupation de plus de sites d'adsorptions pour des fortes concentrations que des faibles concentrations. Il faudra donc plus de temps pour libérer complètement tous les pièges d'interface occupés (figure 3.19).

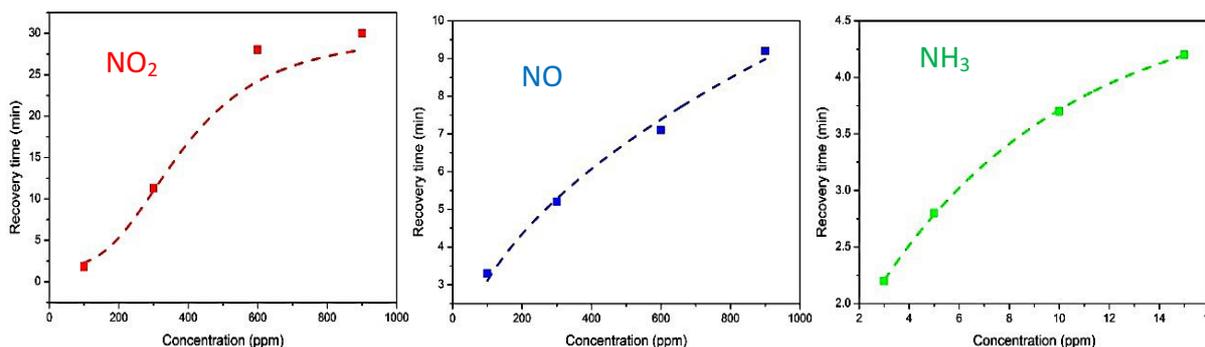


Figure 3.19: Temps de récupération (recovery time) de capteurs pour les trois gaz cibles NO, NO₂ et NH₃ en fonction de la concentration à 300°C

Les différents comportements des temps de réponse en fonction de la concentration fournissent une autre voie pour l'obtention de capteurs complètement sélectifs, surtout pour les NO et NO₂. Par exemple, dans un mélange de gaz d'échappement, il peut être possible d'extraire des informations relatives à chaque gaz à partir du temps de réaction pour les différents mécanismes.

En outre, la variation du temps de réponse en fonction de la concentration pour les deux gaz NO et NO₂ représente des tendances différentes (Figure 3.20). Comprendre la relation entre le temps de réponse pour ces deux gaz et la morphologie de la couche fonctionnelle va nous aider à améliorer la sélectivité de ce type de capteurs.

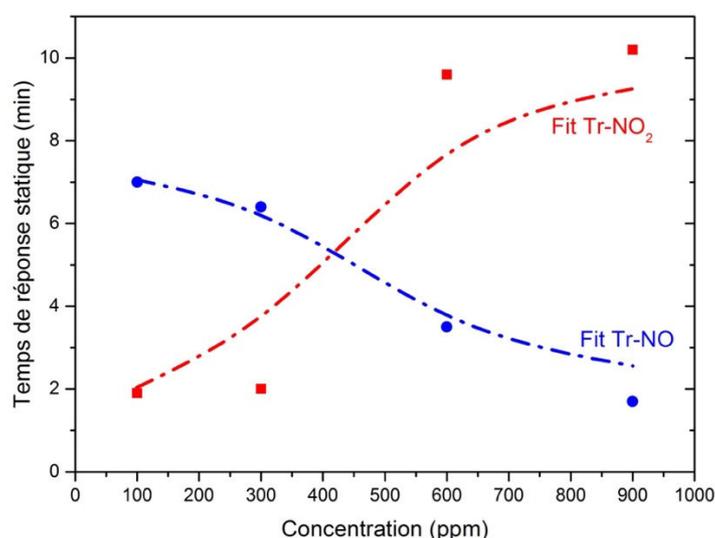


Figure 3.20: Comparaison entre les temps de réponse en fonction de la concentration pour la détection de NO et NO₂.

Pour ce faire, nous avons procédé à une étude cinétique en utilisant le même capteur mais en mode Schottky. Dans ce mode de fonctionnement, la polarisation est appliquée entre la source et la couche fonctionnelle, comme le montre la figure suivante. Donc toute variation du courant de sortie est liée directement à la réaction chimique des molécules de ces gaz avec la couche fonctionnelle. Cette réaction conduit à une variation de la hauteur de la barrière Schottky au niveau de l'interface Pt-AlGa_N.

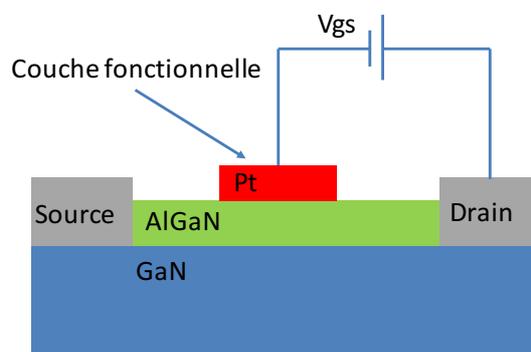


Figure 3.21: Le capteur à base AlGa_N/Ga_N HEMT transistor en mode Schottky.

3.3.1 Caractérisation du capteurs en utilisant le mode Schottky

En se basant sur le modèle d'émission thermoionique pour une diode de Schottky^[162], le courant de sortie peut être donné en fonction de la variation de la hauteur de la barrière Schottky en utilisant l'équation suivante :

$$I = SA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{K_B T}\right) \left\{ \exp\left(\frac{qV - IR_s}{nK_B T}\right) - 1 \right\} \quad (3)$$

S est la surface de contact Schottky, A^* le constant de Richardson, T la température en Kelvin, ϕ_B représente la hauteur de la barrière Schottky, V_g la polarisation appliquée, R_s est la résistance série, n facteur d'idéalité, et K_B est le constant de Boltzmann. Et la variation de la hauteur de barrière de Schottky est donnée par ^[162]:

$$\Delta\phi_B = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{Gaz}}{I_{N_2}}\right) \quad (4)$$

I_{N_2} et I_{Gaz} sont le courant de sortie sous azote et en présence de gaz respectivement.

Le capteur a été testé en appliquant une polarisation directe égale à 2V sans aucune polarisation entre le drain et la source ($V_{ds}=0$). La figure 3.22 montre la réponse transitoire ($I-t$) des NO et NO₂ pour une concentration variant entre 100ppm et 900ppm. Le courant de sortie est quantitativement modulé par les concentrations de ces deux gaz. Le capteur a la même tendance pour les deux gaz, où le courant mesuré (I_g) diminue avec l'exposition du capteur aux NO et NO₂. L'augmentation de la concentration de chaque gaz conduit à une augmentation de ΔI . Par contre, la réponse de capteurs au NO montre une certaine saturation pour les concentrations supérieures à 600 ppm. Nous observons que pour des petites concentrations des deux gaz, la réponse passe par deux étapes avant que la réaction n'atteigne la réaction finale stable. Les mesures montrent aussi que le temps de réponse est plus rapide pour la détection du NO que pour la détection du NO₂ (Figure 3.22). La tendance observée peut être attribuée à l'activation de différents pièges d'interface.

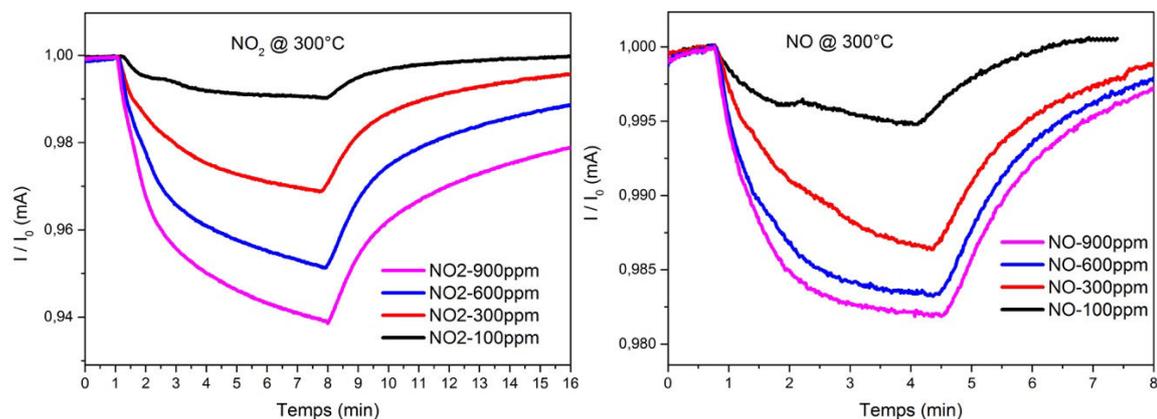


FIG. 3.22: Les caractéristiques de la réponse transitoire des capteurs en mode Schottky pour différentes concentrations de : a) NO et b) NO₂, à 300°C.

Nous avons calculé la variation de la hauteur de la barrière $\Delta\phi_B$ en utilisant l'équation (4). La figure 3.23 montre la diminution de $\Delta\phi_B$ pour une augmentation de la concentration des deux gaz.

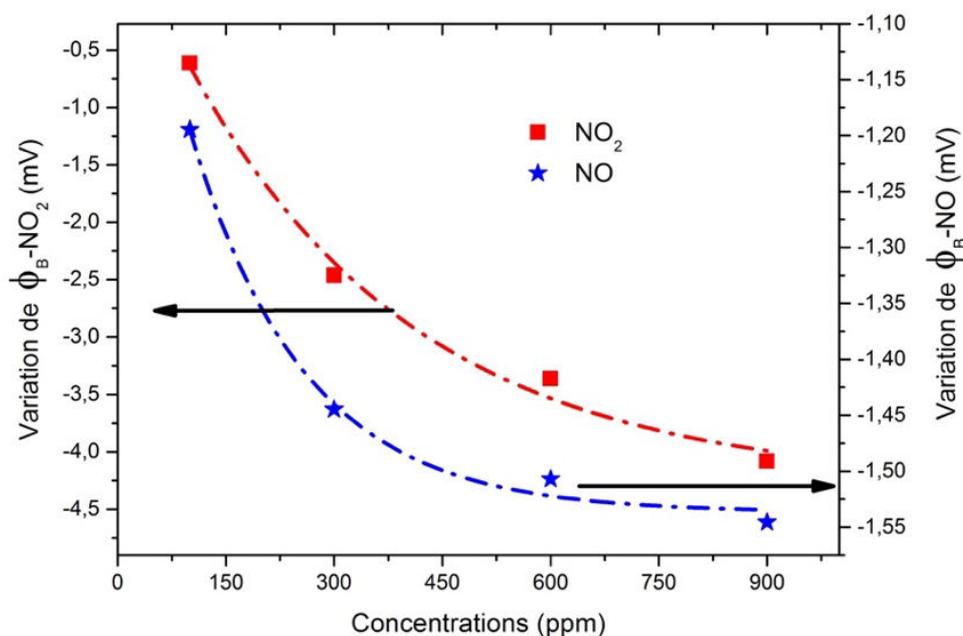


FIG. 3.23 : Variation de la hauteur de la barrière Schottky pour la structure Pt-AlGaIn/GaN en mode Schottky en fonction de la concentration de NO et NO₂.

Dans les deux cas, la sensibilité augmente avec l'augmentation de la concentration du gaz. L'augmentation de la concentration de 100 à 900 ppm conduit à une augmentation de la sensibilité de 2% à 3,1% pour le NO, et de 1% à 8% pour le NO₂. Comme on s'y attendait, la sensibilité évolue comme ϕ_B . Ainsi, l'augmentation de la concentration conduit à une diminution de $\Delta\phi_B$, ce qui conduit à son tour à une augmentation des ΔI et S .

La figure 3.24 représente une comparaison des performances du capteur en termes de ΔI , de sensibilité, et de responsivité, en utilisant les deux modes de fonctionnement FET et Schottky. Selon les valeurs des trois paramètres (ΔI , S , et R) calculé, et comme nous l'avons mentionné dans le début de ce rapport, la structure utilisée en FET-mode présente de meilleures performances que la structure utilisée en mode Schottky.

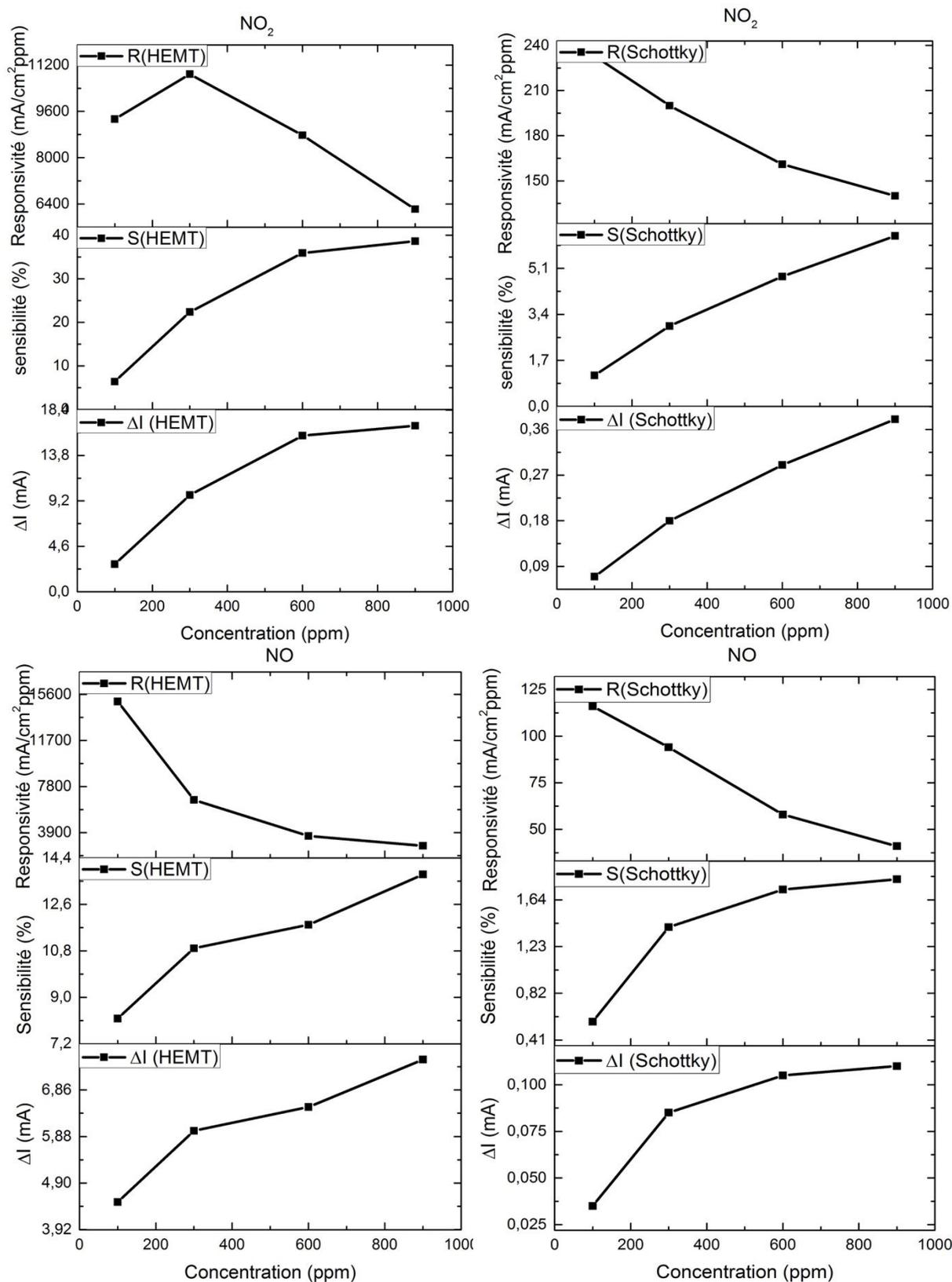


FIG. 3.24: Comparaison des performances de capteurs pour la détection des NO et NO₂ en utilisant les deux modes de fonctionnement : FET-mode et Schottky-mode

Nous allons calculer ensuite l'énergie d'activation 'E_a' en fonction de la concentration pour chaque gaz, en utilisant le mode Schottky. Cette caractérisation va nous permettre de

comprendre la tendance opposée du temps de réponse pour la détection de NO et NO₂. Au début, une mesure de la réponse du capteur pour différentes concentrations de chaque gaz, en utilisant différentes températures de fonctionnement a été faite. La figure 3.25 représente la variation de la sensibilité en fonction de la concentration pour différentes températures de fonctionnement.

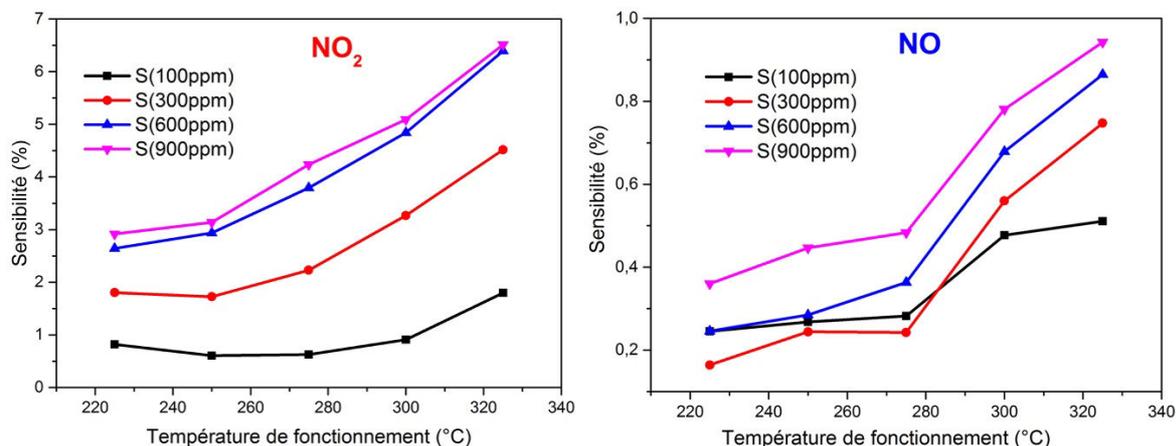


FIG. 3.25: Sensibilité du capteur aux NO et NO₂ en fonction de la concentration pour différentes températures de fonctionnement

Nous remarquons que la sensibilité du capteur augmente avec l'augmentation de la concentration et de la température de fonctionnement pour les deux gaz. Cette tendance est due à l'activation de plus de sites d'adsorption, ou à l'accélération de la réaction sur la surface de Pt ou au niveau de l'interface Pt/AlGaN.

3.3.2 Calcul du taux d'adsorption K_a et l'énergie d'activation E_a en fonction de la concentration et de la température de fonctionnement

Dans cette section, nous allons explorer l'effet de la température et de la concentration sur la vitesse d'adsorption et l'énergie d'activation et leurs processus cinétiques. Selon l'isothermes de Langmuir, qui décrit la dépendance de la couverture de gaz adsorbé à la surface d'un solide pour une pression partielle de gaz et à une température fixe ^[163,164], la couverture de gaz adsorbé sur la surface est donnée par l'équation suivante :

$$\theta_i = \frac{k\sqrt{P_{gas}}}{1+k\sqrt{P_{gas}}} \quad (5)$$

θ_i est le taux de couverture compris entre 0-1, K représente la constante du taux d'équilibre efficace et P est la pression partielle.

La dérivée de θ_i en fonction du temps permet d'obtenir le taux d'adsorption et de désorption de la réaction chimique des molécules de gaz sur la couche fonctionnelle, comme le montre les deux équations suivantes :

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{\ln I(t) - \ln I_0}{\ln I_{eq} - \ln I_0} = 1 - \exp(-K_a t) \quad (6)$$

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{\ln I(t) - \ln I_0}{\ln I_{eq} - \ln I_0} = \exp(-K_d t) \quad (7)$$

$I(t)$ est le courant de réponse à l'instant (t) , I_0 est le courant initial, I_{eq} est le courant d'état stable après l'introduction de la concentration de gaz, et K_a et K_d sont le taux d'adsorption et de désorption respectivement.

En utilisant ces deux équations, les taux d'adsorption et de désorption peuvent être calculés. Dans l'étude qui suit, nous allons nous concentrer uniquement sur les processus d'adsorption. La figure 3.26 représente le graphe expérimental de l'équation (6) en fonction du temps pour 900 ppm de NO et 900 ppm de NO₂ à 250 °C. L'origine de l'axe (x) sur le graphe correspond à l'instant où le gaz est introduit en contact avec la couche fonctionnelle. La pente des courbes révèle les valeurs de K_a . En utilisant cette méthode, le taux d'adsorption ($\tau_a = \frac{1}{K_a}$) pour différentes concentration de chaque gaz a été extrait.

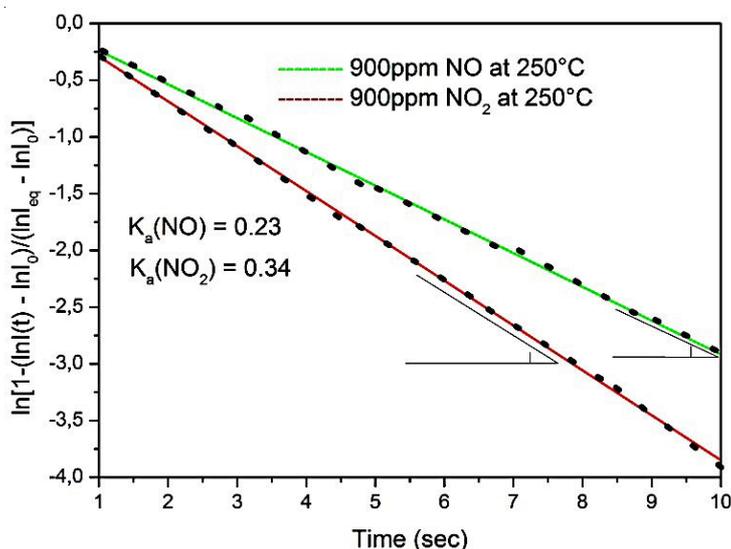


FIG. 3.26: Exemple de calcul de taux d'adsorption

Nous présenterons dans la figure 3.27 le taux de la réaction K_a , ainsi que les constantes de temps τ_a . Le taux de réaction augmente avec l'augmentation de la température de fonctionnement et la concentration en gaz (figure 3.27a). En revanche, la constante du temps

diminue de 22 s à 2 s pour une augmentation de la température de 225°C à 325 °C et une variation de concentration de 100ppm à 900ppm. La même tendance est remarquée pour le NO₂, où τ_a diminue de 4.2 s pour 225°C à 2 s pour 325°C, pour la même variation de concentration de NO (figure 3.27b).

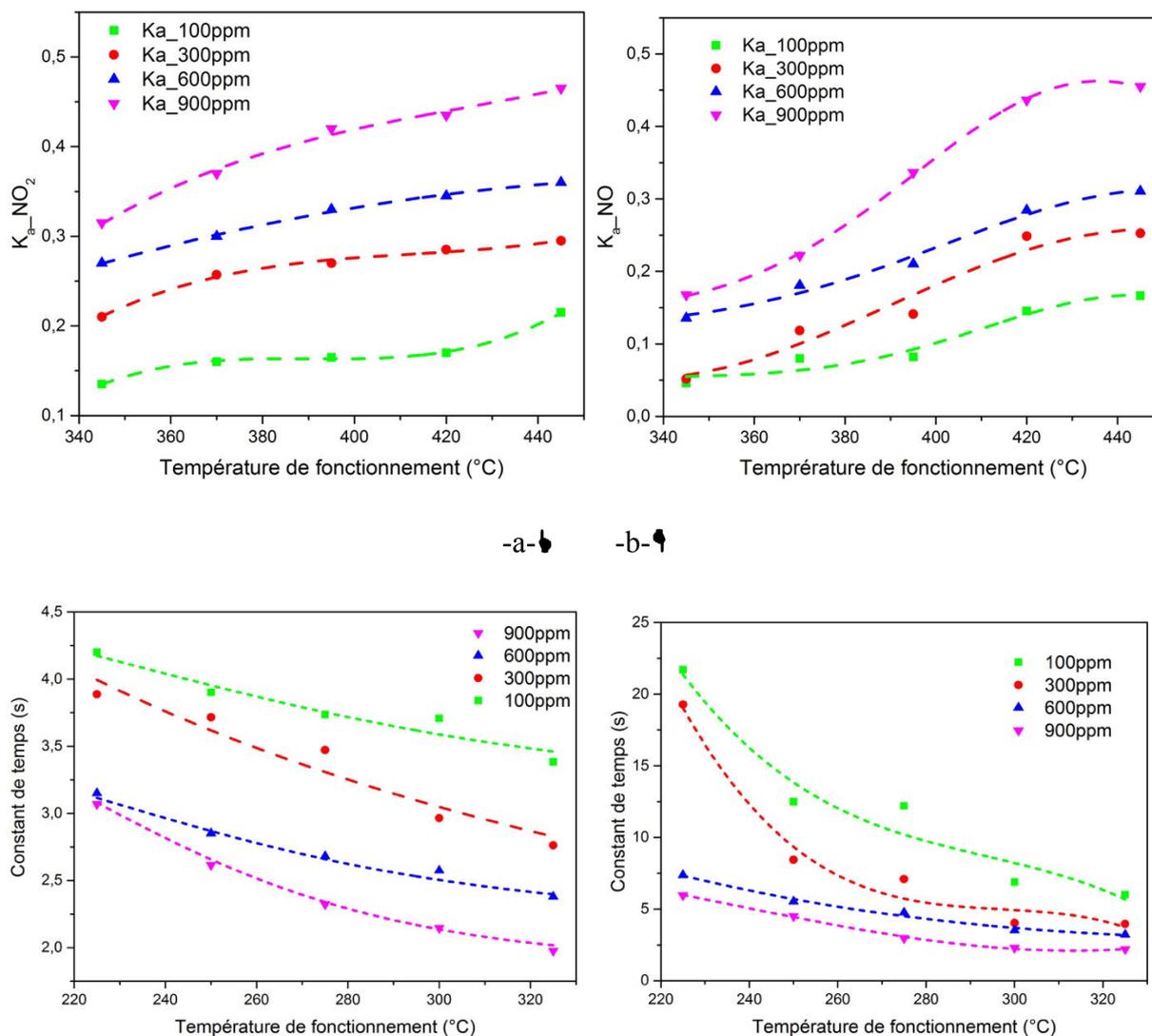


FIG. 3.27: a) Taux de la réaction K_a et b) Constante de temps τ_a , calculés pour les deux gaz NO et NO₂

L'énergie d'activation est donnée en fonction du taux de réaction par la relation d'Arrhenius suivante^[163,164]:

$$\ln K_a = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

K_0 facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation.

En conséquence, selon cette équation, l'énergie d'activation E_a représente la pente du graphe $\ln K_a$ en fonction de (RT) . La figure 3.28 représente le graphe de $\ln K_a$ pour différentes

concentrations de chaque gaz, qui est représenté sous forme des lignes droites, dans laquelle la pente de ces lignes correspond à l'énergie d'activation pour chaque concentration.

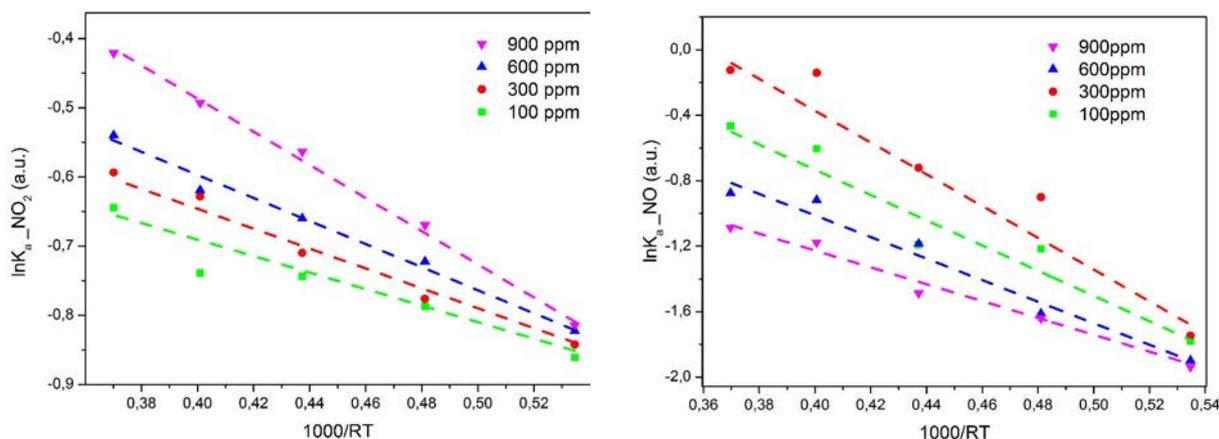


FIG. 3.28: Variation de la fonction $\ln K_a$ en fonction de $1/RT$ pour différentes concentrations des NO et NO_2

Les résultats montrent qu'il y a différentes tendances de la variation de l'énergie d'activation des NO et NO_2 en fonction de la concentration. Pour le NO_2 , l'énergie d'activation augmente en augmentant la concentration du gaz. Elle est de $1,2 \text{ KJ.mole}^{-1}$ pour une concentration de 100 ppm, et elle atteint $2,5 \text{ KJ.mole}^{-1}$ pour une concentration de 900 ppm (Figure 3.29). En revanche, pour le gaz NO, E_a présente une faible augmentation pour des concentrations inférieures à 300 ppm, suivi par une forte diminution pour des concentrations supérieures à 300 ppm.

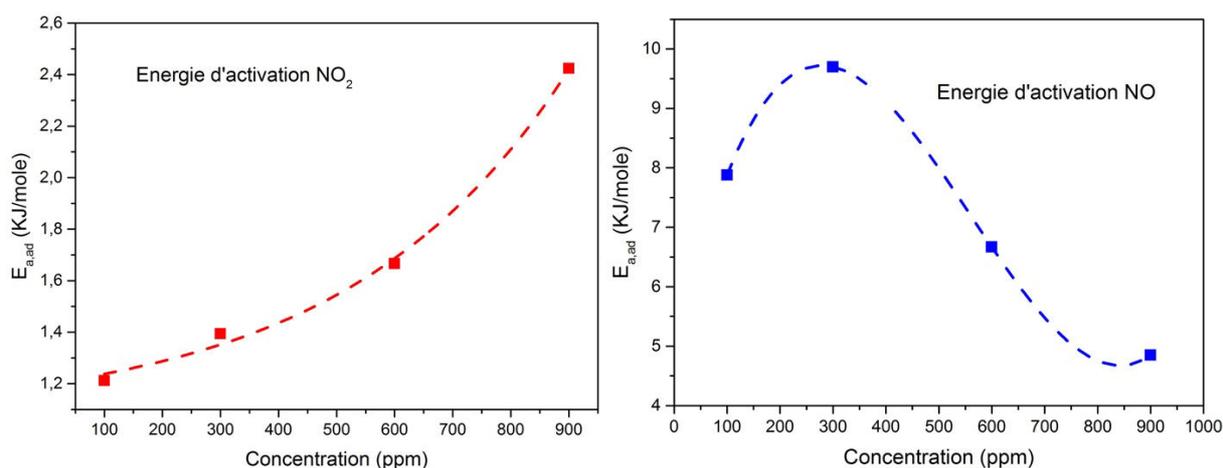


FIG. 3.29: Energie d'activation de : a) NO et b) NO_2 pour différentes concentrations

Cette différence de variation d'énergie d'activation en fonction de la concentration pour les deux gaz est due principalement au mécanisme de détection de chaque gaz. Nous avons admis que le mécanisme de détection du NO_2 se fait en deux étapes : une dissociation de la

molécule lors du contact avec la surface de la couche fonctionnelle (Pt) conduit à une génération d'ions d'oxygène chargés négativement, suivi par une étape de diffusion de ces ions d'oxygène à travers la couche de Pt pour être piégés au niveau de l'interface Pt-AlGaIn. L'augmentation de la concentration du NO₂ conduit au ralentissement de la deuxième réaction de diffusion suite à la diminution des sites (pièges) d'adsorption. Ce qui justifie l'augmentation du temps de réponse statique en fonction de la concentration du NO₂ (Figure 3.20).

En outre, pour la détection du NO, l'E_a en général diminue en augmentant la concentration de ce gaz. Cela signifie que le mécanisme de détection est différent de celui du NO₂. Et puisque l'énergie de liaison entre N-O est très élevée, la probabilité qu'il y ait une dissociation de ces atomes juste pour un simple contact avec la surface de Pt est très faible, voire nulle. Ainsi, l'explication la plus probable est que le mécanisme de détection du NO est un mécanisme capacitif qui se fait à travers les pores de la couche fonctionnelle. L'accumulation des molécules du NO dans le même pore de Pt conduit immédiatement à une forte diminution de la barrière Schottky (puisque'il y a qu'une seule étape de réaction), c'est pour cela que l'E_a diminue en augmentant la concentration du NO.

En outre, nous remarquons très bien que l'énergie d'activation pour le NO est plus grande que celle du NO₂, ce qui explique la plus forte sensibilité du capteur au NO₂ qu'au NO.

En conséquence, nous avons pu démontrer la différence de la tendance du temps de réponse statique (10-90%) pour les deux gaz NO et NO₂. Enfin, en utilisant cette analyse, nous pouvons dire que le contrôle de la porosité de la couche fonctionnelle permet non seulement d'améliorer la sensibilité du capteur pour le NO, mais aussi d'améliorer la sélectivité, surtout entre ces deux espèces chimiques.

