



**HAL**  
open science

## Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil

Philippe Menini

► **To cite this version:**

Philippe Menini. Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. tel-00697471

**HAL Id: tel-00697471**

**<https://theses.hal.science/tel-00697471v1>**

Submitted on 15 May 2012

**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.

# HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

*de l'Université Paul Sabatier de Toulouse*

---

Préparée au  
*Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du C.N.R.S.*

Par

**Philippe MENINI**

Docteur en Electronique de l'Université Paul Sabatier  
Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier

---

## **Du Capteur de Gaz à Oxydes Métalliques vers les Nez Electroniques sans Fil**

---

Soutenue le 25 Novembre 2011 devant le jury :

Président	T. CAMPS (Université Paul Sabatier Toulouse III)
Rapporteurs	Ph. BENECH (Université J. Fourier de Grenoble) N. DEROOIJ (Ecole Polytech. Fédérale de Lausanne) D. REBIERE (Université de Bordeaux 1)

Examineurs	K. AGUIR (Université Aix-Marseille – Paul Cézanne) D. CROS (Université de Limoges) E. LLOBET (Université Rovira y Virgili de Tarragone) Ch. PIJOLAT (Ecole des Mines de St-Etienne) R. PLANA (Université Paul Sabatier Toulouse III)
------------	--

Directeur des Recherches : Pierre TEMPLE-BOYER (LAAS-CNRS)  
Invités : H. AUBERT (INPT), B. CHAUDRET (LCC-CNRS), A. GAUDON  
(ALPHA MOS), A. MARTINEZ (INSA Toulouse)

Rapport LAAS N°



A Cathy, Lauriane et Adrien



## Avant Propos

Ce manuscrit, rédigé en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches, constitue une synthèse de mes travaux et perspectives de recherche effectués au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS au sein du groupe M2D (Microdispositifs et Microsystèmes de Détection). Dans ce cadre, je remercie les directeurs successifs du LAAS depuis mon arrivée, J.C. LAPRIE, M. GHALLAB, R. CHATILA et J.L. SANCHEZ pour leur accueil et leur reconnaissance ainsi que les responsables du groupe TMN (Technologies Micro et Nano structures) puis M2D (Microdispositifs et Microsystèmes de Détection) auquel j'appartiens, A. MARTINEZ, G. BLASQUEZ, G. SARRABEYROUSE et P. TEMPLE-BOYER qui ont su, chacun à leur tour, animer ce groupe et le faire évoluer.

Je tiens à remercier mon directeur de recherche Pierre TEMPLE-BOYER ainsi que tous les membres du jury de cette HDR qui ont bien voulu évaluer mon travail de synthèse et de prospective de recherche : Messieurs K. AGUIR, T. CAMPS, D. CROS, E. LLOBET, C. PIJOLAT et R. PLANA et tout particulièrement Messieurs Philippe BENECH, Nicolas DEROOIJ et Dominique REBIERE, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Mes pensées les plus sincères vont en premier lieu à Gabriel BLASQUEZ, qui fut mon directeur de thèse. Depuis 1992, année où il m'a accueilli en DEA Microsystème (Master2 aujourd'hui), il a su me faire partager sa passion, son enthousiasme, son dynamisme et sa rigueur scientifique, bref me donner goût à la recherche. J'aspire encore aujourd'hui à suivre cette rigueur scientifique qu'il m'a inculqué. Je tiens ensuite à remercier tout particulièrement Augustin MARTINEZ qui a su m'aiguiller et être un guide précieux durant mes premières années de Maître de Conférences. Il est également à l'origine de ma reconversion thématique d'après thèse qui constitue l'ensemble de mes travaux présentés ici. C'est tout naturellement que ce manuscrit leur est principalement dédié à tous les deux.

J'associe à ces remerciements tous les cadres scientifiques du groupe, et en particulier Patrick PONS cher collègue et ami avec qui je partage le bureau depuis quelques années. Merci Patrick pour ton soutien permanent, cet encouragement mutuel nous permet de faire face à tous les moments difficiles, y compris par mail à 1h du matin.... Les idées de perspectives scientifiques vers les capteurs sans fil sont également issues de discussions entre nous et je t'en remercie vivement. Merci encore à Pierre TEMPLE-BOYER, notre chef de groupe actuel au combien dévoué pour notre bien-être dans la vie de chercheur au LAAS, Cristiano FUCCIO, notre excellent physicien italien qui sait toujours nous tenir au fait de sa recherche mais aussi des nouvelles de « la botte » (politique, Calcio et autres), à Jérôme LAUNAY pour sa perpétuelle bonne humeur et son goût pour la phraséologie riche en vocabulaire au cours de nos CS, à G. SARRABEYROUSE, notre référence scientifique, incontournable en caractérisation et en valorisation de composants (mon modèle personnel conscient ou inconscient pour sa prestance... et sa coiffure), à François OLIVIE, expert en

DLTS, mais aussi pour m'avoir trouvé l'eau dans mon jardin, à Elena BEDEL, notre recrue pour son expertise en caractérisation optique et en salsa, et enfin à nos « petites dernières », Ludivine FADEL (même si son cœur l'appelle déjà à revenir sur bordeaux) et Isabelle SEGUY qui mettent un sacré rayon de soleil dans ce groupe M2D, toutes ces personnes contribuent à cette excellente ambiance de travail.

Le manuscrit présenté ici est le résultat d'un travail d'équipe et de collaborations aussi bien internes qu'externes au LAAS : à ce titre, je me dois de remercier mes doctorants Mauricio GUERRERO (même s'il n'a pas pu finir sa thèse), Frédéric PARRET, Habib CHALABI, Cyril TROPIS, Pamela YOBOUE et Hamida HALLIL, mes collègues chercheurs du LAAS qui ont contribué à ce travail (Ch.H. SHIM, H. AUBERT, G. GARCIA, B. JAMMES, A. ESTEVE), mes collègues partenaires chimistes toulousains du LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse), notamment André MAISONNAT, Bruno CHAUDRET et Pierre FAU avec qui j'ai commencé l'aventure dès mon arrivée en 2000, du CIRIMAT (Lionel PRESMANES et Antoine BARNABE), mais aussi de l'IM2NP de Marseille (Khalifa AGUIR) et de l'Ecole des Mines de St-Etienne (Christophe PIJOLAT) ainsi que Alain GAUDON et François LOUBET de la société ALPHA MOS.

Je ne peux pas oublier de remercier aussi TOUT le personnel des services techniques (TEAM et 2I) sans qui rien de tout ce qui est présenté dans ce mémoire n'aurait pu aboutir au niveau développement technologique et au niveau instrumentation. Je remercie également les services administratifs et logistiques du LAAS pour leur support très efficace en gestion du personnel (Nathalie), gestion des missions (Irène), des contrats (Régine, Marie-France, Bertrand et Cécile), mais aussi le service documentation-édition, chargé de la réalisation matérielle de ce mémoire, et Christian BERTY en particulier, qui, en outre, m'a beaucoup appris sur beaucoup de choses...

Je n'oublie pas de remercier également tous mes collègues du LAAS avec qui j'ai toujours beaucoup de plaisir à travailler (notamment dans le cadre de mes collaborations intergroupes), à discuter dans les couloirs ou à la cantine pour faire avancer le shimilimili...ou encore à se divertir (pétanque, ping-pong, rallye, Karting...en dehors des heures de boulot bien sur !) la liste est assez longue mais ils sauront tous (et toutes) se reconnaître.

Je tiens également à remercier mes collègues de l'Université Paul Sabatier, les enseignants des équipes pédagogiques de diplômés qui ont su m'accueillir et m'intégrer, sans oublier les personnels administratifs qui nous aident toujours dans la bonne humeur à « faire tourner la boutique » (je pense notamment à Aude, Anne, Audrey, Karine, Léa, Lucienne, Marie-Odile, Magali et Christine).

Enfin, je termine avec un petit mot pour ma petite famille qui m'a toujours soutenu et encouragé : un grand merci affectueux à Cathy, Lauriane et Adrien pour supporter les exigences de mes activités professionnelles qui interfèrent souvent avec celles de ma vie privée.

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>9</b>
<b>1<sup>ère</sup> PARTIE : CADRE de l'ETUDE</b>	<b>15</b>
<b>I. Positionnement des Capteurs de Gaz à Semiconducteurs</b>	<b>15</b>
I.1. Les Capteurs Chimiques	15
I.2. Les Capteurs à Oxydes métalliques	21
<b>II. Voies de Recherche Actuelles sur les Capteurs de Gaz à Oxydes     Métalliques</b>	<b>40</b>
II.1. Technologie des plateformes chauffantes	42
II.2. Les Matériaux sensibles	47
II.3. Mode opératoire et traitement du signal	52
II.4. Vers les nez électroniques et le déploiement en réseau	53
<b>2<sup>ème</sup> PARTIE : BILAN DE NOS TRAVAUX DE RECHERCHE</b>	<b>57</b>
<b>I. Introduction sur nos études</b>	<b>57</b>
<b>II. Les Capteurs de Gaz Conductimétriques à Oxydes Métalliques</b>	<b>58</b>
II.1. Le Capteur étudié	58
II.2. Optimisations Technologiques	59
II.3. Modélisation Multi-échelles	77
II.4. Modes de Fonctionnement et Traitement du Signal	93
II.5. Conclusion sur les Capteurs MOX	102
<b>III. Nouvelles Générations de Capteurs de Gaz Passifs Communicants Sans     Fil</b>	<b>103</b>
III.1. Introduction	103
III.2. Principe de Mesure	105
III.3. Conception et Simulations	106
III.4. Réalisation et caractérisation	112
III.5. Interrogation à distance par RADAR	117
<b>3<sup>ème</sup> PARTIE : CONCLUSION &amp; PROSPECTIVES</b>	<b>121</b>
<b>I. Intégration de Nouveaux Matériaux</b>	<b>123</b>
I.1. Intégration des Matériaux sensibles	123
I.2. Couches sensibles Nanostructurées	124
<b>II. Vers le Nez Electronique Intégré</b>	<b>127</b>
II.1. Module MultiCapteur	127
II.2. Exemples de Microsystèmes de détection Intégrés	129



**III. Nouvelles Générations de Capteurs Multiphysiques Passifs Communicants Sans Fil \_\_\_\_\_ 131**

III.1. Capteur de gaz à transduction RF \_\_\_\_\_ 131

III.2. Evolution vers des Structures et principes génériques multicapteurs \_\_\_\_\_ 132

***BIBLIOGRAPHIE \_\_\_\_\_ 135***

Introduction \_\_\_\_\_ 135

1<sup>ère</sup> Partie \_\_\_\_\_ 135

2<sup>ème</sup> Partie \_\_\_\_\_ 143

3<sup>ème</sup> Partie \_\_\_\_\_ 147

***CV DETAILLÉ : Activités d'Enseignement et de Recherche \_\_\_\_\_ 149***

***ANNEXE \_\_\_\_\_ 163***

## INTRODUCTION GENERALE

Bien que développés depuis plus de 50 ans, les capteurs chimiques (au sens large) et les capteurs de gaz plus particulièrement, sont toujours aujourd'hui en plein développement. Côté recherche, le nombre d'articles croit de façon constante depuis les années 2000 comme le montre la Figure 1 qui représente, non pas la totalité des articles, mais simplement ceux répertoriés sur ScienceDirect, ce qui reste néanmoins tout à fait représentatif. Côté industriel, le marché global des capteurs chimiques connaît une très forte progression (+9,6%/an) depuis la fin des années 2000 avec un volume de 15 milliards de dollars en 2010. Concernant le marché pour les équipements de détection de gaz évalué dans un rapport récent de Global Industry Analysts Inc., il est estimé à 1,24 milliards de dollars US en 2008 et devrait atteindre 1,5 milliards de dollars en 2012. Ce marché, en constante évolution depuis le début des années 90 (Figure 2), est partagé en grande partie entre l'Amérique du Nord (USA et Canada) et l'Europe [1]. Ceci étant, avec la rapide industrialisation de pays émergents asiatiques et sud-américains, ce marché promet un essor spectaculaire surtout avec la forte demande due aux préoccupations de notre temps en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés. Ces dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire.

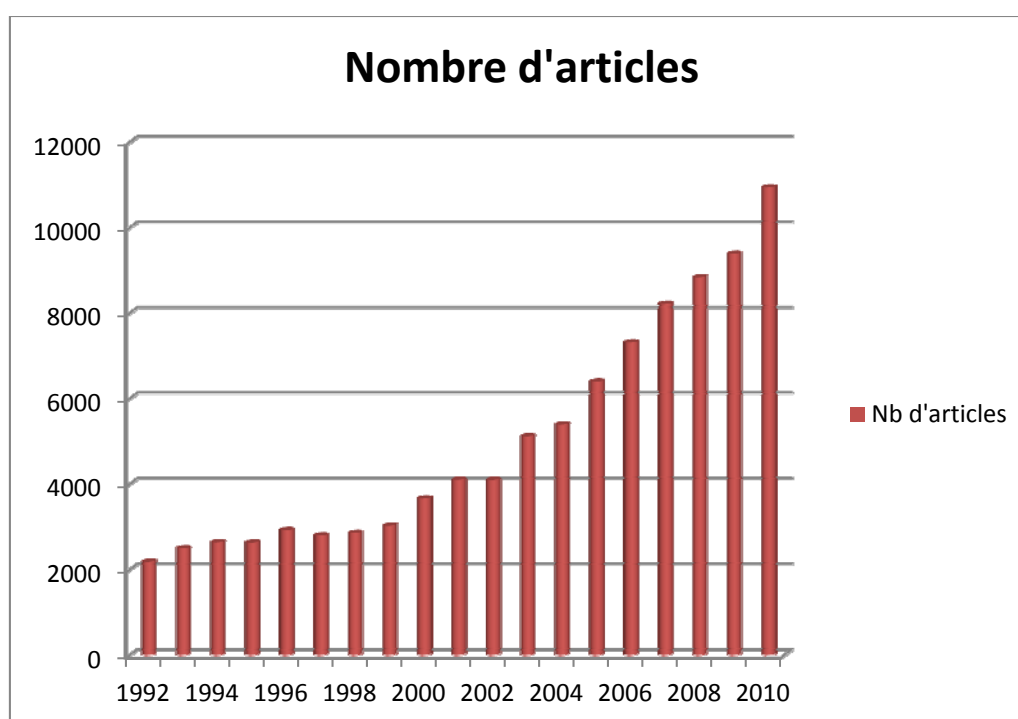


FIGURE 1: NOMBRE D'ARTICLES SUR LES CAPTEURS DE GAZ UNIQUEMENT SUR LA BASE DE REFERENCE « SCIENCE DIRECT »

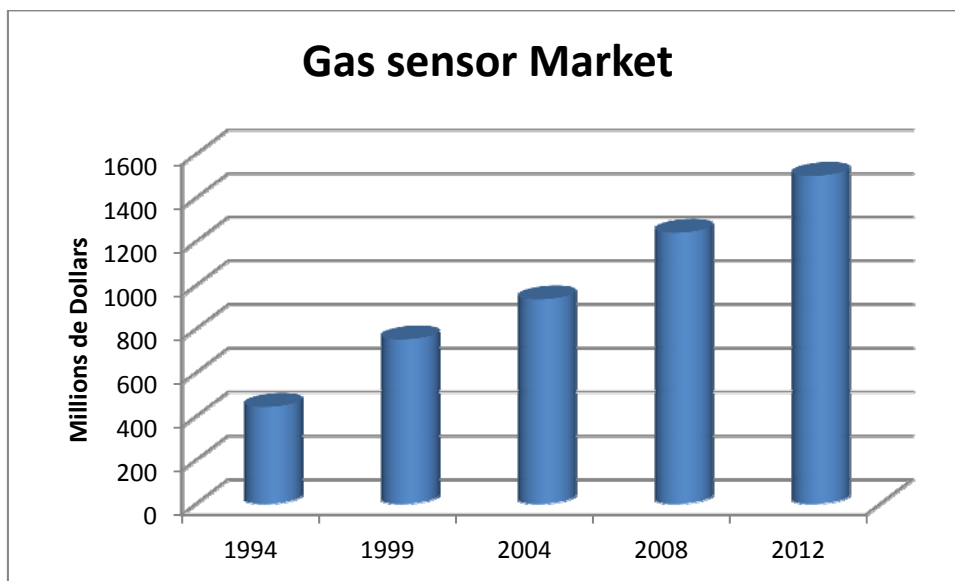


FIGURE 2 : MARCHÉ DES CAPTEURS DE GAZ DANS LE MONDE ; SOURCES HIGHBEAM.COM ET GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS INC.

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air conduit à la création, notamment en Europe, de réseaux d'observations et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NO<sub>x</sub>, les hydrocarbures (comme le propane par exemple) ou encore l'ozone. Pour définir les taux de toxicité des gaz domestiques, de nouvelles normes européennes ont été créées telles que la norme EN50291 pour le gaz CO. Une étude récente initiée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) met en avant les coûts humains et économiques liés aux conséquences de la pollution atmosphérique, véritablement dramatiques, dans les pays européens. La pollution serait à l'origine de 6% de la mortalité annuelle dans des pays comme la France, l'Autriche ou la Suisse. On doit donc s'attendre à un durcissement draconien des normes européennes en matière de pollution atmosphérique et de la qualité de l'air aussi bien en extérieur qu'en intérieur (ateliers, pièces à vivre, habitacles). L'établissement au niveau européen d'une véritable politique de qualité de l'air est d'ailleurs en cours d'élaboration.

Pour répondre à ces futures régulations, il est nécessaire de développer des compétences au niveau de la détection des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. On conçoit dès lors, que le marché de capteurs de gaz bas coût soit florissant et plein d'avenir. Les défauts des détecteurs de gaz actuels commercialisés tels que les systèmes basés sur la détection infrarouge, électrochimiques ou encore à photo-ionisation, sont leur consommation en puissance de l'ordre du Watt, leur prix de revient mais aussi la complexité de leur électronique associée. Aujourd'hui, nous pouvons trouver dans la littérature et dans le commerce divers équipements de détection de gaz qui utilisent des capteurs

électrochimiques, des capteurs à base d'oxydes métalliques de type résistif, des capteurs catalytiques ou encore piézoélectriques ....

L'intérêt croissant pour ces capteurs aussi bien dans le domaine de la recherche qu'en industrie provient de plusieurs raisons. Nous pouvons citer entre autre, des coûts de fabrication avantageux favorisés par le développement des technologies de la microélectronique ; ce qui permet de réduire la taille des composants et donc de réaliser un grand nombre de capteurs sur une même plaquette de silicium. Par ailleurs, avec l'émergence des microsystèmes (début des années 80), nous assistons de plus en plus au développement de dispositifs miniatures, portables, « intelligents », intégrant le (ou les) capteurs, son alimentation, l'électronique de traitement et bien d'autres éléments ; on parle alors de nez électroniques intégrés [2].

La fabrication de ces dispositifs associe les technologies standards de la microélectronique mais également des techniques d'élaboration et d'intégration de nouveaux matériaux ou encore de nouveaux procédés de micro-usinage ou d'assemblage spécifiques aux microsystèmes. Tout ceci devrait permettre de répondre aux besoins du marché comme le faible coût de fabrication, une consommation énergétique la plus basse possible, une bonne reproductibilité du dispositif, et enfin une portabilité élevée. Déjà en 2005, plus de 70% des détecteurs de gaz sont portables avec une progression constante de ce taux d'année en année (76% aujourd'hui).

La technologie reconnue comme la plus précise et la plus fiable pour la détection (voire la mesure) de gaz est la spectroscopie optique. Elle utilise des sources « Lasers à Cascade Quantiques » (QCL) entre 4 et 10 microns de longueur d'onde (moyen IR) et permet de sonder les raies d'absorption des principaux polluants de manière qualitative et quantitative. En revanche, cette technique lourde et onéreuse ne permet pas d'obtenir un dispositif multi-gaz miniaturisé, ni même portable.

En conséquence, parmi les capteurs développés à ce jour, les capteurs de gaz semi-conducteurs répondent le mieux encore aujourd'hui à ces besoins avec un coût de fabrication modéré (d'autant plus faible que le nombre fabriqué sera grand) ; ils sont en effet non seulement très bien adaptés aux techniques de la microélectronique mais intègrent également une grande diversité de matériaux tels que les oxydes métalliques, les polymères semiconducteurs et autres composites. Les premiers capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques commercialisés ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [3]. Ils utilisaient le ZnO puis le SnO<sub>2</sub> comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés (LPG : liquid petroleum gases).

Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances, toujours perfectibles notamment en termes de sensibilité, de sélectivité, de stabilité, de reproductibilité, de réversibilité, de temps de réponse et de recouvrement. Les principaux facteurs agissant sur ces performances sont de plusieurs niveaux :

- Au niveau technologique :

Miniaturisation, matériau, structure et morphologie de la couche sensible agiront essentiellement sur la sensibilité, la stabilité, la reproductibilité et le temps de réponse. La combinaison de différents matériaux chimiquement sensibles pourront être utilisés pour la détection mais aussi pour du filtrage pour une meilleure sélectivité.

- Au niveau mode de fonctionnement :

La température de fonctionnement est un facteur essentiel pour catalyser les réactions physico-chimiques entre le matériau sensible et le gaz. Une excitation par illumination par UV peut également servir de catalyseur de réaction. C'est la sensibilité du capteur qui sera alors modulée.

- Au niveau traitement du signal :

Les différentes techniques d'acquisition et de traitement des données issues du capteur permettront d'exacerber une meilleure sélectivité. Par ailleurs, le traitement numérique des données permet aussi d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'effacer certaines dérives d'offset intrinsèques au capteur.

Au milieu des années 2000, les « Grand défis de la recherche » selon le forum international MNT Gas Sensor Forum (Déc.2006) étaient les suivants :

- La caractérisation de COV à l'intérieur et la qualité de l'air de l'habitacle automobile.
- L'identification des gaz expirés pour l'analyse médicale (mesure des variations anormales des marqueurs gazeux de maladies).
- **L'amélioration de la sélectivité et de la stabilité pour les capteurs de gaz semi-conducteurs**
- Une méthodologie d'optimisation combinatoire des matériaux de détection.
- Des **MEMS intégrés en utilisant des réseaux de capteurs** (combinaison des optima de détection).
- La détection de gaz à température ambiante avec les techniques optiques (mi-IR et UV), des sources de lumière accordables.

En avance de phase, les activités de recherche du LAAS dans ce domaine se sont focalisées sur deux de ces points (en gras). Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux capteurs à base d'oxydes métalliques depuis la fin des années 90 grâce à une collaboration avec Motorola. Cette collaboration a abouti au développement d'une nouvelle structure brevetée, reprise puis commercialisée par MICS (MicroChemical Systems), aujourd'hui E2V Sensors. Cette structure permet d'atteindre une température maximale de 450°C pour une puissance consommée de 200mW avec une dérive constante des performances dans le temps.

Depuis, à la vue des performances limitées, nous avons voulu dans un premier temps, franchir un seuil technologique afin d'améliorer significativement les performances de ce type de capteur pourtant commercialisé et vendu à plusieurs centaines de milliers d'exemplaires par an.

Depuis 2000, quatre thèses ont été menées au LAAS dans le groupe M2D (Microdispositifs et Microsystèmes de Détection) pour répondre à ce premier objectif : F. Parret (2002-2005) [4], H. Chalabi (2004-2007) [5], C. Tropis (2005-2009) [6] et P. Yoboue (2007-2010) [7]. Deux thèses sur des innovations et optimisations technologiques et deux thèses sur le mode de fonctionnement et le traitement du signal des capteurs. En effet, comme nous l'avons dit, les principales performances de ces capteurs comme la sensibilité, la sélectivité et la stabilité (3 « S ») peuvent être modulables en jouant sur la technologie, sur le mode de fonctionnement du capteur et enfin sur la technique d'exploitation des mesures (le traitement du signal).

Depuis 2007, une thèse a été menée en collaboration avec l'équipe MINC (Micro et Nano systèmes pour les Communications sans fil) du LAAS pour développer, en totale rupture technologique, un nouveau transducteur électromagnétique permettant la détection de gaz à distance (sans fil), sans consommation d'énergie (H. Hallil 2010 – [8]) par conséquent voué au déploiement de réseau de capteurs communicants sans fil.


**Ce document de synthèse se décompose donc en 3 grandes parties :**

La première partie est consacrée à un rapide tour d'horizon bibliographique sur les technologies développées à ce jour sur les capteurs de gaz principalement à oxydes métalliques (notre point de départ), les problèmes rencontrés avec ces capteurs existants ainsi que les voies de recherche existantes dans la littérature pour les améliorer.

Dans ce contexte, la seconde partie dresse un bilan de nos activités de recherche au laboratoire non seulement dans la continuité et la complémentarité des recherches existantes sur les capteurs semiconducteurs mais également en rupture vers des technologies passives et communicantes pour répondre à un besoin grandissant de réseau de capteurs communicants pour plusieurs applications comme l'environnement, la sécurité ou encore pour un thème national actuel intitulé « l'intelligence ambiante ».

Enfin, au-delà d'une conclusion, la troisième partie sera consacrée aux perspectives de recherche à court, moyen et long termes sur les dix prochaines années au Laboratoire. Elles s'appuieront sur trois grandes idées en totale complémentarité que sont :

- i. l'intégration de nouveaux matériaux nanostructurés vers une ultra sensibilité
- ii. le développement de nouveaux microsystèmes de détection sélectifs basés sur les modes de fonctionnement pour aller vers le nez électronique intégré
- iii. le développement de nouvelles générations de capteurs communicants sans fil.



---

Compte tenu de l'état d'avancement des recherches, des compétences présentes au laboratoire et des collaborations actuelles, ces ambitions peuvent prétendre s'insérer notablement dans l'état de l'art international sur les détecteurs de gaz, dans la mesure où les forces ne restent pas à l'échelle d'une seule personne...

### 1<sup>ère</sup> PARTIE : CADRE de l'ETUDE

Dans cette partie, nous exposons le cadre de notre étude en deux parties. Tout d'abord, nous nous rappelons le contexte par une rapide présentation des capteurs de gaz existants avec un état de l'art dans ce domaine. Ensuite, nous faisons le bilan des voies actuelles de recherche dans la littérature sur les capteurs à oxydes métalliques compte tenu de leurs performances perfectibles. Enfin, nous donnerons quelques pistes sur les recherches actuelles vers de nouvelles générations de capteurs de gaz.

## I. POSITIONNEMENT DES CAPTEURS DE GAZ A SEMICONDUCTEURS

### I.1. Les Capteurs Chimiques

#### I.1.1 Définition

La Figure 3 illustre une chaîne complète d'un système de détection chimique (détection de molécules en phase gazeuse ou liquide). Cette chaîne de mesure comprend un premier maillon constitué d'un ou plusieurs capteurs suivi d'un système de traitement de l'information issue du (ou des) capteur(s). Le capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable (électrique ou optique). L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

Un capteur chimique n'est pas un système autonome mais représente une des composantes essentielles d'un analyseur. D'autres parties comme le transport de l'échantillon analysé au capteur, le conditionnement de l'échantillon, le traitement du signal issu du capteur, ... peuvent compléter le capteur chimique en fonction du cahier des charges de l'application. En effet, suivant les cas, certains éléments peuvent ne pas être nécessaires comme les parties 2 et 3 de mise en forme de l'échantillon avant réception ou encore la partie 8 pour la reconnaissance de forme.



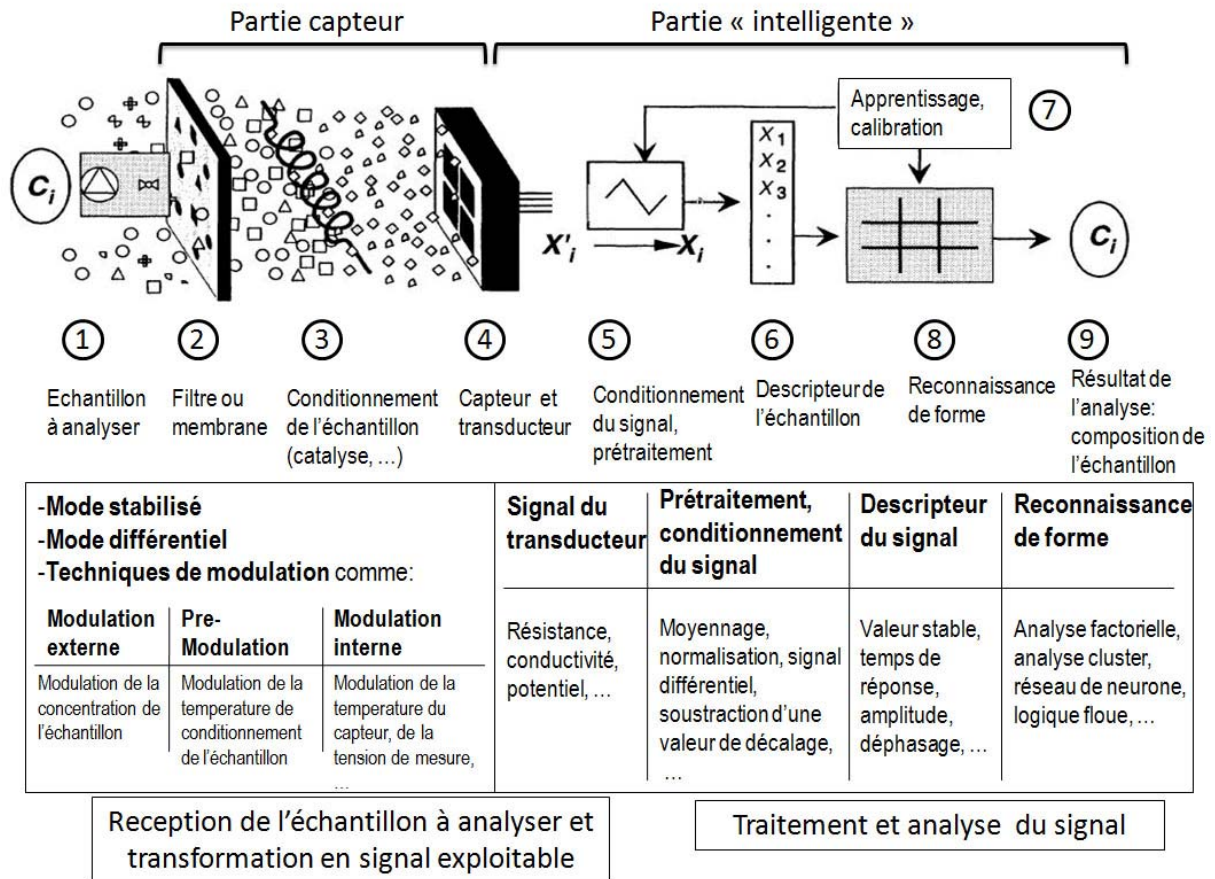


FIGURE 3: ROLE D'UN CAPTEUR CHIMIQUE DANS UNE CHAINE COMPLETE [9]

La partie détection d'un tel système peut être composée de deux parties essentielles.

La première concerne la réception ou « transduction primaire » : il s'agit de la conversion de l'information chimique en une information physique ou électrique. Dans le premier cas, il s'agit typiquement des capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, .... Dans le deuxième cas, il s'agit d'une modification des caractéristiques électriques du capteur (charges, impédance, permittivité) suite à une réaction chimique. On appelle « transduction », le principe utilisé pour effectuer une de ces transformations. Les principes de transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique, massique, thermoélectrique, ...[10].

La deuxième partie est le « conditionnement », c'est-à-dire le circuit incluant la cellule sensible pour obtenir un signal utile et exploitable, image de l'information physique ou électrique. Nous pouvons appeler cela la « transduction secondaire ». D'un point de vue système, et de manière très basique, le capteur peut donc se modéliser par l'association en cascade de ces deux transductions.

### I.1.2 Rappel des principales caractéristiques des capteurs de Gaz

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses six principales caractéristiques : les 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la réversibilité, le temps de réponse et la reproductibilité. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre étude même si les 3 « S » seront toujours les plus importantes dans un premier temps.

#### A. Sensibilité

La sensibilité est un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration de gaz). Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S_i = \frac{\Delta R}{\Delta [C]_i} \quad \text{ÉQUATION 1}$$

Avec  $S_i$ , la sensibilité au gaz  $i$

$R$ , la réponse du capteur (la sortie du capteur, résistance ou conductance, ...)

$[C]_i$ , la concentration du gaz  $i$

La réponse des capteurs de gaz est généralement fortement non linéaire, la sensibilité n'est donc pas constante. Pour pouvoir comparer les sensibilités de capteurs très différents, des calculs différentiels et relatifs sont utilisées comme « Réponse relative » :

Calcul différentiel relatif :

$$\boxed{r_{\text{relative}} = \frac{R_{\text{référence}} - R_{\text{gaz}}}{R_{\text{référence}}}} \quad \text{ou} \quad \boxed{r_{\text{relative}} = \frac{R_{\text{référence}} - R_{\text{gaz}}}{R_{\text{gaz}}}} \quad \text{ÉQUATION 2}$$

Calcul relatif :

$$\boxed{r_{\text{relative}} = \frac{R_{\text{gaz}}}{R_{\text{référence}}}} \quad \text{ou} \quad \boxed{r_{\text{relative}} = \frac{R_{\text{référence}}}{R_{\text{gaz}}}} \quad \text{ÉQUATION 3}$$

Avec  $r_{\text{relative}}$  : réponse relative du capteur.

$R_{\text{référence}}$  peut être la valeur de résistance sous ambiance neutre (en général l'air) ou bien à une valeur de concentration du gaz cible donnée.

$R_{\text{gaz}}$  correspond à la valeur de la résistance sous une concentration du gaz donné.

Ces calculs relatifs donnent une image de la sensibilité au point de les confondre puisque bon nombres d'auteurs parlent de sensibilité avec la réponse relative.

### B. Sélectivité

Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (dits interférents).

### C. Stabilité

Un capteur est dit stable quand, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. Autrement dit, la notion de manque de stabilité est associée aux dérives du capteur au cours du temps. Il y a la dérive de « l'offset » (dérive de réponse sous air ou gaz référent constant) et la dérive de la sensibilité à un gaz donné.

Cette dérive peut provenir aussi bien du capteur lui-même (problème de réversibilité) que des conditions ambiantes à laquelle est réalisée l'expérience [11].

### D. Réversibilité

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

### E. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement) (cf. Figure 4).

Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (si mesure en flux dynamique).

Il est à noter qu'il est souvent très difficile d'estimer ce temps sans prendre en compte celui du système de mesure complet (ou banc de test) qui peut être soit plus petit, soit équivalent, soit bien plus important suivant les conditions de mesure.

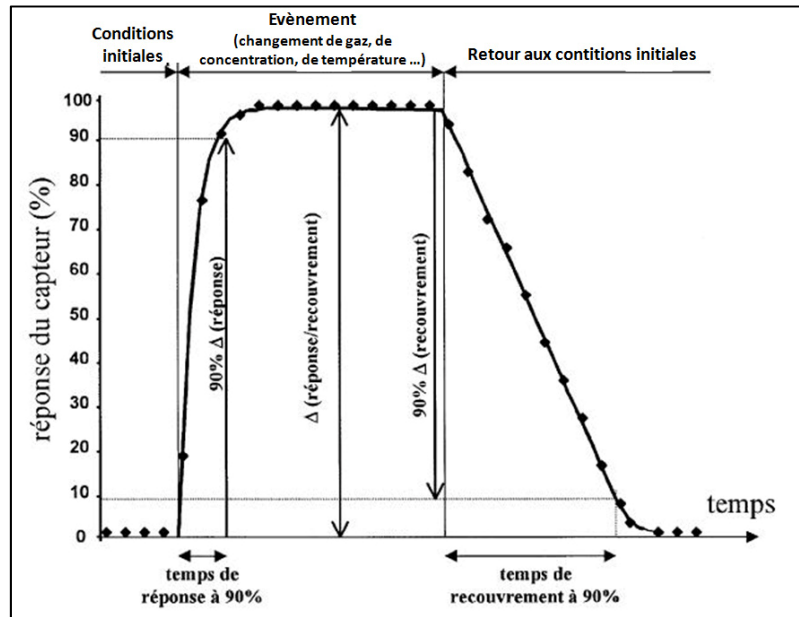


FIGURE 4 : TEMPS DE REPONSE ET DE RECOUVREMENT TYPIQUE D'UN CAPTEUR CHIMIQUE [12]

### F. Reproductibilité

La reproductibilité d'un capteur de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quels que soient le nombre de mesures et le temps entre les mesures. La reproductibilité comprend le temps de réponse (et de recouvrement) et surtout la sensibilité.

Par ailleurs, il existe la notion de reproductibilité technologique de capteur à capteur. Il s'agit de pouvoir fabriquer deux capteurs ayant les mêmes caractéristiques physiques et géométriques. Dans le cas d'intégration de couches sensibles, la notion de reproductibilité de ces couches est particulièrement importante et constitue même un verrou qui affecte intrinsèquement la reproductibilité de la réponse.

Chacune de ces performances sont bien entendu plus ou moins prépondérantes suivant les applications : une application (comme la qualité de l'air dans l'habitacle d'une voiture) privilégiera plutôt le temps de réponse et la reproductibilité plutôt que le seuil bas de détection) alors qu'une autre application (comme l'environnement ou la santé) sera plus regardante sur le seuil bas de détection). Dans ces 2 cas, la miniaturisation du capteur n'est pas forcément une priorité contrairement à une application de textile instrumenté. Cela montre qu'il est quasi impossible de concevoir un capteur générique.

### I.1.3 Les principales technologies de capteurs de Gaz

Plusieurs principes de transduction sont aujourd'hui exploités commercialement pour détecter un gaz. Actuellement, les mesures de concentrations de gaz (analyseurs de gaz) sont généralement réalisées à l'aide de stations de mesure basées sur des principes physiques tels que la spectrométrie de masse, la spectrophotométrie d'absorption Ultra-violet ou Infra-rouge ou encore la chromatographie. Ces systèmes sont très performants mais aussi très volumineux et très coûteux ce qui réduit leur utilisation à l'analyse d'échantillons de gaz prélevés du milieu réel. La mesure dite « temps réel » a donc suscité de nombreux développements de capteurs basés sur différents principes. Le Tableau 1 résume une comparaison des principales caractéristiques des sept familles de capteurs de gaz les plus répandus. On peut citer par exemple, les capteurs basés sur l'absorption infrarouge qui sont les plus utilisés dans les systèmes de sécurité et pour des analyseurs de gaz haute précision. Malheureusement, ces dispositifs restent encore aujourd'hui, bien que miniaturisés, encombrants, gourmands en énergie et onéreux. Par ailleurs, il y a les capteurs basés sur la variation de conductivité d'un semiconducteur, très répandus dans les applications automobiles et grand public pour leur faible coût et leurs performances acceptables pour des détecteurs « simples ».

TABLEAU 1 : COMPARAISON DES PERFORMANCES DE DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS DE GAZ [13]

Principales Caractéristiques	Familles de capteurs de gaz						
	Semi conducteur (MOX, FET)	Combustion catalytique (Pellistors CC)	Piézoélect. (SAW, BAW, QMB)	Electro chimique	Conduct. thermique (Pellistors CT)	Absorption infrarouge (IR, NDIR)	Photo ionisation (PID)
Sensibilité	++	+	+++	+	--	+++	++
Précision	+	+	++	+	+	+++	++
Sélectivité	-	--	-	+	--	++	-
Temps de réponse	++	+	+	-	+	-	+
Stabilité	-	-	+	--	-	+	+
Robustesse	+	+	-	--	+	++	+
Consommation énergie	++	-	-	-	-	--	--
Coût	++	++	-	+	+	--	-
Intégrabilité (pour un système portable)	++	+	+	-	+	--	++

-- Performance Très Faible ; - Faible ; + Bonne ; ++ Très Bonne

D'après ce tableau simplifié, nous pouvons d'ores et déjà constater que d'une part, il n'y a pas de technologie « révolutionnaire » avec toutes les caractéristiques positives, et d'autre

part que certaines caractéristiques comme la sélectivité, la stabilité, la consommation d'énergie et le coût, sont des verrous pour la plupart des technologies.

Malgré leur manque de sélectivité, et de stabilité à long terme, les capteurs de gaz à semiconducteur, commercialisés depuis 1968 et très répandus, présentent beaucoup d'avantages (prix, portabilité, sensibilité, temps de réponse, ...). Ce sont surtout les applications nécessitant un système miniature, intégré et bas coût qui présentent un intérêt important pour leur développement.