3.4 Sensibilité des capteurs aux trois gaz cibles dans un ambiant oxygène

Toutes les mesures présentées dans la section précédente ont été effectuées dans un ambiant Azote N₂. Par contre, dans le cas réel, le capteur de gaz est implanté dans un milieu gazeux où l'oxygène est le gaz le plus dominant.

Afin d'optimiser le fonctionnement de notre capteur, nous avons utilisé l'O₂ pour refaire les mesures précédentes en fonction des différentes concentrations. Le point le plus important dans ce type de condition de mesure est la saturation du capteur selon les mécanismes de détection expliqués dans les différentes sections précédentes. La sensibilité de notre capteur pour un gaz cible dépend de la concentration du site d'adsorption dans la couche fonctionnelle

et au niveau de l'interface Pt/AlGaIn. Le nitrogène est connu comme étant un gaz neutre, par contre, l'oxygène peut avoir le même mécanisme de détection que le dioxyde de nitrogène (NO_2), dans lequel il y aura une étape de dissociation, suivie par une étape de diffusion des ions d'oxygène. Donc l'utilisation de nos capteurs dans un ambiant oxygène va réduire le nombre de site d'adsorption, qui va conduire à une saturation rapide du capteur. Afin de vérifier si nos capteurs peuvent subir une saturation en présence d'oxygène ou non, un premier test a été effectué pour la détection d'oxygène pour différentes concentrations (Figure 3.30).

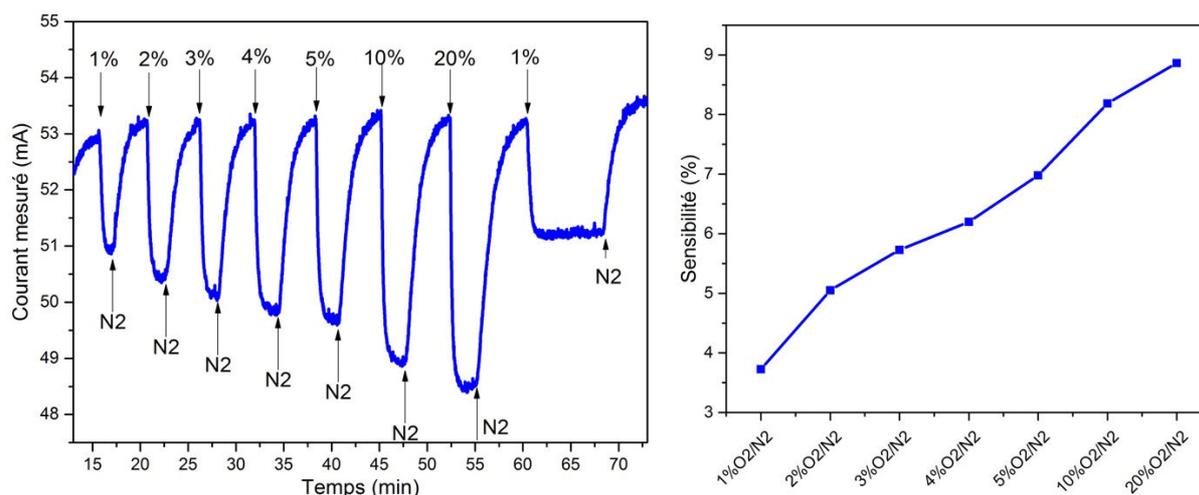


FIG. 3.30: Sensibilité de capteurs optimisée à l'oxygène

Les capteurs sont très sensibles à l'oxygène. Dans ce test nous avons fait varier la concentration de l'oxygène de 1% à 20%. Nous observons que le capteur ne présente aucune saturation même pour une concentration de 20% en plus du fait qu'il soit très stable avec une bonne reproductibilité des mesures.

La figure 3.31 suivante représente l'effet de la présence de l'oxygène sur la variation du courant ΔI , ainsi que sur la sensibilité du capteur pour les trois gaz :

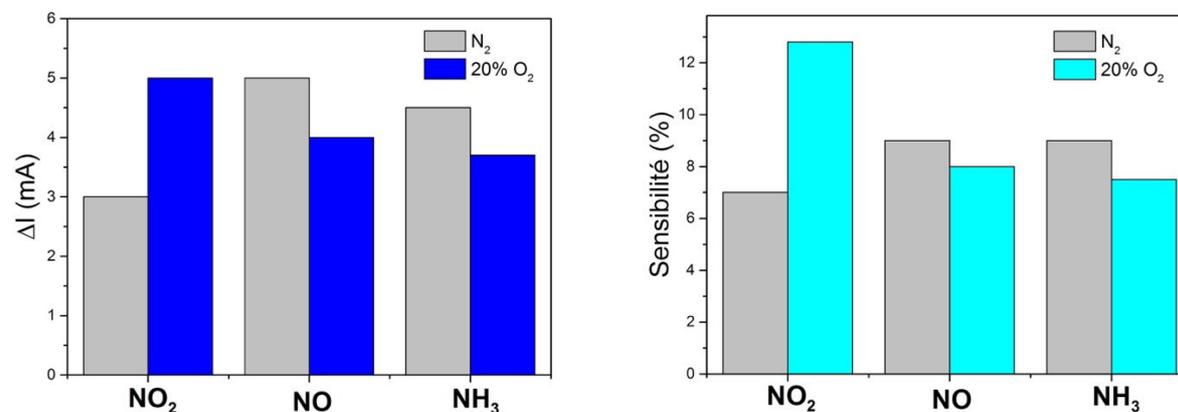


FIG. 3.31: Effet de l'oxygène sur la réponse de capteurs aux trois gaz étudiés

Selon cette caractérisation, nous constatons que la sensibilité du capteur au NO_2 en utilisant l' O_2 est plus élevée que dans le cas de l'utilisation d'azote N_2 . C'est normal puisque, d'après le mécanisme de détection décrit précédemment, la détection du NO_2 se fait en général avec la détection des ions d'oxygène dissociés des molécules NO_2 . Ce mécanisme est le même que pour l' O_2 , dans lequel il y a une dissociation de l' O_2 en deux ions, ce qui augmente la variation du courant pour une même concentration de NO_2 . En revanche, pour les autres gaz, nous remarquons que la sensibilité diminue. Nous interprétons cette variation de sensibilité par l'occupation par des ions oxygène de plus de sites d'adsorption, ce qui rend difficile l'adsorption des molécules NO ou des ions d'hydrogène dissociés des molécules NH_3 .

Afin d'étudier en profondeur l'effet de l'oxygène sur la détection du NO , nous avons fait varier la concentration du NO entre 50ppm et 300ppm pour différentes concentrations d'oxygène. Le choix de la concentration du NO correspond au cas réel, où la concentration de NO_x est d'une moyenne de 200ppm (Figure 3.32).

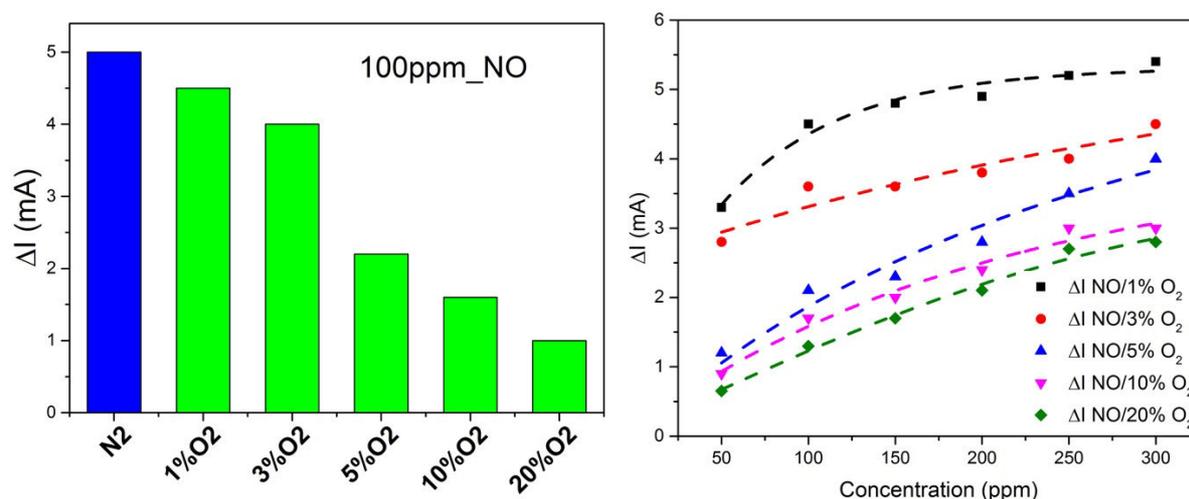


FIG. 3.32: Réponse de capteurs au NO en fonction du concentration d'O₂

Nous représentons dans la (figure 3.32a) la variation du courant ΔI diminué en augmentant la concentration d' O_2 , ce qui signifie qu'il y a peu de sites d'absorption à travers lesquels les molécules de NO peuvent interagir. La sensibilité du capteur a aussi diminué en augmentant la concentration de l' O_2 (figure 3.32b), mais ce qui est intéressant, c'est qu'il n'y a pas de saturation de capteurs pour cette gamme de concentration, même avec l'utilisation de 20% d' O_2 . Afin de simuler les conditions réelles dans une ligne d'échappement automobile, nous avons fait un test de mesure en permanence (accumulation de concentration), en utilisant différentes concentrations de NO , NO_2 et de NH_3 . C'est le même test expliqué dans la section 2, mais cette fois-ci avec l'utilisation d'un ambient oxygène.

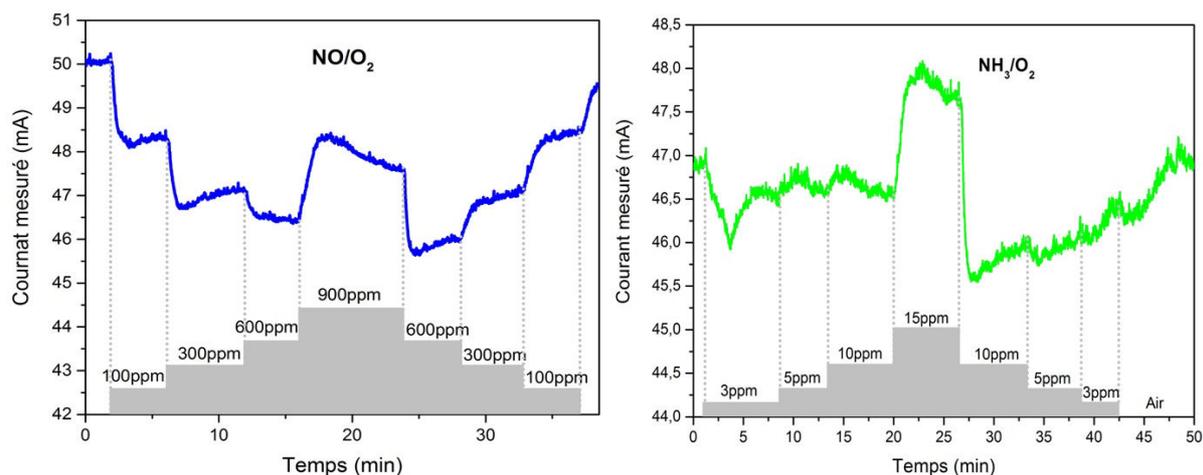


FIG. 3.33: Variation de la réponse de capteurs aux NO, NO₂ et NH₃ en mode d'accumulation en utilisant 20% d'oxygène

La réponse des capteurs pour NO₂/O₂ (figure 3.33) montre que le temps de réponse augmente par rapport au cas de NO₂/N₂. Pour le gaz NO/O₂, le capteur ne montre aucune saturation, sauf que pour une concentration de 900ppm, le signe de la réponse change complètement. Le même comportement a été remarqué lors de l'exposition du capteur à 15ppm de NH₃ (figure 3.33), où nous remarquons qu'il y a différents mécanismes selon la concentration utilisée. Ces changements de mécanisme sont probablement dus à la compétition entre les molécules de l'oxygène O₂ et les deux autres gaz sur la surface du catalyseur qui conduisent à différentes réactions chimiques ^[165].

Nous constatons, d'après cette première partie de tests que nos capteurs sont très sensibles aux trois gaz NO, NO₂ et NH₃ pour une large gamme de concentration, sans saturation remarquée. En outre, la présence de l'oxygène a un effet non négligeable sur la réponse des capteurs. L'utilisation de l'oxygène tend à diminuer la sensibilité du capteur pour les NO et NH₃. Cet effet peut être expliqué par la diminution des sites d'adsorption sous l'effet de l'O₂. Par contre, le temps de réponse statique 10-90% est relativement élevé. En revanche, le rôle du capteur NO_x dans une ligne d'échappement diesel est de suivre en permanence la variation des différents gaz polluants. Ainsi, le temps de réponse qui nous intéresse dans cette application est le temps dynamique.

4. Test dynamique des capteurs

Ce test consiste à étudier la réponse dynamique du capteur en fonction du temps d'exposition du capteur aux différentes concentrations de gaz, et sa possibilité de suivre la variation de concentration des gaz en temps réel.

4.1 Effet du temps d'exposition du capteur au gaz cible

Nous avons calculé les temps de réponse et de récupération à partir de 10% à 90% de la variation totale du courant de sortie. Cependant, dans un environnement dynamique, avec une présence continue de gaz, il est peu pratique d'attendre jusqu'à ce que la réponse du capteur atteigne 90% de sa variation totale avant de prendre une mesure. En outre, dans un système d'échappement, la concentration de gaz peut changer trop rapidement. Les capteurs doivent être en mesure de suivre de petits changements dans la concentration avec une réponse dynamique rapide. Pour que ce soit une approche pratique, nous avons effectué une mesure pour différents temps d'expositions du capteur au différents gaz. La figure 3.34 montre la réponse des capteurs pour les trois gaz cibles, avec différents temps d'exposition à des concentrations différentes.

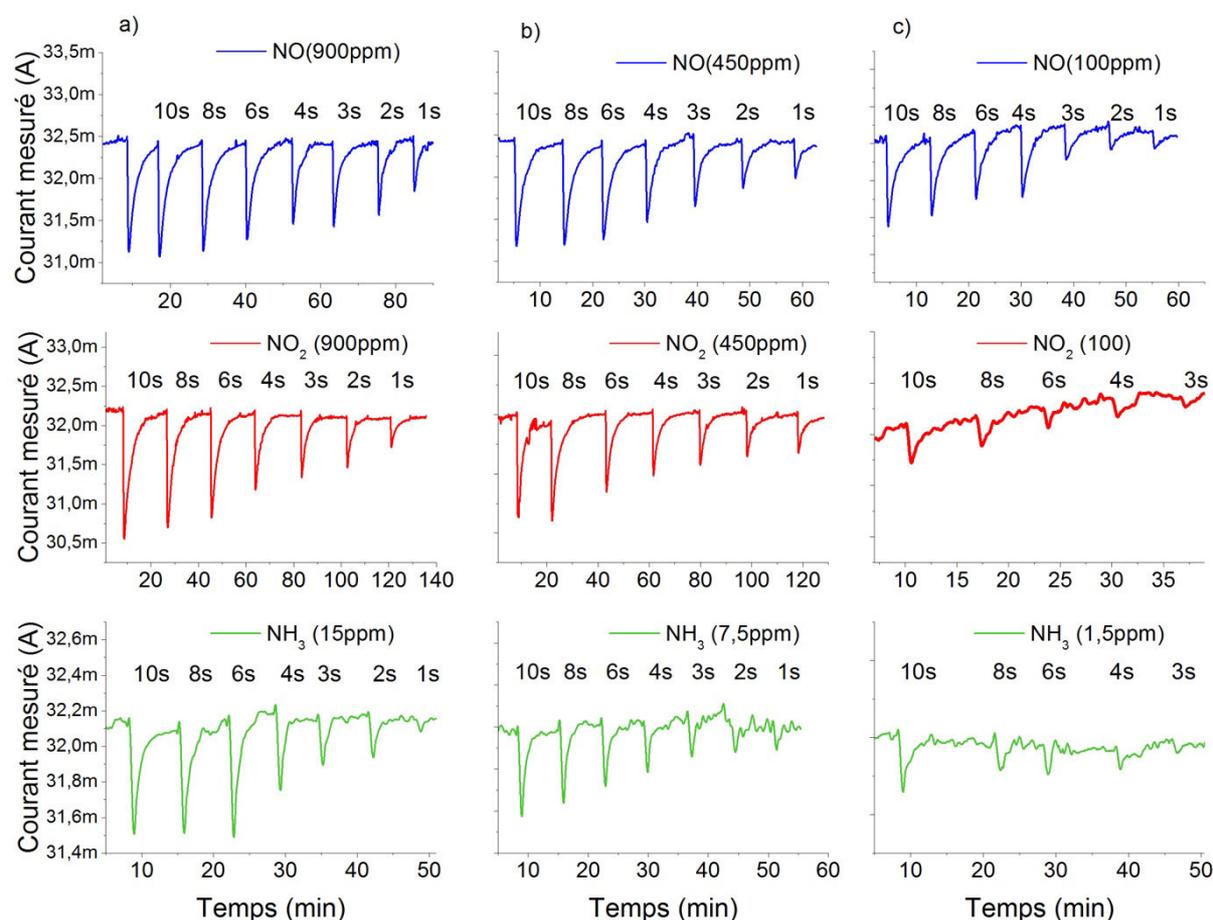


FIG. 3.34: Temps de réponse dynamique en fonction de différents temps d'exposition pour les trois gaz étudiés

Dans ce type de test, nous varions le temps d'exposition de 10s à 1s pour une concentration donnée de chaque gaz. Et après chaque temps d'exposition, nous mettons le capteur sous azote pur. Il faut mentionner que tous les tests que nous avons effectués jusqu'à maintenant sont à une température de fonctionnement de 300°C. Nous constatons que les capteurs montrent une

capacité à détecter le changement de concentration de gaz pendant le temps d'exposition le plus court testé (1s), même pour de petites concentrations de NO (100 ppm). Contrairement au NO, les capteurs indiquent une limite de détection pour 100 ppm de NO₂ à 3 secondes, dans laquelle ils ne peuvent pas suivre le changement de la concentration de gaz pour des temps d'exposition plus rapide que 3 secondes. Ceci est attribué à l'explication selon laquelle la réaction chimique des molécules de NO₂ sur la surface du Pt est représentée par deux étapes : la dissociation et la diffusion ionique. Ce mécanisme nécessite plus de temps pour influencer sur la barrière du potentiel à l'interface Pt-AlGaIn, par rapport aux molécules NO. NH₃ a également montré des limites pour des temps d'exposition rapides, mais seulement pour une très faible concentration (1,5 ppm).

A partir de ce test, nous observons que les capteurs développés peuvent détecter des variations très rapides de concentrations de gaz. En outre, ces mesures nous confirment la différence de mécanisme de détection entre les espèces chimiques cibles (NO, NO₂ et NH₃). Par contre, ce type de mesure est un test tout ou rien, c'est-à-dire, il y a du gaz ou pas, ce qui n'est pas le cas réel où la concentration de gaz varie de façon permanente. Donc un test de capacité de ces capteurs à suivre la variation des concentrations des gaz est nécessaire.

4.2 Temps de réponse en fonction de la variation de la concentration en temps réel

Pour tester notre capteur dans des conditions comparables aux exigences réelles d'échappement, des expériences ont été effectuées, dans lesquelles la concentration de trois gaz a été changée à la sortie d'une ligne simulée d'échappement (figure 3.35). Ainsi, dans ce test, nous avons varié la concentration de chaque gaz de façon aléatoire de 0ppm-250ppm pour les NO et NO₂ et de 0ppm-4ppm pour le NH₃, en utilisant différents temps d'exposition.

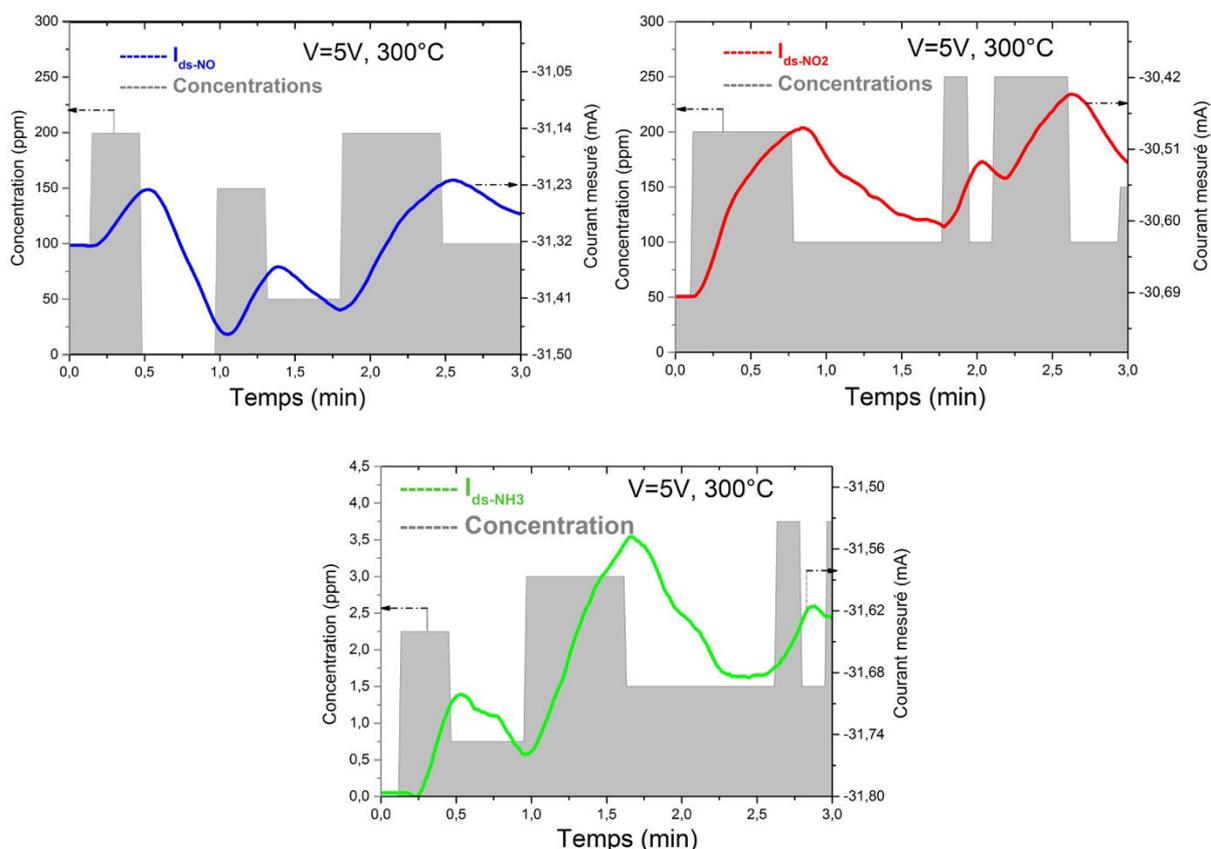


FIG. 3.35: Temps de réponse dynamique de capteurs à (a) NO, (b) NO₂, et (c) NH₃ en fonction de la concentration et du temps d'exposition

Dans les figures 3.34, les rectangles gris représentent les différentes concentrations pour chaque gaz, et leurs largeurs représentent le temps d'exposition. Les courbes représentent la variation du courant de sortie du capteur (I_{ds}). Le courant mesuré est tracé avec des valeurs négatives afin de faciliter la compréhension des mesures. Nous observons d'abord que le capteur a la capacité de suivre l'évolution de la concentration, même sans aucune régénération utilisant de l'azote, ce qui représente un avantage très important pour une application dans une ligne d'échappement. En second lieu, le temps de réponse dynamique qui est représenté par le délai entre l'instant où la concentration des gaz a été changée, et le moment où la réponse du capteur commence à varier sous l'effet du gaz est en accord avec la première mesure effectuée. Il est important de mentionner que la variation de concentration de gaz dans ce test ne se fait pas immédiatement. Pour cela, le temps de réponse dynamique peut atteindre 1 seconde ou moins, ce qui permet un contrôle du système d'anti-pollution en boucle fermée et en temps réel.

Nous avons démontré, à partir de ces deux types de test en fonction du temps d'exposition et en fonction des concentrations, que les capteurs développés ont non seulement la capacité de détecter les variations rapides des concentrations de gaz, mais aussi de suivre cette variation

presque en temps réel (avec un temps de retard d'une seconde). Ce dernier peut être diminué avec le contrôle de la morphologie de la couche fonctionnelle afin de faciliter la réaction chimique des molécules de gaz, ou bien en augmentant la température de fonctionnement. Pour ce faire, une étude de l'effet de la température sur les performances des capteurs en termes de sensibilité et de temps de réponse est détaillée dans la section suivante.

5. Effet de la température de fonctionnement sur la sensibilité et le temps de réponse du capteur

Les performances des capteurs à base de Pt-AlGaN / GaN HEMT dépendent de la température de fonctionnement. Comme nous l'avons mentionné au début de ce rapport, notre objectif principal est de développer des capteurs qui ont la possibilité de fonctionner dans un environnement hostile, notamment à des températures élevées allant jusqu'à 600 °C, et qui représentent un temps de réponse rapide.

Dans cette étude expérimentale, et en premier temps, nous avons testé nos capteurs dans une large gamme de températures, de la température ambiante jusqu'à 600°C, avec un pas de 100°C. Les caractéristiques courant-tension (courbes I-V) en fonction de la température de fonctionnement ont été mesurées pour chaque pas utilisant un ambiant de N₂. Ensuite, nous avons répété le même test mais dans la présence de trois gaz polluants (NO, NO₂ et NH₃). La figure suivante (figure 3.36) représente l'effet de la température de fonctionnement sur le fonctionnement du transistor HEMT.

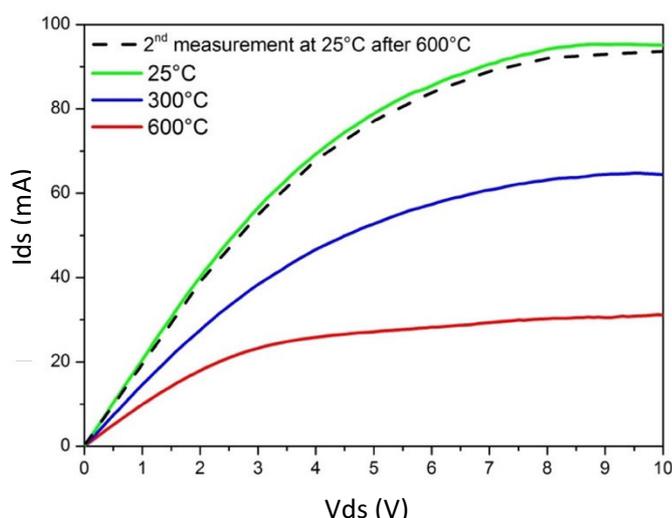


Figure 3.36. Caractéristiques Ids-Vds de capteurs sous différentes températures de fonctionnement dans une ambiance de N₂

Les caractéristiques I_{ds} - V_{ds} ont été mesurées à différentes températures de fonctionnement en utilisant une tension drain source V_{ds} égale à 5V, sans aucune tension de polarisation de grille ($V_{gs}=0V$). Dans ce test, nous avons augmenté la température de fonctionnement de 25°C jusqu'à 600°C avec un pas de 100°C et à un gradient de 30°C/min. Après chaque étape, le transistor est maintenu à la même température de fonctionnement pendant 45 min. A partir des courbes I-V du transistor HEMT (Figure 3.35), nous pouvons clairement distinguer la région linéaire et la région de saturation, même à une température de fonctionnement de 600°C. Cette forme des courbes reflète les bonnes performances du transistor HEMT à cette température de fonctionnement. La diminution de I_{ds} avec l'augmentation de la température de fonctionnement est logique. Elle peut être expliquée par l'activation de plus des pièges dans la couche GaN tampon qui va réduire la mobilité des électrons 2-DEG dans le canal [166,167]. Ces bonnes caractéristiques HEMT signifient qu'il n'y a pratiquement pas de dégradation au niveau de l'hétérostructure AlGaIn/GaN, ou au niveau des contacts ohmiques dans cette gamme de température de fonctionnement. Après 45 min de fonctionnement à 600°C, une autre mesure I-V a été faite à 25°C, comme il est mentionné dans la figure 3.35 par une ligne en pointillés, ce qui représente à peu près le même niveau du courant initial I_{ds} , et donc une confirmation de la bonne reproductibilité du transistor HEMT.

Pour étudier davantage la dépendance en température de la sensibilité et du temps de réponse des capteurs, nous avons répété les mêmes mesures en utilisant les trois gaz cibles avec 900ppm de NO, 900ppm de NO₂, et 15ppm de NH₃, sur la même plage de température. La figure 3.37 représente la réponse du capteur à 600°C pour les trois gaz.

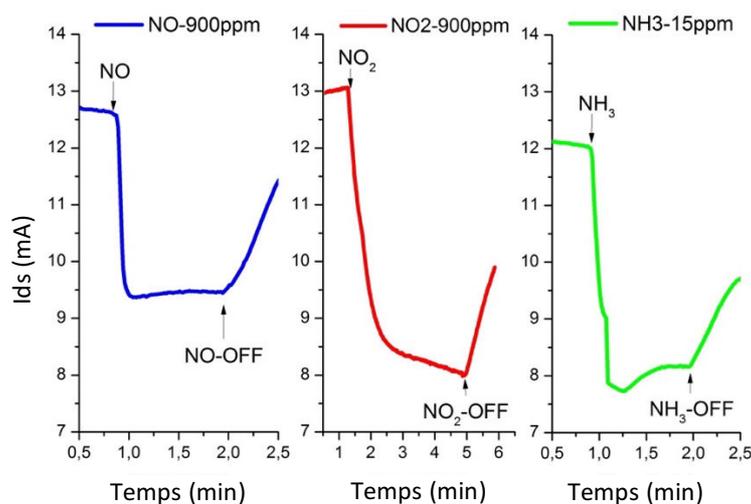


Figure 3.37. Réponse transitoire de capteurs à 900ppm NO, 900ppm NO₂, et 15 ppm NH₃ pour une température de fonctionnement de 600°C

Le balayage de la température a montré que la sensibilité des capteurs aux trois gaz augmente avec l'augmentation de la température de fonctionnement. Elle atteint 24%, 38,5% et 33% pour 900 ppm de NO, 900 ppm de NO₂, le NH₃ et 15 ppm à 600°C respectivement.

Ceci est attribué à une baisse d'énergie d'activation qui est accompagnée par une meilleure dissociation du NO₂ ou du NH₃, et à la diffusion rapide des ions oxygène (pour NO₂) et d'hydrogène (pour NH₃), avec l'augmentation de la température de fonctionnement particulièrement après 300°C. En même temps, l'augmentation de la température de fonctionnement conduit à une accélération de la désorption des molécules de gaz piégées sur la surface de la couche fonctionnelle, ce qui augmente la densité des sites d'adsorption disponibles à un moment donné.

En outre, l'augmentation de la température de fonctionnement conduit à une diminution du temps de réponse pour les trois gaz. Le temps de réponse statique (10-90%) à 600°C atteint 0.4min, 1.2min et 0.45min pour 900ppm de NO, 900ppm de NO₂ et 15ppm de NH₃ respectivement (figure 3.38). Cette diminution du temps de réponse est probablement due à une dissociation catalytique plus efficace de NO₂ et NH₃ sur la couche de Pt, et donc l'amélioration du taux d'absorption et de diffusion, ainsi que par l'activation de plus de sites d'adsorption qui facilite la détection de NO.

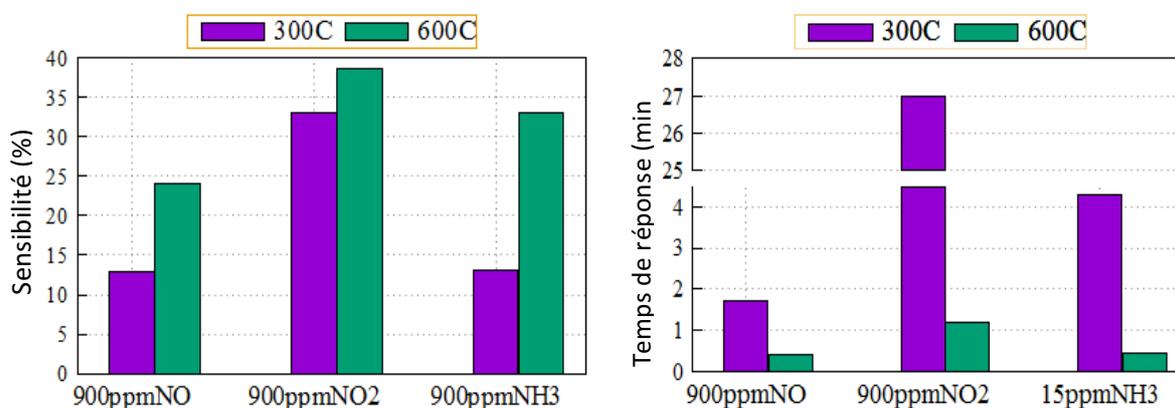


Figure 3.38. Comparaison des performances de capteurs (a) la sensibilité, (b) le temps de réponse statique, en fonction de la température de fonctionnement (300°C et 600°C)

Le tableau ci-dessous représente une comparaison des performances du capteur entre les deux conditions environnementales par rapport aux autres travaux.