Pour ces mêmes avantages, ces capteurs de gaz semiconducteurs font l'objet d'une attention particulière aussi bien en recherche qu'au niveau industriel. Cependant, certains points bloquant restent problématiques (comme la sélectivité) et empêchent d'atteindre les performances souhaitées avec ces systèmes. C'est ce qui génère autant d'enthousiasme depuis plusieurs décennies dans les laboratoires de recherche pour tenter de développer un nouveau capteur toujours plus performant en restant miniature et peu cher.

### **I.2. Les Capteurs à Oxydes métalliques**

Les capteurs de gaz à oxydes métalliques sont des capteurs passifs dont les variations ne sont mesurables qu'en intégrant le capteur dans un circuit de conditionnement (montage potentiométrique, pont de Wheatstone, ...). La variation du milieu ambiant (ou de la concentration d'un gaz) induit une variation de conductivité du matériau sensible à base d'oxydes métalliques semiconducteurs. Si l'idée d'utiliser les oxydes métalliques dans la détection de gaz date de 1953 [14], il a fallu attendre 1962 pour voir la mise en œuvre de dispositifs de détection (brevetés) basés sur le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) avec les travaux de Taguchi [3]; suivi d'une production en masse pour la commercialisation dès 1968 par la société Figaro Engineering Inc. Depuis, de très nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour développer ces capteurs.

Le Tableau 2 référence les principales applications des capteurs de gaz à base de semiconducteurs, avec quelques constructeurs et les domaines concernés. Il y a beaucoup d'utilisations possibles, de domaines concernés et les sociétés sont de plus en plus nombreuses compte tenu du fort engouement pour la détection, le contrôle et la mesure des gaz environnants.

TABLEAU 2 PRINCIPALES REALISATIONS INDUSTRIELLES DES CAPTEURS A SEMICONDUCTEUR [15]

Applications	Gamme de concentration	Sociétés	Domaines
Gaz combustibles	0 à LIE <sup>1</sup> (5 % vol. pour CH <sub>4</sub> )	Figaro, Capteur	Industrie
Gaz toxiques	NH <sub>3</sub> : 0 à 100 ppm vol. H <sub>2</sub> S : 0 à 100 ppm vol.	Figaro, Capteur, UST	Environnement, Industrie
Monoxyde de Carbone (CO)	0 à 1 % vol. ou 0 à 1 000 ppm vol.	Figaro, Microsens, Capteur	Industrie, Automobile, Environnement, Habitat
Contrôle de combustion		Sochinor, Steinel	Industrie
Incendie et protection électrique		Sochinor	Industrie
NO <sub>x</sub> dans les combustions	0 à 100 ppm vol.	UST, Sochinor	Environnement, Automobile
Ozone dans l'air ambiant	0 à 1 ppm vol.	Capteur, UST, Steinel, MiCS, Sochinor	Environnement
Éthanol	0 à 10 000 ppm vol.	MiCS, Capteur, Figaro, Sochinor	Industrie
Détection d'Oxygène	0 à 5 % vol.	Steinel, Sochinor	Industrie, Médical

<sup>1</sup> LIE : Limite Inférieure d'Explosibilité

### I.2.1 Principe de détection [16-28]

Dans les capteurs de gaz à semiconducteurs, l'information chimique est traduite à travers la structure électronique du matériau et de ses surfaces en des caractéristiques électriques mesurables, comme le changement de conductivité. En effet, pour qu'elles soient mesurables, les interactions, essentiellement de type chimisorption, sont principalement des réactions d'oxydo-réduction qui font intervenir des échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible.

La chimisorption a généralement lieu sur des endroits précis de la surface appelés « sites d'adsorption » [18]. Ce sont des points de la surface où une molécule peut se « fixer » dans les conditions thermodynamiques favorables. Ces sites correspondent aux atomes présents dans le plan de la surface. Pour la surface du SnO<sub>2</sub>, les sites d'adsorption sont des atomes soit d'étain, soit d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène.

Suivant la molécule gazeuse et le site d'adsorption, les mécanismes et les probabilités de réaction sont différents. Par exemple, d'après la littérature, une molécule de CO réagira préférentiellement avec une molécule d'oxygène adsorbée. Le dioxygène adsorbé viendra prioritairement combler les lacunes de surface [19-22].

Dans le cas des oxydes métalliques, la présence d'oxygène est obligatoire pour que le gaz cible puisse réagir. Les gaz réagissent préférentiellement avec les oxygènes chimisorbés et rarement avec le matériau directement [11-23]. Les sites métalliques ne sont que des intermédiaires de réaction avec les espèces oxygénées. L'oxygène est donc le précurseur de la réaction de détection. Il peut exister sous plusieurs formes (et avec différentes réactivités) à la surface de la couche sensible, **suivant la température de fonctionnement**. Pour le cas du SnO<sub>2</sub> [21], les espèces principalement présentes en surface sont  $O_2^-_{ads}$  et  $O^-_{ads}$  (sous air) et  $HO^-$  (en présence d'humidité). Leur adsorption est le mécanisme précurseur des réactions catalytiques de surface. L'évolution de ces espèces à la surface du SnO<sub>2</sub> peut se résumer par la Figure 5 [25].

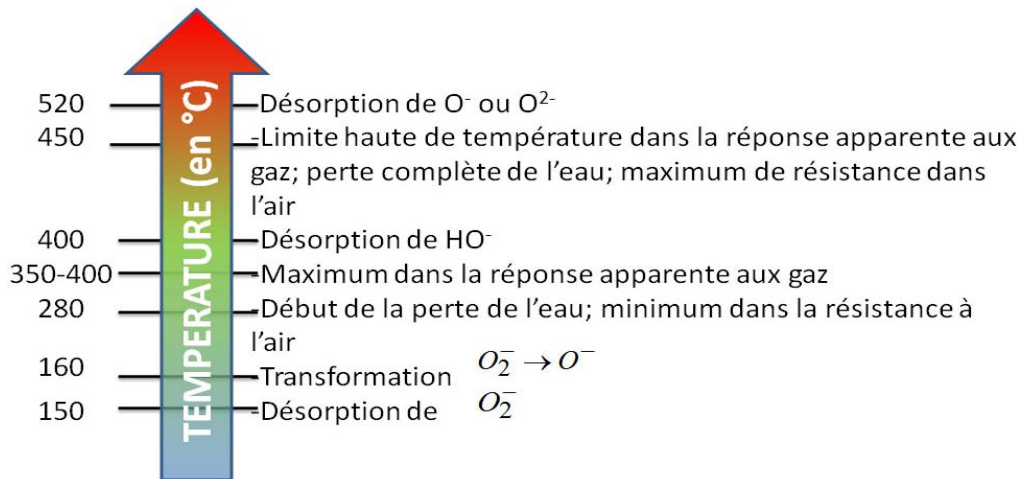


FIGURE 5 : TEMPÉRATURES DES CHANGEMENTS PHYSIQUES DANS LE SnO<sub>2</sub>

Cette répartition des espèces oxygénées est dans une configuration stable. L'espèce la plus stable est  $O_2^-$ , associée aux atomes d'oxygène du réseau [21].

**Les principaux facteurs agissant sur la répartition de ces espèces sur la couche sensible sont la température de la surface, les concentrations de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (relatif au nombre de molécules en contact avec la surface) et le flux gazeux en surface (relatif au nombre de collisions gaz/surface).**



L'existence d'une espèce oxygénée en surface de la couche sensible dépend fortement de l'énergie fournie c'est-à-dire de la température de fonctionnement du capteur et de ces variations. **En d'autres termes, la sensibilité au gaz est fonction de l'état de surface d'une part et de la température de la couche sensible d'autre part.**

**Lors de changements de température, il y a des effets dus à la cinétique chimique des réactions de surface**, ce qui peut être exploité pour la détection.

Enfin, la morphologie du matériau joue un rôle très important sur la transduction globale ; elle définit la surface spécifique et les propriétés de transport à l'intérieur du matériau. En effet, la sensibilité et la sélectivité aux gaz dépendent de la structure du matériau sensible, qu'il soit compact, poreux ou encore nanostructurés [26-28].

### I.2.2 Structures existantes

Comme nous l'avons vu, pour favoriser les phénomènes d'adsorption et les échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible (oxyde métallique), il est nécessaire de chauffer la surface à des températures élevées (entre 300 et 500°C). Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sont donc composés de :

- Une couche sensible, constituant la partie qui va interagir avec l'ambiance gazeuse.
- Des électrodes pour la mesure électrique de cette couche sensible.
- Une partie chauffante pour amener la couche sensible en température. Cette partie doit bien entendu être isolée électriquement des électrodes de mesure.

Le schéma fonctionnel du capteur est rappelé sur la Figure 6. Seulement quatre éléments technologiques sont nécessaires : les trois parties décrites, plus une couche isolante.

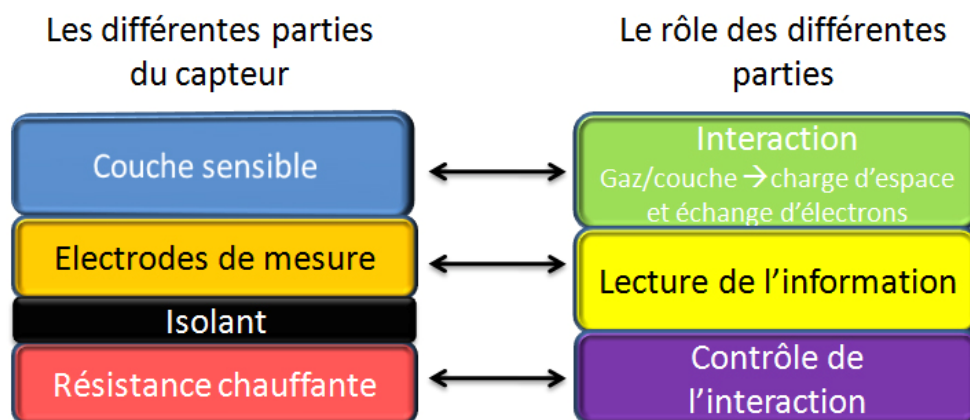


FIGURE 6 : SCHEMA FONCTIONNEL D'UN CAPTEUR DE GAZ SEMI-CONDUCTEUR

Ce schéma traduit la simplicité du concept de ces systèmes et donc leur caractéristique « bas coût ».

Il est à noter que l'ensemble résistance chauffante/électrodes de mesure est appelé plateforme chauffante (« microhotplate » dans la littérature).

### A. Electrodes [29-38]

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec la couche sensible afin de mesurer sa conductivité (ou sa résistivité). Elles permettent la conduction des charges du matériau vers le circuit qui récupère le signal. Les électrodes sont dites optimales si elles établissent un bon contact ohmique avec la couche sensible et si elles favorisent le transfert du maximum de charges du matériau vers le circuit. Les paramètres qui entrent en jeu dans leur conception sont la géométrie et le matériau utilisé compte tenu du fait qu'elles doivent supporter les hautes températures.

#### A. 1. *Matériau pour les électrodes*

Les matériaux recherchés doivent être de bons conducteurs et rester stables au cours du temps et surtout en fonction de la température de fonctionnement très élevée. L'optimisation du contact électrode/couche sensible au niveau de la réponse (en termes de résistance, capacité, ...) entraîne l'utilisation de contacts purement métalliques [32]. Les choix se portent sur des métaux comme l'Aluminium (Al, simple), l'Or (Au, noble), le Platine (Pt, noble), le Tungstène (W, réfractaire), le Tantale (Ta, noble) ou le Chrome (Cr, noble). Ces électrodes peuvent être une superposition de ces matériaux pour obtenir les caractéristiques visées.

Il a été démontré que les électrodes en Platine étaient les mieux adaptées pour un capteur de gaz avec une couche en SnO<sub>2</sub> [33], ce qui en fait le matériau le plus utilisé de nos jours. En effet, généralement associé à une « couche d'accroche » en Titane, le Platine voit ses caractéristiques très stables en températures et dans le temps (il ne s'oxyde pas en dessous de 650°C). Il permet également de jouer un effet catalyseur pour certains gaz comme le CO. En revanche, pour la détection de gaz oxydants, il a été montré que l'ajout d'une couche d'or améliorerait les performances [34].

#### A. 2. *Géométrie des électrodes*

La géométrie des électrodes détermine les lignes de courant (les chemins possibles pour les porteurs) dans le matériau. Les paramètres de conception sont la surface, la forme, l'espacement inter-électrode et la position. A partir des études existantes sur la simulation numérique de la forme et de la position des électrodes sur la réponse d'un capteur de gaz

[35], nous constatons que la géométrie des électrodes a une influence sur la sensibilité et la sélectivité du capteur. Un mauvais choix d'électrodes peut aboutir à un mauvais capteur même si le matériau sensible est bien adapté. De même, plus la surface de contact électrode/couche sensible est grande, plus la résistance mesurée est faible (ce qui est intéressant pour les matériaux à forte résistivité).

Il existe plusieurs géométries adaptées pour des mesures à deux électrodes (mesure en deux points parallèles, perpendiculaires, contacts interdigités, ...), des mesures quatre points, les lignes à transmission ou encore le micro contact.

Il existe dans la littérature des systèmes plus complexes multi-électrodes [36-38], de différentes tailles, formes et espacements. Il est alors possible de relever plus d'informations en comparaison avec les configurations précédentes. Williams et Pratt affirment qu'un capteur à électrodes multiples est un système équivalent à un multi-capteur [37].

### B. Elément Chauffant

L'élément chauffant est d'une grande importance pour nos capteurs. Il va permettre de porter la couche sensible à des très hautes températures (500°C, 600°C) ce qui, suivant la nature de la couche et du gaz à détecter, permettra la réaction optimale entre le gaz et la surface. Là encore, le choix du matériau est primordial pour supporter ces températures sans être dégradé.

#### B. 1. *Matériau utilisé*

Les principales caractéristiques de la conception de la résistance chauffante sont tout d'abord la possibilité de monter à des températures suffisamment hautes pour l'adsorption des molécules mais aussi leur désorption pour rendre le capteur réversible. Plus la plage de température sera élevée et plus le nombre d'espèces adsorbées et désorbées sera important. La température maximale de chauffage dépend beaucoup du matériau utilisé.

Les capteurs commerciaux ont pour la plupart des résistances chauffantes en polysilicium ou en platine. Le polysilicium est facile à intégrer, avec une valeur de résistance ajustable par dopage, mais ses propriétés dérivent dans le temps. Sa valeur de résistance se modifie petit à petit et la température fournie par l'élément chauffant diffère avec le temps [39]. Pour le faire fonctionner dans des conditions de températures identiques, il faut alors compenser ces défauts par un étalonnage régulier ou encore faire une régulation en puissance, ce qui accélère dans les deux cas le vieillissement de la résistance chauffante. Par ailleurs, les capteurs en polysilicium ont une température limite de fonctionnement de 450°C. L'utilisation de métaux comme le platine (ou Mo, Ti, Cr, TiN, ...) permet d'atteindre des

températures beaucoup plus élevées (600°C ou plus) et offre une meilleure stabilité des performances (moins de dérive dans le temps).

### B. 2. Géométrie utilisée

L'homogénéité de la température est très importante. En effet il est préférable que la couche sensible soit chauffée uniformément. Les points chauds sont à éviter afin d'uniformiser les réactions de surface. Des écarts de température importants donnent la possibilité d'avoir beaucoup d'espèces différentes tout le long de la surface et, de plus, d'augmenter la possibilité de réactions différentes. Par ailleurs, un fort gradient de température sur la couche sensible peut engendrer des instabilités voire des dérives non contrôlées au cours du temps (oxydations partielles du matériau). Classiquement, les formes utilisées sont soit des plaques rectangulaires de polysilicium qui procurent une très bonne homogénéité de température, soit un serpentin de platine. En pratique, ces structures chauffantes peuvent être très variées :

- Résistance chauffante enrobée de matériau sensible (1<sup>ers</sup> capteurs Figaro) [40]
- Résistance métallique sur substrat isolant (alumine, verre,...) [41-45]
- Résistance intégrée sur membrane fermée [46-50]
- Résistance intégrée sur plateforme suspendue [51-53]
- Plateforme chauffante sur substrat suspendu [54]

### C. Couche Sensible

S'il existe plusieurs types de matériaux pour la détection de gaz (polymères, semiconducteurs élémentaires, organiques, ...), les oxydes métalliques sont à l'heure actuelle ceux qui font l'objet de plus d'attention car ce sont le plus souvent des matériaux ioniques permettant une grande sensibilité gazeuse. Par ailleurs, grâce aux nouvelles techniques de synthèse, il est possible d'obtenir un bon contrôle structurel (nanostructuré) avec une grande porosité, ce qui permet d'avoir une grande surface d'échange avec le gaz. Ces mêmes matériaux, qui peuvent être utilisés aussi bien comme couches de détection que comme couche filtrante, seront détaillés dans le paragraphe suivant.

#### I.2.3 Les Oxydes Métalliques [55-56]

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 3). La première concerne les types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz).

La seconde famille regroupe les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température.

TABLEAU 3 : LISTE DES PRINCIPAUX OXYDES METALLIQUES

Oxyde métallique de type N	Gaz détectés	Oxyde métallique de type P	Gaz détectés
SnO <sub>2</sub>	CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	NiO	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , Formaldéhyde,
WO <sub>3</sub>	Alcools, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	PdO	CO, CH <sub>4</sub>
ZnO	Alcools, CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	TeO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> , Ethanol	Ag <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> , LPG
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	BaTiO <sub>3</sub>	LPG, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	CrNbO <sub>4</sub>	CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
SrTiO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
CuTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S		

Bien que peu sélectifs et très dépendants de l'humidité ambiante, les capteurs à base de SnO<sub>2</sub> sont reconnus comme ayant une bonne sensibilité aux gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, hydrogène, ...) et une bonne stabilité pendant le fonctionnement en atmosphère réductrice. Ils représentent le meilleur compromis pour détecter les gaz réducteurs et oxydants (NO<sub>x</sub>, ...). Pour toutes ces raisons, le SnO<sub>2</sub> est l'un des matériaux les plus utilisés pour les capteurs de gaz à oxydes métalliques.

Depuis les années 80 [57], il a été montré qu'il est possible d'améliorer les performances de détection de ces matériaux en leur ajoutant des éléments catalytiques, des métaux nobles pour la plupart comme le platine, le palladium, l'or, l'argent, le ruthénium. Ces ajouts permettent de catalyser préférentiellement des réactions vis-à-vis de certains gaz, autrement dit d'améliorer la sélectivité du capteur. Ils agissent au niveau thermodynamique et cinétique de l'interaction entre la couche sensible et le gaz. Par exemple, le platine

accentuera la sensibilité du SnO<sub>2</sub> au CO, le palladium améliorera plutôt la sensibilité au propane et aux gaz chlorés [58-61] tandis que le ruthénium privilégiera les hydrocarbures.

Enfin, la couche sensible d'un capteur de gaz à oxydes métalliques est définie suivant sa morphologie (son épaisseur et sa structure).

### A. Epaisseur

Les couches sont généralement classées selon deux familles :

**Les couches dites épaisses** (supérieures à 1µm), la conduction du matériau est régie par les effets de surface (réactions des gaz avec la surface de la couche) et le substrat (propriétés de conduction dans un semiconducteur massif). La diffusion étant un phénomène plus long que les réactions chimiques de surface, la stabilisation de la réponse à un gaz va dépendre du temps que les modifications de surface affectent le volume du matériau.

**Les couches dites minces** (entre 10nm et 1 µm), la conduction du matériau est affectée principalement par les effets de surface. La sensibilité de la couche est théoriquement améliorée car les phénomènes de diffusion sont diminués par rapport aux effets de surface. Dans la pratique, ces couches minces sont souvent sujettes aux craquelures aléatoires et progressives au cours du temps ce qui rend le capteur instable et non reproductible.

### B. Structure

Là encore, il est possible de classer la couche en deux types de structure :

**Les couches dites compactes.** C'est une couche où le contact avec le gaz ne se fait qu'en surface. Le gaz ne peut pas pénétrer dans le volume du matériau. La zone active est déterminée par les limites géométriques de la couche. Certaines couches compactes peuvent avoir une forte rugosité en surface sans avoir pour autant une porosité dite « communicante »

**Les couches dites poreuses.** Dans ce cas, nous parlons de porosité ouverte et communicante ce qui autorise le gaz à diffuser à travers le matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche sensible est très largement augmentée. Les effets de surface sont donc majorés ce qui accroît la sensibilité. En effet, les conséquences de l'adsorption des gaz dans les mécanismes de conduction d'une telle couche seront plus importantes que pour une couche compacte puisqu'elle affecte tout le matériau.

### C. Synthèse du matériau

Les oxydes métalliques peuvent être obtenus sous forme de poudres, de films fins ou épais, de grains, de nanoparticules, ....

Deux approches sont utilisées pour les méthodes de synthèse:

- Les méthodes dites « top-down » : des méthodes physiques (érosion mécanique, électrique ou thermique, ...) sont appliquées sur un solide massif pour le diviser.
- Les méthodes « bottom-up » : au contraire, cette méthode consiste à condenser des atomes, ions ou molécules (en phase gazeuse ou en phase liquide).

L'oxyde métallique peut être synthétisé puis déposé sur le capteur ou fabriqué pendant son dépôt (dépôt chimique). Les principales techniques de synthèse sont rappelées sur le schéma de la Figure 7.

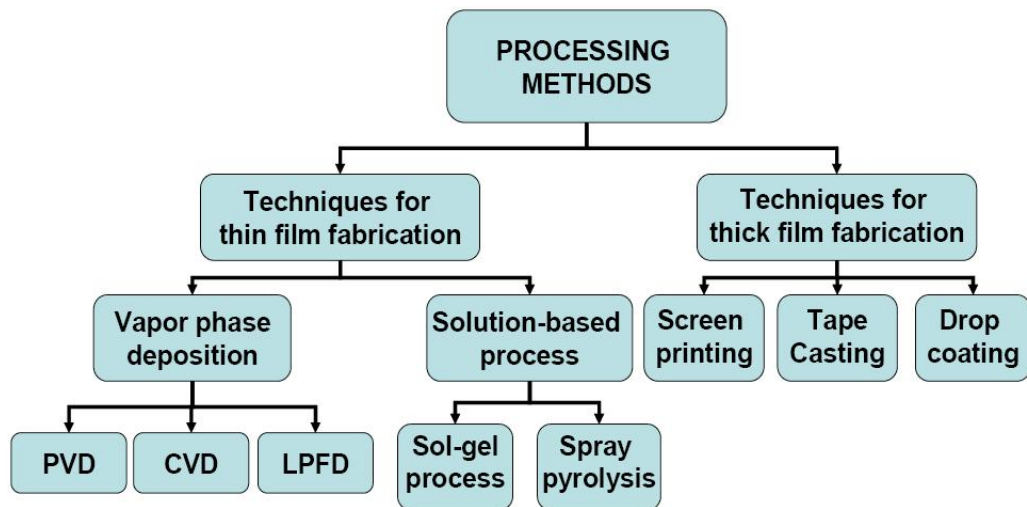


FIGURE 7 : LES PRINCIPALES TECHNIQUES POUR FABRIQUER DES COUCHES MINCES OU EPAISSES [62].

Les différentes techniques de dépôts (associées aux méthodes de synthèse) sont rappelées ici [63] :

- Collage (slurry deposition)
- Screen-printing
- Drop deposition
- Dip coating
- Spray deposition
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- Thermal CVD
- Plasma activated CVD
- Laser induced CVD
- Electroless plating
- Physical Vapor Deposition (PVD)
- Sputtering
- Evaporation

Le choix de la méthode de synthèse et de la technique de dépôt définit la morphologie du matériau et ses propriétés de détection.

**Aujourd'hui, et ce depuis quelques années, les méthodes « bottom-up » sont les plus utilisées en recherche notamment pour réaliser des matériaux nanostructurés (nanoparticules, nanobâtonnets, nanofils) pour obtenir des couches sensibles à forte surface effective.**

### I.2.4 Mode de Fonctionnement

Comme nous l'avons vu sur la Figure 6, un capteur de gaz à base de semiconducteur est composé d'une partie mesure et d'une partie commande. La partie « Mesure » concerne les électrodes en contact avec la couche sensible. Elles permettent la mesure des caractéristiques électriques du matériau (résistance, conductance, impédance, bruit, ...).

Pour la mesure de la résistance de la couche sensible du capteur, un conditionnement électronique doit être réalisé pour pouvoir exploiter cette variation de résistance. Les circuits utilisés doivent être capables de mesurer de grandes variations de résistance (jusqu'à 3 ou 4 décades suivant les capteurs). Les montages en pont de Wheatstone ne sont donc pas adaptés d'où l'utilisation de ponts diviseurs ou de montages amplificateurs transimpédance (Figure 8). Classiquement, l'alimentation est en tension et sera fixée dans le second cas (Figure 8 b). D'autres circuits permettent de fixer le courant dans la résistance dite sensible ce qui permet d'éviter les effets d'auto échauffement du matériau.

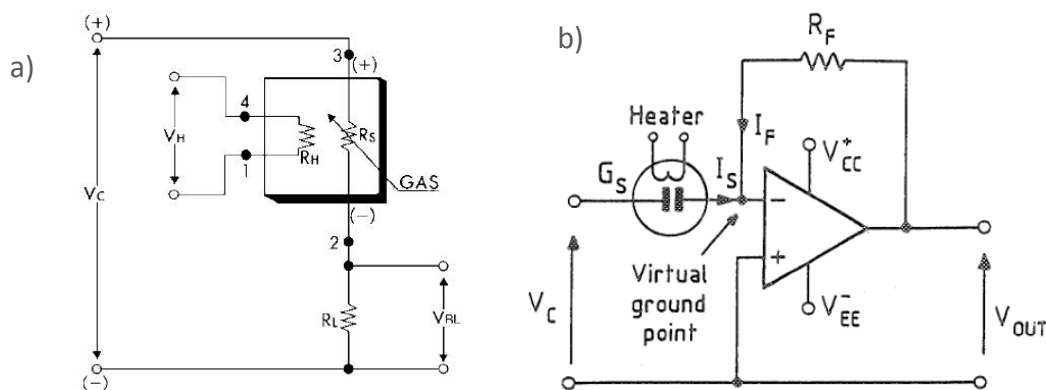


FIGURE 8 : PRINCIPES DE MESURE CLASSIQUES DE VARIATION D'UNE RESISTANCE POUR UN CAPTEUR DE GAZ SEMI CONDUCTEUR [64]. A) PONT DIVISEUR B) AMPLIFICATEUR TRANSIMPEDANCE.

La topologie du circuit b) de la figure précédente peut également être utilisée pour mesurer l'impédance globale du capteur plutôt que sa résistance. Il suffira de remplacer la résistance  $R_F$  par une impédance semblable à celle du capteur mesuré.

Certains circuits de conditionnement utilisent l'approche « oscillateur variable » pour transformer une variation de résistance en une variation de fréquence [65]. Dans le cas de faibles variations d'une faible résistance mesurée, ces circuits peuvent être intéressants pour



augmenter la sensibilité de la mesure grâce à des facteurs de qualité élevés. Ces mêmes circuits peuvent être utilisés pour mesurer l'impédance totale du capteur plutôt que sa seule résistance.

Une autre approche consiste à mesurer la variation de bruit intrinsèque de la résistance sensible. Dans ce cas particulier, un circuit spécifique de mesure est réalisé pour relever la tension de bruit [66].

La deuxième partie, la « Commande », concerne la plateforme chauffante. Elle permet de fixer la température de la couche sensible par l'intermédiaire d'une résistance chauffante intégrée, ce qui régit, comme nous l'avons déjà dit, les réactions chimiques de surface (donc la sensibilité aux gaz). Il existe deux possibilités pour la commande du capteur :

- Le Mode isotherme : Commande à Température constante
- Le Mode dynamique : Commande à Température modulée ou variable grâce à l'application aux bornes de la résistance chauffante de signaux variables périodiques.

### A. Utilisation en mode isotherme

L'utilisation des capteurs de gaz à oxyde métallique en mode isotherme est par sa simplicité le mode le plus répandu (capteurs commerciaux et en R&D). Il s'agit d'appliquer sur la résistance chauffante une tension (ou puissance) constante. Compte tenu du fait que la température de l'élément chauffant dépend linéairement de la puissance appliquée, il faudrait effectuer une commande en puissance rigoureusement constante. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre dans un circuit, la commande se fait généralement (capteurs commerciaux) en tension, et assez peu en courant. Dans ce cas, grâce à un étalonnage, cette valeur de tension est associée à une puissance et donc à une température équivalente. Si la valeur de la résistance chauffante évolue ou dérive avec le temps, la puissance appliquée et donc la température de la couche sensible (la sensibilité au gaz) sera affectée, d'où la nécessité d'un étalonnage régulier.

Il existe également une commande en Modulation de Largeur d'Impulsions (Pulse Width Modulation). Cette approche consiste à synthétiser l'équivalent d'un signal continu par des impulsions de largeur ou de rapport cyclique adapté pour une valeur maximale donnée. Ce genre de commande est très adapté pour les systèmes portables car il permet d'économiser de l'énergie d'alimentation. En revanche, si vieillissement il y a, alors il sera accéléré par ce mode « dynamique » rapide ( $\approx 10\text{KHz}$ ) sachant que les valeurs maximales plus élevées de tension peuvent induire de forts transitoires en courant et donc des risques d'endommagements.

### B. Utilisation à température variable (mode dynamique)

Un certain nombre d'études de recherche portent sur la commande en mode dynamique de la résistance chauffante [67-71]. Le but de ce mode est de commander la résistance chauffante avec un signal variable. La température du capteur change constamment et la couche sensible est mise dans une configuration qui utilise des phénomènes différents du mode statique. Ce mode tend à diminuer les temps de réponse ainsi que la puissance consommée [72-76]. Il est aussi montré dans la littérature qu'une utilisation dynamique de la température permet d'obtenir de meilleures performances pour le capteur en diminuant les effets de l'humidité et en améliorant la sélectivité [77-81].

Il existe plusieurs types de signaux applicables sur la résistance chauffante (rectangulaire, sinusoïdal, triangulaire, dent de scie, impulsions,...). Nous les avons classés en deux catégories [82] :

- Signaux lentement variables (plusieurs minutes) ; l'excitation est un signal lent, ce qui laisse le temps au capteur de se stabiliser. Ce sont des phénomènes lents qui sont mis en évidence comme les mécanismes de diffusion.
- Signaux variables rapides (de quelques centaines de millisecondes à quelques secondes) ; l'excitation est un signal périodique rapide, un échelon ou une impulsion.

Des études ont été menées sur la comparaison de plusieurs formes de signaux [83, 84] **mais il ne ressort pas de conclusion claire sur l'intérêt d'une forme plutôt qu'une autre.**

La Figure 9 illustre un exemple de réponse d'un capteur à base de SnO<sub>2</sub> soumis à un transitoire thermique rapide (une seconde) en escalier pour quatre gaz différents [85]. Nous pouvons constater que les formes des réponses sont très différentes suivant le gaz. Ce mode dynamique offre une réponse complexe qui permet d'avoir une signature beaucoup plus spécifique à l'ambiance de mesure. En utilisant ce mode de mesure, ce ne sont plus les phénomènes stationnaires qui sont mis en évidence. Il y a en parallèle des modifications chimiques (chimisorption de nouvelles molécules, désorption de certaines déjà présentes, ...), énergétiques (barrières de Schottky, de joints de grains, longueur de Debye, ...) et électriques (concentration, mobilité et répartition des porteurs, mode de conduction, ...).

Pour arriver à exploiter les informations issues des mesures en mode dynamique, il est nécessaire de faire de nombreuses acquisitions pour avoir suffisamment de points à exploiter. Comme nous le verrons plus loin, ce genre de protocole fait appel à des méthodes de traitement du signal pour pouvoir interpréter la grande quantité de données mesurées.

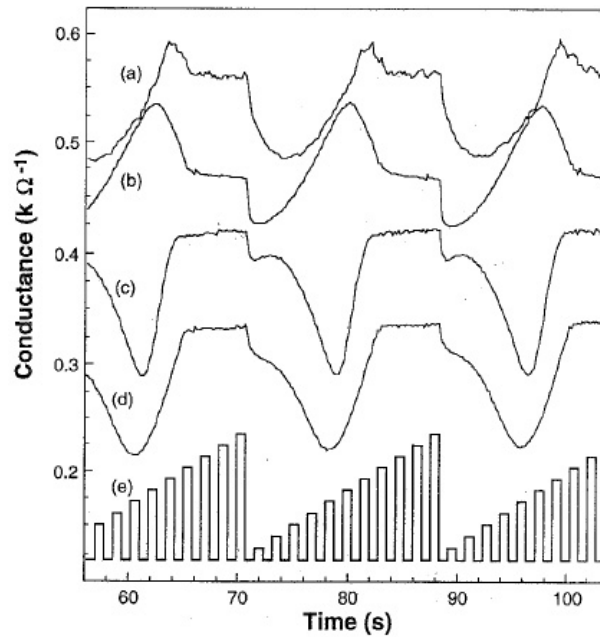


FIGURE 9 : REPOSE EN CONDUCTANCE D'UN CAPTEUR  $\text{SnO}_2$  DOPE PALLADIUM POUR DES TRANSITOIRES DE 1 SECONDE. LES DIFFERENTS GAZ SONT A) ACETONE, B) FORMALDEHYDE, C) ETHANOL, D) METHANOL [85]

### 1.2.5 Les Méthodes de Traitement et d'Analyse des Données

La mesure de la variation de la résistance dite sensible (valeur brute ou relative) donne une information sur la chimie de surface. C'est donc l'image d'une adsorption/désorption des molécules gazeuses mais il est impossible d'en déduire directement la nature du gaz en présence.

Si la réponse était de type strictement additif, une solution consisterait alors à disposer de  $n$  capteurs différents pour identifier  $n$  entités chimiques et il suffirait de résoudre un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues. La difficulté provient du fait que la réponse globale d'un capteur n'est pas exactement l'addition des réponses individuelles aux  $n$  composantes du mélange. En d'autres termes, si l'on a un mélange de  $n$  constituants de concentration  $x_i$ , la réponse du capteur est du type :

$$R = a x_1 + b x_2 + \dots + p x_n \quad \text{ÉQUATION 4}$$

Avec les coefficients  $a, b, \dots, p$  qui sont eux-mêmes fonctions de l'ensemble des concentrations des divers éléments présents :

$$a = f_1(x_1) + f_2(x_2) + \dots + f_n(x_n) \quad \text{ÉQUATION 5}$$

La réponse individuelle de chaque capteur n'est donc pas significative, cependant l'ensemble des  $n$  réponses représente la signature du mélange, c'est-à-dire une combinaison unique de valeurs. Le but du traitement du signal des capteurs chimiques est l'identification et la

quantification des substances mesurées. A la différence de la chromatographie en phase vapeur, un mélange complexe de gaz ou vapeurs peut être analysé par traitement du signal de capteurs non sélectifs sans que les différents constituants du mélange gazeux ne doivent être séparés. Pour ces applications, plusieurs stratégies d'analyse conviennent qui proviennent du traitement du signal multi variables et de la reconnaissance des formes.

Les solutions sont donc de relever davantage d'informations soit avec un seul capteur en jouant sur la température de fonctionnement (mode dynamique), soit avec plusieurs capteurs de nature différente (système multi-capteur, matrices de capteurs, nez électronique, ...) fonctionnant à la même température, soit en utilisant une association des deux approches.

A partir des mesures effectuées par le(s) capteur(s), la partie « intelligente » doit permettre d'identifier la nature d'un gaz (décision qualitative) voire sa concentration (décision quantitative). Il faut tout d'abord définir un descripteur de la mesure, c'est-à-dire un vecteur de données qui décrit la réponse du capteur. Il s'agit de choisir le type de mesure (statique, dynamique), les points de mesure pertinents (et leur nombre), et une éventuelle étape de mise en forme (normalisation, mesures différentielles). Ce descripteur est ensuite utilisé dans une étape de traitement des données pour l'analyser ou le classer (principe de reconnaissance de formes).

Cette partie décisionnelle est une façon de rendre le système « intelligent » et de prendre en compte les effets des paramètres d'influence comme les variations de l'humidité, de la température ambiante mais aussi les effets de dérive [86, 87].

**Les nombreuses méthodes de « reconnaissance de forme » (pattern recognition) [88] se classent en deux catégories : paramétriques et non-paramétriques.**

Les méthodes paramétriques nécessitent des connaissances sur les données analysées. Certaines informations sur les données à traiter sont connues et à l'aide de distributions statistiques l'utilisateur peut les caractériser.

Au contraire, les méthodes non-paramétriques (ACP, AFD, RN)<sup>1</sup> sont des outils d'aide à la décision et l'exploration de données. Elles permettent de faire une analyse sans aucune connaissance statistique des données. Ce sont les méthodes utilisées dans le domaine des capteurs de gaz car elles ne nécessitent aucune autre donnée que la mesure.

---

<sup>1</sup> ACP : Analyse à Composantes Principales  
AFD : Analyse Factorielle Discriminante  
RN : Réseau de Neurones  
Toutes ces techniques sont détaillées dans [4]

L'utilisation d'un réseau de neurones constitue une technique de traitement de données très développée permettant de remplir différentes fonctions. Il existe plusieurs types de réseaux de neurones qui peuvent faire des prévisions, élaborer des modèles, reconnaître des formes ou des signaux, ... C'est un modèle de calcul schématiquement inspiré du fonctionnement de vrais neurones biologiques.

Un réseau de neurones est un agencement de ces neurones<sup>2</sup> sur différentes couches. Si les sorties de chaque neurone ne sont connectées qu'à la couche suivante, on parle de réseau non-bouclé (réseau de la Figure 10b). Au contraire, un réseau bouclé présente des neurones dont la sortie est connectée à des entrées de couches précédentes.

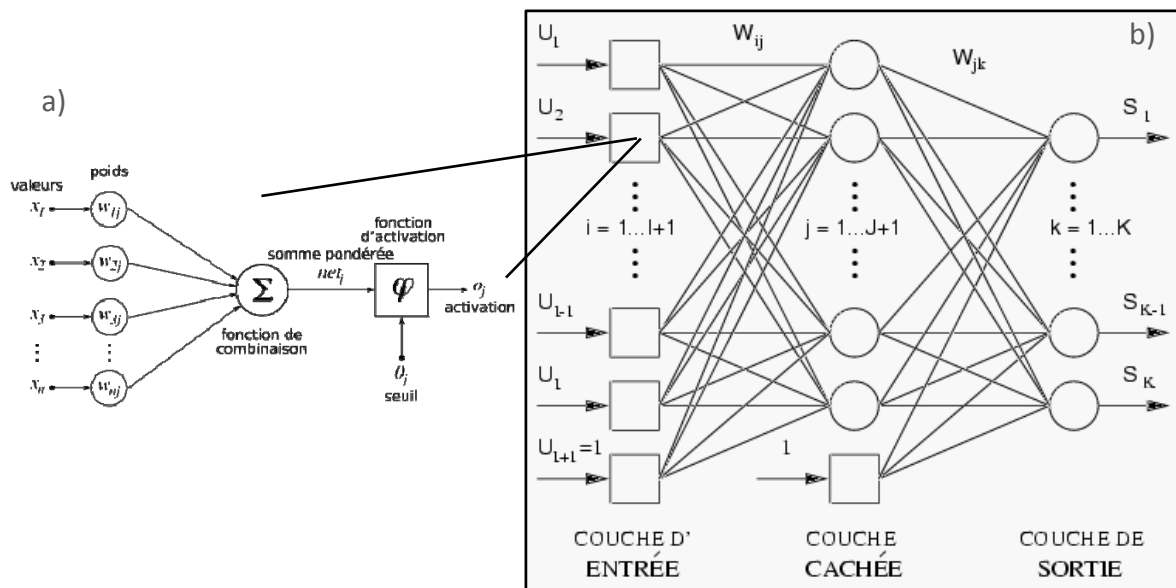


FIGURE 10 : STRUCTURE D'UN RESEAU DE NEURONE. A) NEURONE FORMEL B) STRUCTURE GENERALE D'UN RESEAU DE NEURONE NON BOUCLE.

Le choix du nombre de couches, du nombre de neurones sur chaque couche, des fonctions d'activation, des connections entre les neurones des différentes couches offrent une grande diversité de fonctionnements et un large panel d'applications possibles [89].

### 1.2.6 La Modélisation

Dans notre domaine, le rôle d'une modélisation peut se définir comme la conception d'une représentation du système étudié, et ce à plusieurs niveaux : i) au niveau des interactions gaz-solide, ii) au niveau de la transduction (chimique – électrique), iii) au niveau comportemental multiphysique.

<sup>2</sup> Un neurone dit formel (Figure 10a) est une fonction non linéaire bornée. Il utilise une combinaison de ses entrées et une fonction d'activation pour définir la valeur de sortie.