Gaz	Al(%)	d-AlGaN (nm)	Lg/Wg (μm^2)	Epaisseur - Pt	S(%)	R(mA/cm ² xppm)	C(ppm)	T(°C)	Ref.
NO ₂	30	30	70/500	75	10	1.43	1000	400	77
		20	2/200	15	33		900	300	131
					38.5			600	168
					1	8750	10	300	131
NO	30	30	70/500	75	négligeable	négligeable	1000	400	77
		20	2/200	15	12.8		900	300	131
					24			600	168
					0.7	6250	10	300	131
NH ₃	38	30	N/A	10	2.98	18286	35	30	75
	30	100	N/A	20	1307	$9.8 \cdot 10^{-7}$	35	150	158
		20	2/200	15	13		15	300	131
					33			600	168
					0.2	150000	0.15	300	131

Tableau 3.2 Comparaison des performances de nos capteurs avec celles mentionnées dans la littérature pour la détection des trois gaz cibles

Néanmoins, selon le fonctionnement du système de dépollution diesel que nous avons expliqué dans le premier chapitre, la température durant la régénération du filtre à particule peut aller jusqu'à 1000°C. Il est important de connaître les limites de la technologie que nous avons utilisée en termes de température de fonctionnement extrême et son effet sur les performances électriques du capteur.

6. Test de la robustesse et la stabilité du capteur développé

Dans ce test, nous allons étudier les limites électriques et structure des capteurs en fonction de la température de fonctionnement. Dans les sections précédentes, nous avons fait une étude sur la réponse électrique du capteur pour des températures de fonctionnement qui varient entre 25°C et 600°C. Dans cette section, nous allons présenter l'effet de la température de fonctionnement sur la qualité des matériaux du capteur (hétérostructure, contacts électriques et couche fonctionnelle) pour des températures qui peuvent aller jusqu'à 900°C.

La figure 3.39 représente la surface d'un capteur (a) qui contient des pads de connections électriques en aluminium (b), des contacts ohmiques en or (c) et une couche fonctionnelle en platine (d) (image microscope optique), dans son état initial.

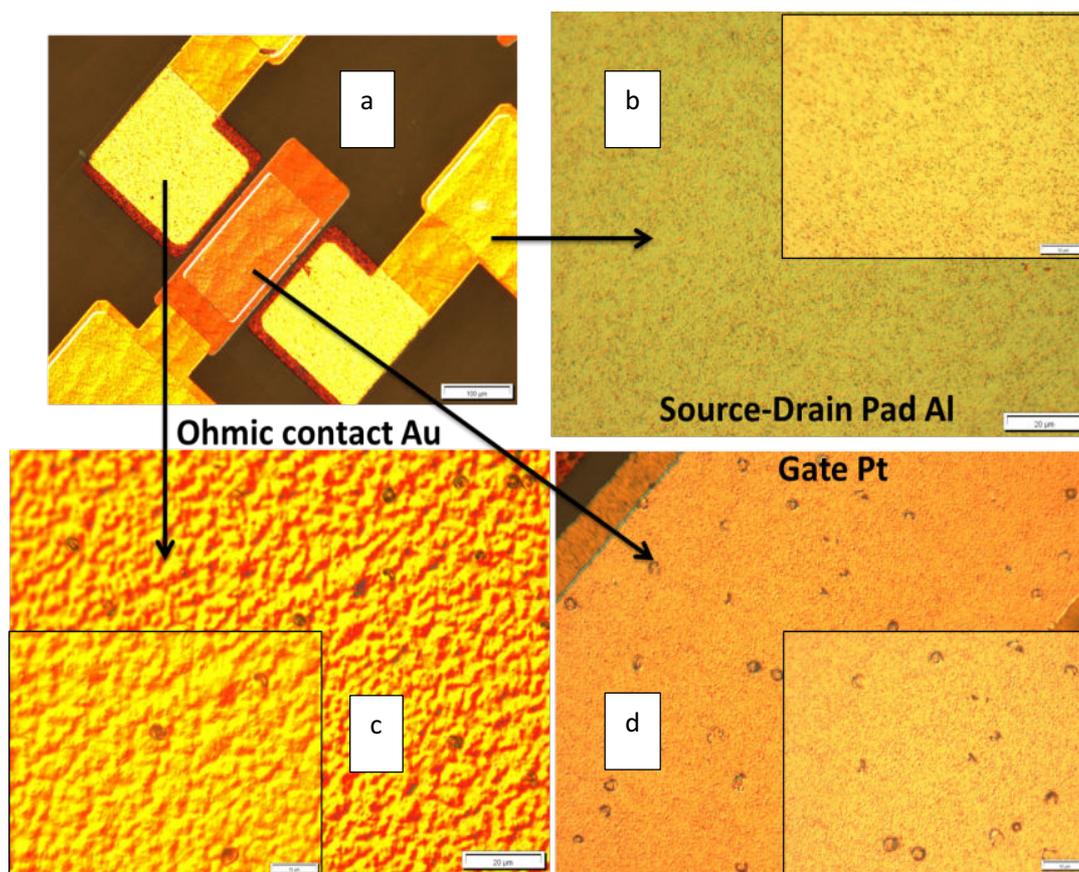


Figure 3.39. Image microscope optique de la surface de nos capteurs réalisés à base de l'hétérostructure AlGaIn/GaN

Afin de simuler le cas réel, le test a été effectué en utilisant l'air. Le test est le même que celui décrit dans la section IV, sauf que cette fois-ci, le capteur a été gardé à la même température pendant une heure. Les figures 3.40 et 3.41 montrent l'évolution de l'état de la surface de la couche fonctionnelle et les deux contacts ohmiques.

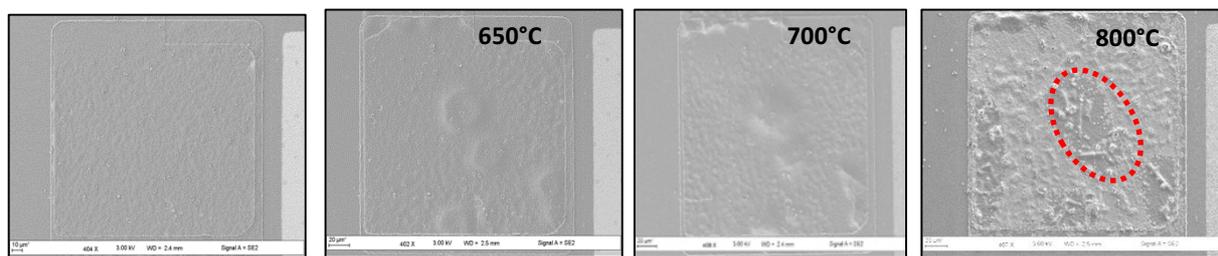


Figure 3.40. Images MEB de l'évolution de la surface des contacts ohmiques (Al/Ti/Al/Au) en fonction de la température

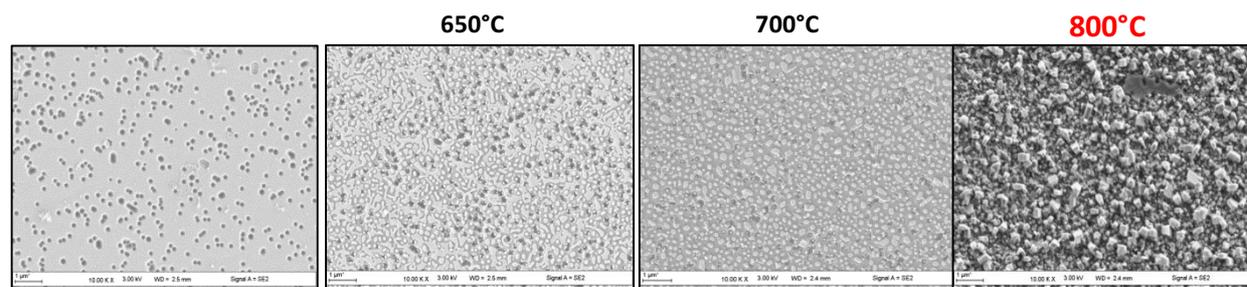


Figure 3.41. Images MEB de l'évolution de la surface de la couche fonctionnelle 'Pt' en fonction de la température

Nous remarquons qu'à partir de la température de 600°C, les contacts ohmiques commencent à se dégrader. Mais cette dégradation n'affecte pas la conductivité électrique comme le montre la figure 3.42, où l'on voit clairement que les capteurs pour différentes tailles de grille ont de bonnes caractéristiques I-V.

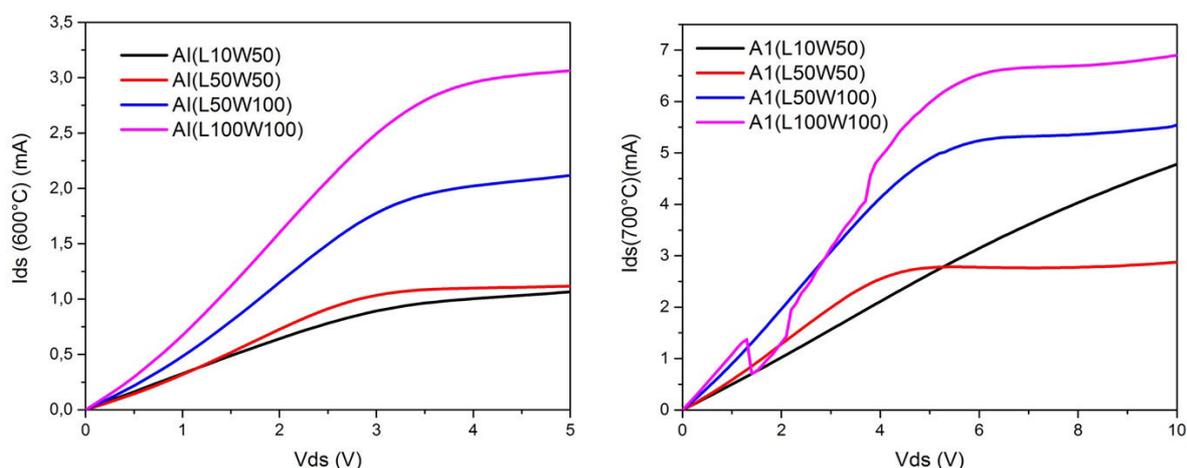


Figure 3.42. Caractéristiques I-V pour différents capteurs avec différentes tailles de la couche fonctionnelle pour une température de fonctionnement de (a) 600°C, (b) 700°C

En revanche, et à partir d'une température de 650°C à 700°C, la couche fonctionnelle Pt se dégrade, et des îlots de Pt se forment. La morphologie de la couche fonctionnelle est devenue très poreuse. Cette nouvelle morphologie conduit à une variation définitive des performances du capteur en termes de sensibilité, où elle augmente pour la même concentration de gaz et dans les mêmes conditions de mesure. Ce qui confirme notre analyse présentée dans la section 4, concernant l'amélioration de la sensibilité et même la sélectivité en contrôlant la porosité de la couche fonctionnelle. A partir de 800°C, les capteurs testés présentent une dégradation complète de la structure.

7. Conclusion chapitre III :

L'efficacité du fonctionnement de nos capteurs dans des lignes d'échappement diesel repose principalement sur leur capacité à détecter sélectivement les différents gaz cibles. Dans le but d'étudier au mieux la réponse de nos capteurs à la présence d'un mélange réel de gaz d'échappement diesel, nous avons sélectionné les capteurs les meilleurs, et nous avons étudié les différents paramètres qui ont un effet direct sur la réponse des capteurs à savoir, la concentration de chaque gaz étudié, la température de fonctionnement et la concentration de l'oxygène dans le gaz d'échappement. Nous avons montré que nos capteurs sont très sensibles aux trois gaz cibles, surtout pour la détection du NO. Cette amélioration de la sensibilité des capteurs par rapport aux dispositifs similaires rapportés dans la littérature est probablement due à la taille de la grille qui a été optimisée en utilisant de la modélisation analytique, et peut-être aussi due à l'épaisseur faible de la couche fonctionnelle utilisée dans notre capteur (15 nm), ce qui facilite la réaction chimique des molécules de gaz, conduisant à une augmentation de la sensibilité et une diminution du temps de réponse. Les mesures dynamiques pour les trois gaz présentent un temps de réponse dynamique de l'ordre d'une seconde. Les performances dépendent également de la température de fonctionnement, où l'augmentation de cette dernière conduit à une augmentation de la sensibilité et à une diminution du temps de réponse. Les réponses de capteurs pour les trois gaz seront utilisées comme des références dans le quatrième chapitre pour l'étude de la sélectivité.

Chapitre IV : Test et caractérisation des dispositifs

capteur : Mélange de gaz réel et prototype

1. Introduction

Dans le domaine de la détection de gaz, tous les avantages cités précédemment (sensibilité, stabilité, temps de réponse, ...etc.) en font des capteurs idéaux pour les mesures sur site. En revanche, la présence d'un mélange de gaz nécessite une grande sélectivité de ces capteurs.

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes approches abordées pour l'amélioration de la sélectivité du capteur, surtout entre NO et NO₂. Dans une première étape, nous avons fait des tests sur différents mélanges de gaz afin de comprendre le comportement ou la réponse des capteurs développés en présence des trois gaz étudiés précédemment (NO, NO₂ et NH₃).

Pour ce faire, nous avons proposé de faire l'étude de la réponse de capteurs pour les trois cas suivants :

- Test du capteur dans un mélange de gaz binaire : NO+NO₂, NO+NH₃ et NO₂+NH₃.
- Utilisation d'un mélange de gaz contenant les mêmes constituants qu'un gaz d'échappement diesel, sans l'oxygène, afin de simuler le cas d'un mélange riche.
- Utilisation du mélange de gaz précédent avec, cette fois ci, l'ajout de l'oxygène pour simuler le cas d'un mélange pauvre.

Dans une deuxième étape, nous allons présenter l'étude des différentes possibilités de fonctionnement des capteurs et de traitement des mesures pour l'amélioration de la sélectivité.

2. Etude de la réponse de capteurs sous l'effet d'un mélange de gaz

2.1 Mélange binaire de trois gaz cible (NO, NO₂, NH₃)

Dans ce premier test nous avons exposé le capteur à un mélange binaire de deux gaz parmi les trois gaz cibles (NO, NO₂ ou NH₃). Nous avons gardé la concentration constante d'un des trois gaz tout en variant la concentration des deux autres gaz individuellement. L'idée est d'étudier la dépendance du mécanisme de détection de chaque gaz aux autres gaz. Dans notre

cas, les mélanges binaires sont formés de deux gaz oxydants (NO et NO₂) ou d'un gaz oxydant et un gaz réducteur (NO et NH₃ ou NO₂ et NH₃).

2.1.1 Réponse du capteur dans un ambient NO₂

Nous avons fixé la concentration de NO₂ à 5ppm, 50ppm et 200ppm, respectivement, avec la variation de la concentration de NO entre 10ppm et 300ppm par un pas de 50ppm. En revanche, puisque on est limité à une concentration maximale de 15ppm pour NH₃, nous avons varié la concentration de ce dernier entre 3ppm, 5ppm, 10ppm et 15ppm.

La figure 4.1 présente la variation de la réponse du capteur en fonction de la concentration de NO pour différentes concentrations de NO₂.

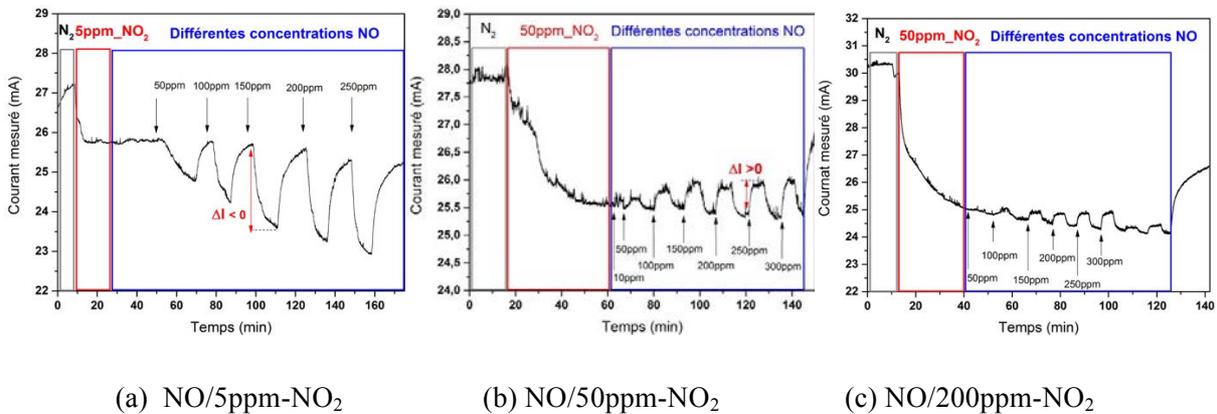


Figure 4.1 : Variation de la réponse de capteurs en fonction du rapport NO/NO₂ pour : a) 5ppm de NO₂, et b) 50ppm de NO₂ et c) 200ppm de NO₂

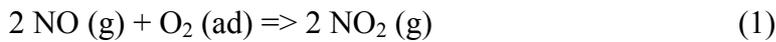
On remarque que la réponse du capteur pour la détection de NO dépend essentiellement du rapport NO/NO₂ comme indiqué dans le tableau suivant :

Rapport NO/NO ₂																							
Pour 5ppm_NO ₂							Pour 50ppm_NO ₂						Pour 200ppm_NO ₂										
1	2	10	20	30	40	50	60	0.1	0.2	1	2	3	4	5	6	0.025	0.05	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5

Pour une faible concentration de NO₂ (5ppm), Figure 4.1-a, le capteur présente le même comportement pour la détection de NO dans l'azote (N₂), où le courant diminue en exposant le capteur aux différentes concentrations de NO ≥ 50ppm ($\Delta I = I_{Gaz} - I_{N_2}$ est négatif). En revanche, nous remarquons que la variation du courant (ΔI) est positive pour les mélanges binaires contiennent des concentrations de NO₂ supérieur à 30ppm (Figure 4.1-b, c), où le courant de sortie I_{ds} augmente avec l'exposition du capteur aux différentes concentrations de NO. On remarque que le comportement du capteur change uniquement lorsque le rapport NO/NO₂ est inférieur à 10 même pour une concentration de NO₂ de 5ppm, où le capteur

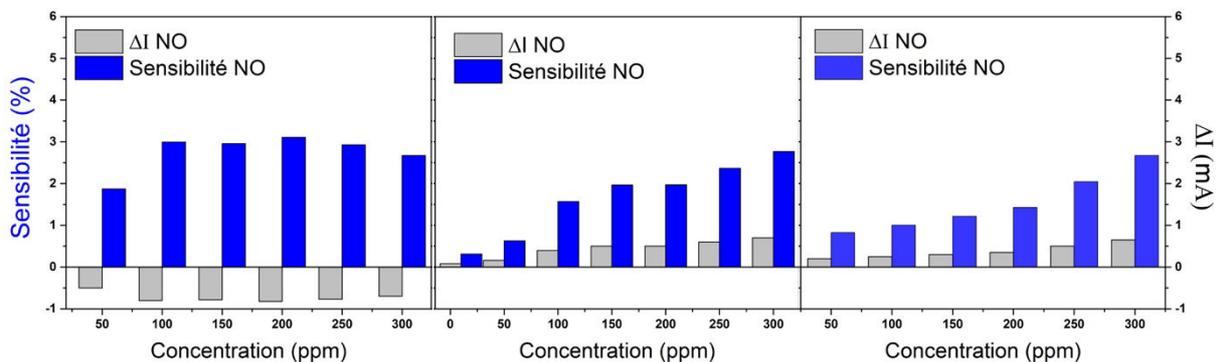
présente une très faible variation positive du courant de sortie (négligeable) pour une concentration de NO de 10ppm.

En effet, selon le mécanisme de détection de NO₂, l'exposition du capteur à ce dernier, au début de test, conduit à une occupation de la majorité des sites d'adsorption par des ions d'oxygène. Ensuite, l'introduction de NO dans la chambre de test contenant NO₂ permet d'avoir une réaction chimique au niveau de la couche fonctionnelle entre les molécules de NO et les ions d'oxygène (O⁻, O⁻², ...) déjà adsorbés. Cette réaction conduit à une formation des molécules de NO₂ sous forme gaz selon la réaction suivante :



selon cette réaction chimique, les molécules NO conduit à l'enlèvement des ions d'oxygène déjà adsorbés dans les sites d'adsorption, ce qui conduit à une diminution de la hauteur de barrière Schottky (ϕ_B) au niveau de l'interface Pt/AlGaN (plus de détaille dans les chapitre II et III). Cette diminution de ϕ_B conduit de son tour à une augmentation du courant de sortie I_{ds} du capteur. Cette explication est valable pour un rapport $\frac{\text{NO}}{\text{NO}_2} < 10$.

Nous remarquons aussi que pour des concentrations de NO₂ ≤ 50ppm le capteur est capable de détecter des concentrations de NO de 10ppm (Figure 4.2-a, b et c). En revanche, la limite de détection de NO est de 50ppm pour une concentration de NO₂ supérieur à 50ppm (Figure 4.2-c).



(a) NO/5ppm-NO₂ (b) NO/50ppm-NO₂ (c) NO/200ppm-NO₂
Figure 4.2 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NO dans un ambiant de NO₂

Concernant la détection de NH₃ (Figure 4.3), le capteur montre une bonne sensibilité en utilisant des faibles concentrations de NO₂ (5ppm). En revanche, pour des concentrations de NO₂ supérieures à 5ppm, la variation de la réponse du capteur sous l'effet de NH₃ est très faible

et négligeable.

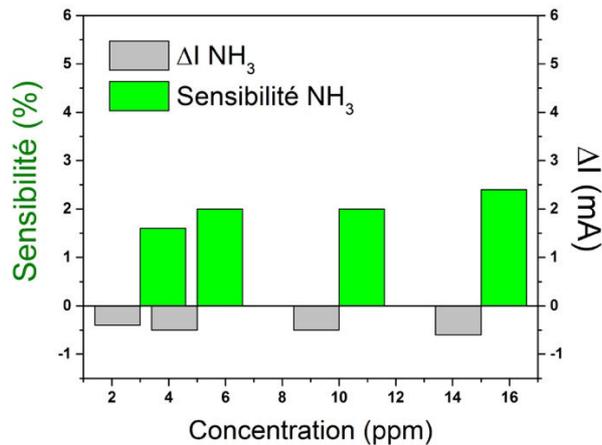


Figure 4.3 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NH₃ dans un ambiant de NO₂

Cette limitation de détection de NH₃ est due au fait que ce dernier est considéré comme un agent réducteur des NO_x selon les trois réactions suivantes :



En outre, la présence des ions d'oxygène prévenant des molécules NO₂ dissociées, a un effet sur la cinétique de réaction. Donc nous pouvons dire que l'augmentation de la concentration de NO₂ conduit à une consommation presque totale de la concentration de NH₃, ce qui correspond à une très faible variation de la réponse de capteurs.

On constate que pour des faibles concentrations de NO₂ dans le gaz d'échappement, le capteur est très sensible aux NO et NH₃ même pour des faibles concentrations de ces derniers. En revanche, l'augmentation de la concentration de NO₂ dans le gaz d'échappement peut changer complètement le comportement de capteurs où il y aura une compétition entre les molécules de NO et NH₃ d'un côté et les ions d'oxygène dissociées des molécules de NO₂ déjà adsorbées dans la couche fonctionnelle d'un autre côté. Cette réaction conduit à un enlèvement des ions d'oxygène, ce qui conduit de son tour à une augmentation de courant de sortie I_{ds} pour la détection de NO, et à une diminution énorme de sensibilité de capteur pour le NH₃. Il convient de noter que le capteur dans ces conditions est plus sensible à NH₃ qu'au NO (pour la même gamme de concentration)

2.1.2 Réponse de capteurs dans un ambient NO

Dans ce deuxième test, nous avons fait les mêmes mesures expérimentales précédentes avec l'utilisation cette fois ci un ambient NO avec les concentrations 10ppm, 50ppm et 200ppm, respectivement.

Les figures 4.4 et 4.5 présentent la variation de la réponse de capteurs en fonction de la concentration de NO₂ et NH₃ pour chaque concentration de NO utilisée :

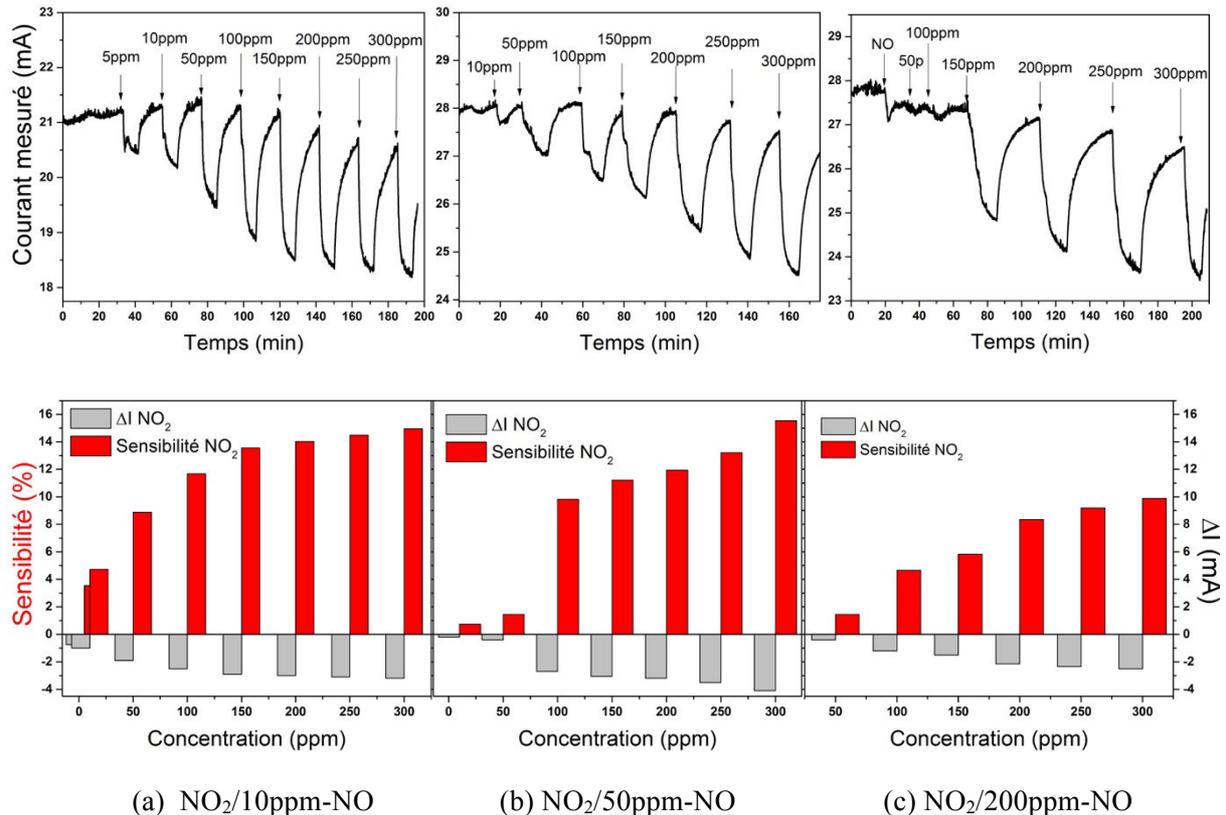
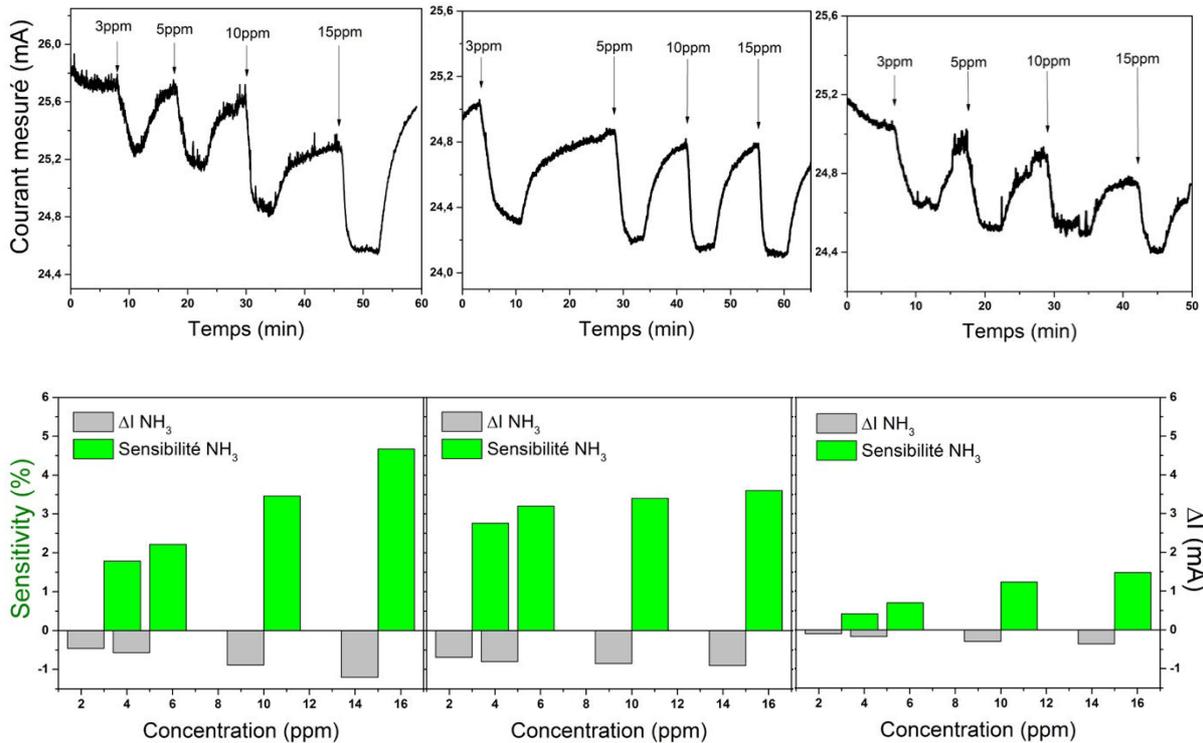


Figure 4.4 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NO₂ dans un ambient NO

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration de NO de 10ppm à 200ppm conduit à une diminution de la sensibilité de capteurs à NO₂ ; ainsi qu'une diminution dans la limite de détection. Cette dernière varie de 5ppm, 10ppm à 50ppm pour une concentration de NO de 5ppm, 50ppm et 200ppm, respectivement. Cette limitation est liée principalement de mécanisme de détection de chaque gaz ainsi que de la disponibilité des sites d'adsorption. En outre, on remarque que la réponse de capteurs contient une étape transitoire liée à la concentration de NO, ce qui signifie que la réaction entre les deux gaz sur la surface de la couche fonctionnelle se fait avec deux étapes.

En revanche, pour la détection de NH₃, la réponse de capteurs contient une seule étape

avec une dérive de courant plus grand que dans le cas de la détection de NO_2 .



(a) $\text{NH}_3/5\text{ppm-NO}$ (b) $\text{NH}_3/50\text{ppm-NO}$ (c) $\text{NH}_3/200\text{ppm-NO}$
Figure 4.5 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NH_3 dans un ambiant NO

Puisque le mécanisme de détection de NO est lié principalement à la porosité de la couche fonctionnelle, contrairement au NO_2 et NH_3 , les capteurs restent sensibles à NO_2 et NH_3 même pour des concentrations élevées de NO (200ppm). En revanche, on n'a remarqué aucune variation de réponse de capteurs pour la détection des deux gaz NO_2 et NH_3 pour les différentes concentrations de NO utilisées.

2.1.3 Réponse du capteur dans un ambiant NH_3

Pour ce test, nous avons utilisé deux concentrations de NH_3 : 5ppm et 10ppm. L'évolution des valeurs de sensibilité et ΔI pour la détection de NO_2 (Figure 4.6) sont à comparer aux résultats obtenus avec l'utilisation du capteur dans un ambiant NO. Selon la réaction chimique (4) entre les deux molécules (NH_3 et NO_2) décrit précédemment, et vue que ces deux gaz ont des mécanismes de détection identiques (dissociation des molécules suivi par une diffusion des ions H^+ pour NH_3 et des ions O^- pour NO_2) avec des réactions chimiques différentes, les capteurs ne présentent aucune saturation même pour une concentration de NH_3 de 10ppm. De plus, les capteurs présentent la possibilité de détecter des faibles concentrations de NO_2 (5ppm) avec une bonne sensibilité.