### A. Modélisation des interactions gaz-solide

Elle consiste à modéliser des phénomènes ou des mécanismes du système considéré. Pour les capteurs de gaz à oxydes métalliques, c'est une approche théorique qui sert surtout à formaliser des mécanismes au niveau réception. Il s'agit des modélisations physico-chimiques, des réactions chimiques de surface (bilan des réactions), des interactions atomiques (ab-initio et monte-carlo). Il y a dans la littérature quelques travaux focalisés sur ces aspects de compréhension des phénomènes physico-chimiques associés à la détection [90,91]. Nous avons développé dans nos travaux (synthétisés dans la partie 2) une modélisation bien plus poussée pour décrire ces interactions gaz-solide.

### B. Modélisation de la transduction

Le but est de créer un modèle comportemental. Le système peut être décrit avec une loi mathématique (aspect boîte noire) ou des lois physico-chimiques).

La finalité d'une modélisation « comportementale » est de rapprocher une entrée à une sortie, avec des lois différentes. Soit le modèle est utilisé pour faire de la prédiction ou de l'identification (modèle comportemental électrique par exemple [92]), soit il permet de comprendre le lien entre les entrées et les sorties (modèle physique).

La modélisation des capteurs de gaz peut être utilisée pour la compréhension du fonctionnement de la détection ou pour faire la corrélation entre un (des) paramètre(s) et le comportement global (calculs DFT (Density Functional Theory), équation de Poisson ou théorie de Wolkenstein). Ces différentes approches depuis longtemps présentées dans la littérature et la diversité des modèles existant soulèvent la grande difficulté de cet exercice. Cette complexité souligne la difficulté de modéliser les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique et la non-existence d'un modèle général/universel reconnu.

L'ensemble de ces outils a été synthétisé dans la thèse de C. Tropis [6].

### C. Modélisation Multiphysique

Ce type de modélisation consiste à étudier/prédire le comportement (thermique, électrique, mécanique, fluide, ...) d'une structure en 2D et/ou 3D grâce à des logiciels de simulation multiphysiques comme CATIA, ANSYS ou COMSOL. Dans le cas des microcapteurs de gaz en technologie silicium, la majorité des études se sont penchées sur le comportement électrothermique des plateformes chauffantes de toutes formes [93-96]. Malgré un niveau de complexité plus important, il existe aussi un certain nombre d'études sur le comportement thermo-mécanique des structures notamment lorsque le capteur est basé sur une membrane fermée ou suspendue, ou sur des poutres vibrantes [97].

### I.2.7 Les Limitations actuelles

Nous avons rappelé les différents volets d'études autour de la détection de gaz par capteur à oxyde métallique. Malgré un très grand nombre d'études menées depuis plus de 50 ans, nous constatons que ce type de capteur présente toujours aujourd'hui un bilan des performances relativement mitigé à savoir :

- Une très bonne sensibilité à un grand nombre de gaz
- Une bonne reproductibilité sur du court terme
- Des temps de réponse et de recouvrement relativement brefs.

MAIS aussi :

- Une mauvaise sélectivité (la couche sensible peut réagir de la même manière sous l'influence de gaz différents).
- Une mauvaise stabilité concrétisée par une dérive de la ligne de base.
- Une mauvaise reproductibilité de la sensibilité à moyen et long terme mais aussi de capteur à capteur.

Le tableau suivant récapitule ce bilan sur trois domaines : la modélisation et la connaissance des phénomènes, la technologie, le mode de fonctionnement et le traitement du signal associé.

TABLEAU 4 : BILAN DES LIMITATIONS DES PERFORMANCES DES CAPTEURS A OXYDE METALLIQUE

Domaine	« Etat des lieux »
Modélisation comportementale	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mauvaise connaissance des réactions complètes dans un mélange complexe (mise en compétition des réactions de différentes molécules à la surface du capteur)</li> <li>• Mauvaise connaissance des dynamiques de réaction</li> <li>• Les modèles sont généralement empiriques</li> </ul>
Technologie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Plateforme chauffante</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Problème de robustesse des membranes suspendues</li> <li>- Température de fonctionnement limitée à 450°C</li> <li>- Dérive des performances au cours du temps</li> <li>- Consommation en puissance autour de 100 mW en continu pour la technologie sur membrane fermée (bien au-delà pour les capteurs commerciaux sur substrat massif)</li> </ul> </li> <li>• <u>Couche sensible</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de nombreux matériaux en termes de composition et de structure</li> <li>- Difficultés d'intégration avec reproductibilité/répétabilité (de capteur à capteur) vers l'industrialisation</li> </ul> </li> </ul>
Mode de fonctionnement et traitement du signal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>A Température constante</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique de commande et de lecture simple</li> <li>- Capteur stable thermiquement et mécaniquement MAIS</li> <li>- Peu de sélectivité d'où la nécessité de multiplier le nombre de mesures à partir de capteurs différents</li> </ul> </li> <li>• <u>A Température variable</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Capteur en transitoire thermique et donc mécanique : problème de robustesse/durée de vie</li> <li>- Electronique de commande /mesure plus complexe</li> <li>- Nécessité d'acquisition très rapide (circuit rapide et précis)</li> <li>- Méthodes d'analyses lourdes car beaucoup de points de mesure =&gt; Temps d'analyse et consommation élevés</li> </ul> </li> </ul> <p>Technique de traitement d'images par analyses matricielles ou réseau de neurones (système complexe et long)</p>

Ces limitations actuelles sont également de vrais freins au développement de dispositifs embarqués ou pour les réseaux de capteurs distribués qui nécessitent les performances spécifiques que n'ont pas les capteurs à oxydes métalliques aujourd'hui. **C'est exactement ce qui a motivé nos recherches, dès le début des années 2000.**



### II. VOIES DE RECHERCHE ACTUELLES SUR LES CAPTEURS DE GAZ A OXYDES METALLIQUES

Les recherches actuelles issues de la littérature sur ces capteurs de gaz, portent sur l'amélioration des performances du capteur mais aussi du système de détection global. Nous pouvons essentiellement répartir ces voies de recherche sur les principaux objectifs suivants :

De manière très générale sur les capteurs de gaz :

- La technologie des **Capteurs fonctionnant à faible température voire à température ambiante** par différentes méthodes de transduction : MEMS, NEMS (cantilevers fonctionnalisés), colorimétrie, fluorescence, cataluminescence
- La miniaturisation de systèmes optiques et physiques performants (capteurs Infra-rouge, micro colonne chromatographique)
- Les **Nez électroniques**, matrices de capteurs et réseaux de capteurs distribués

Plus précisément sur les capteurs à oxydes métalliques :

- La technologie des plateformes chauffantes plus stables, plus robustes et à faible consommation
- Le développement de « **Nouveaux matériaux** » sensibles dans la majorité des cas **Nanostructurés** (Nanoparticules, Nanofils, NanoBatônnetts, intégration de nanotubes de carbones, de quantum dots) mais aussi des matériaux composites (combinaison d'oxydes métalliques, ferrites), des polymères semiconducteurs, sans oublier les ajouts de catalyseurs ou « d'éléments dopants » variés, ...
- Les **nez électroniques intégrés** dans le sens où l'on développe sur un même substrat, une matrice de capteurs identiques ou différenciés.
- Les **modes de fonctionnement et de traitement des données** plus performants pour les « **Smart sensors** ».

Ces recherches sont focalisées sur les trois performances de base que sont la sensibilité, la sélectivité et la stabilité en agissant sur le capteur lui-même par la modification des techniques physiques d'élaboration (technologie, morphologie, dopage, filtre, température) ou en agissant mathématiquement sur les données issues du capteur (traitement du signal, reconnaissance de forme), ou encore sur l'association des deux [93].

Dans cet optique d'évolution, nous pouvons également séparer clairement les recherches dite « amont » visant à découvrir de nouveaux concepts de transduction, à tester de nouveaux matériaux ou manipuler des matériaux nanostructurés ultra sensibles du fait de leur grand rapport surface/volume, puis les recherches très appliquées, en accord avec les besoins industriels, visant à réduire les dimensions, diminuer la puissance consommée, diminuer le prix de revient tout en essayant d'augmenter les performances de cellules existantes [93, 98]. Comme nous l'avons dit précédemment, ces voies de recherche sont bien entendu corrélées aux performances attendues des capteurs donc au cahier des charges applicatif. Le tableau suivant récapitule les principaux paramètres d'influence sur les principales caractéristiques des capteurs. Les travaux de recherche d'une équipe sont généralement ciblés sur un (et parfois plusieurs) de ces paramètres intrinsèques liés au capteur.

TABLEAU 5 : PARAMETRES D'INFLUENCE SUR LES CRITERES DE PERFORMANCES DES CAPTEURS DE GAZ A OXYDE METALLIQUE

Caractéristiques Capteur	Paramètres d'influence intrinsèques	Paramètres externes
Sensibilité au gaz	<b>Couche sensible :</b> - matériau - structure (porosité, organisation cristalline, ...) - dopage <b>Température de fonctionnement</b>	- Température et humidité ambiante - Gaz interférents, flux - Packaging - Système de pré-concentrateur
Sélectivité	- <b>Matériau sensible</b> - <b>Dopage</b> - <b>Mode opératoire (T variable)</b>	Filtrage passif ou actif
Stabilité	<b>Maitrise de la technologie :</b> - plateforme chauffante (dérives thermo mécaniques de la structure globale à hautes temp.) - stabilité de la structure du matériau sensible (évolution morphologique)	Conditions de mesure (influence des variations de flux, de température et humidité ambiante)
Réversibilité	Nature du matériau sensible vis-à-vis du gaz à détecter Structure, morphologie Température de fonctionnement et de désorption	Problème d'empoisonnement de la surface du capteur (carbonates de surface, Packaging, Colles, environnement)
Temps de Réponse et de recouvrement	<b>Technologie :</b> - inertie thermique du capteur - structure, morphologie, épaisseur de la couche sensible	Packaging, choix du positionnement du capteur, volume de la cellule de mesure
Reproductibilité	<b>Réponse capteur :</b> - stabilité du matériau sensible - Température de fonctionnement et de désorption <b>Capteur à capteur :</b> - Incertitude technologique - méthode de dépôt de couche sensible	Variabilité des conditions de mesures

Beaucoup d'équipes de recherche à travers le monde travaillent depuis plusieurs décennies sur l'optimisation des performances des microcapteurs de gaz. Nous avons tenté de dresser en annexe (sans pouvoir être parfaitement exhaustif), un tableau qui regroupe les principales équipes de recherche et leur(s) domaine(s) de recherche sur ces capteurs de gaz.

Nous pouvons constater que la majorité de ces équipes focalisent leur recherche sur les mêmes principaux objectifs que sont les technologies de plateformes chauffantes (de moins en moins explorées aujourd'hui), les nouvelles structures de couches sensibles composites et/ou nanostructurées, le mode opératoire des capteurs avec la température de fonctionnement variable et enfin les circuits de traitement du signal issus de matrices de capteurs vers les nez électroniques intégrés.

Nous pouvons d'ores et déjà, grâce à ce tableau, positionner nos recherches dans ce contexte riche et très concurrentiel.

### II.1. Technologie des plateformes chauffantes

Dans la littérature, les capteurs à oxydes métalliques utilisent à ce jour, deux types de plateformes chauffantes : soit sur substrat massif isolant (plus ou moins aminci 250-400  $\mu\text{m}$ ) comme le montre le schéma de la Figure 11, soit sur substrat très aminci de type membrane (1-5  $\mu\text{m}$ ) pour minimiser la puissance consommée et l'inertie thermique.

#### II.1.1. Plateformes chauffantes à base de substrats massifs isolants

Il est donc possible de trouver dans la littérature des plateformes sur substrat massif en alumine [99,100], en verre [101], en saphir [102], en arséniure de gallium GaAs [103] et plus récemment en polymères [104,105].

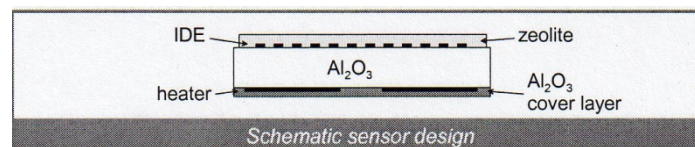


FIGURE 11 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE PLATEFORME CHAUFFANTE A BASE DE SUBSTRAT MASSIF D'ALUMINE [99]

La résistance chauffante peut être soit en face arrière du substrat, soit isolée en face avant ou « enterrée » comme le montre la Figure 12 qui représente une structure en polyimide avec des métallisations en platine [105]. Cette structure « souple » permet d'atteindre la température de 325°C pour une puissance consommée de 130mW.

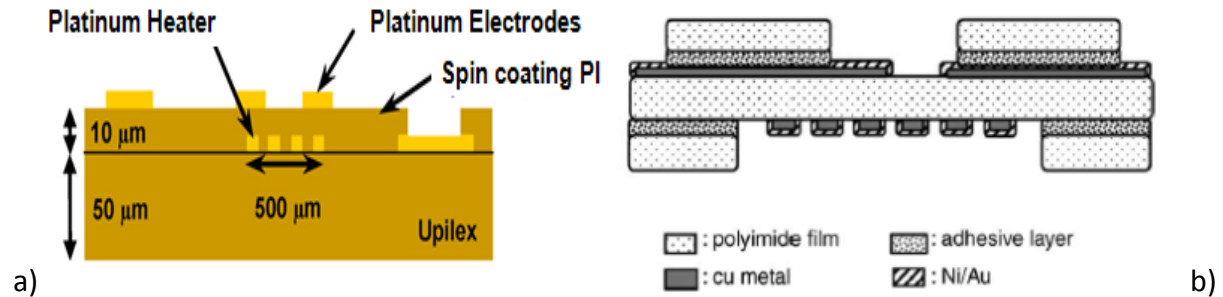


FIGURE 12 : PLATEFORME SUR SUBSTRAT : A) METALLISATIONS SUR UNE FACE DU SUBSTRAT [105]; B) SUR SUBSTRAT AMINCI

La Figure 12 b) est un exemple de plateforme sur substrat aminci avec la résistance chauffante en face arrière. En revanche, ce système n'est conçu que pour un fonctionnement à basse température (autour de 100°C environ avec 80mW).

Il est clair que le choix des matériaux est capital pour réaliser cette plateforme chauffante. Même si la température maximale atteinte par les structures précédentes en polymère est convenable (350°C), elle reste insuffisante pour beaucoup d'applications ainsi que pour la désorption de certaines molécules fixées à la surface de la couche sensible.

Il existe aujourd'hui des dispositifs commercialisés basés sur la structure à substrat massif sur céramique (alumine). Nous pouvons citer par exemple les capteurs de la série SP développés par la société FIS Inc. [106]. Ces plateformes atteignent 400°C (température typique de fonctionnement) pour une puissance consommée de l'ordre de 400mW. Cette consommation peut être améliorée par la réalisation d'une structure multicouche avec des matériaux spécifiques. C'est notamment le cas du capteur de monoxyde de carbone (CO) réalisé récemment par la société Figaro [107] constitué d'un substrat en alumine, d'un heater (en RuO<sub>2</sub>) isolé thermiquement par du verre. La puissance consommée est alors réduite par un facteur deux en mode continu.

### II.1.2. Plateformes chauffantes sur membranes

Construit sur le même principe que les plateformes précédentes, la plateforme sur membrane a pour principal but de réduire la puissance consommée tout en minimisant l'inertie thermique. Cet objectif est favorisé par le développement de la microélectronique qui permet la miniaturisation et l'intégration de dispositifs. Elle est basée sur la technologie silicium et comporte de façon générale, un substrat en silicium sur lequel repose successivement une membrane, l'élément chauffant et les connexions électriques. Dans cette section, nous citerons d'abord les différentes structures existantes ; ensuite nous synthétiserons les techniques de réalisations ainsi que les matériaux utilisés.

Deux principaux types d'architectures sont à distinguer :

- ❖ **les structures dites fermées** [108,109] présentées sur la Figure 13. Elles consistent en une ouverture de la face arrière du substrat afin de ne laisser qu'une fine membrane servant de support mécanique. L'homogénéité de cette distribution de la température sur la surface active peut être améliorée (au détriment de la puissance consommée) en laissant pendant la gravure un îlot conducteur thermique (en silicium par exemple) sous la zone active comme référencé à la Figure 13b). Les travaux effectués en laboratoire [35] ont montré qu'il était possible d'augmenter l'homogénéité de température d'un facteur quatre avec une puissance consommée multipliée par deux (pour  $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $P=75\text{mW}$  pour la structure a) et  $P=140\text{mW}$  pour la structure b))[110].

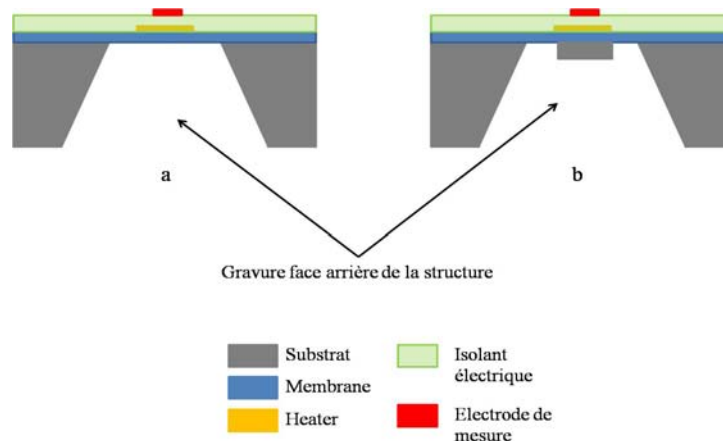


FIGURE 13 : PLATEFORME FERMEE : A) SANS ILOT DE SILICIUM B) AVEC ILOT DE SILICIUM [35, 111]

Certains capteurs commerciaux ont une structure comparable à celle de la Figure 13a) (sans îlot). Nous pouvons citer les capteurs MICS de la société E2V Sensors [112,113]. Ces dispositifs, basés sur la technologie Silicium, disposent d'une résistance chauffante soit en polysilicium, soit en platine. Ils nécessitent une puissance de consommation moyenne de 50 à 80mW pour atteindre une température d'environ 350-400°C.

- ❖ **les structures suspendues** [114-116] dites compatibles à la technologie CMOS, car la libération de la structure s'effectue par la face avant du substrat. La zone active du capteur est alors réduite à une petite surface suspendue au substrat par des bras de suspension comme le montre la Figure 14. D'un point de vue purement thermique, elle est préférée à la structure fermée puisqu'elle permet une bien meilleure isolation (moins de pertes thermiques par conduction vers le substrat) et donc une consommation en puissance minimisées. Un autre avantage de cette plateforme réside dans sa fabrication [116] (rapidité et coût). En effet, l'ensemble des procédés de fabrication se déroule sur la face avant, les alignements de masque se font sur une

face contrairement aux plateformes fermées qui nécessitent un alignement double face.