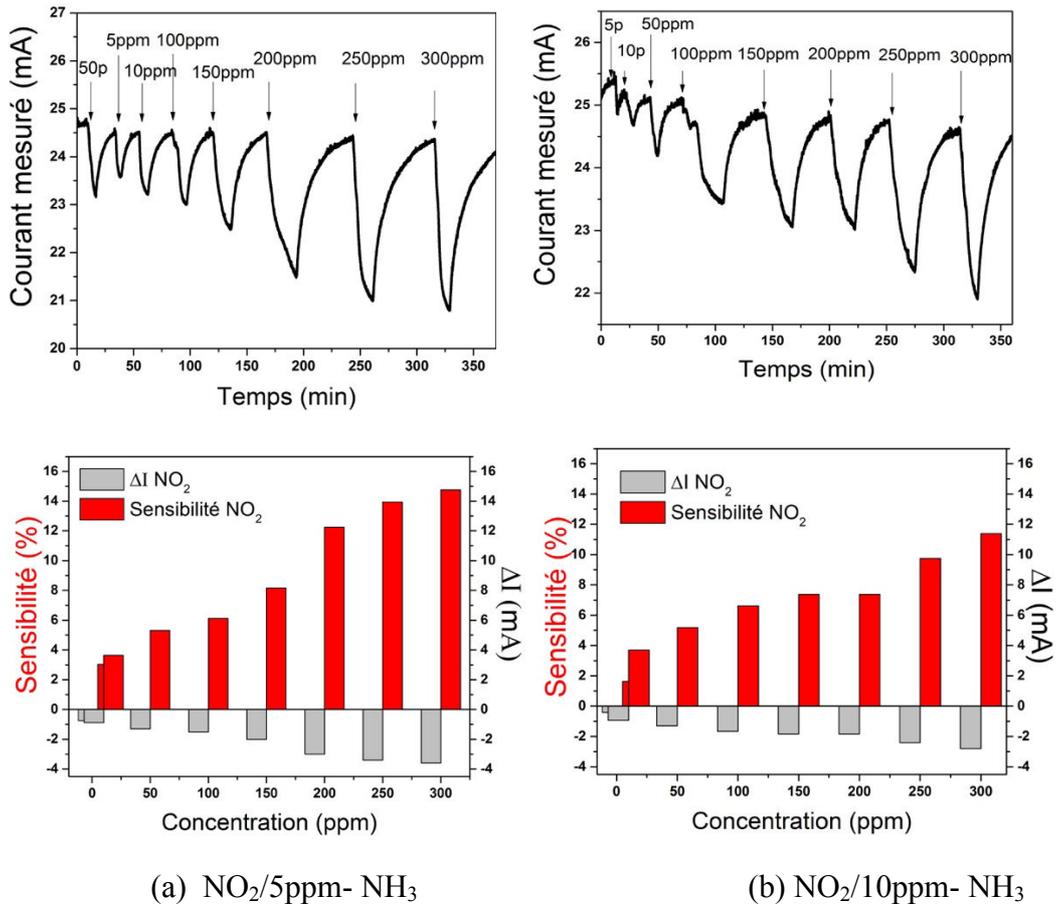


Figure 4.6 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NO_2 dans un ambient NH_3

En revanche, la réponse de capteurs pour le mélange binaire ($\text{NO}+\text{NH}_3$) montre une saturation rapide pour la détection de NO (Figure 4.7). Nous interprétons cette saturation rapide par l'effet que le mécanisme de détection de NH_3 peut être capacitif, comme pour la détection de NO , où la détection se fait à travers les pores de la couche fonctionnelle [77], ce qui conduit à une diminution de nombre de sites d'adsorption pour la détection de NO . Cet effet sera traduit par une saturation rapide de capteurs. Donc on peut conclure que le contrôle de la porosité de la couche fonctionnelle permet d'améliorer la sensibilité des capteurs pour la détection de ce type de gaz.

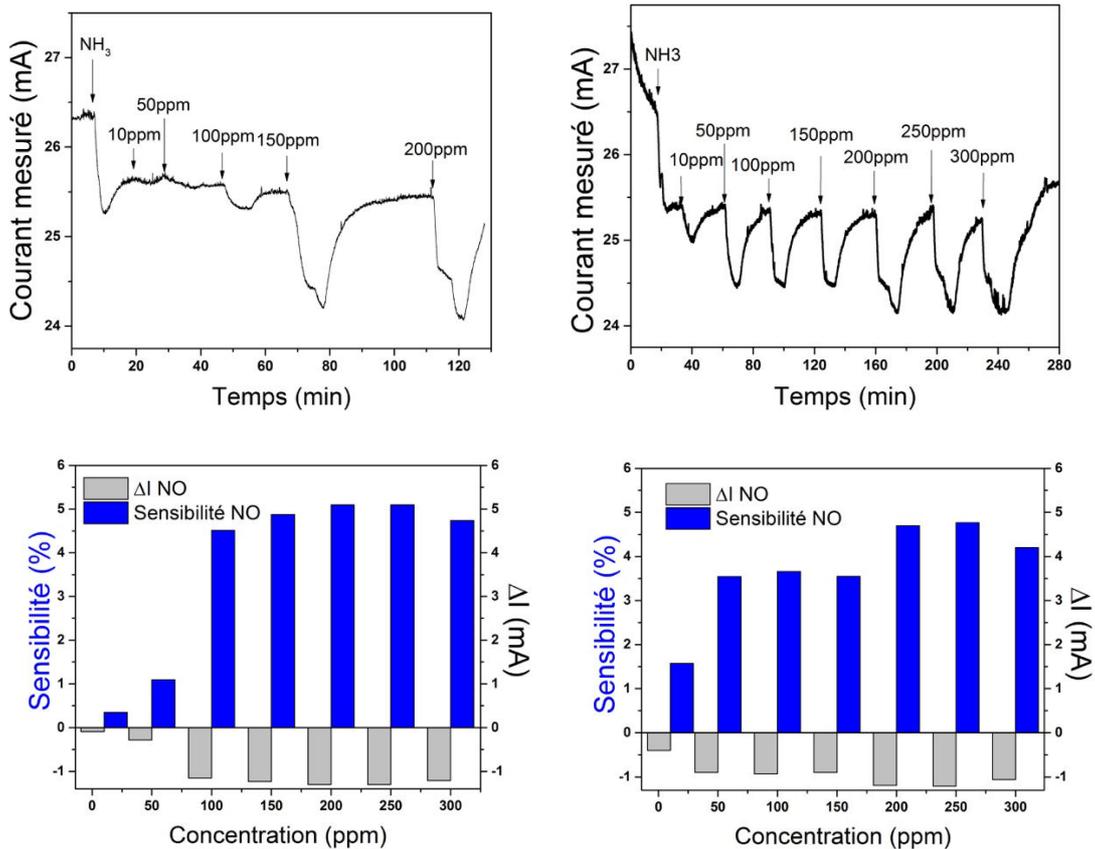


Figure 4.7 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NO dans un ambient NH_3

On constate encore une fois que la réponse des capteurs ne présente aucun changement de signe du fait de variation de concentrations de NH_3 , que ce soit pour NO ou pour NO_2 . Ce type de test dans ces conditions nous permet de comprendre le comportement de nos capteurs pour des réactions binaires entre les trois gaz cibles, et qui sera utile pour des tests dans des conditions réelles. Il est important de mentionner que dans le cas réel, à cause de la combustion incomplète du carburant, le gaz d'échappement contient toujours de l'oxygène avec une concentration variable pour les deux modes : pauvre et riche. Le mode pauvre correspond à un mélange en excès d'air (richesse $R < 1$), ce qui entraîne une émission importante d'oxydes d'azote (NO_x), en revanche, le mode riche correspond à un mélange en excès de carburant ($R > 1$) qui génère une émission importante d'hydrocarbure (HC) et de monoxyde de carbone (CO). Afin de vérifier le comportement de nos capteurs dans ces deux cas, nous avons proposé de faire des tests en utilisant un mélange de gaz semblable à un mélange diesel réel, en variant sa richesse par le contrôle de la concentration d'oxygène dans le mélange. Nous avons utilisé un mélange de gaz qui contient les constituants suivants : 100ppm C_3H_8 , 5500ppm CO, 12% CO_2 et 355ppm NO_x , qui représentent les concentrations maximums pour un mélange réel.

2.2 Réponse de capteurs pour les deux modes du gaz d'échappement : riche (sans oxygène) et pauvre (avec 20% d'oxygène)

Dans les gaz d'échappement, les capteurs réagissent à la fois aux gaz réducteurs et aux gaz oxydants dont la richesse du gaz d'échappement (λ) dépend de la concentration de ces espèces chimiques, λ étant une mesure du rapport air/carburant. La variation de signal du capteur devrait être positive pour $\lambda < 1$ (excès de carburant) et négative pour $\lambda > 1$ (excès d'oxygène). Le but de ce test est de comprendre le comportement des capteurs développés en présence d'un mélange de gaz d'échappement réel. En effet, la réponse des capteurs ne présente pas uniquement l'effet des molécules de gaz polluants avec les sites d'adsorption actifs sur la surface de la couche fonctionnelle, mais aussi leurs interactions possibles entre eux.

Nous avons utilisé le mélange de gaz mentionné précédemment pour des tests de capteurs dans les deux modes : riche et pauvre. Pour cela nous avons contrôlé la richesse du mélange de gaz par la variation de la concentration de l'oxygène de 0% à 20%. L'idée est d'étudier le comportement de capteurs en termes de sensibilité aux trois gaz cibles, le mécanisme de détection et surtout la saturation. λ représente le rapport entre la concentration de l'air et celle du carburant dans le mélange selon l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{(Air/Carburant)}{(Air/Carburant)_{Stoich}} \quad (5)$$

Autour de la valeur de 1 (la stœchiométrie), λ peut-être approximée par l'équation suivante, où 20 peut être considérée comme un facteur de normalisation ^[185,186,187]:

$$\lambda = 1 + \frac{[O_2] + 1/2[NO] - 1/2[CO] - \sum_{i=1}^n (2x + \frac{y}{2})_i [C_xH_y]}{20} \quad (6)$$

Dans ce test, le mélange de gaz correspond à des valeurs de λ de 0.32 et 1.37 selon la concentration de l'O₂, comme le montre le tableau suivant :

Mélange	Gaz	O ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂	C ₃ H ₈	λ
Pauvre	Concentration	20 %	300ppm	55ppm	5500ppm	12%	100ppm	1.37
Riche		0 %						0.32

Table 4.1: Concentration de différents constituants de gaz d'échappement utilisé

Nous constatons que la réponse des capteurs varie selon la nature du mélange de gaz où ΔI augmente sous l'effet d'un mélange riche (figure 4.8-a) et diminue sous l'effet d'un mélange pauvre (figure 4.8-b).

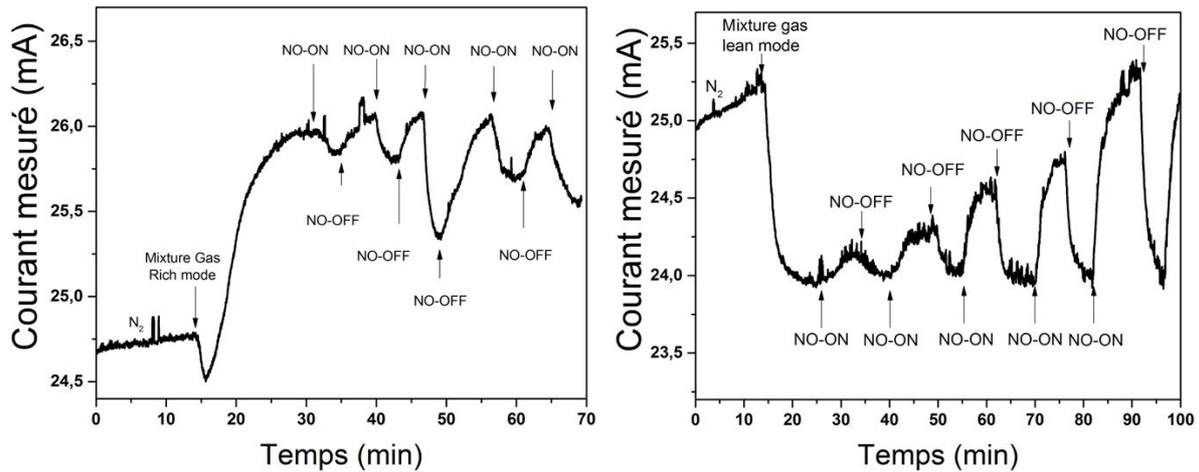


Figure 4.8 : Réponse de capteurs de NO sous l'effet d'un mélange de gaz : a) en excès de carburant (mode riche), b) en excès d'air (mode pauvre)

Cette variation de la réponse de capteurs est due principalement de l'effet de l'oxygène, qui est un gaz oxydant. En générale les gaz oxydants augmentent la hauteur de la barrière Schottky au niveau de l'interface Pt/AlGaN ce qui conduit à une diminution de courant de sortie, et vice-versa pour les gaz réducteurs.

- **Réponse de capteurs aux trois gaz étudiés pour un mélange riche ou pauvre**

Nous avons utilisé la même procédure de test décrit précédemment en utilisant les mêmes concentrations des trois gaz étudiés (NO et NO₂ (5, 10, 50, ...+50...,300ppm) et NH₃ (3, 5, 10, 13 et 15ppm)) avec les deux types de mélange : riche et pauvre.

La figure 4.9 présente la variation du courant de sortie I_{ds} et de la sensibilité (S) de capteurs pour la détection des trois gaz cibles dans les deux types de mélange.

On constate que les capteurs sont sensibles aux faibles concentrations de 3ppm, 5ppm et 5ppm pour NH₃, NO₂ et NO, respectivement, lors de l'utilisation d'un mélange riche. En revanche, la limite de détection est de 3ppm, 10ppm et 10ppm pour NH₃, NO₂ et NO, respectivement, pour un mélange pauvre. Cette différence dans la limite de détection est due, comme nous avons expliqué précédemment, aux différents mécanismes de détection de chaque gaz.

En général, nous remarquons que les capteurs développés sont sensibles aux trois gaz pour les deux modes (riche et pauvre). En effet, on voit que le sens de variation du courant de sortie ΔI_{ds} pour la détection de NO₂ (figure 4.9-a) est le même que dans le mélange riche ou le mélange pauvre, où le courant I_{ds} diminue du fait de l'exposition de capteurs aux différentes

concentrations de NO_2 . La sensibilité des capteurs à ce gaz est plus élevée pour un mélange pauvre que pour un mélange riche où la majorité des sites d'adsorption sont occupés par des molécules des gaz réducteurs. En outre, la sensibilité élevée pour un mélange pauvre est due de la possibilité de capteurs de détecter l' O_2 (section 3.4, chapitre III), qui a le même mécanisme de détection que le dioxyde de nitrogène NO_2 .

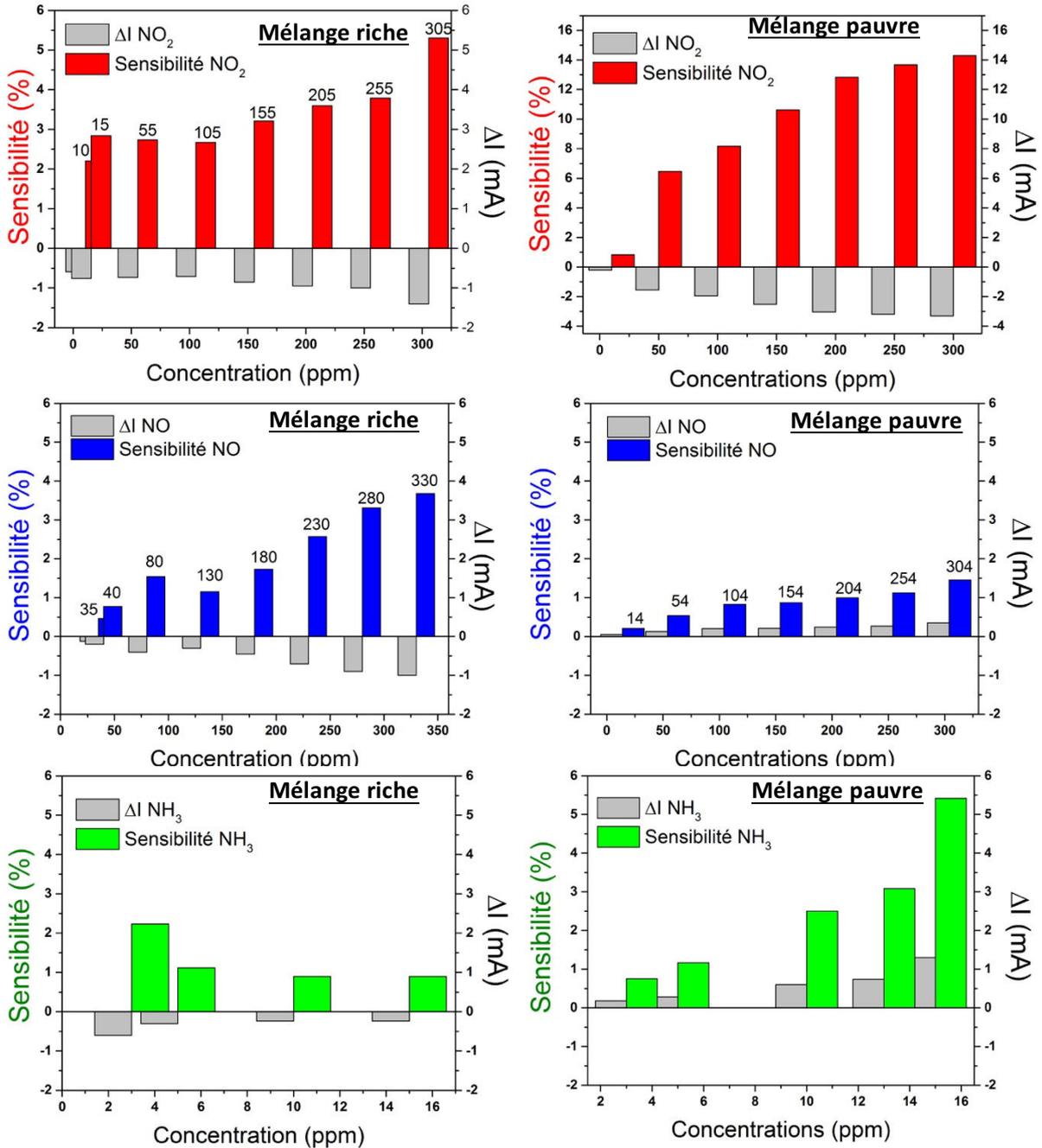


Figure 4.9 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NO , NO_2 et NH_3 pour les deux modes : riche et pauvre

En revanche, la détection de NO et NH₃ est complètement différente entre les deux types de mélange. Le courant de sortie I_{ds} diminue sous l'effet de NO et NH₃ dilués dans un mélange riche, et il augmente dans le cas d'un mélange pauvre (Figure 4.9-b, c).

La sensibilité de capteurs à NO est plus élevée pour un mélange riche que pour un mélange pauvre. En effet, l'utilisation d'un mélange pauvre contient 20% d'O₂ conduit à une occupation de la majorité des sites d'adsorption par les ions d'O₂, ce qui limite la détection de NO et donc la diminution de la sensibilité de capteurs. En outre, la réaction des molécules de NO avec les ions d'oxygènes déjà adsorbés conduit à une formation des molécules de NO₂ sous forme gazeux, qui conduit de son tour d'inverser la réponse du capteur (désorption de NO₂ gaz). En revanche, le mélange riche contient plus des gaz rducteurs qui ont un mécanisme de détection différent de celui de NO. Cette différence dans le mécanisme de détection, et contrairement au cas précédent, permet de rendre le capteur plus sensible à NO. Cette réponse confirme l'effet de l'oxygène sur la réponse du capteur.

En outre, nous pouvons remarquer la tendance opposée pour la détection de NH₃ où les capteurs sont plus sensibles au NH₃ dans un mélange pauvre que dans un mélange riche. Ainsi que la réponse des capteurs sature rapidement pour le mélange riche.

Ces résultats montrent la possibilité d'avoir une information qualitative sur le type de mélange de gaz (riche ou pauvre), et donc sur la stœchiométrie du mélange carburant/air. En utilisant l'équation (6) les valeurs de lambda (λ), correspondant aux différentes concentrations des trois gaz testés pour les deux modes (riche et pauvre), varient linéairement avec la concentration de chaque gaz comme le montre la figure 4.10.

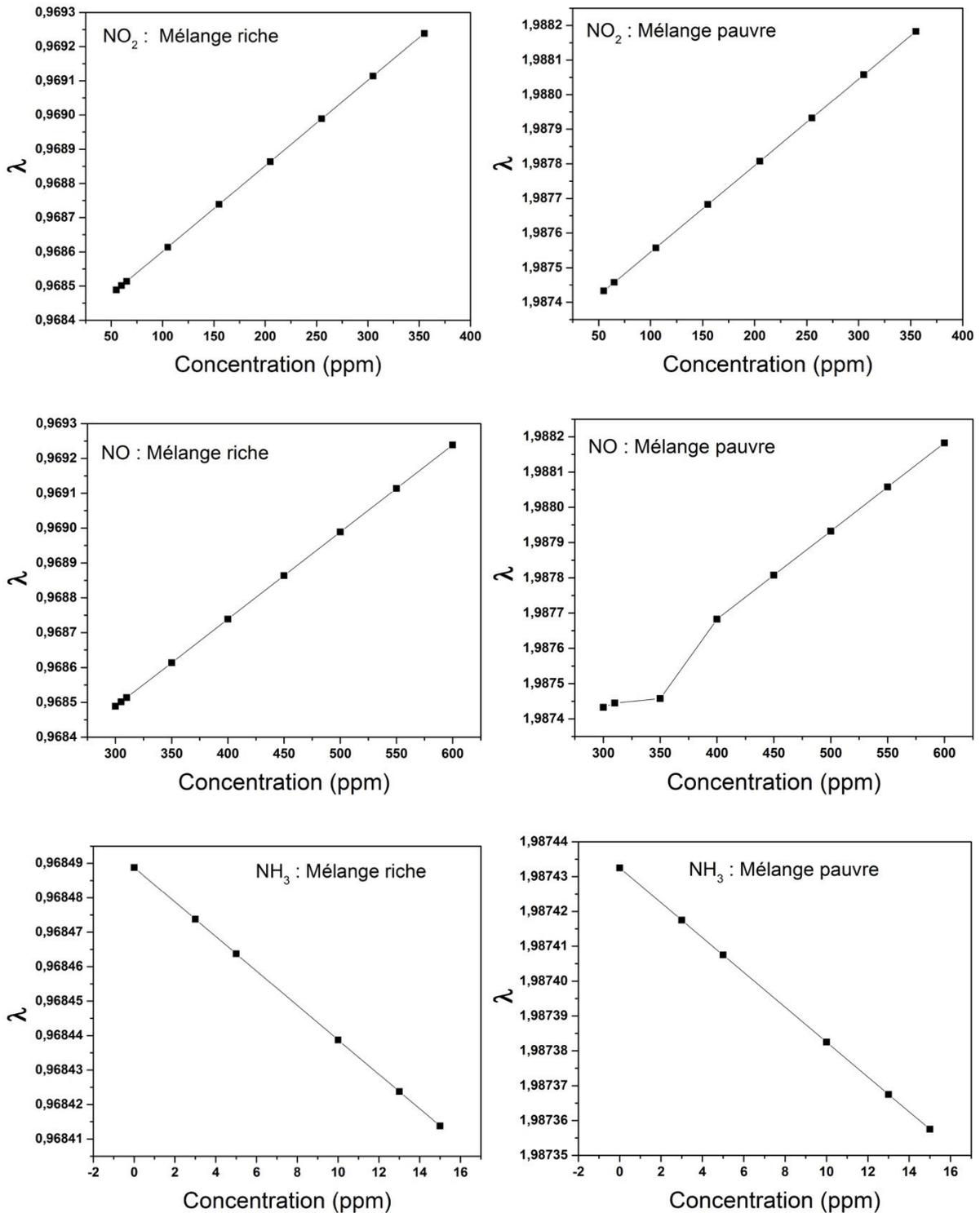


Figure 4.10 : Variation de Lambda (λ) en fonction de concentrations de NO , NO_2 et NH_3 pour les deux modes : riche et pauvre

Nous remarquons que les valeurs de λ augmentent avec l'augmentation de la concentration de NO et NO_2 (qui sont des gaz oxydants) et diminuent avec l'augmentation de la concentration de NH_3 (gaz réducteur). En outre, la variation de la richesse en fonction de la

concentration est complètement linéaire. Cette réponse montre la capacité des capteurs de suivre la variation de richesse du gaz d'échappement.

On voit clairement que la réponse pour la détection de NO et NH₃ change complètement avec le changement de la richesse du mélange, ce qui prouve qu'il y a d'autres réaction chimiques entre les différentes molécules de gaz sur la surface de la couche fonctionnelle. La question qui se pose est si les capteurs peuvent nous donner une information quantitative et qualitative sur les trois gaz étudiés dans le cas réel ? Afin de répondre à cette question, nous avons analysé la réponse de capteurs pour la détection des gaz pur ainsi que pour la détection des mélanges en utilisant différentes méthodes pour la sélectivité.

3. Différentes approches étudiées pour l'amélioration de la sélectivité

L'exposition de capteurs à des mélanges de gaz contenant plusieurs gaz polluant conduit à obtenir des données multidimensionnelles qui nécessitent un traitement du signal avancé. Dans cette optique, nous avons étudié différentes méthodes de sélectivité et techniques de classification à savoir : Régression Linéaire, Analyse en Composantes Principales (ACP), Analyse Discriminante Linéaire (LDA), Analyse en Composantes Indépendantes (ICA), les algorithmes de régression (RBF et MPL). Dans la suite nous allons présenter les résultats de classification obtenus en utilisant la méthode PCA et les réseaux de neurone, qui montrent des bons résultats, suivi par l'explication des autres méthodes de sélectivité étudiées.

3.1 Classification des gaz par analyse en composantes principales

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'identification et la quantification des gaz purs par PCA. Chaque gaz est analysé sous huit concentrations différentes pour deux capteurs.

Notre étude s'articule sur l'utilisation de la réponse dynamique du capteur comme un élément d'analyse. L'idée est de caractériser la réponse de capteurs sans perdre l'information sur la nature du gaz et sa concentration. La figure 4.11-a présente la réponse de capteurs pour différentes concentrations de NO et NO₂. Nous constatons que la pente de la réponse dynamique pour chaque concentration de NO augmente en fonction de la concentration, et elle diminuée en fonction de la concentration pour NO₂ (Figure 4.11-b). Nous avons remarqué aussi que ce comportement est reproductible pour plusieurs capteurs testés. Cette remarque était la motivation pour développer une méthode de classification basée sur la réponse dynamique de capteurs.

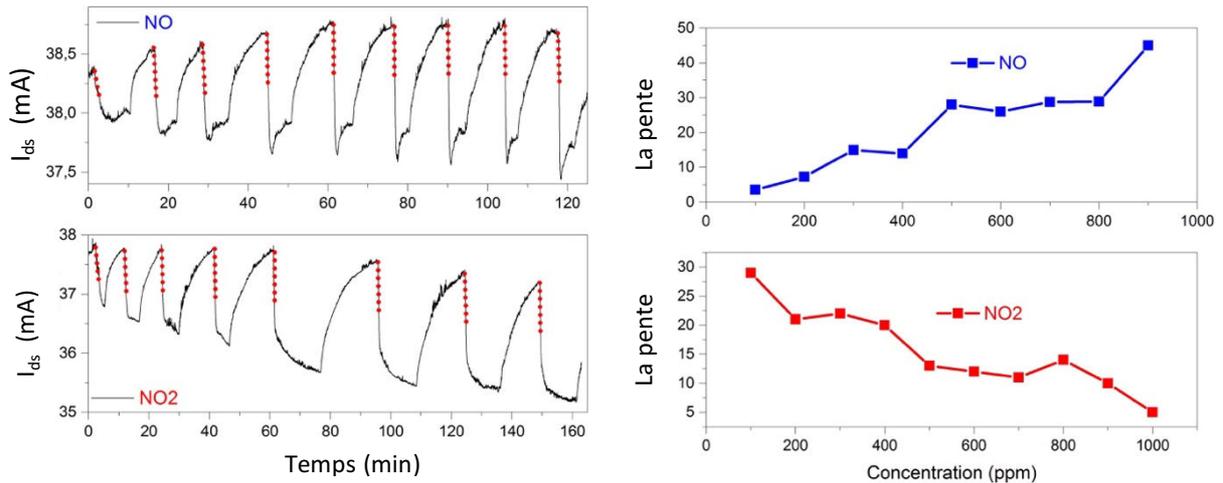


Figure 4.11 : a) Réponse dynamique du capteur pour la détection de NO et NO₂, b) La pente de la réponse dynamique de chaque gaz en fonction de la concentration

Le test a été fait avec l'utilisation de deux capteurs pour une température de fonctionnement de 300°C, avec différentes concentrations de NO, NO₂ et NH₃. Les valeurs de la pente (dI/dt) de la réponse de capteurs pour chaque concentration pour les trois gaz sont représentées à la figure 4.11-b.

3.1.1 Classification de deux gaz NO, NO₂

Dans un premier temps, nous essayons de classer les deux gaz oxydants NO et NO₂ pour évaluer la performance de classification du système. Les valeurs de dI/dt sont regroupées dans une matrice de données contenant 16 lignes (2 gaz \times 8 concentrations) et 2 colonnes (2 capteurs). La figure 4.12 présente les résultats de classification des deux gaz oxydants (NO et NO₂) par PCA.

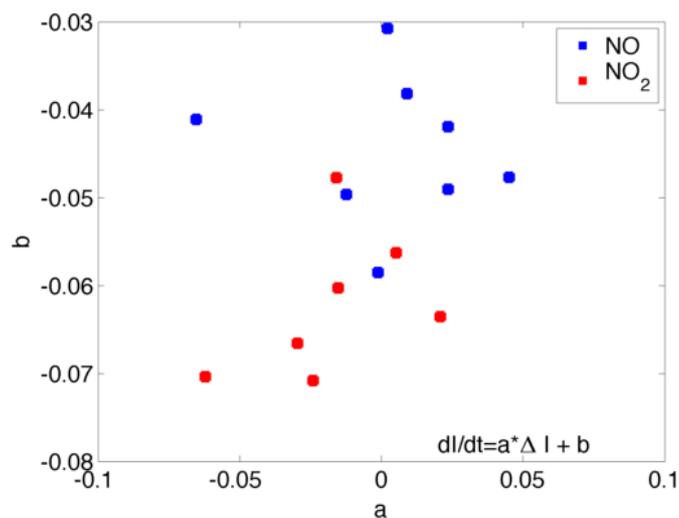


Figure 4.13 : Classification des deux gaz oxydants NO et NO₂ en utilisant la pente de la réponse dynamique

On voit clairement que le résultat de classification des mêmes concentrations pour ces deux gaz oxydants est formé de deux sous-groupes ce qui signifie que le paramètre choisie (dI/dt) est suffisamment représentatif pour la classification de ces deux gaz. Néanmoins, on remarque qu'il y a un petit chevauchement entre ces deux sous-groupes qui peut être due aux similarités des dI/dt des concentrations correspondantes pour les deux gaz.

3.1.2 Classification de trois gaz NO, NO₂ et NH₃

Dans cette étape, nous étudions la classification de NH₃, NO et NO₂. Les données de NH₃ sont ajoutées aux matrices précédemment constituées par les valeurs dI/dt . Les résultats de classification sont présentés à la figure 4.13.

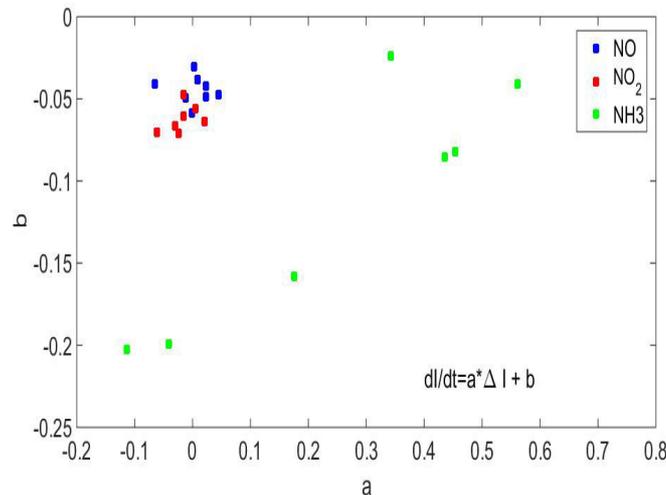


Figure 4.13 : Classification des trois gaz NO, NO₂ et NH₃ en utilisant la pente de la réponse dynamique

Nous remarquons que le NH₃ est complètement à l'écart des autres gaz car il a une réponse différente des autres gaz. Donc la méthode PCA nous a permis de regrouper les données issues d'un même gaz et aussi elle permet de déterminer le nombre minimal de capteurs nécessaire à la classification des gaz, dans notre cas c'est deux capteurs.