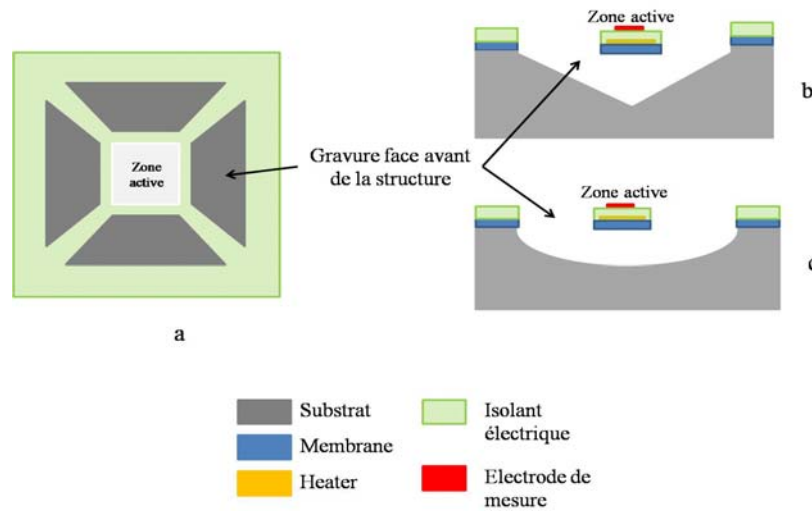
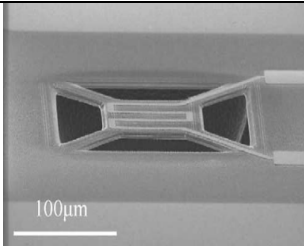
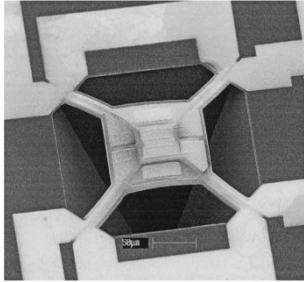


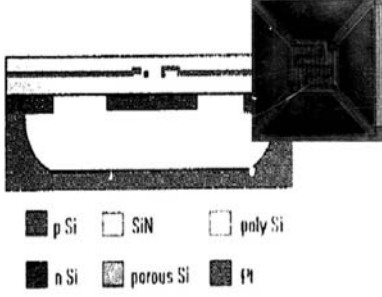
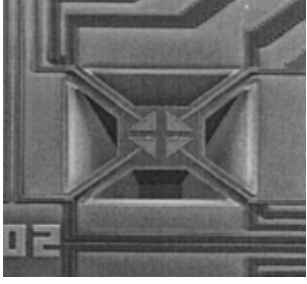
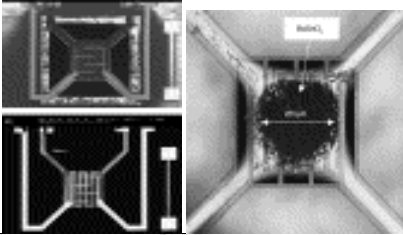
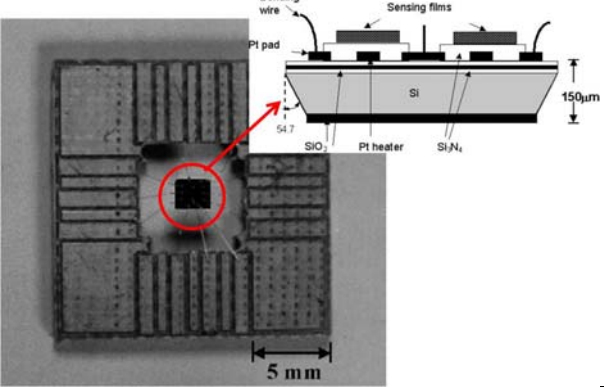
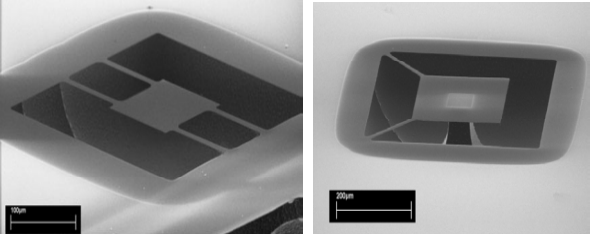
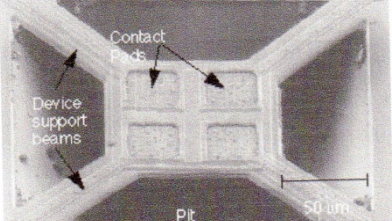
FIGURE 14 : PLATEFORME SUSPENDUE A) VUE FACE AVANT ; B ET C DEUX EXEMPLES DE GRAVURE

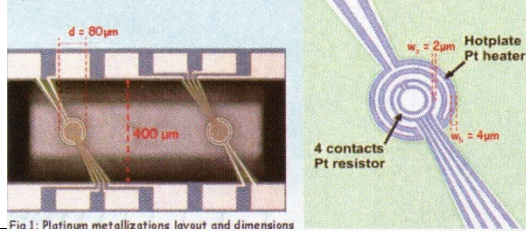
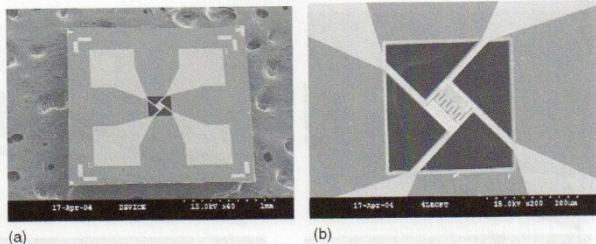
Le Tableau 6 énumère les principaux dispositifs réalisés dans les laboratoires de recherche (aucune de ces structures n'est commercialisée à ce jour). Comme nous pouvons le voir, il est possible d'atteindre les températures classiques de fonctionnement pour une puissance consommée relativement basse suivant les matériaux et géométries utilisés.

TABLEAU 6 : QUELQUES EXEMPLES DE PLATEFORMES SUSPENDUES

Plateformes suspendues	Matériaux et performances	Réf.
	Structure suspendue par 4 bras de suspension <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat Si</li> <li>• Membrane Si poreux 4µm + SiO<sub>2</sub> TEOS</li> <li>• Heater Ti/Pt ou polysilicium</li> </ul> Environ 15mW pour atteindre 300°C	[115]
	Structure suspendue par 4 bras de suspension <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat Si</li> <li>• Membrane SiO<sub>2</sub> thermique</li> <li>• Heater polysilicium</li> <li>• Double couche d'isolation SiO<sub>2</sub></li> <li>• Electrodes de mesure multicouches (Titane-Tungstène-Or)</li> </ul> Environ 12mW nécessaire pour atteindre 300°C	[117]

## Partie 1 : Cadre de l'Etude

	<p>Structure suspendue par 4 bras de suspension en nitrure de silicium</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat Si</li> <li>• Membrane Si poreux</li> <li>• Heater polysilicium avec contacts en Ti/Pt</li> <li>• Isolation électrique <math>\text{SiN}_x</math> LPCVD</li> <li>• Electrodes de mesure en Ti/Pt</li> </ul> <p>Environ 15mW nécessaire pour atteindre 200°C</p>	<p>[118]</p>
	<p>Structure suspendue par 4 bras de suspension en nitrure de silicium</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrat Si</li> <li>• Heater polysilicium incorporé dans du <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>• Plaque métallique pour conduire la chaleur</li> <li>• Electrodes de mesure Pt</li> </ul>	<p>[119]</p>
	<p>Structure (<math>\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4</math>) suspendue carrée (<math>400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}</math>) à 4 bras Heater en Ti/Pt (20/200nm)</p>	<p>[120]</p>
	<p>Substrat Silicium aminci à <math>150\mu\text{m}</math> Environ 100mW nécessaire pour atteindre 400°C</p>	<p>[121]</p>
	<p>Structures bicouches <math>\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4</math> suspendues à 2 et 4 bras de <math>100\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}</math> ; épaisseur <math>1\mu\text{m}</math>. utilisées comme base pour microhotplate.</p>	<p>[122]</p>
	<p>Heater en polySi, structure carrée (<math>100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}</math>) à 4 capteurs sur membrane suspendue à 4 bras :</p>	<p>[123]</p>

 <p>Fig 1: Platinum metallizations layout and dimensions</p>	<p>Structure (<math>\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4</math>) circulaire de <math>80\mu\text{m}</math> de diamètre suspendue par 2 bras Heater en platine <math>400^\circ\text{C} - 10\text{mW}</math></p>	<p>[124]</p>
 <p>(a) (b)</p>	<p>Structure suspendue de <math>85\mu\text{m}</math> de côté et <math>10\mu\text{m}</math> d'épaisseur. <math>350^\circ\text{C}</math> avec <math>220\text{mW}</math>. La structure à <math>4\mu\text{m}</math> d'épaisseur fait chuter la consommation à <math>61\text{mW}</math> à <math>350^\circ\text{C}</math>.</p>	<p>[125]</p>

Malgré ces performances thermiques très intéressantes, nous pouvons être perplexes quant à la stabilité mécanique du dispositif à haute température surtout si l'on travaille à température variable (mode pulsé) et si l'on doit intégrer des matériaux fortement contraints (couche sensible) en plus des diverses couches qu'intègre la plateforme (la membrane, l'élément chauffant et les connexions électriques). La principale limitation de toutes ces structures est leur fragilité mécanique liée aux déformations en température. Ces déformations peuvent être importantes et générer, outre les problèmes de rendement de fabrication et de rupture totale [120], des contraintes de cisaillement et de torsion au niveau de la couche sensible entraînant des fissures voire son décollement. A ce titre, la couche sensible doit nécessairement être mince (pas de couche épaisse) pour limiter ces contraintes.

Le constat est aujourd'hui sans équivoque : la plupart de ces plateformes suspendues ont été développées au début des années 2000 et ne sont toujours pas aujourd'hui transférées vers l'industrie. En effet, ce manque de robustesse n'autorise pas l'industrialisation de ce type de plateformes chauffantes et donc de capteur, surtout s'il doit fonctionner à température variable.

## II.2. Les Matériaux chimiquement sensibles

Les voies de recherche sur les matériaux sensibles aux gaz se répartissent en deux grandes familles : ceux pour la détection et ceux pour le filtrage, même si la combinaison des deux sont également explorés dans l'objectif de développer un détecteur de gaz sélectif.

### II.2.1. Pour la détection

Depuis les années 60, les oxydes métalliques sont les matériaux les plus utilisés pour la détection de gaz (comme nous l'avons dit au paragraphe I.2.3) du fait de leur état de surface et de leur aptitude à réagir avec le dioxygène. Cette adsorption est favorable à l'oxydation



ou à la réduction des gaz présents à la surface. Parmi les plus utilisés, nous trouvons le SnO<sub>2</sub>, le WO<sub>3</sub> et le ZnO, y compris dans les capteurs commerciaux. La plupart de ces matériaux, généralement déposés en couche mince par des techniques classiques de la microélectronique, sont regroupés dans un tableau synthétique de la thèse de Pamela Yoboue [7]. Une étude récente porte malgré tout sur les performances d'une couche très mince de SnO<sub>2</sub> (26 Å) déposée par ALD (Atomic Layer Deposition) sur un substrat massif d'alumine [126]. L'article montre une très bonne sensibilité au CO pour les très faibles épaisseurs. De manière générale, beaucoup de recherche portent sur l'élaboration de nouveaux matériaux soit à base d'oxydes métalliques et souvent nanostructurés soit à base de polymères.

### A. Les oxydes nanoparticulaires

Depuis les années 1990, les recherches se sont orientées vers la synthèse de matériaux nanostructurés (nanoparticules) avec une porosité intergranulaire importante pour améliorer grandement la surface effective et donc la sensibilité [127]. En effet, N. Yamazoe a proposé une modélisation qui montre l'augmentation de la sensibilité lorsque la taille des grains d'oxydes métalliques diminue [128,129].

Le principal verrou est de développer un matériau plus performant mais également aussi stable dans le temps que les couches compactes. En effet, les problèmes de dérive dans le temps sont très souvent observés notamment dus à des phénomènes de grossissement de taille des nanoparticules ou d'agglomération de particules entre elles.

### B. Les oxydes composites

D'après quelques résultats récents dans la littérature, la combinaison d'oxydes semi-conducteurs différents peut augmenter significativement les performances de détection. En effet, plusieurs structures mixtes (SnO<sub>2</sub>-ZnO ; SnO<sub>2</sub>-CuO ; SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ; CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [130] ; CeO<sub>2</sub>-CuO ; RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> [131] ; BaTiO<sub>3</sub>-CuO [132] ; MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [133], CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [134] ...) ont été réalisées et ont montré des propriétés intéressantes pour la détection de certains gaz (notamment du CO<sub>2</sub>) [132] en termes de sensibilité, de temps de réponse et de recouvrement ainsi que de reproductibilité. Cette amélioration des performances est généralement expliquée par la formation d'une résistance élevée entre les grains de différente nature qui forment une hétérojonction. Si les matériaux sont de type opposé comme SnO<sub>2</sub> et CuO, il s'agira alors d'hétérojonction PN. A titre d'exemple, en présence du gaz H<sub>2</sub>S, le CuO se transformerait en composé métallique CuS ce qui entraîne une forte diminution du niveau de résistance du matériau composite [135]. Hwang et al. [136] ont

démontré que le composite SnO<sub>2</sub>-ZnO présentait une sensibilité au NO<sub>2</sub> 33 fois plus élevée qu'avec un oxyde métallique seul (ZnO).

Par ailleurs, la composition de films minces de BaTiO<sub>3</sub>-CuO (avec ou sans additif d'argent) a permis d'obtenir une réponse très intéressante et quasi-linéaire au CO<sub>2</sub> (entre 0 et 2000ppm) ce qui n'a pas été possible avec des oxydes métalliques simples. Dans le même esprit, la détection de CO<sub>2</sub> a été démontrée avec l'utilisation de CuO et de ferrites [137].

Pour conclure, la détection de CO<sub>2</sub> ou de traces de gaz cible (au niveau sub ppm) dans un mélange gazeux complexe, peut être améliorée grâce à l'effet synergique d'une composition d'oxydes mixtes bien choisis pour une détection plus sélective des gaz. Cette voie de recherche reste donc une piste intéressante pour l'industrialisation de nouveaux microcapteurs de gaz.

### C. Les nanotubes de carbone

Dans les années 2000, bon nombre d'équipes de recherche ont utilisé les nanotubes de carbone (largement utilisés dans beaucoup d'autres domaines), soit comme matériau sensible soit aujourd'hui comme additif dans la synthèse de couche sensible d'oxyde métallique [138]. Le choix du matériau sensible et l'adjonction des nanotubes de carbone ont permis de montrer quelques bons résultats de détection.

Les principaux avantages de l'utilisation de nanotubes de carbone sont :

- un rapport surface de détection/volume nettement plus avantageux ; nous pouvons obtenir des dispositifs extrêmement sensibles
- la possibilité d'obtenir des dispositifs très rapides en réponse (le phénomène de détection se base sur le transfert de charge)
- la possibilité de travailler à température ambiante (consommation énergétique donc très réduite)
- la réalisation compatible avec les procédés CMOS déjà existants.

Des capteurs à base de CNTFETs ont déjà été réalisés, testés et analysés [139-142]. Un des plus intéressants exemples est celui proposé par le « NASA Ames research center » aux États-Unis [143].

**Là encore, les verrous restent la stabilité et la reproductibilité des performances pour en faire un « bon capteur ».**

### D. Les nanofils

La croissance de nanofils fait l'objet de nombreuses recherches dans plusieurs domaines depuis 2003. Généralement, ces structures sont des fils qui ont typiquement un diamètre de 10 à 100 nm avec une longueur de un à quelques  $\mu\text{m}$ .

Deux techniques d'élaboration existent :

- l'approche « top down » qui consiste à graver le matériau à travers une grille nanométrique lithographiée (nanolithographie).
- l'approche « Bottom up » qui consiste à faire croître un matériau soit par voie chimique/électrochimique soit par phase vapeur (technique VLS (Vapeur, Liquide, Solide), VS (Vapeur-solide) ou réactions carbothermales / évaporation thermique [144]). Le principal verrou de cette technique, intéressante car peu onéreuse, reste la manipulation et l'intégration de ces nanofils pour les utiliser comme dispositifs de mesure ou des capteurs.

Concernant les capteurs à oxydes métalliques, quelques équipes abordent le thème des nanofils comme matériau sensible. L'une d'entre elles s'intéresse plus particulièrement à l'influence du temps de croissance des nanofils sur la détection des gaz [145,146]. Un exemple de capteur est le présenté sur la Figure 15 :

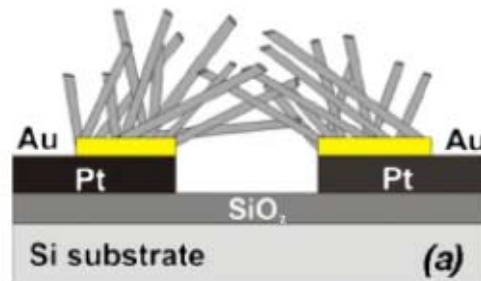


FIGURE 15 : SCHEMA DU CAPTEUR MOX ET DES NANOFILS DE  $\text{SnO}_2$

Une étude très récente fait une synthèse sur la détection de gaz par des nanofils métalliques ou d'oxydes métalliques [147]. Le modèle physico-chimique y est expliqué pour montrer l'effet du dopage à l'or sous forme de nanoparticules ou de nanobâtonnets.

La nanostructure de type nanofils est particulièrement intéressante puisqu'elle permet, d'après la littérature [148-150], de :

- Réduire le seuil de détection des gaz au niveau du ppb
- Réduire la température de fonctionnement entre l'ambiante et  $100^\circ\text{C}$  (ce qui réduit la consommation de ces capteurs)
- Réduire de temps de réponse et de recouvrement.

En revanche, comme pour les capteurs à nanotubes de carbone, la notion de sélectivité n'est toujours pas améliorée par rapport aux couches d'oxydes métalliques classiques.

Une récente étude porte sur la conception d'un capteur de gaz ayant pour couche sensible des nanotubes creux de SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés au Palladium [151]. Enfin, très peu d'études ont fait état des mécanismes physico-chimiques qui démontrent ce gain de performance.

### E. Les polymères

Dans la dynamique du développement de l'électronique souple « tout polymère », nous avons vu leur utilisation en tant que substrat. Depuis le milieu des années 90 et principalement le début des années 2000, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'utilisation de polymères conducteurs en guise de matériau sensible. Globalement, il en existe quatre principaux :

- Le Polyaniline (PAni)
- Le Polypyrrole (PPy)
- Le Poly 3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT)
- Les Phtalocyanines (MPc) [152,153]

Ces matériaux et bien d'autres ont été utilisés pour des capteurs aussi bien conductimétriques qu'à ondes acoustiques (SAW)[154]. Le tableau suivant récapitule les avantages et inconvénients de ces matériaux sensibles.

TABLEAU 7 : BILAN DES AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES CAPTEURS A BASE DE POLYMERES CONDUCTEURS [155]

Avantages	Inconvénients
Capteurs à température ambiante	Sensibilité à la température ambiante
Facile à réaliser de manière répétable	Sensibilité à l'humidité et à la pression
Possibilité d'Ajustement des propriétés physiques , chimiques et électriques	Faible sélectivité
Bonne sensibilité (autour du ppm)	Dérive des performances au cours du temps
Temps de réponse de qq secondes pour les couches les plus minces	Problème d'irréversibilité ou d'empoisonnement (durée de vie limitée)

L'équipe américaine de Matt Aldissi en Floride, a mis en évidence une sensibilité remarquable (<ppb) avec les nanocomposites ultra fins associant les polymères conducteurs et des nanoparticules d'oxydes métalliques comme le SnO<sub>2</sub> et le TiO<sub>2</sub> [156].

Enfin, une nouvelle voie a été récemment ouverte en utilisant des polymères à empreinte moléculaire (MIPs) [157] pour différents types de capteurs (résistifs, SAW, QMB, GFET). Ces matériaux ont la particularité d'avoir un temps de réponse relativement court (1s) et surtout de ne reconnaître qu'une seule molécule c'est-à-dire d'être extrêmement sélectifs. En contrepartie, ils sont difficilement réversibles ce qui ne laisserait entrevoir que des applications « monocoup » comme pour la détection d'explosifs, de gaz organophosphorés (détecteurs pour la protection contre les attaques chimiques) ou encore pour l'analyse biochimique.

### II.2.2. Pour le filtrage

Comme nous avons pu le constater, les matériaux utilisés comme couche sensible des capteurs de gaz ne sont quasiment pas ou peu sélectifs. Pour tenter d'améliorer ces détecteurs, une solution consiste à ajouter une couche dite filtrante. Pour cela, trois approches existent :

- Les filtres passifs externes au capteur. Ce type de filtre empêche physiquement certains interférents de réagir avec le capteur. Les filtres les plus courants sont constitués de charbons actifs [158]. Le principe est de bloquer physiquement les molécules en fonction de leur taille (protection vis-à-vis de l'eau ou encore de la poussière).
- Les filtres passifs recouvrant la couche sensible (polymères, matrice poreuse) [159] (même rôle que précédemment).
- Les filtres actifs constitués d'une matrice poreuse (ou d'un matériau poreux) fonctionnalisée pour sélectionner (catalyser) chimiquement certains gaz et n'en laisser passer que certains autres. Certains gaz sont oxydés ou réduits à son contact [160]. Ces réactions étant elles aussi catalysées par la température, ces filtres peuvent être « pilotés » en température.

Enfin, une autre approche consiste à utiliser des interfaces différentes métal/Oxyde Métallique pour « différencier » la réaction de certains gaz [161].

### II.3. Mode opératoire et traitement du signal

A ce jour, les capteurs de gaz à oxydes métalliques commerciaux fonctionnent en régime statique, c'est-à-dire que la puissance appliquée sur la résistance chauffante est constante, même si certains dispositifs intègrent une impulsion à plus haute température pour faciliter

la désorption et donc le retour à la ligne de base. Malgré un manque crucial de sélectivité, cela reste encore aujourd'hui le fonctionnement le plus simple (et donc le moins cher) à mettre en œuvre, avec un minimum de points de mesure à traiter.

Pourtant, comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.4, faire fonctionner un capteur à différentes températures peut être équivalent à plusieurs capteurs différents fonctionnant à températures constantes.

Cette notion de fonctionnement à température variable a été initiée au milieu des années 90 par l'équipe de Semancik [162]. Depuis, les principaux acteurs de recherche dans ce domaine ont essayé de définir un protocole de fonctionnement et de mesure permettant une amélioration significative de la sélectivité [163-168].

Bon nombre de profils de température sont toujours étudiés pour tenter de trouver le mode de fonctionnement générique « révolutionnaire ».

Cependant, pour pouvoir prendre en compte les réponses transitoires du capteur, il est nécessaire d'associer un circuit d'acquisition et de traitement beaucoup plus rapide et performant que pour un capteur à température constante. En effet, pour améliorer la sélectivité, il est nécessaire de traiter un nombre de points de mesure important avec des outils de traitement comme les analyses matricielles ou les réseaux de neurones [169-173].

Une autre voie de recherche consiste à « dynamiser » les réactions d'adsorption et de désorption grâce à une illumination par UV. Certains auteurs ont montré une amélioration significative de la sensibilité à un gaz cible donné à des températures de fonctionnement beaucoup plus basses voire à température ambiante [174-177].

## **II.4. Vers les nez électroniques et le déploiement en réseau**

### **II.4.1. Les matrices de capteurs**

Le manque de sélectivité des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques est tel que le seul moyen fiable à ce jour de le contourner est d'utiliser une matrice de  $n$  capteurs si possible différents (différents types et/ou différentes couches sensibles) associés à un traitement du signal performant capable d'extraire la variabilité de la signature globale suivant le mélange gazeux en présence. C'est aujourd'hui ce qu'exploite la société ALPHA MOS (leader mondial des nez et langues électroniques) pour le développement de matrices de capteurs pour diverses applications comme l'environnement et l'agro-industrie [178].

L'intérêt actuel des chercheurs est de développer un prototype de « nez électroniques » intégrés, c'est-à-dire un microsystème comprenant sur une puce, la matrice de  $n$  capteurs et sur une autre (voire sur la même), le circuit de gestion de puissance et d'acquisition et

éventuellement de traitement des données sur le modèle du multi-capteur intégré de T. Fujita [179].

Dans cette dynamique, nous retrouvons des matrices de capteurs intégrés aussi bien à base d'oxydes métalliques [180,181] que de polymères [182,183] ou encore de SAW [184].

La difficulté de ces dispositifs est de réaliser des plateformes indépendantes, intégrant de manière reproductible des matériaux différents sans superposer  $n$  étapes de photolithographie ce qui altérerait les couches sensibles. D'autre part, il faut qu'il y ait compatibilité technologique notamment pour le recuit des matériaux qui doit être unique.

Parmi les réalisations actuelles, nous pouvons citer un bel exemple d'utilisation de matrice de 16 capteurs à base de plateformes chauffantes suspendues et de différents oxydes métalliques ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) fonctionnant à des profils de température différents [185]. L'application est tout aussi nouvelle et délicate puisqu'il s'agit de détecter des traces d'acétone (1-3 ppm) dans l'haleine pour le diagnostic du diabète.

### II.4.2. Les capteurs sans fil

Pour un certain nombre d'applications comme la mesure de la qualité de l'air de l'environnement (ville, zones chimiques ou polluées), dans une pièce, une usine, ou dans les lieux publics (gares, aéroports, métros), il apparaît opportun de développer des réseaux de capteurs de gaz distribués et communicants [186]. Il est clair que pour des raisons de coût et de facilité d'installation, il serait préférable d'avoir des capteurs autonomes sans fil. Dans cette perspective, peu d'équipes de recherche se sont encore lancées pour développer de nouvelles techniques de mesure, si ce n'est utiliser les technologies existantes associées à des circuits transpondeurs (modulateurs/démodulateurs) radio-fréquence [187] en essayant de réduire au maximum l'encombrement et la puissance consommée qui constitue aujourd'hui un des principaux verrous technologiques avec la quantité de données à transmettre (notion de flux et de débit, choix entre une transmission directe des données brutes ou bien faire un traitement local de l'information avant transmission).

L'utilisation d'autres techniques de transduction associées aux techniques de communication sans fil (RFID, RADAR) sont aujourd'hui explorées, notamment par l'équipe de Manos Tenseris à Georgia Institute of Technology qui explore les capteurs à transduction radio-fréquences, les effets de plasmonique de surface [188] et les antennes RFID [189] sur des structures à base de nanotubes de carbone. Tout récemment, une équipe du National Institute of Standards & Technology (NIST) présente un nouveau capteur de gaz qui utilisent le mouvement des molécules excitées par une onde à très haute fréquence (terahertz) [190]. Il est important de préciser qu'il ne s'agit pour l'instant que de démonstration de concept.

*Suite à ce bilan sans doute non exhaustif des recherches internationales sur les micro-capteurs de gaz essentiellement à base d'oxydes métalliques, nous verrons dans la partie suivante nos choix d'étude et la synthèse de nos résultats obtenus.*





# 2<sup>ème</sup> PARTIE : BILAN DE NOS TRAVAUX DE RECHERCHE

## I. INTRODUCTION SUR NOS ETUDES

Comme nous l'avons vu précédemment, les microcapteurs de gaz conductimétriques à base d'oxydes métalliques sont depuis très longtemps considérés comme les plus intéressants au sens transfert industriel du terme. Ils sont a priori relativement simples d'un point de vue technologique : une résistance chauffante « enterrée » et isolée, des électrodes métalliques, et une couche sensible. Nous avons vu en première partie que leurs performances mitigées peuvent être très largement perfectibles et bon nombre d'équipes de recherche à travers le monde s'y emploie depuis plusieurs décennies notamment sur la synthèse de nombreux matériaux sensibles. Lorsque nous avons démarré notre étude en 2000, nous avons comme référence les capteurs à oxydes métalliques en couche mince et quelques travaux sur le développement de couches plus poreuses pour améliorer la sensibilité. Pour déterminer notre choix de matériau sensible, nous avons eu l'opportunité de travailler avec le LCC, spécialiste dans la synthèse de nanoparticules. Ceci a donc orienté nos recherches vers le développement et l'utilisation d'oxydes métalliques nanoparticulaires en vue d'augmenter très significativement la surface effective du matériau et ainsi améliorer grandement les performances de détection (surtout en sensibilité et temps de réponse).

Après avoir fait cette synthèse de l'état de l'art, nous présentons dans cette deuxième partie nos choix d'études sur ces capteurs à oxydes métalliques ainsi que tous nos résultats aux niveaux modélisation, réalisation technologique et caractérisation qui montrent notre contribution dans cette course à l'optimisation.

**Au-delà de ces avancées sur une technologie bien connue depuis plus de 50 ans, nous détaillerons également nos travaux, réalisés en collaboration avec le groupe MINC du LAAS, concernant la conception et le développement d'une nouvelle génération de capteur de gaz communicant sans fil, en totale rupture par rapport à l'existant.**

## II. LES CAPTEURS DE GAZ CONDUCTIMETRIQUES A OXYDES METALLIQUES

### II.1. Le Capteur étudié

Au début des années 2000, pour nos travaux, nous avons tout d'abord utilisé des capteurs de gaz commerciaux (MICS) pour travailler sur le mode de fonctionnement. Ensuite, nous avons voulu améliorer les performances de la plateforme chauffante en réalisant nous-même la technologie. Pour la couche sensible, nous avons toujours collaboré avec des laboratoires chimistes capables de synthétiser des oxydes métalliques de diverses natures ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , ferrites composites, oxydes spinelles)<sup>3</sup> et de diverses morphologies (couches minces par dépôt en phase vapeur, couches épaisses en phase liquide à partir de colloïdes ou d'encre dans lesquels nous pouvons avoir des nanoparticules ou des nanobâtonnets) [191-192] (du Cirimat, de l'IM2NP ou du LCC). En effet, la nanostructuration de ces matériaux permet une nette amélioration de la sensibilité. Un exemple de réalisation est illustré sur la Figure 16.

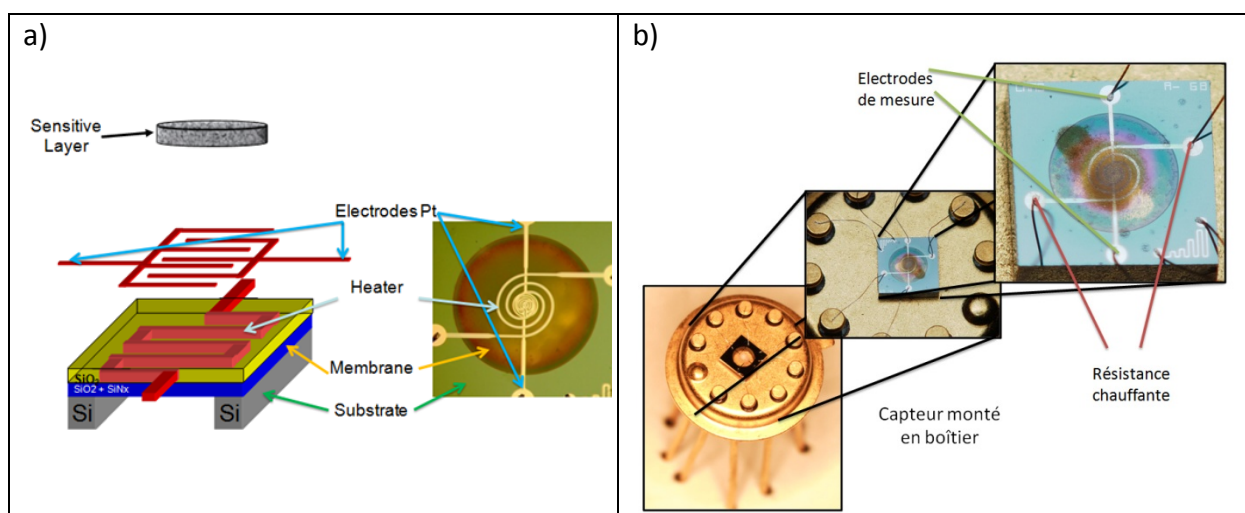


FIGURE 16 : CAPTEUR DE GAZ FABRIQUE AU LAAS. A) VUE ECLATEE DE LA PLATEFORME. B) VUE DU CAPTEUR MONTE EN BOITIER.

La conception et la réalisation s'est déroulée dans le cadre des thèses de Habib Chalabi [5] (en co-tutelle avec l'IM2NP de Marseille) et de Pamela Yoboue N'Goran [7] au LAAS. Tout en gardant la même structure réputée la plus robuste, nous avons souhaité améliorer les performances des capteurs en modifiant la géométrie, la composition des éléments de la plateforme chauffante et l'intégration d'une nouvelle couche sensible d'oxyde métallique nanoparticulaire synthétisée en solution colloïdale et déposée par microgoutte.

<sup>3</sup> LCC-CNRS : Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse

IM2NP : Institut de Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence – Université Aix-Marseille III

CIRIMAT : Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie Matériaux de Toulouse

Les travaux menés au LAAS-CNRS de 2000 à nos jours, sur les capteurs conductimétriques à oxydes métalliques, ont donc porté sur les trois principaux domaines suivants :

- L'optimisation technologique (de la plateforme chauffante et l'intégration de matériaux sensibles),
- La modélisation multi-échelle du capteur,
- Le mode opératoire (à température variable) et le traitement du signal associé,

en totale complémentarité vis-à-vis de l'état de l'art.

### II.2. Optimisations Technologiques

Compte tenu de nos objectifs de faire fonctionner les capteurs en mode pulsé (variations de température très rapides), et des performances médiocres des capteurs actuels, il était primordial que nos plateformes chauffantes soient capables de monter bien plus haut en température (pour faciliter et accélérer la désorption) tout en conservant une puissance nécessaire similaire minimale (<100mW), un temps de réponse minimal (<30ms) et enfin avec des déformations de membranes les plus faibles possibles. Pour répondre à ce cahier des charges, nous avons opté pour la technologie de type membrane fermée.

#### II.2.1. Membrane : support mécanique

La première génération de membranes était de forme carrée et constituée d'une bicouche  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  déposée sur les deux faces du substrat (spécificité du four du dépôt). La couche de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $1,4\mu\text{m}$  est obtenue par oxydation thermique dans un four à  $1150^\circ\text{C}$ . Ensuite, une couche de  $0,6\mu\text{m}$  de  $\text{SiN}_x$  est déposée par LPCVD à une température de  $750^\circ\text{C}$ . Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression en injectant les gaz  $\text{SiH}_4$  et  $\text{NH}_3$  qui réagissent et synthétisent le matériau à déposer avec un très bon contrôle de la stœchiométrie ( $x = 1,2$ ) [193].

Pour libérer cette membrane, il faut attaquer le silicium en face arrière en utilisant le procédé DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Tout d'abord, ce type de gravure n'est pas uniforme sur toute la surface de la plaquette. De façon générale, la gravure s'effectue plus rapidement au bord de la plaquette qu'au centre pouvant provoquer une sur-gravure en périphérie. Ceci est un effet du réacteur utilisé pour la gravure. D'autre part, la gravure inhomogène (sous gravure) du silicium en face arrière peut laisser subsister des îlots de silicium pouvant atteindre  $50\mu\text{m}$  dans les angles ce qui provoque un arrondissement des

membranes (Figure 17). Ces phénomènes peuvent également s'expliquer par un mauvais transfert thermique et donc une gravure incomplète du Silicium.

Un troisième point, et non des moindres, concerne l'aspect mécanique de la structure. La Figure 17 montre d'importantes déformations (en croix) subies par la membrane ; ces déformations sont issues des contraintes résiduelles dues à la superposition de matériaux différents, aux divers procédés technologiques avec différentes températures plus ou moins élevées (oxydation à 1150°C, recuits thermiques à 550°C...), nécessaires à la fabrication du dispositif. Il faut ajouter à ces déformations celles apparaissant durant le fonctionnement de la plateforme aux températures élevées. Des travaux précédents [194] ont notamment montré des déformations pouvant atteindre 10µm de flèche en fonctionnement (et une flèche autour de 8µm au repos). Ces déformations peuvent favoriser une dégradation rapide de la plateforme remettant ainsi en cause la stabilité de la structure. Ces déformations peuvent aussi être néfastes à la couche sensible (craquelures voire décollement) affectant ainsi les performances du capteur, surtout lorsque le capteur est utilisé en mode de température pulsée.

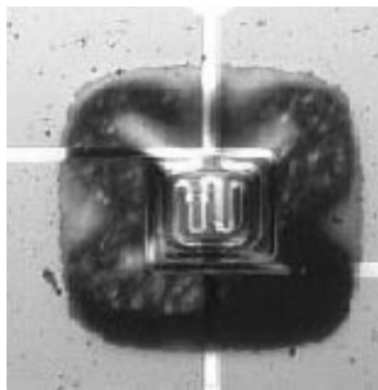


FIGURE 17 : EFFET DE LA GEOMETRIE DU HEATER SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA PLATEFORME DE LA GENERATION PRECEDENTE.

Pour pallier ces problèmes récurrents, nous avons modifié la géométrie de la membrane vers une forme totalement circulaire pour supprimer tous les effets de bord cités précédemment. Ensuite, nous avons effectué un dépôt de  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  de 0,8µm/0,6µm d'épaisseur afin d'optimiser les contraintes résiduelles du dispositif complet de l'ordre de 80MPa [195]. L'autre avantage d'utiliser cette épaisseur est qu'étant plus mince, les pertes thermiques seront réduites ce qui est favorable pour minimiser la consommation et l'inertie thermique. Par ailleurs, le procédé de fabrication développé au LAAS permet d'obtenir une membrane bicouche avec une contrainte résiduelle minimale. Elle reste à ce jour, la meilleure solution en termes de robustesse et de stabilité.

### II.2.2. Résistance chauffante

Il est important de rappeler que l'architecture de la plateforme chauffante développée jusque là est issue de celle initiée par le LAAS et la société Motorola ; aujourd'hui les capteurs basés sur cette plateforme sont commercialisés par E2V Sensors (capteurs MICS). Elle est basée sur la structure de plateforme sur membrane fermée que nous avons décrite précédemment. La première génération de plateformes disposait comme les capteurs commerciaux actuels, d'une résistance chauffante (ou « heater ») en polysilicium fortement dopé au phosphore. Ces dispositifs, même s'ils ont une très bonne homogénéité sur la surface active ( $|\Delta T|=10^{\circ}\text{C}$  à  $15^{\circ}\text{C}$ ), présentent cependant des problèmes de fiabilité au cours du temps en fonctionnement autour de  $450^{\circ}\text{C}$  avec une dégradation inéluctable de la couche de polysilicium et de son interface avec les métallisations, ce qui dégrade les performances du capteur (et limite sa durée de vie).

Afin de résoudre ces problèmes de dérives, nous avons développé une seconde génération de plateformes en remplaçant notamment le polysilicium par du platine qui possède de meilleures propriétés thermiques et plus stables dans le temps. Son dépôt par évaporation ou par pulvérisation cathodique nécessitant une couche d'accroche sur de l'oxyde de silicium, nous avons utilisé le Titane comme le stipulait la littérature [196]. Après études technologiques, nous avons conclu que le meilleur compromis était obtenu pour une bicouche de Titane/Platine d'épaisseurs respectives 15nm et 150nm et avec un recuit à  $550^{\circ}\text{C}$  pendant 2h.

La forme (design) de la résistance chauffante (appelée « heater ») a été obtenue après étude de multiples géométries simulées sur ANSYS® et testées dans la thèse de Habib Chalabi [5]. A l'issue de cette étude, il a été montré que la géométrie spiralée (Figure 18) offre un bon compromis entre homogénéité thermique et puissance consommée contrairement aux autres géométries utilisées jusque là (méandre) [197].

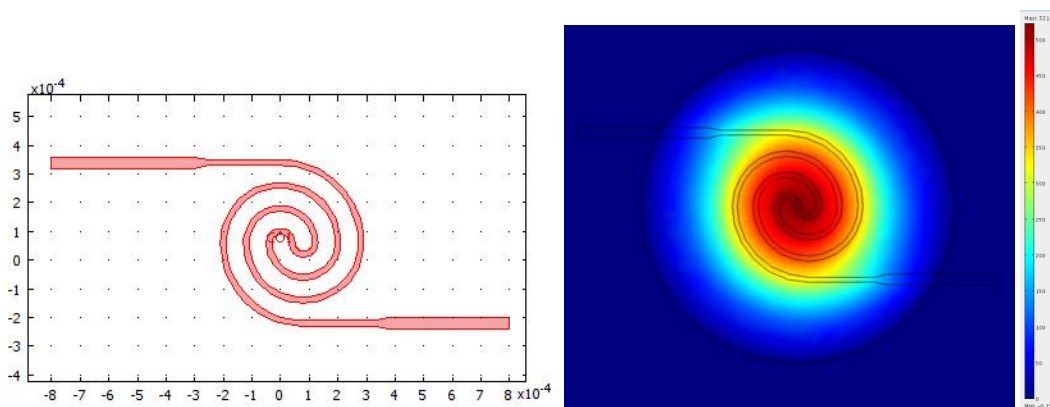


FIGURE 18 : DESIGN DE LA RESISTANCE CHAUFFANTE UTILISEE DANS LES CAPTEURS DU LAAS. EXEMPLE DE SIMULATION THERMIQUE FAITE AVEC COMSOL

La forme arrondie de la spirale permet d'éviter des points chauds et d'avoir une meilleure répartition de la température en surface. Un exemple de simulation thermique nous permet de voir la bonne homogénéité de la température, au niveau de la zone sensible du capteur.

Au dessus de la résistance chauffante, nous utilisons une couche de passivation en  $\text{SiO}_2$  (déposée par PECVD à basse température,  $350^\circ\text{C}$  maximum) de  $0,5\mu\text{m}$  d'épaisseur, pour l'isoler électriquement des électrodes de mesure en surface.