3.1.3 Quantification du mélange de gaz NO+NO₂

Dans ce type d'analyse, nous avons utilisé un mélange de gaz de NO et NO₂ avec les différentes concentrations utilisées dans l'étude précédente qui varie entre 100 et 900ppm pour chaque gaz (Figure 4.14) :

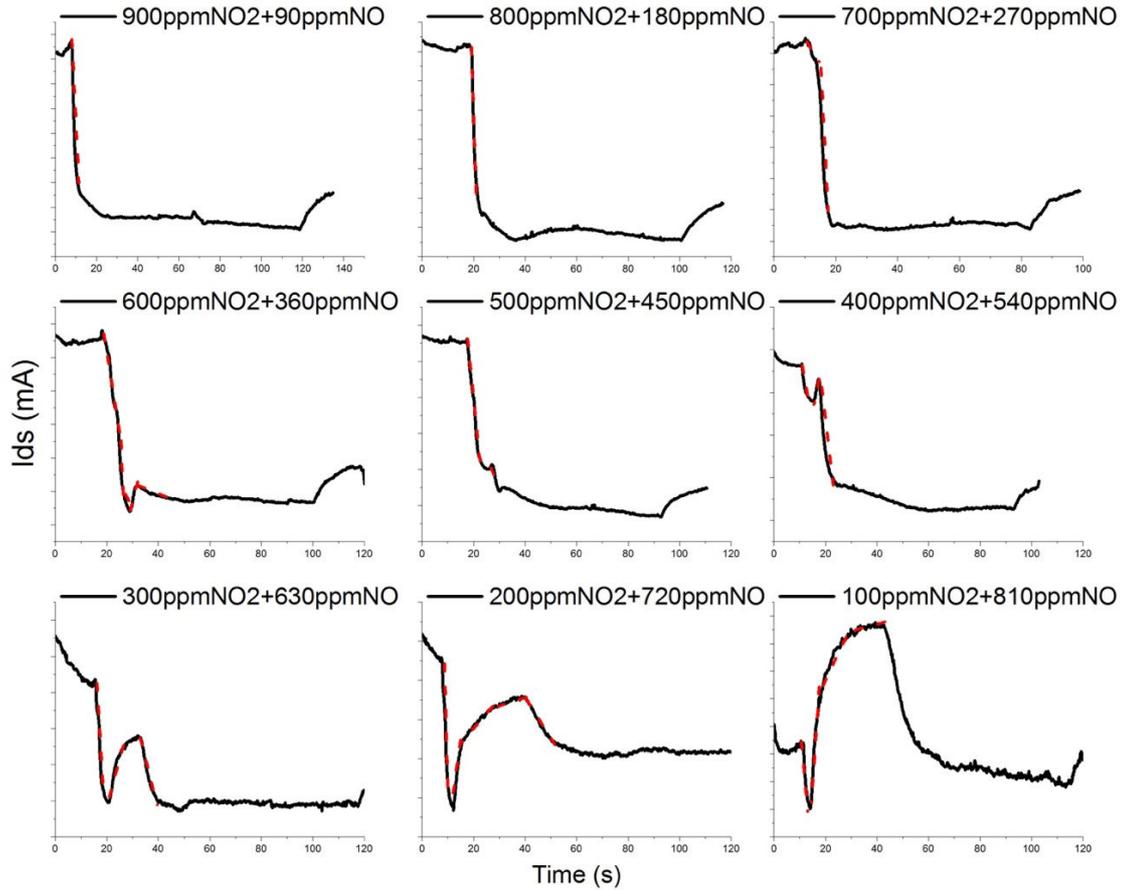
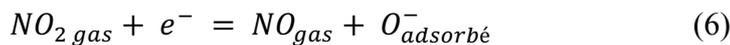


Figure 4.14 : Réponse dynamique de capteurs pour les différents mélanges de NO+NO₂

Dans ces mesures nous avons changé la concentration des deux gaz en même temps pour simuler le cas réel dans une ligne d'échappement. La procédure de test ainsi que les capteurs sont les mêmes que dans l'étude précédente. Le jeu de données pour la prédiction est constitué par les données de 9 mélanges présentés dans la figure précédente. Cependant, selon les mécanismes de détection et les concentrations de deux gaz, les réactions suivantes peuvent se produire :



On remarque que la réponse de capteurs lors de leur exposition aux différents mélanges de NO+NO₂ contient une phase transitoire avant qu'elle se stabilise à une valeur finale. Cette phase transitoire augmente avec l'augmentation de la concentration de NO et la diminution de la concentration de NO₂ comme le montre la figure 4.14, ce qui rend le mécanisme de détection compliqué et difficile à expliquer. Au début, nous avons utilisé un prétraitement du signal de sortie du capteur (filtrage) pour obtenir des courbes plus lisses avec moins de bruit.

Nous avons testé plusieurs algorithmes de régression afin de classifier les deux gaz NO et NO₂, mais les deux algorithmes qui montrent plus de performances en terme de sélectivité, sont les algorithmes RBF (Radial Basis Function) et MLP (Multi-Layer Perceptron). Nous avons constaté que ces algorithmes permettent la prédiction des vraies valeurs de concentration de NO et NO₂ avec une bonne précision même avec l'utilisation d'un seul capteur. Le tableau 4.1 résume les résultats de classification en utilisant ces deux algorithmes.

Algorithme	Statistiques	Concentration NO ₂	Concentration NO
RBF Regressor (10 functions)	Coefficient de corrélation	0.916	0.992
	Erreur moyenne absolue	9.8806	9.8809
	Racine erreur quadratique moyenne	25.8628	25.1756
Multilayer Perceptron	Coefficient de corrélation	0.9482	0.9874
	Erreur moyenne absolue	32.1633	19.4996
	Racine erreur quadratique moyenne	65.1327	31.6102
MLP Regressor (10 functions)	Coefficient de corrélation	0.9935	0.9951
	Erreur moyenne absolue	8.8332	7.4184
	Racine erreur quadratique moyenne	22.7833	19.8500

Tableau 4.2 : Résultats de classification pour une mélange NO+NO₂ en utilisant différents algorithmes de régression

Nous avons trouvé que l'utilisation de l'algorithme MLP permet la prédiction des concentrations de NO et NO₂, à partir d'un mélange binaire de ces deux gaz, avec une précision (erreur moyenne) de ±7,42ppm et 8,83ppm pour chaque 100ppm de NO et de NO₂ respectivement.

Les résultats de cette analyse sont très encourageants. Ils montrent qu'il est possible de séparer les réponses de NO de celles de NO₂ avec une faible erreur. En outre, il est probable que la discrimination soit accrue pour des températures de fonctionnement différentes, ainsi qu'avec l'utilisation de deux capteurs ou plus avec différents points de fonctionnement, qui sera traité dans la section suivante. Globalement, ces résultats laissent entrevoir la possibilité de réaliser des dispositifs de détection sélectifs en utilisant une matrice de capteurs à base de

transistor HEMT.

3.1.4 Conclusion

Aux vues de tous ces résultats, nous pouvons dire que les capteurs développés peuvent être utilisés non seulement pour la détection de l'ammoniac (NH_3) dans le gaz d'échappement mais aussi pour suivre la variation de la richesse de ce dernier (On Bord Diagnostic OBD). Nous avons pu montrer que la réponse des capteurs pour la détection de NO_2 reste la même quel que soit le niveau de richesse de gaz d'échappement. En revanche, les mesures montrent que le signal de sortie des capteurs pour la détection de NO et NH_3 peut être complètement inversé avec la transition de mélange de gaz de l'état riche à l'état pauvre. Ce comportement peut nous donner une information importante sur la richesse de gaz d'échappement. On constate aussi que le capteur est plus sensible à NO_2 qu'aux autres gaz.

Néanmoins, l'amélioration des performances du système de dépollution nécessite une détection sélective entre les trois espèces chimiques, et surtout entre NO et NO_2 . La faculté des capteurs à détecter toutes les espèces chimiques constituant le gaz d'échappement rend la tâche difficile. Pour résoudre ce problème, nous avons proposé différentes approches concernant le fonctionnement de capteurs ou le traitement de signal de sortie de ce dernier qui sont décrit plus en détail dans les sections suivantes.

3.2 Etude de l'effet de polarisation de la couche fonctionnelle sur les performances de capteurs

Dans le chapitre II nous avons expliqué le fonctionnement du transistor HEMT, et nous avons montré que la polarisation de la grille permet de contrôler la densité du gaz d'électron 2-DEG formé au niveau de l'interface $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ qui est présenté sous forme d'un courant à la sortie de transistor. Tandis que, dans notre cas, la grille représente la couche fonctionnelle en platine (Pt) qui sert à la détection des gaz. La polarisation de cette dernière peut influencer les propriétés de détection de gaz ; pour cela, une étude sur cet effet a été faite.

3.2.1 Polarisation de la grille d'un transistor HEMT

La polarisation de la grille par une tension V_g a un effet direct sur la tension de seuil de transistor, où l'application d'une tension V_g positive conduit à une diminution de la tension de seuil et vice versa. Pour une tension V_g positive, la caractéristique I - V a une tendance à saturer ; en revanche, une tension V_g négative conduit à une fermeture du canal et donc une diminution du courant de sortie (Figure 4.16). La tension de seuil est augmentée lorsque la polarisation de

grille devient plus positive, et vice versa. Ce comportement permet de contrôler le niveau de référence du capteur. Les caractéristiques I_{ds} - V_{ds} pour des tensions V_{gs} négatives montre moins de saturation que pour des tensions V_{gs} positives à 300°C. Cet effet de changement de propriétés électriques de transistor est dû principalement à la variation de la résistivité du canal [172]. Le modèle physique qui présente l'influence de la polarisation de la grille sur les performances d'un capteur à base de transistor HEMT a été expliqué précédemment dans le chapitre II.

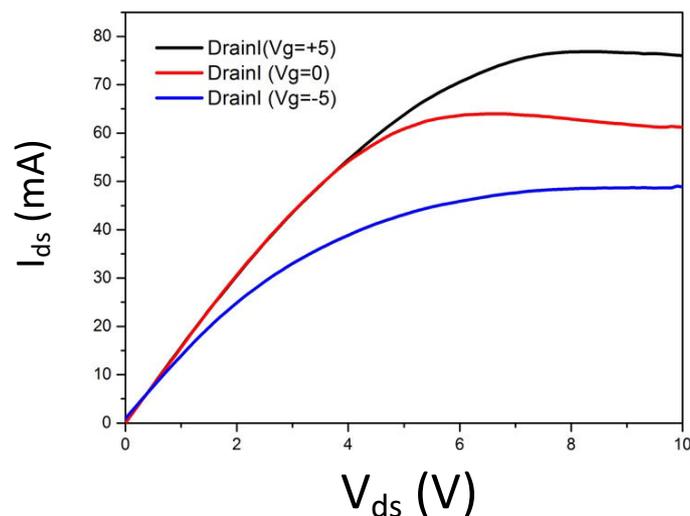


Figure 4.16 : Effet de polarisation de la grille sur la caractéristique I-V d'un transistor HEMT

En outre, la polarisation de la grille a un effet direct sur la hauteur de la barrière de potentiel formée entre la couche fonctionnelle et la couche AlGaIn. L'augmentation de la polarisation positive de la grille conduit à une diminution de la hauteur de barrière et permet donc de contrôler la sensibilité du capteur.

3.2.2 Effet de la polarisation de la couche fonctionnelle sur les performances de capteurs HEMT

Nous avons mesuré l'influence de la polarisation de la couche fonctionnelle sur la réponse du capteur pour une tension V_{gs} variant entre -5V et 2V avec un pas de 1V. La tension Drain-Source V_{ds} est fixée à 5V pour toutes les mesures. La réponse de capteurs pour chaque gaz est mesurée pour différentes concentrations de NO et NO₂. Nous constatons que la valeur de référence du courant de sortie I_{ds} sous nitrogène N₂ peut être contrôlée en choisissant une polarisation V_{ds} appropriée.

La figure 4.17 présente la dépendance de la variation du courant de sortie (ΔI) et la sensibilité

de capteurs (S) pour les deux gaz NO et NO₂ sur la polarisation de la couche fonctionnelle.

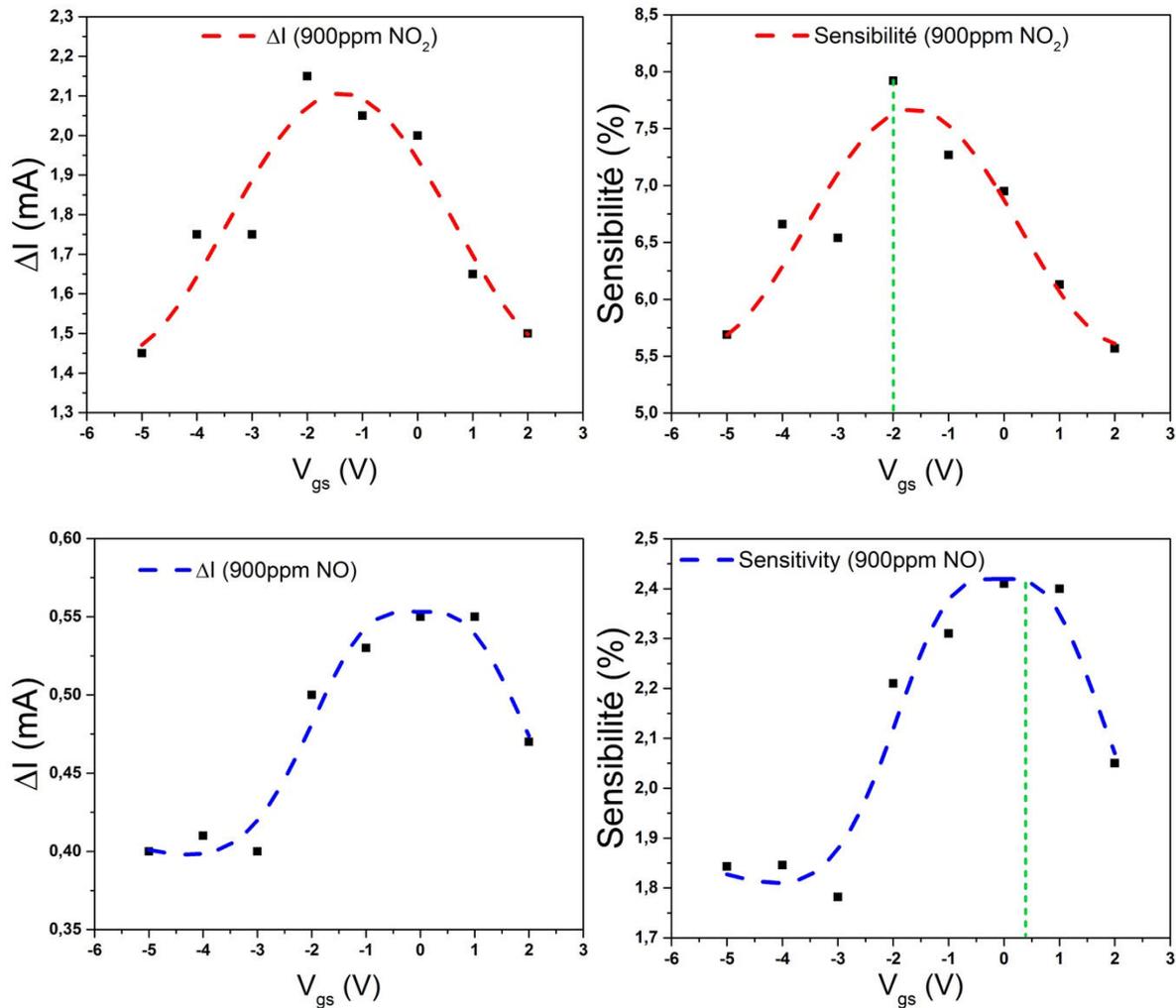


Figure 4.17 : Variation de la sensibilité et ΔI de capteurs pour la détection de NO et NO₂ pour différentes tensions de polarisation V_{gs}

La variation de la valeur absolue de ΔI et de S en fonction de V_{gs} est caractérisée par une valeur optimale qui varie en fonction du type du gaz. Pour la détection de NO₂, ΔI augmente de 1,45mA à 2,15mA pour une variation de V_{gs} de -5V à -2V. Pour cette valeur de V_{gs} (-2V) la sensibilité de capteur est maximale et vaut 8%. Ensuite, ΔI et S diminuent pour des tensions V_{gs} supérieures à -2V. En revanche, nous remarquons que ΔI et S pour la détection de NO ont une valeur maximale qui correspond à $V_{gs}=0V$ et $V_{gs}=+1V$, où la sensibilité maximale est de 2.4%. Dans ce test nous avons utilisé une tension V_{ds} constante (5V), ce que signifie que la variation du courant de sortie I_{ds} est due principalement à la variation de la hauteur du barrière Schottky (ϕ_B). En effet, la variation de courant de sortie I_{ds} est donnée en fonction de la tension de polarisation de la grille (V_g) et la barrière de Schottky ϕ_B suivant les équations (10, 11, 12) décrit dans le chapitre 2 section III. Non seulement que la polarisation de la couche

fonctionnelle varie la hauteur de (ϕ_B), mais aussi elle peut affecter la cinétique de la réaction chimique des molécules de gaz avec la couche fonctionnelle. La polarisation de la couche fonctionnelle peut varier la température locale de la couche fonctionnelle qui conduit à une accélération de la réaction pour certaines espèces chimiques ou une activation des sites d'adsorption au niveau de l'interface Pt/AlGaN. Cela pourrait aussi être une partie d'une explication de la différence observée dans la sensibilité de capteurs pour les deux gaz NO et NO₂.

L'étude de l'influence de la polarisation V_{gs} sur les performances de capteurs montre que le contrôle de la sensibilité de capteurs pour les différents gaz étudiés est possible ; la polarisation de la couche fonctionnelle permet de favoriser la détection d'un seul gaz parmi les autres gaz étudiés. Cette approche permet l'amélioration de la sélectivité partielle du capteur, où on peut rendre le capteur plus sensible à un seul gaz, mais il reste toujours sensible aux autres gaz.

3.3 Contrôle du point de fonctionnement de transistor HEMT

3.3.1 Effet du point de fonctionnement sur la réponse de capteurs (NO, NO₂ et NH₃)

La figure 4.18 présente la caractéristique I-V du transistor HEMT. La variation du courant de sortie I_{ds} en fonction de la tension V_{ds} contient deux régimes : un régime linéaire et un régime de saturation.

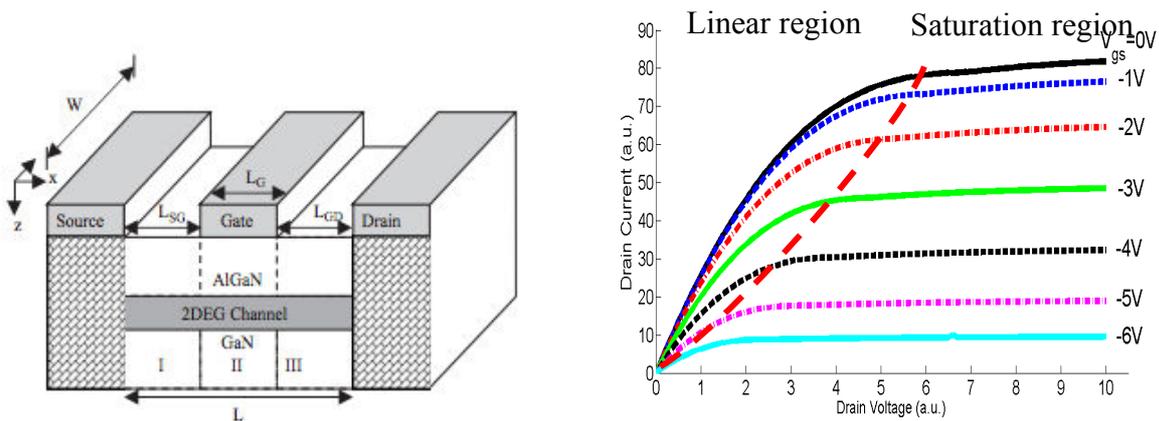


Figure 4.18 : Caractéristique I-V d'un transistor AlGaN/GaN HEMT

En général, pour une réponse stable et précise, le fonctionnement de transistor HEMT doit être dans la région de saturation. Cette dernière est caractérisée par un courant stable quelle que soit la tension de polarisation V_{ds} appliquée.

En effet, le courant I_{ds} est donné par la relation suivante ^[169]:

$$I_{ds} = \begin{cases} Wqv(x, T, E)N_s(x) - qD(T, E) \frac{dN_s(x)}{dx}, & \text{Régime lineaire} \\ Wqv_{sat}(T)N_s(x) - qD(T) \frac{dN_s(x)}{dx}, & \text{Régime de saturation} \end{cases}$$

où le premier terme présente le courant de dérive et le deuxième terme présente la courante de diffusion, W est la largeur de la grille, T est la température, E est le champ électrique donné par $E = \frac{dV(x)}{dx}$, $v(x, T, E)$ est la vitesse d'électronique, v_{sat} la vitesse de saturation, $D(T, E)$ est la constante de diffusion d'électron qui peut être liée à la mobilité par la relation $D = \frac{K_B T}{q} \mu(T)$ avec K_B est la constante de Boltzmann et $\mu(T)$ est la mobilité de 2D-électrons en fonction de la température. Ce modèle montre que la variation de courant de sortie I_{ds} du transistor HEMT est liée de la tension de polarisation ainsi que à la température du canal.

Afin de voir l'effet du point de fonctionnement du transistor sur la sensibilité et le comportement du capteur vis-à-vis de la détection des trois gaz nous avons testé les capteurs pour trois points de fonctionnements différents :

- 2V : qui correspond à la région linéaire de la caractéristique I-V.
- 7V : qui correspond à la région de saturation de caractéristique I-V.
- Le troisième point de fonctionnement inclus entre 3-5V, c'est la zone entre les deux régions précédentes.

La figure 4.19 présente la dépendance de la réponse de capteurs pour la détection de NO sur le point de fonctionnement du transistor HEMT. Nous observons que pour un fonctionnement de capteurs dans la zone linéaire, le courant de sortie I_{ds} sous l'effet de 900ppm NO a diminué (Figure 4.19-a). En revanche, pour une tension de polarisation de 7V (région de saturation), le courant I_{ds} augmente (Figure 4.19-c). Les points de fonctionnement correspondants aux tensions de polarisation intermédiaires (par exemple 5V), provoquent la réponse des capteurs avec une forte baisse initiale suivie d'une augmentation du courant (Figure 4.19-b).

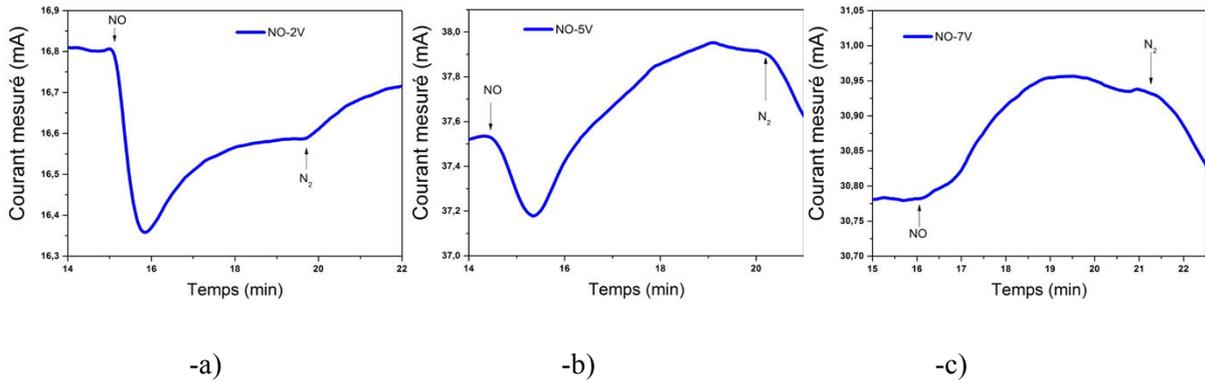


Figure 4.19 : Dépendance de la réponse du capteur pour la détection de NO sur son point de fonctionnement

Nous avons fait le même test pour la détection des deux autres gaz (NO₂ et NH₃), et nous avons constaté que le changement de signe ne se produit que pour le NO et ne se produit pas pour le NO₂ et le NH₃ (figure 4.14).

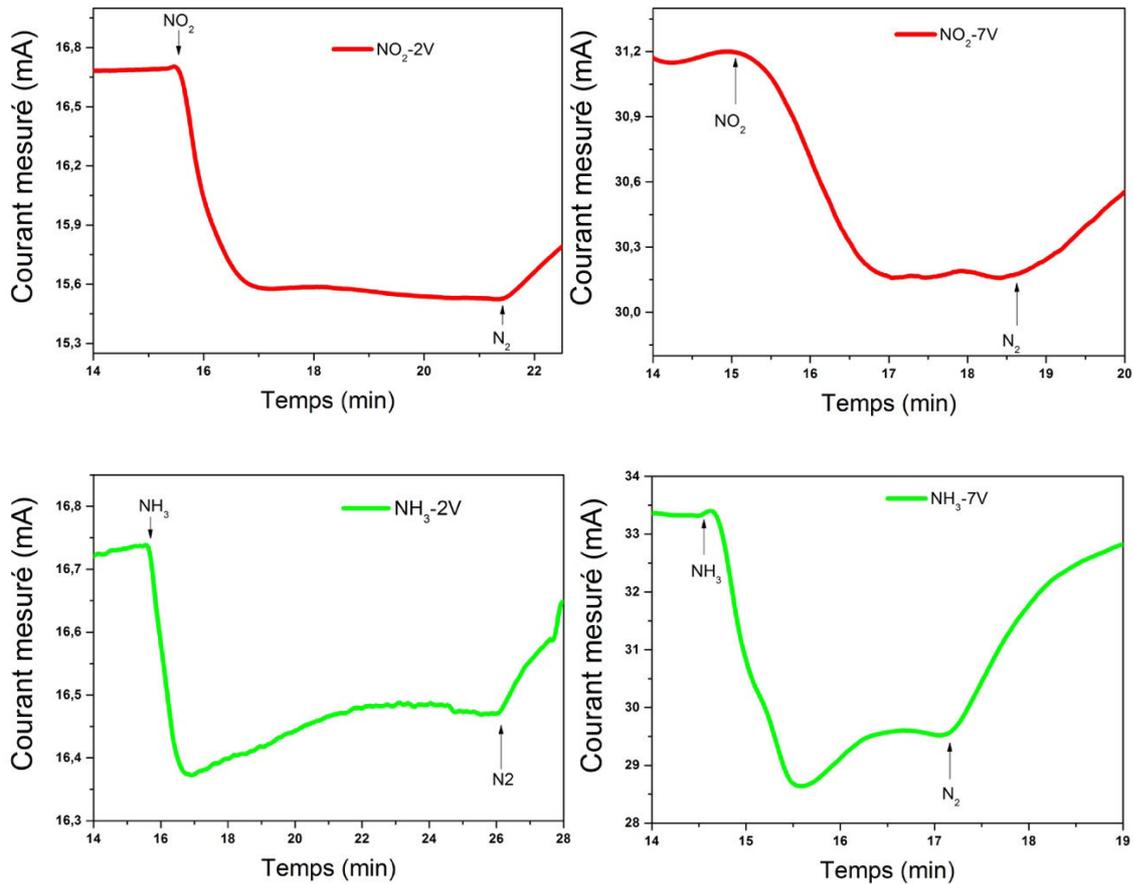


Figure 4.20 : Les signaux de NO₂ et NH₃ conservent leurs directions de signal (négatif) pour les différents points de fonctionnement

Deux explications possibles sont derrière ce phénomène (Figure 4.21) :

- a. La variation du point de fonctionnement de la région linéaire à la région de saturation

conduit à une augmentation de la température du canal au niveau de l'interface AlGa_{0.3}N/GaN : cette augmentation de la température peut conduire à une activation des pièges de charges dans la couche AlGa_{0.3}N^[173], générer des électrons qui ont plus d'énergie et qui peuvent être injectés du canal vers la couche de polarisation AlGa_{0.3}N^[174], ou bien accélérer le mécanisme de piégeage/dé-piégeage dans la même couche AlGa_{0.3}N^[175].

- b.** La variation du point de fonctionnement peut conduire à une domination de l'effet piézoélectrique (PZE) dans le réseau cristallin de la couche AlGa_{0.3}N^[176].

Afin de bien comprendre ce phénomène, qui est intéressant et qui peut être utilisé pour l'amélioration de la sélectivité des capteurs, nous avons proposé d'utiliser la technique de Spectroscopie Raman qui peut nous donner des informations sur la variation de la température du canal ainsi que sur le phénomène PZE en fonction de point du fonctionnement du capteur^[177-180].

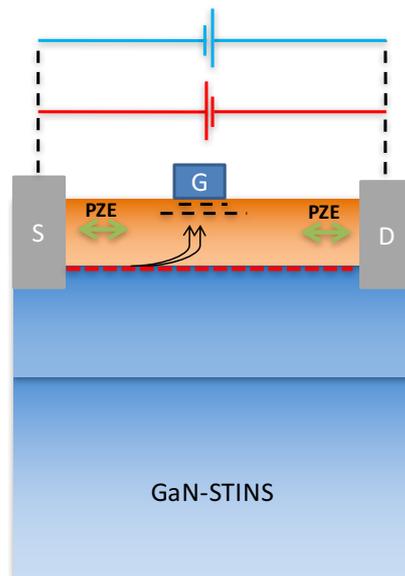


Figure 4.21 : Les explications possibles de la variation de détection de NO en fonction de point du fonctionnement

3.3.2 Mesures Spectroscopie Raman sur la structure HEMT AlGa_{0.3}N/GaN

La Spectroscopie Raman (SR) est une technique de caractérisation optique standard qui permet l'étude de divers aspects des matières solides telles que les propriétés du réseau, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques. La technique SR présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques spectroscopiques : elle est en principe non

destructive sans contact, et ne nécessite aucune technique particulière de préparation d'échantillons, tels que l'amincissement ou le polissage. En outre, quand un microscope Raman standard est utilisée avec un laser visible pour l'excitation, on peut obtenir une résolution latérale de $\sim 1\mu\text{m}$ ou moins, qui est déterminé par la taille du faisceau du laser à la surface de l'échantillon. Le SR se produit essentiellement en raison de la modulation de la polarisabilité électronique induite par les différentes excitations élémentaires dans les solides, tels que des phonons.

Dans le cas de la diffusion Raman par phonons, l'efficacité de diffraction est plus grande dans les cristaux covalents que dans les cristaux ioniques, parce que les électrons de valence sont moins localisés et de plus grandes fluctuations de la polarisabilité peuvent être induites par des vibrations treillis (modes optiques). Dans cette optique, les semi-conducteurs à base de nitrure sont appropriés pour des études de diffusion Raman, étant donné que la liaison chimique est un mélange de liaison covalente et une liaison ionique.

La figure 4.22 présente le schéma de déplacement atomique de différents modes optiques pour une structure Hexagonale. Les modes A_1 et B_1 donnent des déplacements atomiques le long de l'axe c, tandis que les autres modes, E_1 et E_2 , donnent les déplacements atomiques perpendiculaire à l'axe-c.

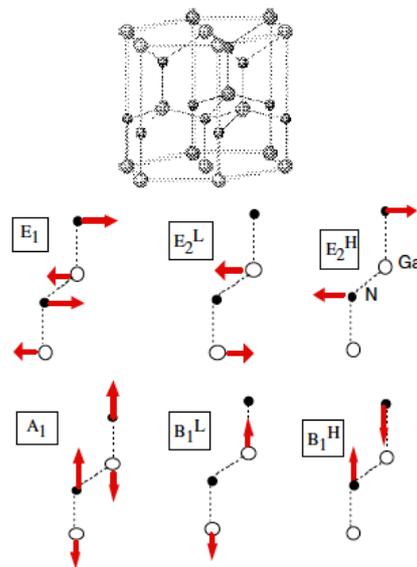


Figure 4.22 : Le schéma de déplacement atomique de différents modes optiques pour une structure Hexagonale ^[181]

La figure 4.23 présente un spectre Raman de la structure AlGa_n/Ga_nN sans polarisation appliquée entre la source et le drain de transistor HEMT.

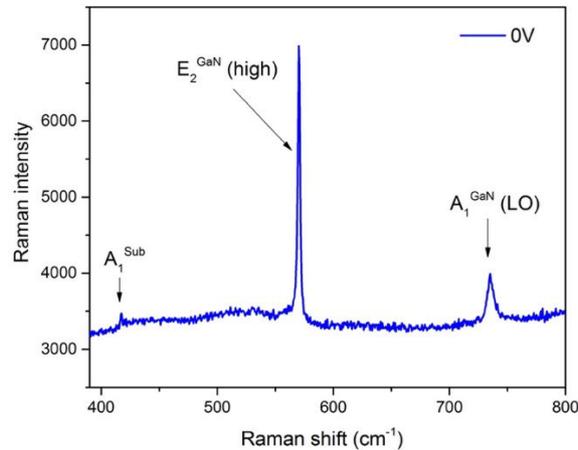


Figure 4.23 : Spectre Ramon pour une structure HEMT AlGaIn/GaN

Le spectre contient les modes suivants :

- $A_1(\text{Sub}) : 417.5 \text{ cm}^{-1}$
- $E_2(\text{high}) : 570.4 \text{ cm}^{-1}$
- $A_1(\text{GaN}) : 735 \text{ cm}^{-1}$

Dans la suite de cette étude, nous allons utiliser les deux modes E_2 (High) et A_1 (GaN) qui peuvent donner une information précise sur la variation de la température du canal sous l'effet de variation du point de fonctionnement. En effet, la variation de la température du canal conduit à un déplacement des pics Raman. Afin d'estimer la température du canal de la structure AlGaIn/GaN, nous avons proposé de suivre les étapes suivantes :

- La mesure des positions de différents modes pour une gamme de température de $[0^\circ\text{C}, 300^\circ\text{C}]$, et une tension $V_{ds}=0\text{V}$
- L'utilisation d'une tension de polarisation V_{ds} variant entre 0V et 10V pour une température du capteur de 0°C
- Variation de la température du capteur pour différentes tensions de polarisation V_{ds}

3.3.3 Effet de la température de fonctionnement sur la position des pics Raman

Dans cette première étape, nous avons utilisé la diode laser à 532 nm comme source d'excitation. Le spectromètre est un Horiba Jobin Yvon Aramis avec de 1800 rainures/mm réseau holographique et un objectif 50x longue distance utilisé pour focaliser le faisceau. La taille du spot laser focalisé sur la surface était d'environ 1 mm de diamètre. Chaque spectre a été mesuré avec 10 secondes des temps d'intégration. Dans cette première mesure, nous n'avons

appliqué aucune polarisation que ce soit entre la source et le drain ou sur la grille du transistor ($V_{ds} = V_{gs} = 0$). Aussi, nous avons mesuré les positions des deux pics $E_2(H)$ et $A_1(LO)$ pour différentes températures du capteur entre $27^\circ C$ et $300^\circ C$, comme le montre la figure 4.24.

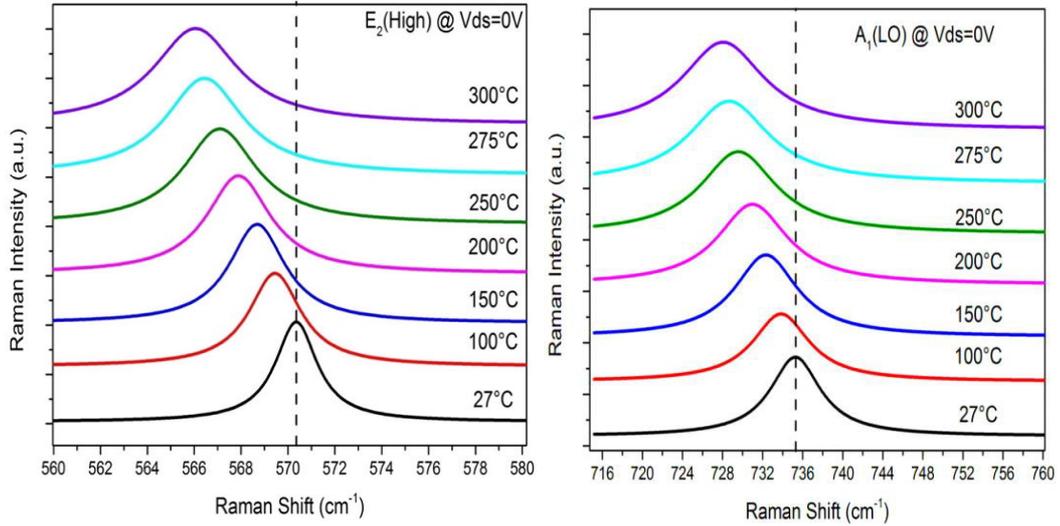


Figure 4.24 : Variation de la position des pics de Raman en fonction de la température de capteurs

Les deux courbes de calibration, qui donnent la variation de position de pics en fonction de la température du capteur, ont été extraites. Comme on le voit sur la figure 4.19, la position des pics des deux modes $E_2(H)$ et $A_1(LO)$ sont décalés de $4,5 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ et $7,5 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$, respectivement, lorsque la température augmente de $27^\circ C$ à $300^\circ C$.

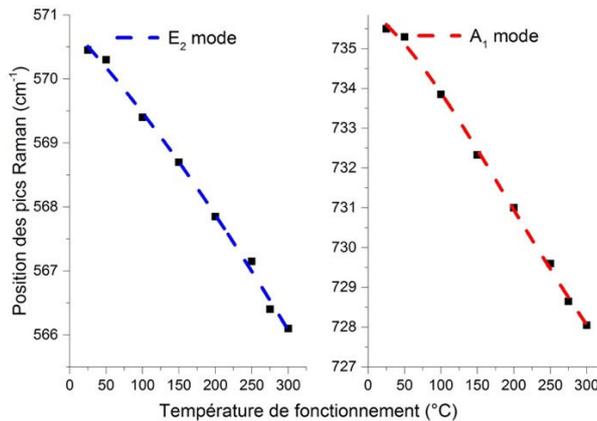


Figure 4.25 : Les courbes d'étalonnage de la température du mode $E_2(H)$ et $A_1(LO)$

La pente de ces deux courbes représente le coefficient de température 'k'. Ce dernier est trouvé égale à $-0.03^\circ C/cm^{-1}$ et $-0.017^\circ C/cm^{-1}$ pour les deux modes A_1 et E_2 respectivement. Afin de mesurer l'effet de la polarisation du capteur sur la température du canal, nous avons refait les mêmes mesures mais cette fois ci avec la variation de la tension de polarisation de 2,

5, 7 et 10V tout en gardant la température de fonctionnement à la température ambiante.

3.3.4 Effet de la tension de polarisation V_{ds} sur la position des pics Raman

Suivant notre explication dans le paragraphe (IV-1), nous avons proposé deux explications pour le phénomène de changement de signal du capteur pour la détection de NO : possibilité d'un effet de température dans le canal, ou un effet PZE dans la couche AlGaIn. Afin de distinguer entre ces deux phénomènes, nous avons proposé de faire des mesures en fonction de la tension V_{ds} pour les deux polarisations du capteur (directe ou inverse). Normalement, dans le cas où la variation du point de fonctionnement provoque uniquement la variation de la température du canal, le changement de la polarisation du transistor (direct ou inverse) n'a aucun effet sur la direction de décalage des pics Raman. En revanche, la polarisation piézoélectrique dans la couche AlGaIn est fortement liée à la polarisation du transistor. Donc, dans le cas où on a un effet piézoélectrique, le décalage de pics Raman doit être différent entre les deux polarisations pour le même mode.

La Figure 4.26 résume les spectres Raman de l'hétérostructure AlGaIn/GaN à différentes polarisations et différents points de fonctionnement V_{ds} pour $V_{gs}=0V$.

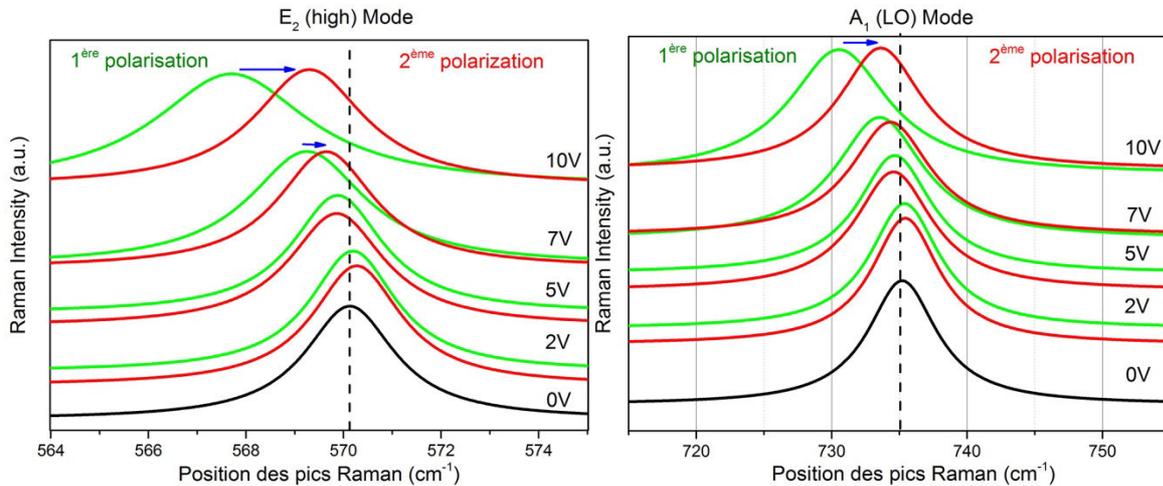


Figure 4.26 : Décalage de pics Raman en fonction de polarisation V_{ds}

Nous constatons que pour les deux modes, le décalage des pics Raman pour les deux polarisations (directe et inverse) n'est pas le même. Cette différence de décalage des pics Raman est peut-être due à la température du canal. Nous voulons mentionner ici que notre capteur présente une asymétrie de caractéristique $I_{ds}-V_{ds}$. Cette asymétrie peut se traduire par une différence de température du canal pour les deux polarisations en utilisant le même point de fonctionnement, puisque pour la même tension V_{ds} on a deux courant I_{ds} différents.

Nous remarquons que le décalage de pics Raman pour une polarisation direct (courbe verte) est orienté vers le côté gauche du pic de référence (0V) pour tous les point de fonctionnement et pour les deux modes Raman. En revanche, pour la polarisation inverse (courbe rouge) nous remarquons que pour des points de fonctionnement supérieurs à 5V, le décalage des pics est toujours dans le côté gauche de pics de référence (0V), par contre, pour des points de fonctionnement inférieurs à 5V ($V_{ds}=2V$ par exemple) le décalage de pics est orienté dans le sens contraire par rapport au pic de référence. Nous interprétons cette caractérisation par l'apparition d'un autre effet associé à l'effet thermique qui accompagne la variation de point de fonctionnement du transistor.

La figure 4.27 présente les courbes de calibration dans lesquelles la variation de position de pics est donnée en fonction du courant mesuré (I_{ds})² et la figure 4.28 présente l'effet de la tension de polarisation sur le stress total des deux phénomènes observés (stress thermique et stress mécanique (PZE)).

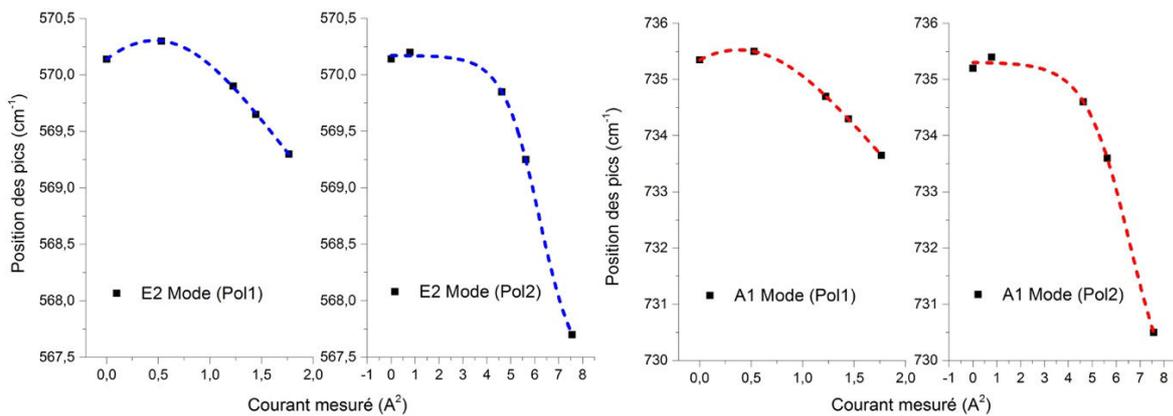


Figure 4.27 : Variation de la position des pics de spectres de Raman en fonction du courant (point de fonctionnement)

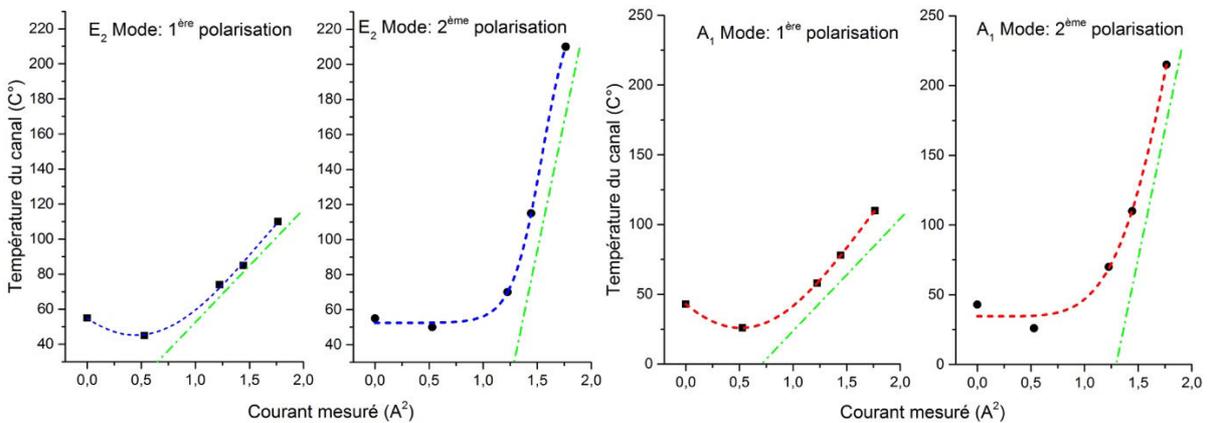


Figure 4.28 : Variation de la température du canal en fonction du courant du canal (point de fonctionnement)

On remarque que les courbes passent par une valeur optimale qui correspond au point de fonctionnement de 2V. Si la variation du point de fonctionnement provoque que l'effet thermique nous devrions obtenir une relation linéaire entre le courant mesuré et la température du canal. Néanmoins, les courbes montrent le contraire. On remarque qu'il y a une diminution de stress totale pour des faibles points de fonctionnement, suivi par une augmentation linéaire en fonction du courant de sortie. Pour un effet thermique, nous devrions avoir une seule direction de variation de stress en fonction de I_{ds} , ce qui n'est pas le cas. Cette variation de sens de direction explique la possibilité d'avoir un effet piézoélectrique associé à l'effet thermique, ce qui peut expliquer aussi l'asymétrie de caractéristique I-V pour les deux polarisations directe et inverse. En outre, nous remarquons aussi que la pente de la partie linéaire n'est pas la même pour les deux polarisations (directe et inverse).

La figure 4.29 présente une estimation des deux effets, PZE et thermique. Nous constatons que l'augmentation de la tension de polarisation (point de fonctionnement de transistor) rend l'effet thermique le plus dominant sur la réponse du transistor et vice-versa.

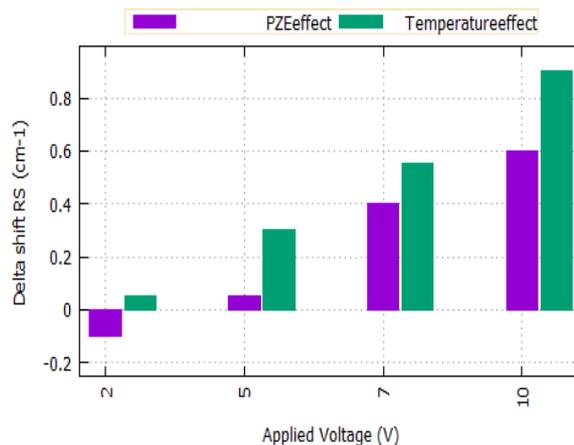


Figure 4.29 : Estimation de l'effet PZE et l'effet thermique sur la position des pics Raman spectroscopie

Étant donné que l'effet PZE dans la couche de polarisation AlGa_N peut : 1-introduire des charges libres stockées au-dessous de la grille (couche fonctionnelle), 2-contrôler la barrière Schottky au niveau de l'interface Pt-AlGa_N sous l'effet de variation du champ électrique de la couche barrière ou 3-contrôler l'état de l'interface entre la surface du Pt et celle de la couche AlGa_N ^[182], le contrôle de cet effet, dans notre cas, permet de contrôler la réponse de capteurs uniquement pour la détection de NO et pas pour la détection de NO₂ et NH₃. Cette exclusivité de contrôler la détection de NO et pas les autres gaz étudiés est due à l'effet que le mécanisme de détection de NO est représenté par un mécanisme capacitif.

Nous avons présenté dans cette section de test le comportement des capteurs développés dans la présence de différents mélanges de gaz. La possibilité de détecter tous les gaz rend difficile d'obtenir une détection sélective surtout entre NO et NO₂, ce qui nécessite l'utilisation d'autres techniques. Nous avons montré que le contrôle du sens de la réponse du capteur pour la détection de NO en appliquant différentes V_{ds} et V_{gs} permet de changer la chimie de surface au niveau de l'interface Pt/AlGaN, ce qui conduit de son tour à varier complètement le comportement du capteur pour la réponse de NO et pas pour la réponse de NO₂ et NH₃.

En utilisant notre nouvelle approche, la sélectivité peut être obtenue en utilisant une matrice de capteurs avec l'utilisation de différentes tensions de polarisation pour chaque capteur. Cette méthode permet d'obtenir un temps de réponse moins d'une seconde. Cela rend le réseau de capteurs de HEMT beaucoup plus pratique pour les applications qui nécessitent une détection rapide des gaz, telle que la détection des gaz d'échappement automobile. Ce procédé est avantageux par rapport aux méthodes actuelles, telle que le balayage de température qui nécessite des durées de traitement longues.

4. Conclusion chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement du capteur dans des conditions réelles d'une ligne d'échappement diesel. Cette étude montre que nous pouvons avoir une information sur le type de mélange de gaz d'échappement (riche ou pauvre). Nos capteurs ne présentent aucune saturation même avec l'utilisation d'un mélange de gaz contenant 20% d'oxygène. Néanmoins, la possibilité de détecter tous les constituants de gaz d'échappement rend la sélectivité entre NO et NO₂ difficile. Afin de résoudre ce problème, nous avons utilisé différentes méthodes de traitement de signal de sortie du capteur en utilisant des algorithmes de classification. L'utilisation de l'algorithme MPL permet une détection sélective entre NO et NO₂ avec une erreur de 7-8ppm/100ppm de chaque gaz. Nous sommes convaincus que l'utilisation d'une matrice de capteurs avec la combinaison de différentes approches de sélectivité proposées dans ce chapitre permet d'obtenir un dispositif capteur sélectif.

Conclusion générale et perspectives

L'une des limitations principales des capteurs NO_x utilisés actuellement dans le système de dépollution diesel est le manque de sélectivité entre NO et NO_2 , ainsi que l'impossibilité de détecter NH_3 . Afin de pallier à ce problème, le travail de thèse a porté sur le développement d'un nouveau type de capteur de gaz NO_x qui soit capable de détecter les différents gaz d'échappement, en particulier les NO_x (NO et NO_2) et le NH_3 , avec une sensibilité et surtout une sélectivité élevée. Le travail réalisé s'est articulé sur la fabrication d'un capteur électronique à base de semi-conducteurs large bande interdite (III-Nitride), avec une conception robuste et présentant des temps de réponse compatibles avec l'application dans une ligne d'échappement diesel.

Le capteur utilisé est un transistor HEMT (High Electron Mobility Transistor) à base d'une hétérostructure $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$. Il est constitué par deux contacts ohmiques (source et drain) et un contact Schottky en platine (grille) qui représente la couche fonctionnelle. En premier temps, l'épitaxie de l'hétérostructure $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ a été faite avec l'utilisation de la technique MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy), qui est bien adaptée pour des applications industrielles. Une optimisation des conditions de croissance afin d'améliorer les performances électriques du transistor HEMT a été faite. Cette étape est suivie par une étape de conception d'un masque contenant plus de 100 capteurs de différentes tailles de la couche fonctionnelle sur une surface de 1cm^2 . Durant le processus, le dépôt de la couche fonctionnelle en platine a été faite par évaporation.

Les capteurs fabriqués ont été testés dans le banc de test du laboratoire, à travers lequel des tests en fonction de la concentration de chaque gaz à étudié (NO , NO_2 et NH_3) et de la température de fonctionnement ont été effectués. Nous avons ainsi pu étudier la réponse des capteurs sous des mélanges des gaz polluants cibles en utilisant un mélange de gaz d'échappement réel. Les premiers tests nous ont permis de définir les conditions optimales, en termes de flux de gaz et de température de régénération de capteurs, pour le bon fonctionnement de ces derniers. Les résultats ont montré que l'utilisation d'une couche fonctionnelle très mince d'épaisseur de 15-20nm permet, et pour la première fois, la détection de NO avec une sensibilité élevée en utilisant ce type de capteurs. En outre, les résultats montrent aussi que l'utilisation d'une couche fonctionnelle (grille) de petite taille ($2 \times 50\ \mu\text{m}^2$) permet d'obtenir des performances de capteurs en termes de sensibilité et temps de réponse plus élevées pour la détection des trois gaz cibles (NO , NO_2 et NH_3), en comparant avec la littérature. Ainsi que ces

résultats ont montrés que les capteurs ne présentent aucune saturation même pour un mélange des gaz cibles avec une concentration d'oxygène de 20%. La caractérisation des capteurs développés dans des conditions de mesures qui ressemblent au cas réel nous a permis de mettre en évidence que la régénération complète et rapide du capteur pour les trois gaz se fait pour une température de fonctionnement supérieur ou égale à 250°C, qui est en adéquation avec la température à la sortie d'une ligne d'échappement diesel.

Nous avons également vu que les performances de capteurs peuvent être améliorés en fonction de la température de fonctionnement, qui peut aller jusqu'à 600°C. Nous avons montré que pour une température de fonctionnement de 600°C le temps de réponse dynamique peut diminuer jusqu'à 1s, avec une grande capacité de capteurs de suivre la variation de concentration des gaz cibles en temps réel. Néanmoins, le fonctionnement de nos capteurs à une température supérieure à 600°C présente une dégradation au niveau de la couche fonctionnelle présentée par la formation d'ilots de platine, ainsi que par une dégradation au niveau de contacts ohmiques qui se manifeste par une variation ou perte du courant de sortie I_{ds} . Les capteurs utilisés pour ce test sont des prototypes élaborés en laboratoire sans aucun packaging. Pour un capteur final, l'effet de la température élevée (>600°C) peut être résolu par l'utilisation d'un bon packaging.

Cette première étude montre que les capteurs de gaz à base de l'hétérostructure AlGaIn/GaN développés sont capables de fonctionner en ligne d'échappement Diesel et de remplacer les capteurs NO_x utilisés actuellement. La validation de cette approche en termes de sensibilité, température de fonctionnement et temps de réponse, en conditions réelles d'une ligne d'échappement doit s'effectuer sur un Banc à Rouleaux. En outre, et afin d'assurer une détection sélective surtout entre NO et NO₂, des tests avec un mélange de gaz d'échappement réel ont été réalisés.

Les tests en conditions réelles d'une ligne d'échappement automobile en termes de l'interférence avec les autres gaz polluants dans le gaz d'échappement ont montré que nos capteurs sont capables de donner des informations sur la composition gazeuse de gaz d'échappement. Au vu des résultats obtenus, la réponse des capteurs nous permet de dire si le mélange est riche (en excès de carburant) ou pauvre (en excès d'air). Néanmoins, la possibilité de nos capteurs de détecter tous les autres gaz (CO, CO₂, HC, ...) est considéré comme un obstacle face à une détection sélective surtout entre NO et NO₂. Afin de résoudre ce problème, nous avons proposé différentes approches.

La première approche a été réalisée en variant la polarisation de la couche fonctionnelle pour la détection de trois gaz cibles. Il a été montré que les capteurs sont très sensibles au NO₂

pour une tension de polarisation de la couche fonctionnelle variant entre -2V et -1V. En revanche, la sensibilité de capteurs pour la détection de NO est maximale pour une tension V_g de 1V. Ces résultats montrent qu'on peut favoriser la détection d'un des trois gaz cibles en utilisant le même capteur par la variation de la polarisation de la couche fonctionnelle. En effet, la polarisation de la couche fonctionnelle permet d'augmenter la sensibilité et aussi la sélectivité partielle du capteur pour chaque gaz.

Dans la deuxième approche, nous supposons que le comportement du capteur est lié principalement au point de fonctionnement du transistor HEMT. Nous avons donc mesuré la réponse du capteur pour différents points de fonctionnement sous l'effet de trois gaz. Nous avons observé qu'une variation du point de fonctionnement entre la région linéaire et la région de saturation de la courbe I-V du transistor HEMT permet de bouleverser le comportement de capteurs pour la détection de NO. En outre, la variation du point de fonctionnement n'a aucun effet sur la détection des deux autres gaz (NO_2 et NH_3). Nous avons expliqué ce phénomène par la présence de différents effets sur la réponse du capteur. Les mesures de Spectroscopie de Raman montrent que cette variation de comportement de capteurs peut être due à la domination de l'effet piézoélectrique, qui modifiant la hauteur de barrière Schottky (HBS) entre la couche fonctionnelle (Pt) et la couche AlGaIn. Notons que la HBS dépend du mécanisme de détection de chaque gaz. Ces résultats sont très importants pour l'amélioration de la sélectivité complète des capteurs développés.

En ce qui concerne la sélectivité complète surtout entre NO et NO_2 , nous avons testé différents algorithmes de classification pour la discrimination entre ces gaz polluants : Régression Linéaire, Analyse en Composantes Principales (ACP), Analyse Discriminante Linéaire (LDA), Analyse en Composantes Indépendantes (ICA),... et nous avons proposé la solution consistant à combiner l'effet de point de fonctionnement de transistor HEMT expliqué précédemment avec l'algorithme de classification qui présente le plus de précision. Dans ce cas, le même capteur a été utilisé pour la détection d'un mélange de deux gaz NO et NO_2 en utilisant le point de fonctionnement qui permet une variation de la réponse du capteur à NO par rapport à NO_2 . Cette étude a montré qu'on peut obtenir une détection sélective entre NO et NO_2 avec une précision de $\pm 7\text{ppm}$ pour chaque 100ppm de chaque gaz utilisé, en utilisant la méthode LDA. De plus, des tests plus poussés de ces algorithmes avec différents mélanges de gaz permettraient peut-être d'obtenir une sélectivité complète entre les différents gaz d'échappement. Par exemple, il serait intéressant de tester la réponse du capteur au mélange de gaz pour différentes températures de fonctionnement et de flux du gaz, avec le traitement de cette réponse par certains de ces algorithmes.

La seule contrainte de toutes ces méthodes est l'interférence de gaz cibles (NO_x et NH_3) avec les autres gaz d'échappement (O_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , ...). Nos résultats concernant le comportement du capteur en utilisant un mélange de gaz, qui ressemble à un mélange réel d'échappement diesel, montrent une bonne sensibilité aux gaz cibles sans aucune saturation (5-200ppm pour NO et NO_2 , et 3-15ppm pour NH_3). Néanmoins, pour une bonne sélectivité, il serait nécessaire de mesurer la sensibilité de notre capteur aux autres gaz individuellement, et de choisir un bon filtre catalytique afin d'éviter cette interférence.

A côté des points mentionnés précédemment, une autre grande demande pour une application échappement automobile diesel est de pouvoir mesurer l'ammoniac NH_3 indépendamment des NO_x . Une solution pourrait consister à utiliser une couche de passivation à base de nitrure de silicium (SiN_x). Des travaux, dans la littérature, montrent que ce type de matériaux sont considéré comme une excellente barrière de diffusion de l'oxygène ^[195] ; en outre, d'autres études ^[196] ont montré que les ions d'hydrogène peuvent traverser cette couche de passivation. Selon les mécanismes de détection pour chaque gaz que nous avons expliqué dans les chapitres 3 et 4, nous proposons d'utiliser une couche de passivation SiN_x pour avoir un capteur sensible uniquement au NH_3 . Ainsi que l'utilisation d'une structure MOS permet le contrôle du comportement du capteur vis-à-vis la détection de NO ^[197]. De plus, et dans une étude précédente ^[133] que nous avons fait en parallèle avec l'étude décrite dans ce manuscrit, nous avons montré que l'épaisseur et la morphologie de la couche fonctionnelle ont un grand effet sur la sélectivité du capteur.

Ensemble, ces propositions, polarisation de la couche fonctionnelle, point de fonctionnement de transistor HEMT, taille et morphologie de la couche fonctionnelle, l'utilisation d'une couche de passivation SiN et l'utilisation d'une structure MOS peuvent conduire à une détection sélective entre les différents gaz polluants en général et les trois gaz cibles en particulier avec l'utilisation d'une matrice de capteurs associée à l'utilisation de l'algorithme de classification le plus précis, comme le montre la figure suivante :

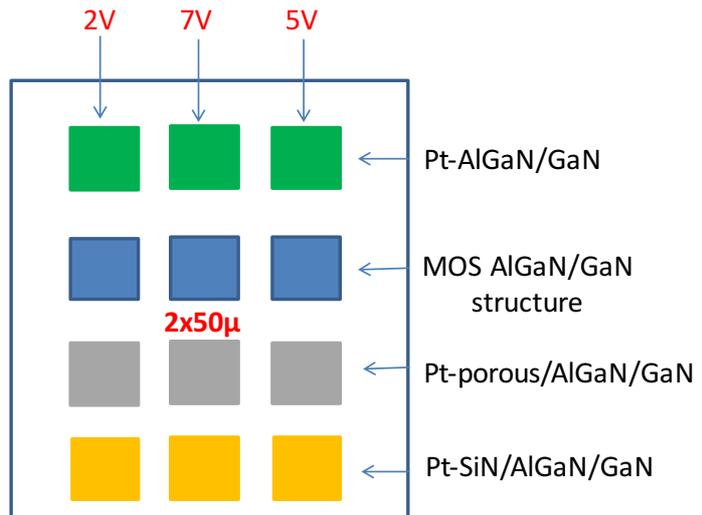
- **Contrôler la détection de NO**

- **Structure HEMT standard**

- **Contrôler la détection de NO**

- **Assurer une sélectivité partielle de NO₂**

- **Détection que de NH₃**



Des études complémentaires sur les différentes approches proposées sont nécessaires pour la mise en pratique de ces idées donnant un champ d'investigation assez large pour améliorer notre dispositif.

Annexe 1 : Techniques de caractérisation des structures semi-conducteurs

1. Caractérisation structurale de l'hétérostructure HEMT :

1.1. Microscope électronique à balayage MEB

Le MEB permet d'obtenir une image haute résolution de la morphologie de surface d'un échantillon. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface d'un échantillon afin d'obtenir une image de cette surface. En outre, l'agrandissement peut seulement atteindre des niveaux allant jusqu'à 200.000 fois. La figure A.1-a présente un schéma de principe de fonctionnement du MEB. La source génère un faisceau d'électrons dans un vide assuré par des pompes ioniques. Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon par des lentilles optiques. L'interaction des électrons incidents avec la surface de l'échantillon conduit à une dispersion des rayonnements et particules qui sont détectés par un détecteur.

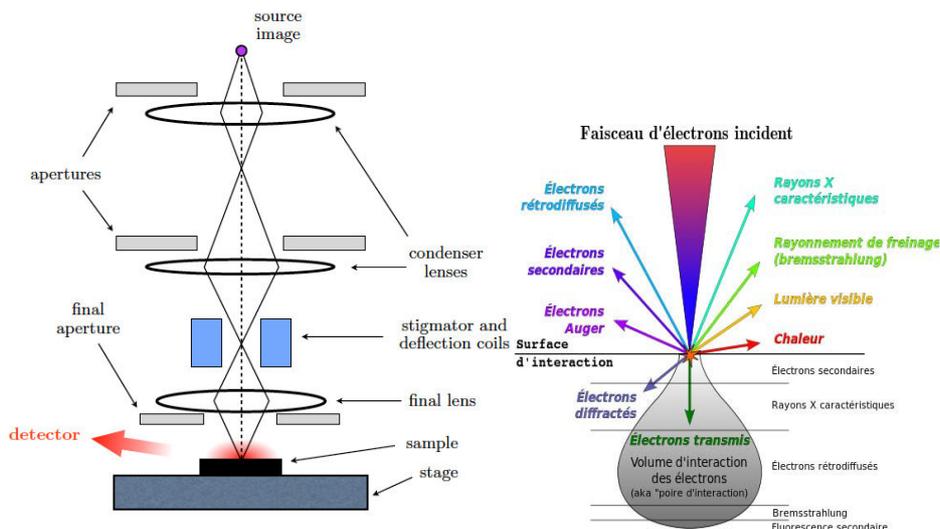


Figure A1 : a) Schéma de principe de fonctionnement du MEB b) Les signaux émis lors de l'interaction du faisceau électronique avec l'échantillon.

Sous l'impact de ce faisceau primaire, il y a émission de plusieurs rayonnements et particules, comme le montre la figure A.1-b, qui pourront être analysés par des détecteurs adéquats. La quantification de ces rayonnements et particules produits lors de l'interaction des électrons primaires avec un échantillon permet d'accéder à de nombreuses informations sur le matériau analysé.

- **Électrons secondaires (SE2 for Secondary Electrons) :**

Les électrons secondaires sont des électrons peu liés de la bande de conduction qui sont

éjectés lors du choc des électrons primaires issus du faisceau électronique avec les atomes du matériau (Figure A.2). Un électron primaire va générer un ou plusieurs électrons secondaires de faible énergie (environ 50eV) pour une profondeur moyenne de l'ordre de 5nm. Les SE2 sont donc principalement issus des couches proches de la surface de l'échantillon c'est à dire d'une zone où la topographie du matériau varie. La quantification de la quantité d'électrons secondaires éjectés permet ainsi d'obtenir une image de la morphologie de surface de l'échantillon.

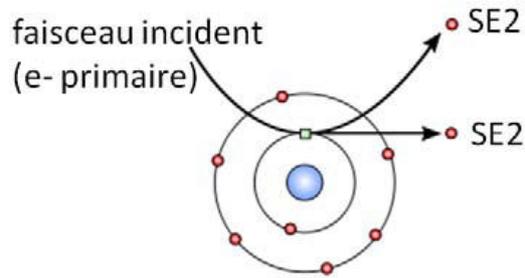


Figure A.2 : Représentation schématique de la génération des SE2

- **Électrons rétrodiffusés (EBS pour Electron Back Scattered) :**

Les électrons rétrodiffusés sont issus de l'interaction élastique du faisceau d'électron primaire avec les noyaux des atomes du matériau analysé comme le montre la figure A.3. L'énergie de ces électrons est relativement importante (environ 30keV) et ils sont donc émis de régions profondes de l'échantillon. Par ailleurs, ce type d'électrons est sensible au numéro atomique des atomes (les atomes lourds émettent plus d'électrons que les atomes légers) permettant ainsi une cartographie de composition ou de phase de l'échantillon.

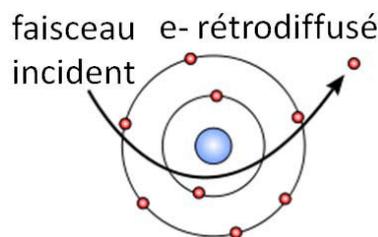


Figure A.3 : Représentation schématique de la génération des EBS

- **Rayons X :**

Lorsque le rayonnement incident possède une énergie relativement importante, le choc des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon provoque l'éjection d'un électron d'une couche profonde. Lors du retour à l'état fondamental (désexcitation), un électron d'une couche périphérique vient combler le "trou" (lacune) créé par l'électron éjecté en perdant une quantité d'énergie sous forme de photons X (rayon X) (Figure A.4). L'analyse de ces rayons X permet

d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon.

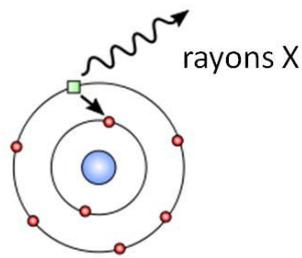


Figure A.3 : Représentation schématique de la génération des rayons X

- **Électrons Auger :**

Lors de la désexcitation précédemment décrite, l'électron périphérique peut aussi transférer l'énergie qu'il a perdue à un autre électron périphérique de l'atome (donc peu énergétique) qui peut être à son tour éjecté ; c'est l'émission Auger (Figure A.5). Dans ce cas le photon-X émis est recapture par l'atome lui-même. L'analyse Auger permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

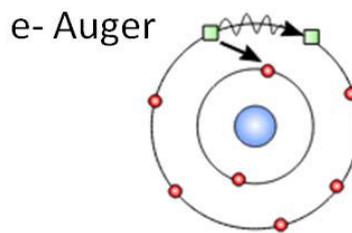


Figure A.5 : Représentation schématique de la génération des électrons Auger

En générale, dans notre cas, nous avons utilisé les SE2 pour la caractérisation de nos échantillons. Ces SE2 sont détectés via le détecteur Everhart-Thorney et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en plusieurs point de l'échantillon par un balayage sur une zone de mesure en (x,y) donnée par l'utilisateur. L'analyse de la quantité de SE2 en chaque point permet de reconstruire une image de la morphologie de surface. Par ailleurs, pour obtenir une image de haute qualité de la morphologie de surface il est nécessaire de prendre en compte les paramètres suivants : la distance de travail (distance entre la lentille finale et la surface de l'échantillon), Astigmatisme (correction l'astigmatisme du faisceau en appliquant un champ électromagnétique anisotrope de compensation), tension d'accélération (varier entre 0, 1 et 25keV) en plus des conditions de balayage.

En revanche, ce type de caractérisation ne donne pas une information sur les différents matériaux constituant l'échantillon à étudier. Pour cela, l'utilisation de la cathodoluminescence est nécessaire.

1.2. Cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est la génération de photons suite au bombardement d'un échantillon par un faisceau d'électron, dans notre cas issu du canon à électron d'un microscope électronique à balayage comme le montre la figure A.6 :

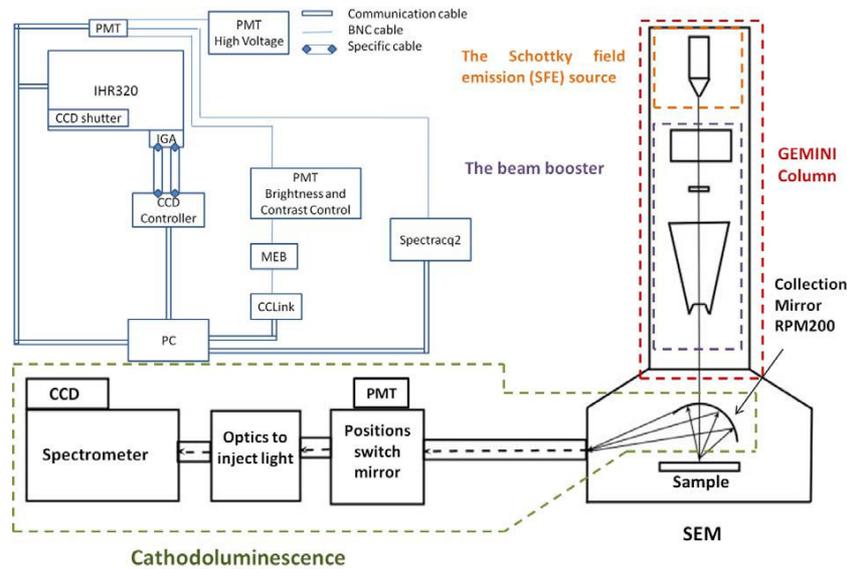


Figure A.6 : Schéma de notre système MEB couplé au détecteur de cathodoluminescence

Les électrons provenant de la colonne du MEB passent à travers un miroir parabolique possédant un trou de diamètre submillimétrique. Les paires électron-trous se recombinent pour donner un rayonnement (photons) qui est réfléchi par le miroir et envoyé via le spectromètre vers la caméra CCD ou le photomultiplicateur.

Les mécanismes conduisant à cette émission de lumière peuvent être regroupés selon trois étapes principales :

- Absorption : lorsque le matériau est soumis au bombardement du faisceau électronique, un électron de la bande de valence (BV) va avoir assez d'énergie pour passer dans la bande de conduction (BC) en laissant un trou derrière lui. Lors de cette étape il y a création de paires électron-trou.
- Transfert : l'électron diffuse dans la BC ou vers un niveau d'énergie dans le gap.
- Emission de lumière et relaxation vers un niveau fondamental : l'électron se recombine avec un trou en générant un photon (lumière) dont la longueur d'onde est caractéristique du matériau. Ce processus peut aussi révéler la présence de défauts ou impuretés introduisant des niveaux d'énergie dans la bande interdite (Figure A.7).

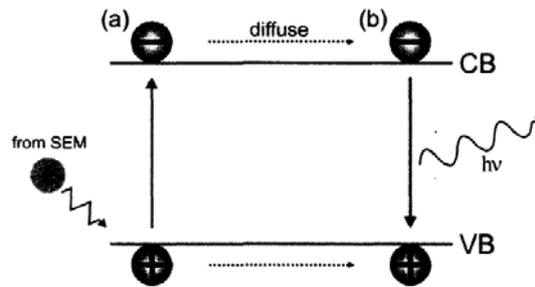


Figure A.7 : Schéma représentatif de la processus d'émission des photons pour une caractérisation CL

La luminescence issue des recombinaisons électron-trou peut être classifiée en deux types :

- Intrinsèque : la luminescence est due au réseau cristallin lui-même et concerne les recombinaisons bande à bande des électrons et des trous. Dans ce cas, la recombinaison électron-trou produit de la lumière sous la forme de photons dont l'énergie est approximativement égale à la bande interdite du semi-conducteur.
- Extrinsèque : la luminescence est produite via des défauts dans le réseau qui peuvent être des transitions à travers des pièges ou des impuretés présentes dans la bande interdite

Différents modes d'acquisition spectrale sont possibles en utilisant cette technique de caractérisation :

- Mesure spectroscopique : la cathodoluminescence permet d'obtenir des spectres de CL qui sont essentiellement des représentations de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie).
- Mesure microscopique : les signaux de CL peuvent être cartographiées sur une surface donnée par balayage du faisceau dans un mode de trame, la collecte de la lumière provenant de la région spécifique en fonction de la longueur d'onde émise.

Les acquisitions de CL peuvent être réalisées selon les trois modes suivantes :

- Le mode balayage : permet d'obtenir des informations sur la moyenne des émissions de CL pour une fenêtre d'analyse donnée
- Le mode balayage en ligne : utilisé, par exemple, pour connaître le comportement de luminescence à travers un défaut de surface
- Le mode spot : permet d'obtenir un spectre local provenant d'une région spécifique.

1.3. Microscope à force atomique AFM

La microscopie à force atomique est un type de sonde locale (pointe du microscope montée sur un levier) qui permet de visualiser à l'échelle nanométrique la topographie d'un

échantillon. Cette technique est basée sur la mesure des flexions du levier causé par les interactions entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon analysé. Le schéma de principe de l'AFM est donné sur la figure A.8-a :

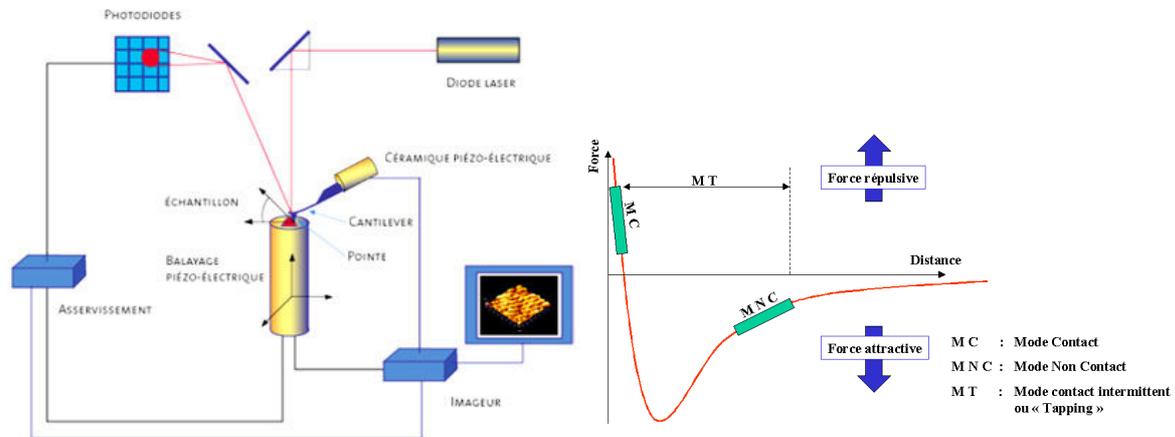


Figure A.8 : a) Représentation schématique d'un système de microscopie à force atomique., b) Différents mode de fonctionnement d'un AFM

Les interactions pointe-échantillon peuvent être attractives (par exemple, force de Van Der Walls) ou répulsives (principe d'exclusion de Pauli) selon la distance pointe-échantillon. La courbe du potentiel de Lennard présenté sur la figure A.8-b, qui est la résultante de ces deux types d'interaction, présente les différentes zones d'utilisation de l'AFM. Ainsi, il existe dans la pratique trois modes d'utilisation de l'AFM qui sont :

- Le mode contact qui utilise les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface et est repoussée du fait du principe d'exclusion de Pauli provoquant une déviation du levier.
- Le mode non-contact qui utilise les forces attractives : les forces sont très faibles donc difficiles à mesurer. Ce mode est très peu utilisé en pratique.
- Le mode contact intermittent (Tapping mode) qui utilise à la fois les forces répulsives et attractives est de loin le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa propre fréquence de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive) l'amplitude décroît (car la fréquence de résonance change). Ce phénomène éloigne la pointe de la surface qui est alors soumise aux forces attractives (augmentation de l'amplitude). La mesure de l'amplitude permet de reconstituer une image de la topographie de surface.

1.4. Diffractomètre de rayon X

La diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD) permet d'obtenir des informations très précises sur la structure cristalline, la composition, la contrainte ou la qualité des cristaux.

Cette méthode est basée sur la diffraction de rayon-X sur la matière (échantillon). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", sont déterminées par la loi de Bragg dont une représentation schématisée est présentée sur la figure A.9 :

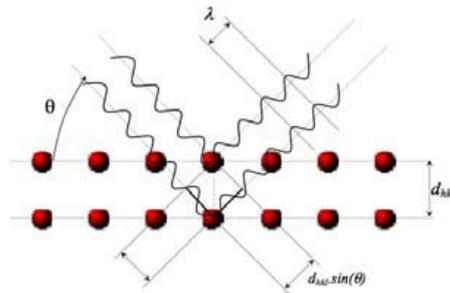


Figure A.9 : Diffraction des rayons X à l'angle de Bragg dans le cas de plans parallèles à la surface

Le diffractomètre utilisé au laboratoire présente la possibilité d'étudier l'échantillon selon différents angles (figure A.10). On peut ainsi réaliser :

- Des cartographies dans l'espace réciproque selon des directions asymétriques qui nous permettront d'accéder au taux de relaxation du matériau étudié ainsi qu'à la distance entre les plans considérés.
- Des scans 2θ - ω qui, à partir du taux de relaxation précédemment déterminé, permettent de simuler le taux d'indium présent dans la couche d'In-GaN (par exemple). Lorsque ces spectres présentent des franges d'interférences, il est aussi possible de simuler l'épaisseur des couches.
- Des scans ω ou "rocking curve" : ce type de balayage permet d'accéder à la largeur à mi-hauteur du pic considéré qui dépend de la qualité structurale via la densité de défaut dans la couche.

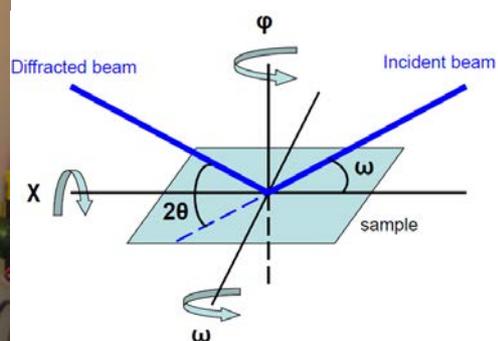


Figure A.10 : a) DRX à haute résolution b) Schéma de la mesure par diffraction à rayon X

2. Caractérisations électrique de structures HEMT

2.1. Mesure à effet Hall

Quand un courant électrique circule à travers un conducteur ou un semi-conducteur, il correspond à des charges électriques q en mouvement avec une vitesse v . Toutefois, si ces mêmes particules chargées sont en présence d'un champ magnétique perpendiculaire, comme représenté sur la Figure A.11 pour le cas des électrons, ils subissent une force magnétique, une partie de la force de Lorentz :

$$F_L = q\vec{v} \wedge \vec{B} \dots\dots\dots(\text{Eq.1})$$

qui dévie latéralement leur cheminement vers les faces latérales du conducteur. Ainsi, à l'équilibre, la différence entre les charges accumulées sur les deux faces opposées conduit à un champ électrique :

$$E_H = -\vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{avec} \quad E_H = \frac{V_H}{w'} \dots\dots\dots(\text{Eq.2, Eq.3})$$

qui équilibre l'influence du champ magnétique \vec{B} .

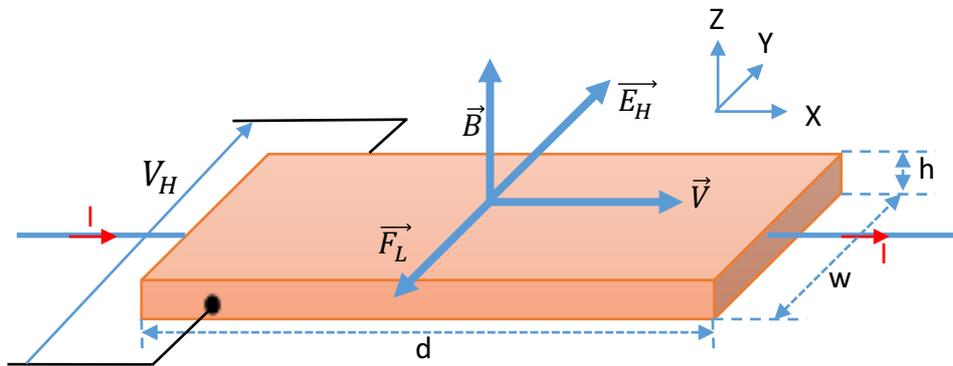


Figure A.11 : Schematic of the Hall effect occurring in semiconductor samples under a magnetic field (B).

comme E_H et F_L s'annulent, nous déduisons l'équation suivante:

$$V_H = R_H \frac{I.B}{h} \text{ (mV)} \quad \text{avec} \quad R_H = \frac{1}{n.e} \text{ (m}^3\text{C}^{-1}\text{)} \dots\dots\dots(\text{Eq.4, Eq.5})$$

avec n , le nombre de porteurs de charges par m^3 , v la vitesse des électrons, et e la charge d'un électron (i.e. négative). En conséquence, la densité des porteurs de volume (bulk) peut être facilement calculée en effectuant une mesure Hall :

$$n_s = \frac{I.B}{eV_H} \text{ (m}^{-2}\text{)} \dots\dots\dots(\text{Eq.6})$$

En outre, nous pouvons en déduire la mobilité des porteurs de charges en utilisant l'équation 7 :

$$\mu_n = -\sigma_n R_H = \frac{\sigma_n}{e.n} = -\frac{\sigma_n V_H h}{I.B} \quad (m^2 V^{-1} s^{-1}) \dots\dots\dots(\text{Eq.7})$$

avec σ_n la conductivité des électron qui peut être obtenu par une simple mesure de résistivité.

• **La technique de Van der Pauw :**

Cette technique permet de connaître la résistivité des films minces uniformes de semi-conducteurs, qui est une propriété critique pour le mouvement des électrons. A l'inverse de mesures de Hall, il n'y a pas de géométrie spécifique requise, mais simplement quatre contacts ohmiques sur un échantillon de forme arbitraire. Ces contacts sont de préférence situés dans les coins des échantillons. La figure A.12 représente la méthode de Van der Pauw pour une configuration rectangulaire. Par conséquent, les résistances indiquées comme R_A (Fig. A.12-a) et R_B (Fig. A.12-b) peuvent être déterminées en effectuant des mesures de tension et de courant entre les contacts considérés. Le calcul de la résistivité (Sheet resistivity (R_S)) peut-être effectué en résolvant l'équation suivante :

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_S}\right) = 1 \dots\dots\dots(\text{Eq.8})$$

On peut alors calculer la résistivité de volume (bulk) ρ et la conductivité σ_n de la manière suivante:

$$\rho = \frac{1}{\sigma_n} = R_S h \quad (\Omega \cdot m^{-1}) \dots\dots\dots(\text{Eq.9})$$

avec h est l'épaisseur de l'échantillon. La combinaison de ces résultats et les mesures de Hall permet de calculer la mobilité des porteurs de charges en utilisant l'équation 9.

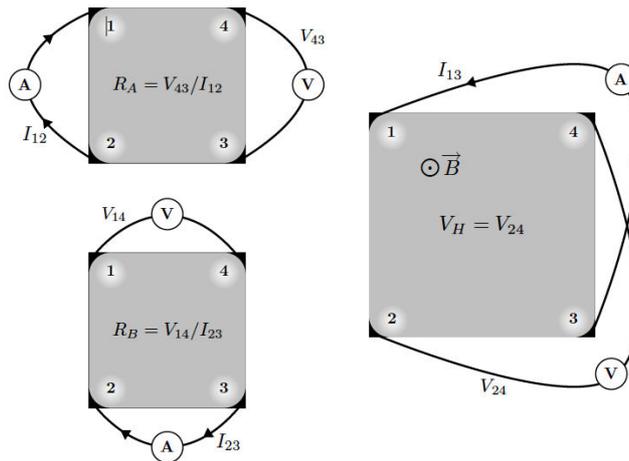


Figure A.12 : a) et b) Méthode de Van der Pauw pour une configuration rectangulaire, c) Combinaison entre la technique V.D.P et les mesures à effet Hall

La figure A.12-c représente une autre méthode de combiner entre la technique Van der Pauw et les mesures à effet Hall afin d'améliorer la précision des mesures. Tout en appliquant un

champ magnétique perpendiculaire constant, cette configuration permet de trouver la tension de Hall V_H (ou V_{24}) en imposant un courant entre deux contacts opposés, où la lecture de la tension se fait entre les deux autres contacts. Ainsi, on peut déduire la densité de porteurs en utilisant l'équation 6.

2.2. Mesure Capacité-Voltage (CV)

La mesure de la variation de la capacité en fonction de tension (C-V) est la méthode la plus utilisée et la plus précise donnant une caractérisation simple de la densité de gaz d'électron 2-DEG dans une hétérojonction AlGa_N/Ga_N. Il permet de suivre la capacité tandis que la structure est commandée par une polarisation sur la grille. Il existe trois modes de fonctionnement : l'accumulation, l'épuisement et l'inversion (Figure A.13).

Le mode d'accumulation se produit lorsque la polarisation de grille est positive ($V_G > 0$). Dans ce cas les porteurs majoritaires, ou les électrons, sont donc attirés par la grille et accumulent dans l'interface AlGa_N/Ga_N sous forme de gaz d'électron 2-DEG. Ce phénomène rend la couche Ga_N plus conductrice que la couche AlGa_N. Cette dernière, pour une capacité maximale, peut être considérée comme un diélectrique. Par conséquent, la densité de 2-DEG peut être obtenue en utilisant les valeurs obtenues avec ce mode de fonctionnement.

A l'inverse, lorsque la polarisation de la grille est négative ($V_G < 0$), une région d'appauvrissement apparaît où les électrons du canal seront repoussés, et la capacité commence à diminuer. En outre, pendant le mode de déplétion, tout piège, défaut ou donneur d'impureté dans la zone appauvrie seront révélés par la capacité. Les valeurs obtenues sont typiquement dans la gamme de nano à picofarads.

Si la polarisation est encore diminuée ($V_G \ll 0$), le mode d'inversion se produit avec une accumulation de porteurs minoritaires, ou des trous. La capacité minimale correspond à la concentration de dopage de Ga_N.

En outre, la tension à laquelle se produit la transition entre les capacités maximale et minimale, correspondant à la tension de pincement de la structure.

Des mesures de basse fréquence (quelques dizaines de kHz) sont un moyen fiable pour révéler des pièges, en raison de leur charge lente, et existant généralement dans la bulk de la structure AlGa_N/Ga_N HEMT.

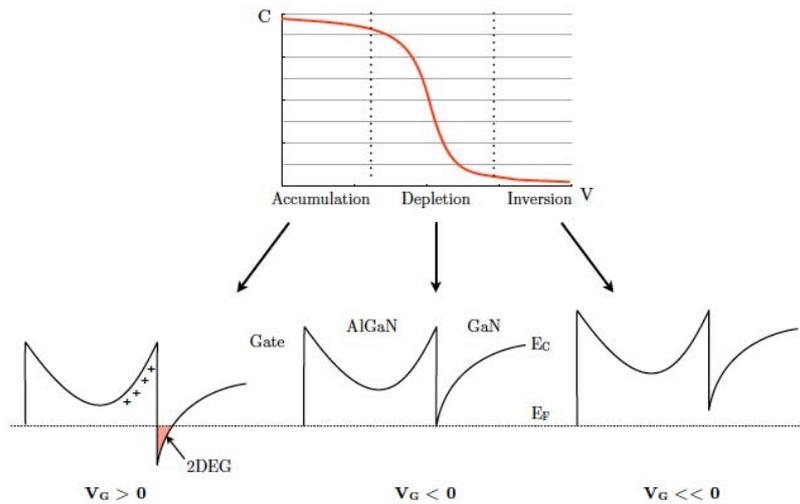


Figure A.14 : Les trois modes de fonctionnement pour une caractérisation C-V

Différentes possibilités pour la mesurer la caractéristique C-V : avec l'utilisation de la station à pointes (probe station) ou le Mercury probe.

Mesures C-V en utilisant Mercury probe :

Cette technique permet de faire de mesures C-V sans besoin de contacts ohmiques sur l'échantillon. Elle consiste en des gouttelettes de mercure déposées sur la surface, assurant ainsi la circulation du courant. C'est une technique non destructive et rapide. La taille typique de la goutte est de l'ordre du nm. Afin de mieux contrôler la zone de contact, des précautions particulières doivent être envisagées en ce qui concerne la température, la pureté du mercure, ...etc. Ces contacts peuvent être utilisés pour effectuer des mesures de capacité-tension qui sont décisives, par exemple, pour détecter la présence de 2-DEG dans une structure HEMT.

Annexe 2 : Le banc de test et le programme LabVIEW réalisé

1. LE BANC DE TEST

Le but est de réaliser un banc de test qui permet de faire des mesures dans des conditions semblables aux conditions réel dans une ligne d'échappement diesel. Ces mesures doivent être faite sous ambiance contrôlée. Donc le banc de test a réalisé doit permettre le contrôle de la température, l'humidité et la concentration et le flux des gaz dans une chambre de test où sont placés les capteurs.

La figure suivante présente un schéma représentatif du banc de test a réalisé pour faire l'étude sur les microcapteurs de gaz développés.

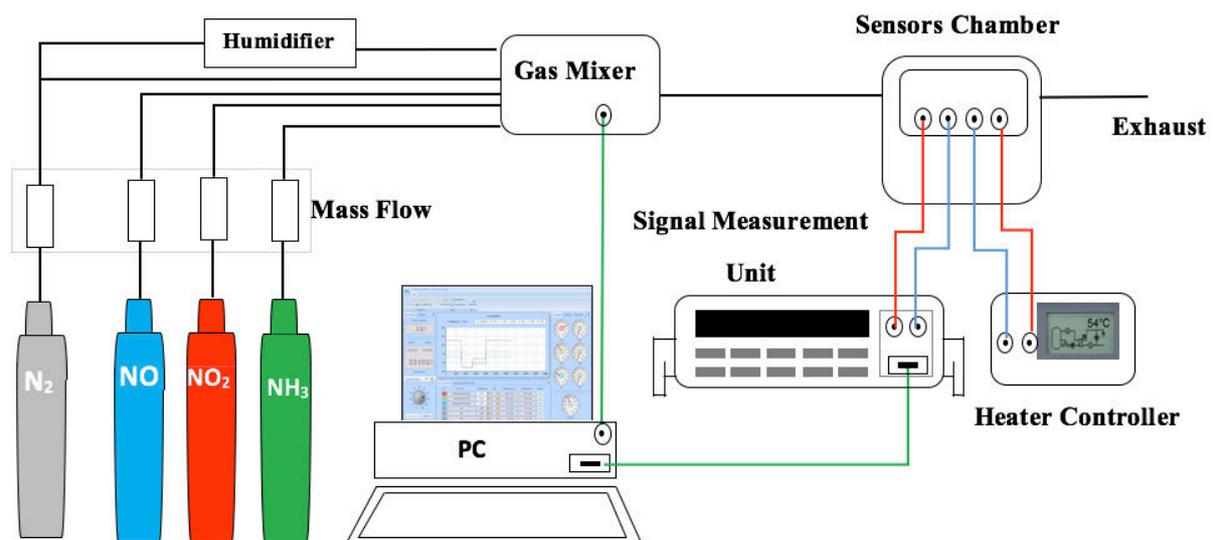


Figure 1 : Schéma représentatif du banc de test laboratoire réalisé

Le montage de mesure proposé est constitué de trois blocs :

- a. Le bloc de contrôle des gaz a détecté : il contient
 - Des débitmètres massiques pour le contrôle de la concentration et de débit des différents gaz a étudiés (0 à 200 sccm)
 - Un mélangeur de gaz (Gas Blender 100 Series) pour des tests avec différents mélanges de gaz et les problèmes de dilution, il contient trois entrées de gaz et une sortie.

- Un humidificateur pour contrôler le pourcentage de l'humidité dans le gaz a testé
- b. Le bloc de des capteurs : il contient
- Une chambre de test (Linkam THMS600): dans laquelle se trouve le capteur exposé au mélange gazeux. Elle contient un dispositif de chauffage qui permet d'ajuster la température de fonctionnement de la température ambiante jusqu'à 600°C. Jusqu'à 4 sondes en tungstène à pointe d'or peuvent être connectées à des connecteurs électriques à l'intérieur de la chambre d'échantillonnage et permettre à l'utilisateur de faire des mesures électriques sur l'échantillon tout en contrôlant avec précision la température à l'intérieur d'un environnement étanche aux gaz. L'échantillon est simplement placé sur l'élément chauffant et les sondes sont déplacées manuellement pour établir un contact aux points appropriés. Les sondes disposent d'une excellente résolution de position permettant d'obtenir facilement des points de contact précis.
 - Une unité de mesure : un Keithely SMU 236 (SMU 2602) qui contient une source de tension (courant) pour polariser le capteur. Le signal qui représente la variation de courant de sortie du capteur sera amplifié afin de l'analyser.
- c. Un PC de contrôle qui utilise le logiciel LabVIEW comme moyen de travail : cette interface LabVIEW facilite la visualisation de la réponse de capteur en plus de contrôle des débitmètres et les autres constituants de banc de test. Cette interface est développée pour l'automatisation de ce banc de test.

La figure suivante présente les différents constituants du banc de test réalisé :

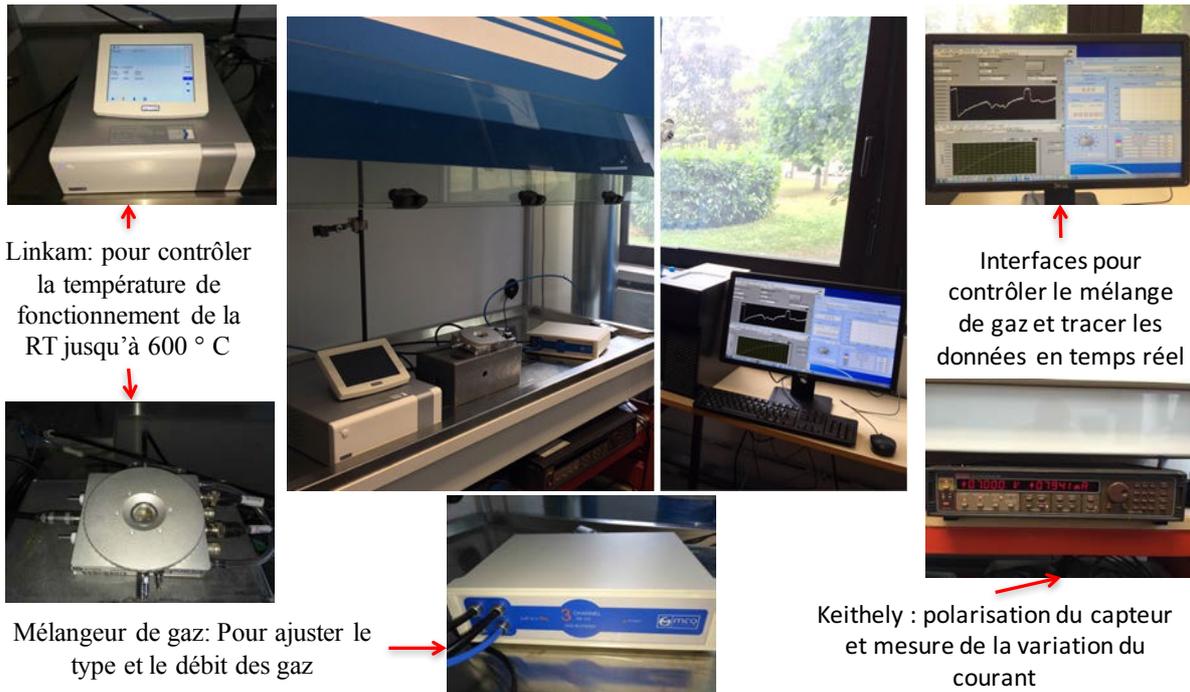


Figure 2 : Banc de test laboratoire réalisé

2. LE PROGRAMME LABVIEW

Le programme LabVIEW développé pour les tests sur le banc de test laboratoire permet de gérer les débits, les concentrations de gaz introduits dans la chambre de test et la température des capteurs. L'acquisition de toutes les données se fait en toute automatisation afin de réduire le temps mesure.

2.1 Programme LabVIEW du suivi du courant

Ce programme permet de mesurer en continue le courant en fonction de la tension appliquée au borne du capteur de gaz.

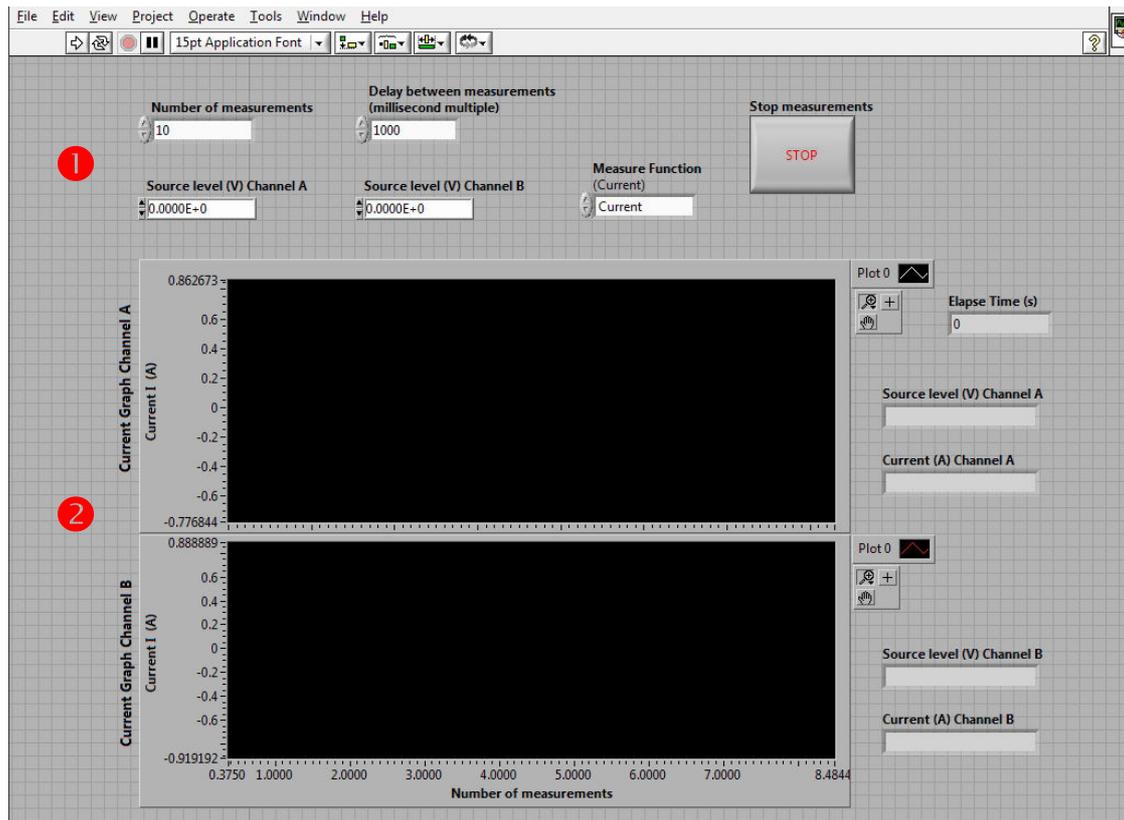


Figure 3 : Interface de suivi du courant en continu (source de tension SMU Keithley 2602)

- ① Configuration du nombre de mesures souhaités, de la tension à appliquer (source Channel A et B) et du type de source souhaité (courant ou tension)
- ② Affichage des mesures de courant en fonction du nombre de mesures

2.2 Programme Labview contrôle mélangeur de gaz

Ce programme permet de gérer les débits de gaz introduits dans le mélangeur de gaz ainsi que les différentes concentrations de gaz des canalisations 1,2 et 3

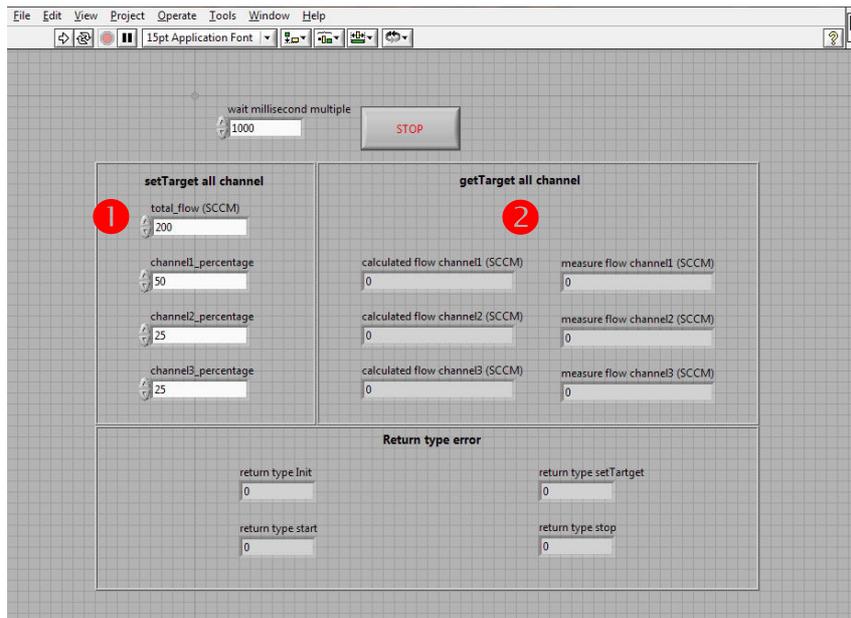


Figure 4 : Interface de contrôle du mélangeur de gaz (MCQ gaz blender)

- ① Configuration du débit total de gaz (0 à 200 sccm) et paramétrage des concentrations des gaz mélangés (en %) pour les canalisations 1,2 et 3
- ② Affichage des débits de gaz pour chaque canalisation

2.3 Programme Labview contrôle température

Le réglage de la température de capteurs se fait avec l'utilisation d'un contrôleur 'Linkam'. La température peut être variée entre la température ambiante et 600°C.

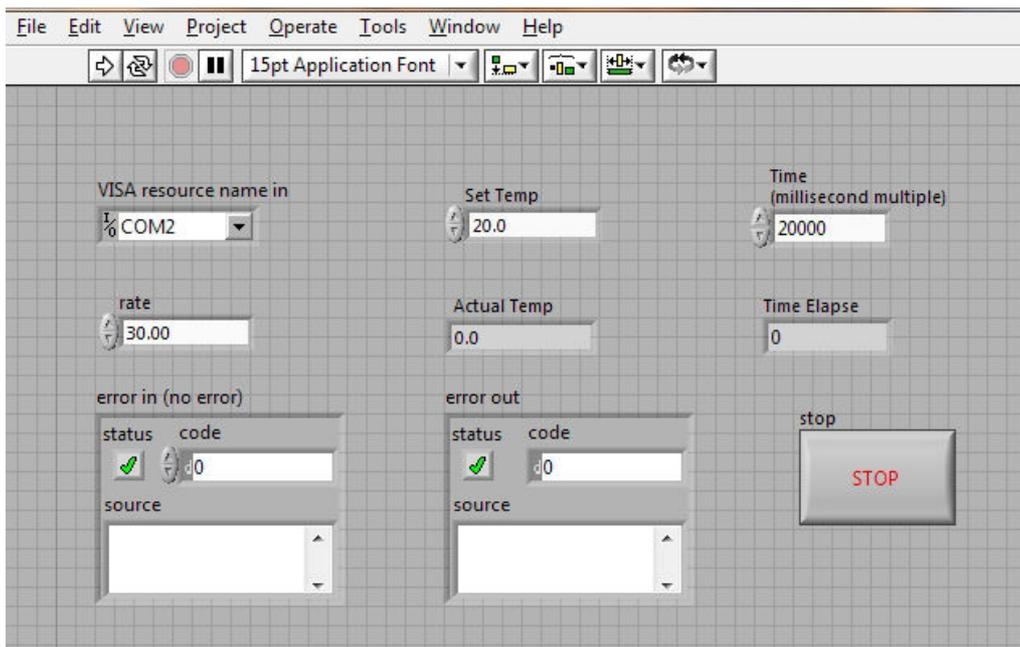


Figure 5 : Interface de contrôle de la température (contrôleur Linkam)

2.4 Programme Labview d'automatisation des meures

Ce programme regroupe l'ensemble des programmes précédent, il permet d'automatiser les mesures de caractérisation des capteurs de gaz.

Il permet ainsi de gérer les débits de gaz et les concertations des différents gaz introduit dans le banc, la température des capteurs dans la chambre Linkam et de gérer l'acquisition des mesures de courant par la source SMU.

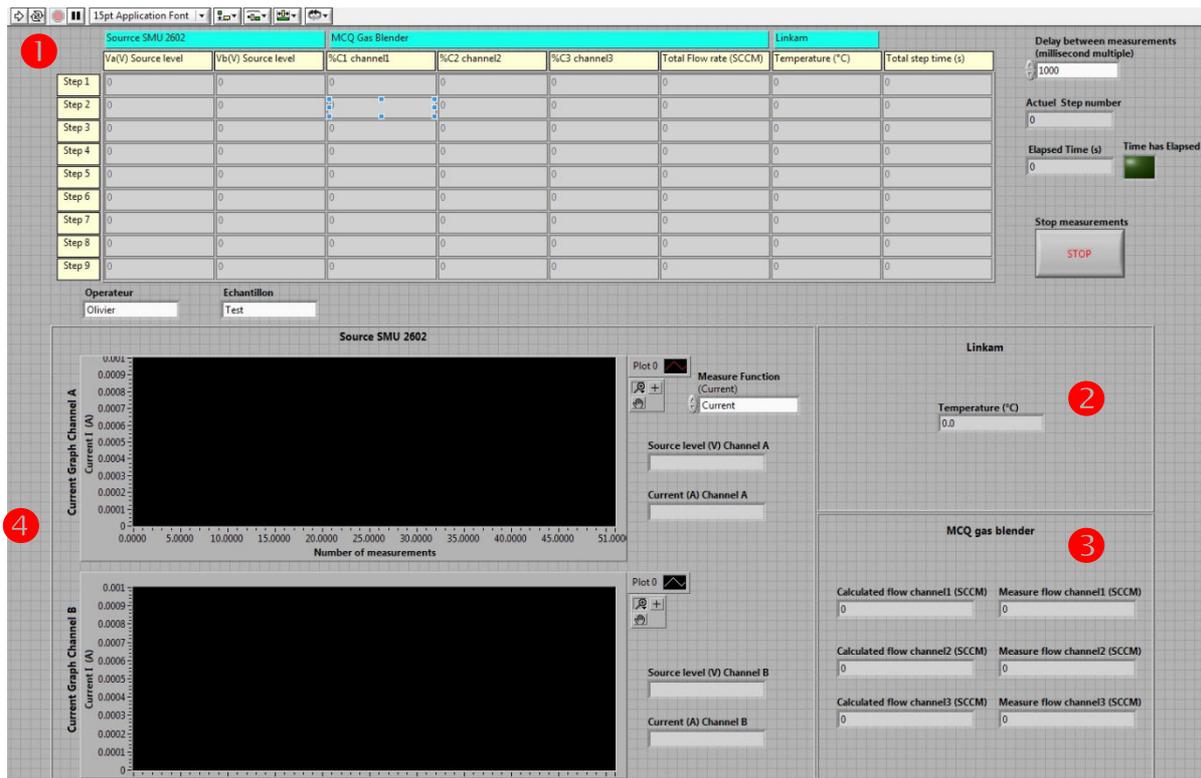


Figure 6 : Interface d'automatisation des mesures de caractérisation des capteurs de gaz

- 1 Configuration pour chaque étape de mesure, de la tension à appliquer (source SMU Channel A et B), de la concentration des gaz mélangés pour chaque canalisation, du débit total de gaz, de la température souhaitée ainsi que le temps total pour chaque étape de mesure.
- 2 Affichage de la température de la chambre
- 3 Affichage des débits de gaz pour chaque canalisation
- 4 Affichage des mesures de courant en fonction du nombre de mesures

Références bibliographiques

1. **R. Bhola, et al.** (2010) Air Pollution Health and Environmental Impacts P20
2. Web site de comité des constructeurs français d'automobile CCFA
<http://www.ccfa.fr/>
3. **EEA** (European Environment Agency: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-persistent-organic-pollutant-pop-emissions-1/assessment-5>)
4. **L. Cornolti, et al.** (2013) Appl. Energy 111, 1–15
5. **G. Korotcenkov.** (2013) Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications. Vol(2). Springer Science & Business Media.
6. **S. Zhuiykov;** (2007) Handbook of Gas Sensor Materials (1) 1, 2195-4483.
7. **N. Miura, et al.** (2014) Springer link 20,901-925
8. **O. Takashi, et al.** (2004) Sol. Stat. Ionics 175,503–506
9. **R. Moos,** (2005) Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2(5), 401–413
10. **W. Fergus,** (2007) Sens. and Actuat. B122,683–693
11. **J. Park, et al.** (2009) Sens. and Actuat. B135,516–523
12. **K. Sekhar, et al.** (2010) Sol. Stat. Ionics, 181, 19-20/947-953
13. **T. Ueda, et al.** (2009) Electrochemistry Communications 11,1654–1656
14. **J. C. Yang, et al.** (2007) Sens. and Actuat. B: Chem., 123(2), 929-936
15. **N. Miura, et al.** (1999) Sol. Stat. Ionics 117,283–290
16. **Y. Tan, et al.** (1995) Sens. and Actuat. B28,113-121
17. **D. Schönauer, et al.** (2009) Sens. and Actuat. B140,585–590
18. **J. Zosel, et al.** (2002) Sol. Stat. Ionics 152-153/525-529
19. **K. Sekhar, et al.** (2010) Sens. and Actuat. B144, 112–119
20. **C. Yin, et al.** (2013) Sens. and Actuat. B183, 474– 477
21. **N. Kato, et al.** Performance of Thick Film NOx Sensor on Diesel and Gasoline Engines, (1997) SAE Technical Paper 970858
22. **T. Ono, et al.** (2004) Sol. Stat. Ionics 175, 503–506
23. **P. Schmidt-Zhang, et al.** (2005) Sens. and Actuat. B108, 797–802
24. **T. Ueda, et al.** (2009) Electrochemistry Communications 11, 1654–1656
25. **J. Gao, et al.** (2011) Sens. and Actuat., 154 (2), 106-110
26. **W. Fergus.** (2007) Sens. and Actuat. B122, 683–693
27. **W. Fergus.** (2008) Sens. and Actuat. B134,1034–1041
28. **L.S. Miller, et al.** (2012) Electronic Materials from Silicon to Organics. Springer Science & Business Media.
29. **K. Potje-Kamloth.** (2007) Chem. Rev. 108, 367-399
30. **J. Lee, et al.** (2016) Nanotechnology 27,075303 (9pp)
31. **L. Rajan, et al.** (2016) IEEE Transac. Nanotechnology (1536-125X) 201-208
32. **M. A. Nigro, et al.** (2015) IEEE 978-1-4799-8591-3/15/
33. **S. N. Das, et al.** (2010) J. Phys. Chem. C114, 1689–1693
34. **J. Yu, et al.** (2011) Sens. and Actuat. A172,9–14
35. **S. E. Lewis, et al.** (2005) Sens. and Actuat. B110,54–65
36. **E. Massera, et al.** (2004) Sens. and Actuat. B102,195–197
37. **Z. Gaburro, et al.** (2008) Appl. Phys. Lett. **85**, 555
38. **I. Lundström, et al.** (1975) Appl. Phys. Lett. 26 , 55
39. **W. Zhang, et al.** (2000) Sens. and Actuat. B 65. 154–156
40. **G. Barillaro, et al.** (2006) IEEE sensors journal, vol. 6, no. 1

41. **A. Samman, et al.** (2000) Appl. Phys. Lett. 87 , 3101
42. **C.K. Kim, et al.** (2001) Sens. and Actuat. B 77. 455-462
43. **H. Wingbrant, et al.** (2005) IEEE sensors journal, Vol. 5, NO. 5
44. **M. Andersson, et al.** (2004) Topics in Catalysis Vols. 30/31
45. **S. A. Khan, et al.** (2003) Sens. and Actuat. B 92. 181–185
46. **W. Zhang, et al.** (2000) Sens. and Actuat. B 65. 154–156
47. **K. Bourenane, et al.** (2008) Sens. and Actuat. B 129 (2008) 612–620
48. **C. Lu, et al.** (2010) Sens. and Actuat. B 146.145–153
49. **M. Shafiaia, et al.** (2010) Sens. and Actuat. B 146. 507–512
50. **Y. Liu, et al.** (2014) Appl. Phys. Lett. 105 , 223503
51. **P. Tobias, et al.** (1997) IEEE electron device letters, vol. 18, no. 6
52. **M.W.K. Nomani, et al.** (2010) Sens. and Actuat. B 150.301–307
53. **K.-S. Kim, et al.** (2011) Sens. and Actuat. B 160. 1232– 1236
54. **A. L. Spetz, et al.** (1997) phys. stat. sol. (a) 162, 493
55. **M. Löfdahl, et al.** (2011) Sens. and Actuat. B 80. 183-192
56. **Z. Darmastuti, et al.** (2011) IEEE 978-1-4244-9289-3/11
57. **P. Tobias, et al.** (1998) Sens. and Actuat. B 47. 125–130
58. **M. Ali, et al.** (2007) Sens. and Actuat. B 122. 182–186
59. **A. Trinchi, et al.** (2008) Sens. and Actuat. B 133 (2008) 705–716
60. **S. Nakagomi, et al.** (2003) IEEE 0-7803-8133-5
61. **S. Nakagomi, et al.** (2004) Materials Science Forum Vols 457-460 pp 1507-1510
62. **S. Nakagomi, et al.** (2005) Sens. and Actuat. B 108. 501–507
63. **M. Andersson, et al.** (2013) Sens. and Actuat. B 179. 95– 106
64. **E. Becker, et al.** (2011) IEEE sensors journal, VOL. 11, NO. 7
65. **M. Bastuck, et al.** (2013) IEEE 978-1-4673-5983-2/13
66. **C. Bur, et al.** (2012) IEEE sensors journal, VOL. 12, NO. 6
67. **C. Bur, et al.** (2012) Microsyst Technol 18,1015–1025
68. **C. Bur, et al.** (2014) Sens. and Actuat. B 193, 931– 940
69. **S.K. Roy, et al.** (2013) IEEE 978-1-4673-4642-9/13
70. **J. Schalwig, et al.** (2001) phys. stat. sol. (a) 185, No. 1, 39–45
71. **V. Tilak, et al.** (2005) phys. stat. sol. (c) 2, No. 7, 2555–2558
72. **M. Miyoshi, et al.** (2015) J. Vac. Sci. Techno.B 33 , 013001
73. **V. Tilak, et al.** (2006) phys. stat. sol. (c) 3, No. 3, 548–553
74. **J. Schalwig, et al.** (2002) Sens. and Actuat. B: Chemical, 87(3), 425-430
75. **J. Schalwig, et al.** (2002) Materials Science and Engineering B93. 207-214
76. **T. Y. Chen, et al.** (2011) Sens. and Actuat. B: Chemical, 155(1), 347-350.
77. **T.Y. Chen, et al.** (2012) IEEE Electron device letters, 33(4), 612-614.
78. **P.C. Chou, et al.** (2014) Sens. and Actuat. B 203. 258–262
79. **G. Korotcenkov.** (2013) Handbook of Gas Sensor Materials Properties, Advantages and Shortcomings for Applications VoL(1) (P.173). ISSN 2196-4475
80. **B.J. Wijesundara, et al.** Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments-Springer-Verlag New York (P.). (2011) ISSN 1936-4407
81. **G. Korotcenkov.** (2013) Handbook of Gas Sensor Materials Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Vol(1)
82. **B.P. Luther, et al.** (1999) Sens. and Actuat. B 56. 164–168
83. **J. Schalwig , et al.** (2002) Appl. Phys. Lett. 80 , 1222
84. **J. Kim, et al.** (2003) Solid-State Electronics 47 (2003) 1487–1490
85. **M. Eickhoff, et al.** (2003) phys. stat. sol. (c) 0, No. 6, 1908–1918
86. **J. Kim, et al.** (2003) Sol. Stat. Electronics 47 (2003) 1069–1073
87. **O. Weidemann , et al.** (2003) Appl. Phys. Lett. 83, 773 -775.

88. **B. S. Kang, et al.** (2004) *Appl. Phys. Lett.* 84, 1123 -1125.
89. **M. Ali, et al.** (2004) *IEEE* 0-7803-8692-2/04
90. **J. Song, et al.** (2005) *Sol. Stat. Electronics* 49. 1330–1334
91. **M. Ali, et al.** (2006) *Sens. and Actuat. B* 113 (2006) 797–804
92. **H. Kim, et al.** (2012) *Sens. and Actuat. B* 164. 64– 68
93. **I. Rýger, et al.** (2012) *Advanced Semiconductor Devices & Microsystems (ASDAM), Ninth International Conference on. IEEE*, p. 23-26.
94. **K. Duan, et al.** (2013) *Sens. and Actuat. A* 194, 220– 227
95. **G. Zhao, et al.** (2003) *IEICE transactions on electronics*, 86(10), 2027-2031.
96. **T. Anderson, et al.** (2009) *Sensors*, 9(6), 4669-4694.
97. **D. P. Xu, et al.** (2000) *J. Appl. Phys.* 88(6), 3762-3764.
98. **S. K. Pugh, et al.** (1999) *Semiconductor Science and Technology*, 14(1), 23.
99. **A. Zoroddu, et al.** (2001). *Physical Review B*, 64(4), 045208.
100. **S. Strite, et al.** (1992) *J. Vac. Sci. Techno.*B10(4), 1237-1266.
101. **O. Ambacher, et al.** (1999) *J. Appl. Phys.* 85, 3222
102. **S. Rajan, et al.** (2007) *J. Appl. Phys.* 102, 044501
103. **J. Zhao, et al.** (2006) *Chem. Phys. Lette.*, 422(1), 170-173.
104. **E. T. Yu, et al.** (1999) *J. Vac. Sci. Techno.* B17(4), 1742-1749.
105. **F. Bernardini, et al.** (1997) *Physical Review B*, 56(16), R10024.
106. **J. Edgar,** (1994) *EMIS Data reviews Series*, N1, p144, INSPEC publication, 30-34
107. **S. Strite,** (1992) *J. Vac. Sci. Techno. B*, 10(4), 1237-1266.
108. **W. J. Fan, et al.** (1996) *J. Appl. Phys.* 79, 188-194
109. **Y. C. Yeo, et al.** (1998) *J. Appl. Phys.* 83, 1429-1436
110. **T. Suzuki, et al.** (1988) *Jap. j. Appl. Phys.* 27(11R), 2098
111. **B. Gil, et al.** (1995). *Physical Review B*, 52(24), R17028
112. **Y. Varshni, et al.** (1997) *Physica*, vol. 34, no.1 , pp.149–154, 1967.
113. **Y.P. Varshni,** (1967) *Physica*, 34(1), 149-154.
114. **M. Cardona, et al.** (2004) *Physical review letters*, 92(19), 196403.
115. **H. Teisseyre, et al.** (1994) *J. Appl. Phys.*, 76(4), 2429-2434.
116. **D. Caughey et al.** (1967) *IEEE Proceedings*, vol. 55, no. 12, pp. 2192 – 2193.
117. **S. Pearton, et al,** (2006) *Gallium nitride processing for electronics, sensors and spintronics.* Springer Science & Business Media.
118. **M. Li, et al.** (2008) *IEEE Electron Dev.* 261-267.
119. **C. Bishop.** *Innovative sensors using nitride semiconductor materials for the detection of exhaust gases and water pollutants.* Thèse de doctorat en Science de matériaux, sous la direction de Abdallah Ougazzaden, Metz, GeorgiaTech Lorraine, 2015, 130p.
120. **O. Ambacher, et al.** (2000) *J. Appl. Phys.* 87(1), 334-344.
121. **N. DasGupta, et al.** (1993) *Sol. Stat. Electronics*,36(2), 201-203.
122. **M. K. Chattopadhyay, et al.** (2006) *Sol. Stat. Electronics*, 50(2), 220-227.
123. **A. Hosseini, et al.** (2009) *Electron Devices and Solid-State Circuits. IEEE International Conference.* p. 412-415.
124. **M. A. Huque, et al.** (2009) *Sol. Stat. Electronics*, 53(3), 341-348.
125. **L.Y. Yang, et al.** (2011) *Chin. Phys.* B20(11) 117302
126. **D. Pandey, et al.** (2014) *Physics of Semiconductor Devices, Environmental Science and Engineering,* Springer International Publishing Switzerland 10.1007/978-3-319-03002-915
127. **I. Lundstrom, et al.** (1985) *Sol. Stat. Chem. Sens.* Academic Press New York
128. **I. Lundstrom.** (1996) *Sens and Act A*(56), 75-82.

129. **C. Bishop, et al.** (2016) IEEE Sensors Journal, 6828-6838
130. **C. Christodes et al.** (1990) J. Appl. Phys. 68(6), R1-R30.
131. **D. Bykhovski, et al.** (1997) J. Appl. Phys., (81), 6332
132. **A. Bourret, et al.** (2001) Phys. Rev. B63(24) 245307
133. **C. Bishop, et al.** (2015) J. Appl. Phys. Lett., 106(24), 3504.
134. **J. I. Pankove, et al.** (1998) Semiconductors and Semimetals. Academic Press
135. **A. Mircea, et al.** (1989) J. Crystal Growth and Characterization, 19(1-2), 39-49.
136. **M. Arif, et al.** (2016) Appl. Phys. Lett., 109(13), 133507
137. **W. M. Yim, et al.** (1974) J. Appl. Phys., 45, 1456-1457.
138. **A. Watanabe, et al.** (1993) J. Crystal Growth, 128(1-4), 391-396
139. **H. Morkoç, et al.** (1994) J. Appl. Phys., 76, 1363
140. **T. Hanada,** (2009) Oxide and Nitride Semiconductors (1-19). Springer Berlin Heidelberg.
141. **H. Morkoç.** Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth Handbook of Nitride Semiconductors and Devices VCH Vol(1) page 500
142. **T. Sasaki, et al.** (1988) J. Appl. Phys., 64(9), 4531-4535.
143. **F. A. Ponce, et al.** (1995) Appl. Phys. Lett. 67, 410
144. **D. Guojian, et al.** (2010) Journal of Semiconductors 31(3), 033003
145. **S. Kim, et al.** (2004) Journal of crystal growth, 262(1), 7-13.
146. **P. Q. Miraglia, et al.** (2003) Journal of Crystal Growth, 253, 16-25.
147. **X. H. Wu, et al.** (1998) Appl. Phys. Lett., 72, 692-694.
148. **Y. Wong, et al.** (2010) Journal of The Electrochemical Society, 157(7), 746-749
149. **Y. S. Cho, et al.** (2006) Phys. Status Solidi C3, 1408–1411.
150. **D. D. Koleske, et al.** (2001) J. of crystal growth, 223(4), 466-483.
151. **I. Maximenko, et al.** (2010) J. Appl. Phys., 108(1), 013708.
152. **K. X. Chen, et al.** (2008) ‘Effect of dislocations on electrical and optical properties of n-type $Al_{0.34}Ga_{0.66}N$
153. **J. Zhao, et al.** (2007) Appl. Phys. Lett., 91, 173507
154. **Y. D. Wang, et al.** (2001) Solid-State Electronics 45(2), 347-350
155. **S. Arulkumaran, et al.** (2013) International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (p. 289).
156. **N. Liu, et al.** (2014) J. of Crystal Growth 388, 132–136
157. **H. Srour, et al.** (2011) Appl. Phys. Lett. 99, 10.1063
158. **J.P. Salvestrini, et al.** (2012) SPIE OPTO (pp. 82682S-82682S). International Society for Optics and Photonics.
159. **T.-Y. Chen, et al.** (2011) IEEE Transac. on Electr. Devices Vol. 58, 4079-4086
160. **H. Wingbrant, et al.** (2005) IEEE Sens. J, 1530-437
161. **I. Lundstrom, et al.** (2007) Sens. Actuators B, Chem., 121(1), 247-S262
162. **S.K. Cheung et al.** (1986) Appl. Phys. Lett., 49, 85-87
163. **S. Junghui, et al.** (2008) Sensors Journal, IEEE 8(6), 903-909
164. **C. Christofides et al.** (1990) J. Appl. Phys., 68, R1-R30
165. **P. Offermans et al.** (2013) IEEE Sens. J., 13(8), 2823-2827.
166. **A.S. Hussein, et al.** (2013) Superlattices and Microstruct, 141-148
167. **S. J. Chang, et al.** (2003) Jpn. J. Appl. Phys., 42, 3316
168. **Y. Halfaya, et al.** (2016) Sensors J., 16(3), 273
169. **P. Tobias, et al.** (1998) Sens. Actua. B: Chem., 47(1), 125-130.
170. **H. Svenningstorp, et al.** (1999) Proceedings of the Eurosensors XIII, The Hague, The Netherlands, 12-15.
171. **H. Svenningstorp, et al.** (2001) Sens. Actua. B: Chem., 77(1), 177-185.

172. **S. Nakagomi, et al.** (2005) *Sens. Actua. B* 108, 501–507
173. **N. Sghaier, et al.** (2006) *Microelectronics Journal* 37, 363–370
174. **Y. Zhen, et al.** (2014) *Journal of Semiconductors*, 35(1), 014007.
175. **J. G. Tartarin, et al.** (2013) *Wireless Symposium, IEEE International* (1-4).
176. **R. Yu, et al.** (2014) *Nano Energy*. 11(37),2211-2855
177. **Y. Ohno, et al.** (2003) *phys. stat. sol. (c)*, 57–60
178. **Y. Liu, et al.** (2015) *Advances in Condensed Matter Physics*. 918428,
179. **Z. Guangchen, et al.** (2012) *Journal of Semiconductors*, 33(4), 044003.
180. **M. Nazari, et al.** (2015) In *Compound Semiconductor Integrated Circuit Symposium (CSICS), IEEE* (1-4).
181. **H. Harima.** (2002) *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(38), R967.
182. **R. Yu, et al.** (2014) *Nano Energy*. 11(37)2211-2855

Titre : Optimisation, fabrication et caractérisation d'un capteur de gaz à base d'hétérostructure AlGaIn/GaN HEMT pour des applications automobiles

Résumé Le travail de la thèse s'articule sur le développement d'un nouveau type de capteurs de gaz à base des matériaux semi-conducteurs III-Nitride (Les nitrides de gallium). Ces matériaux présentent de nombreux avantages qui pourraient être utilisées pour concevoir des capteurs NO_x sensibles et sélectifs pour le contrôle des pollutions émises par la ligne d'échappement Diesel. Afin de limiter et déduire les gaz polluants émis par les moteurs à explosion en générale et les moteurs Diesel en particuliers (NO, NO₂, NH₃, CO, ...), différentes normes européennes ont été établies. Pour respecter ces normes, plusieurs modifications sur les moteurs et les lignes d'échappement des véhicules ont été effectuées (filtres à particules, catalyseurs, capteurs NO_x, ...). Les capteurs NO_x utilisés actuellement sont à base d'électrolyte solide. Ils sont basés dans leur fonctionnement sur la mesure de la concentration d'oxygène présente dans le gaz d'échappement qui permet de son tour l'estimation de la concentration totale des gaz NO_x (mesure indirecte). Ces capteurs ne détectent pas le NH₃ à la sortie de la ligne d'échappement, et ne donnent pas une information précise sur le rapport entre NO et NO₂ (manque de sélectivité) qui est un facteur important pour le bon fonctionnement de catalyseur sélectif SCR (amélioration de rendement) ; d'où la nécessité d'un capteur de gaz plus performant et en particulier sélectif afin d'améliorer les systèmes de contrôle, de post-traitement et de diagnostic. Notre approche consiste à utiliser un transistor HEMT (High Electron Mobility Transistor) à gaz bidimensionnel d'électrons à base de nitride de Gallium avec l'association d'une couche fonctionnelle à la place de la grille. L'interaction des molécules de gaz avec cette couche fonctionnelle donne une signature (variation de signal de sortie) spécifique pour chaque type de gaz qui aide à l'amélioration de la sélectivité. Le projet contient deux parties : l'optimisation de la structure choisie et l'optimisation de la couche fonctionnelle afin d'obtenir une détection sélective entre les différents gaz polluants. Cette technologie est intéressante pour développer des capteurs de gaz grâce aux possibilités de détecter des faibles variations de tensions et aux possibilités de fonctionnement dans des environnements sévères. La thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre de l'OpenLab materials and processes en collaboration entre le laboratoire Georgia-Tech lorraine et l'entreprise Peugeot-Citroën PSA.

Mots-clés : Polluants d'échappement, capteurs de gaz pour NO_x et NH₃, III-Nitride, Sélectivité

**Title: Optimization, fabrication and characterization of a gas sensor based HEMTs
AlGaN/GaN heterostructure for automotive applications**

Abstract The work of the thesis focuses on the development of a new type of gas sensors based III-Nitride semiconductor materials (gallium nitrides). These materials have many advantages that could be used to develop sensitive and selective NO_x sensors for the control of pollution emitted by diesel exhaust line. To limit the polluting gases emitted by internal combustion engines in general and diesel in particular (NO, NO₂, NH₃, CO, ...), different European standards have been established. To meet these standards, anti-pollution systems (consisting of particle filters, catalysts, NO_x sensors, ... etc) are used. NO_x sensors currently used in automobiles are based on a solid electrolyte. Their operation is based on the measurement of the oxygen concentration. This enables an estimate of the total concentration of NO_x gas (indirect measurement) after filtering NO_x from O₂ and decomposing NO_x into O₂. These sensors do not detect NH₃ at the outlet of the exhaust line, and do not give accurate information on the relationship between NO and NO₂ (lack of selectivity) which is important factor for an optimal functioning of selective catalyst (SCR performance improvement). Hence there exists a need for a more efficient and selective in particular gas sensor to improve the control systems, post-treatment and diagnosis. Our approach is to use a HEMT (High Electron Mobility Transistor) transistor based on gallium nitride with a combination of a functional layer instead of the gate. The interaction of the gas molecules with the functional layer gives a signature (output signal variation) specific for each type of gas that helps to improve the selectivity. The project contains two parts: the optimization of the chosen structure and the optimization of the functional layer in order to achieve selective detection between various gaseous pollutants. This technology is interesting for development of gas sensors through the possibility of detection low voltage variations and the possibility of operating in harsh environments. The thesis is part of OpenLab "Materials and Processes" in a collaboration between Georgia Tech-CNRS laboratory and the PSA Peugeot-Citroen Group.

Keywords: Exhaust pollutants, NO_x and NH₃ gas sensors, III- Nitride, selectivity