La plateforme chauffante ainsi réalisée permet de monter de la température ambiante à  $550^\circ\text{C}$  en 25ms. Le temps de refroidissement étant du même ordre de grandeur, cela permet à ce type de plateforme de générer des variations de température très rapides, particulièrement bien adapté pour un fonctionnement du capteur en mode pulsé.

En ce qui concerne la stabilité, nos plateformes chauffantes alimentées en permanence à 65mW ( $550^\circ\text{C}$ ), ont montré une dérive de résistance inférieure à 1% au bout de 13 mois [7]. Des dérives plus importantes apparaissent au-delà d'une température de fonctionnement supérieure à  $550^\circ\text{C}$ . Nous avons également montré qu'un fonctionnement en mode pulsé périodique (1 Hz) ne dégradait absolument pas ce comportement jugé stable par rapport à toutes autres technologies. Le temps de stabilisation est d'ailleurs beaucoup plus rapide qu'en mode statique.

### II.2.3. Electrodes

Les électrodes sont également réalisées en Titane/Platine pour leurs propriétés électriques et thermiques avec le même procédé que pour le « heater ». Des différentes géométries possibles étudiées au cours de la thèse de P. Yoboue, nous utilisons une forme arrondie (pour rester en adéquation avec la forme de la couche sensible déposée la plupart du temps sous forme de gouttes) et interdigitée (pour un bon contact électrique avec la couche sensible ayant généralement une forte résistivité), comme le montre la Figure 19.

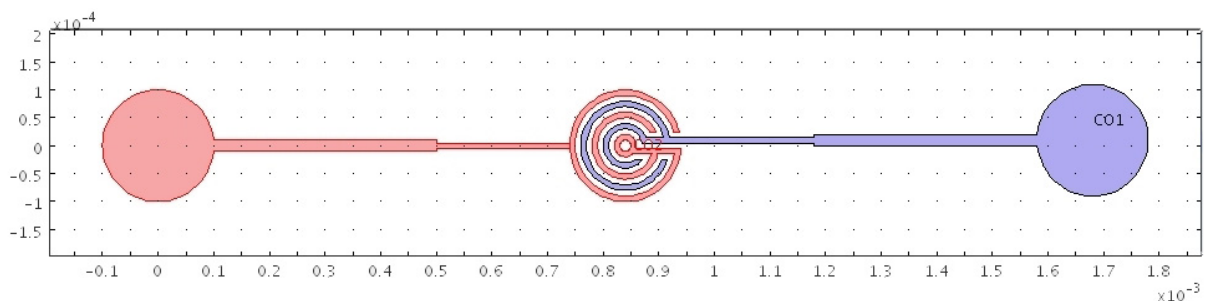


FIGURE 19 : GEOMETRIE DES ELECTRODES DE MESURE UTILISEES POUR LES CAPTEURS DU LAAS.

Une étude a également été menée sur l'effet de la géométrie (nombre de doigts interdigités) sur la déformation mécanique de la membrane et sur l'homogénéité de température sur

cette zone dite active du capteur. Nous avons montré qu'une telle structure permettait d'homogénéiser la température (au détriment de la puissance à appliquer). La seule limitation possible est le poids ajouté sur la membrane, qui reste somme toute négligeable.

### II.2.4. Intégration de Couches Sensibles

La solution colloïdale nanoparticulaire est actuellement déposée par microgouttes. Nous utilisons pour cela l'appareillage présenté à la Figure 20. La technique de dépôt par microgouttes [198] utilise le même principe qu'une imprimante jet d'encre à tête piézoélectrique. Ce dispositif comporte un microscope, une tête piézoélectrique (tube capillaire entouré par un actuateur piézoélectrique) et une unité de contrôle pilotée par PC. La solution est éjectée en appliquant une impulsion sur l'actuateur qui se contracte et crée une onde de pression dans le liquide à travers le verre. La solution est accélérée et une partie est éjectée du tube en verre pour former une micro gouttelette d'une dizaine de micromètres de diamètre contenant les particules d'oxydes métalliques (dans notre cas du Sn/SnO<sub>x</sub> ou du ZnO). Cette technique permet de déposer de façon répétitive, un nombre précis de gouttes sur la plateforme et laisser sur la zone de dépôt, une couche de nanoparticules après évaporation du solvant. Cette technique non automatisée, ne permet pas de contrôler précisément le positionnement et le volume du dépôt (quelques gouttes de quelques picolitres).

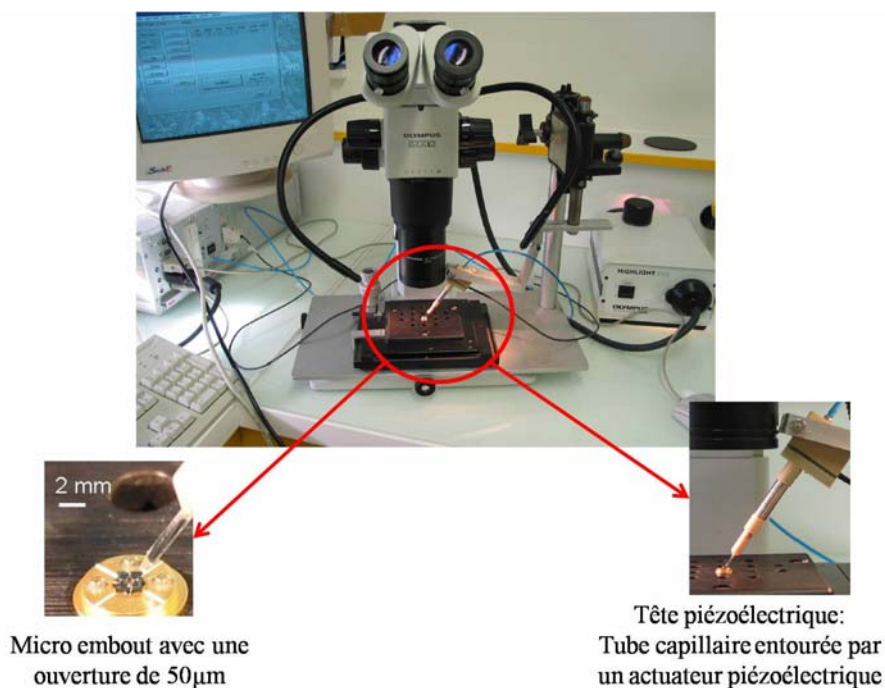


FIGURE 20 : DISPOSITIF DU DEPOT PAR MICRO-INJECTION UTILISÉ AU LCC

L'oxydation thermique sous air du dépôt a pour but d'assurer la cristallinité du matériau sensible. Suivant les auteurs et la nature du matériau, il existe divers procédés thermiques



pour obtenir cette cristallinité. Un protocole spécifique a été mis en place afin d'optimiser la transition du Sn/SnO<sub>x</sub> (issu de la voie organométallique) en SnO<sub>2</sub> [192].

Le principal intérêt du dépôt par micro-injection pour notre projet est qu'il se fait sur la plateforme chauffante déjà montée en boîtier TO5. Les particules de Sn/SnO<sub>x</sub> ne subissent donc aucun autre procédé technologique mise à part leur oxydation thermique sous air pour la transformation en SnO<sub>2</sub>. Le fait d'effectuer la phase d'oxydation directement sur la plateforme chauffante elle-même montée sur embase TO5, a nécessité une adaptation tout en conservant le principe de l'oxydation lente. Le nouveau protocole décrit sur le graphe de la Figure 21 a été défini empiriquement puis appliqué sur nos couches sensibles. Ce protocole permet d'effectuer une oxydation in-situ favorisant une conservation de la taille des nanoparticules et de la porosité du matériau avec un minimum de craquelures (Figure 22).

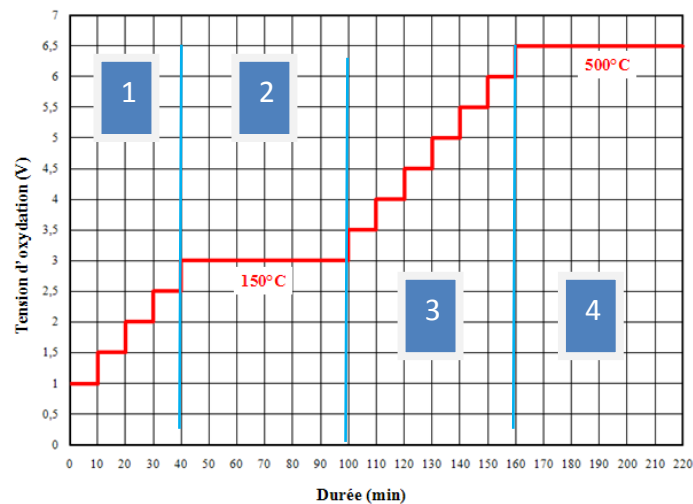


FIGURE 21 : PROTOCOLE D'OXYDATION IN-SITU (APPLIQUÉ SUR LA PLATEFORME)

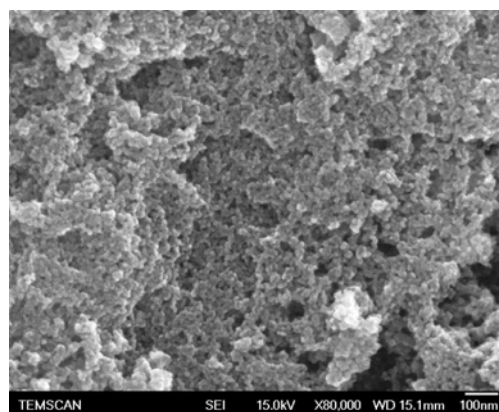


FIGURE 22 : DÉPÔT DE COUCHE SENSIBLE APRÈS UN TRAITEMENT THERMIQUE DE LA PLATEFORME

### Les problèmes d'intégration

La Figure 23 illustre 2 exemples des premiers dépôts de SnO<sub>2</sub> réalisés sur la plateforme chauffante. Comme nous pouvons le constater, après évaporation des solvants, le dépôt n'est pas homogène en épaisseur et n'est pas bien défini sur la zone dite active (zone sur laquelle la température reste homogène, et correspondant à la surface des électrodes de mesure de 200µm de diamètre). En effet, la couche s'est étalée aléatoirement sur la surface de la plateforme. Cet étalement rapide vient du fait que d'une part l'anisole (solvant utilisé pour la synthèse de la solution colloïdale) s'étale rapidement sur la surface du SiO<sub>2</sub> avant son évaporation et d'autre part, la solution colloïdale utilisée a une faible viscosité (faible concentration en nanoparticules). Par ailleurs, la grande surface de la couche sensible présente un inconvénient puisqu'elle peut subir de forts gradients en température et peut donc réduire de façon significative les performances du capteur. En effet, outre une oxydation incomplète de l'ensemble du dépôt qui aura pour effet d'allonger la durée de stabilisation du capteur, cela peut induire des réponses aux gaz instables et non reproductibles.

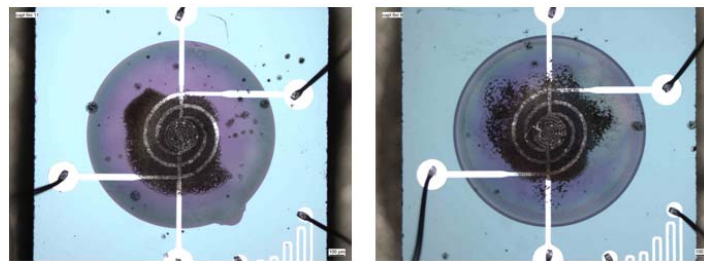


FIGURE 23 : 2 DEPOTS DE COUCHE SENSIBLE NON OXYDEE SUR LA PLATEFORME EN BOITIER

Afin de limiter la grande dispersion de la couche sensible, une nouvelle solution plus concentrée en nanoparticules a été utilisée. Cette nouvelle solution moins fluide permet de minimiser l'étalement du colloïde avant l'évaporation de l'anisole. Nous pouvons voir sur la Figure 24, un dépôt bien plus concentré sur les électrodes et moins étalé.

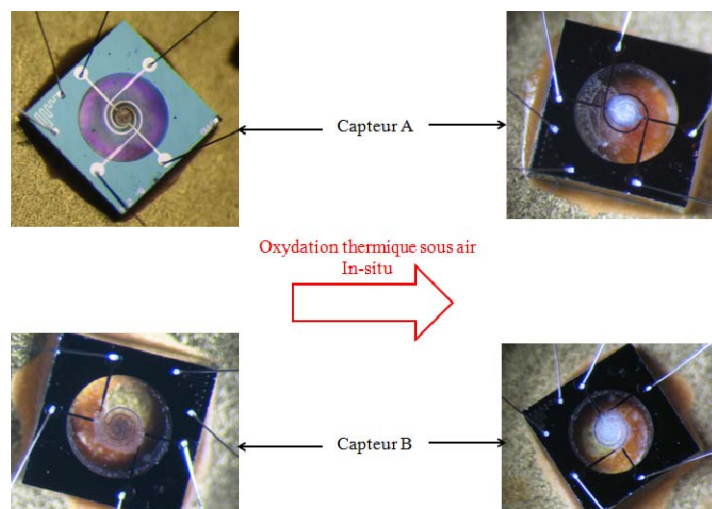


FIGURE 24 : CAPTEURS DE GAZ : DEPOTS DE Sn/SnO<sub>x</sub> SUIVI DE SON OXYDATION IN-SITU

L'inconvénient majeur lié à la technique d'intégration reste la non reproductibilité des dépôts en termes d'homogénéité, d'épaisseur (variabilité de concentration de nanoparticules au cours des dépôts, problème de sédimentation), d'alignement et de centrage. Ces couches présentent donc des résistances sous air très dispersées comprises entre 15k $\Omega$  et 15M $\Omega$ .

Tous ces problèmes rendent difficilement maîtrisable, la quantité de matière effective sur la zone active d'un capteur donné et par conséquent la reproductibilité d'un capteur à l'autre. Nous avons donc cherché à optimiser le dépôt de ce type de couche sensible.

### **Intégration avec une microcuve**

La réalisation de la microcuve intervient avant la libération de la membrane dans le procédé technologique. La première étape de la fabrication de la cuve a consisté à trouver un matériau compatible pour le dépôt (compatibilité à l'anisole, tenue en température, facile à nettoyer). Après divers tests, notre choix s'est porté sur la résine BPR 100 [199]. Il s'agit d'une résine photosensible négative qui permet de déposer des couches épaisses (entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ ). Elle est également utilisée pour sa stabilité en température jusqu'à 200°C nécessaire pour supporter les premières étapes du protocole d'oxydation du SnO<sub>2</sub> cité plus haut avant le nettoyage de la cuve. Pour faciliter le dépôt par micro-injection, la microcuve est réalisée avec des diamètres entre 300  $\mu\text{m}$  et 400 $\mu\text{m}$  et une épaisseur 50 $\mu\text{m}$ . Pour une meilleure adhésion, nous avons ajouté une fine couche de nitrure sur la couche de passivation.

La Figure 25 montre des images de réalisation de la microcuve (Figure 25a) puis de l'intégration de la couche sensible (Figure 25b). La cuve est complètement remplie afin de garantir le maximum de particules sur la surface active (un dépôt avec 16 gouttes de solution est nécessaire). Sur la Figure 25c, nous pouvons voir que malgré la présence des microcuves, les dépôts n'ont pas la même taille. Ce qui signifie que sur un même substrat nous n'aurons pas la même quantité de matériau dans la cuve (donc un risque de ne pas avoir la même épaisseur). Cette différence est principalement liée au problème de visée précisé précédemment et au manque de contrôle précis du volume déposé.

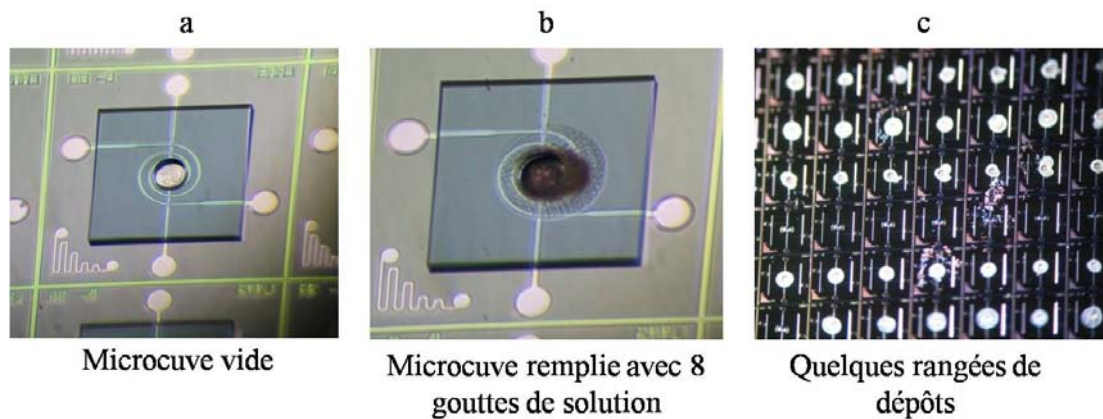


FIGURE 25 : DEPOT DE COUCHE SENSIBLE PAR UTILISATION D'UNE MICROCUVE EN BPR 100

L'élimination de la microcuve est une étape importante qui peut avoir une influence sur la détection des gaz (risque de pollution de la couche sensible pendant le nettoyage). Sans traitement thermique (donc avant toute oxydation des nanoparticules de Sn/SnO<sub>x</sub>), la résine BPR 100 s'enlève assez facilement de façon humide avec le BPR stripper ou de façon sèche au plasma oxygène. Cependant, ce nettoyage s'accompagne également d'une perte importante de particules d'étain. Il nous a donc fallu effectuer un recuit de Sn/SnO<sub>x</sub> sous air pour améliorer son adhérence avant d'enlever la microcuve. Nous avons observé qu'après avoir suivi la première partie (étapes 1 et 2) du protocole d'oxydation du matériau sensible citée précédemment, la résine BPR100 est elle aussi relativement plus difficile à enlever. Il reste d'ailleurs des résidus de résine impossible à nettoyer quelle que soit la technique utilisée (humide ou sèche). Par ailleurs, nous avons remarqué qu'un nettoyage humide éliminait beaucoup plus de particules de Sn/SnO<sub>x</sub> que par plasma. La solution retenue est donc un nettoyage par un plasma oxygène à 400W pendant 40 minutes pour obtenir les meilleurs résultats comme le montre la Figure 26 [200].

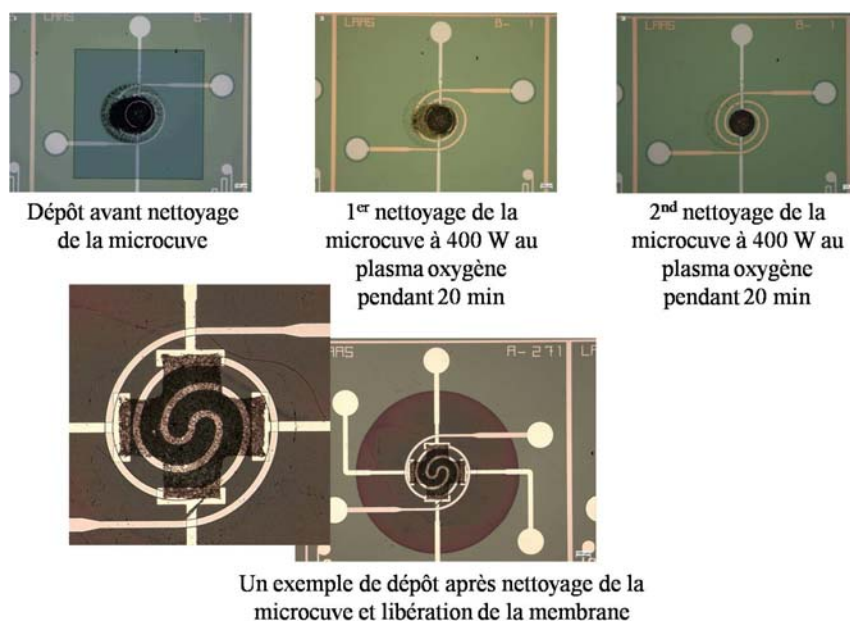


FIGURE 26 : EXEMPLE DE NETTOYAGE DE MICROCUVE AU PLASMA AVEC UNE PUISSANCE DE 400 W

Une fois la microcuve enlevée, nous pouvons terminer l'oxydation des nanoparticules de Sn/SnO<sub>x</sub> en SnO<sub>2</sub> (étapes 3 et 4 du protocole d'oxydation).

Pour conclure, même s'il est possible d'améliorer le positionnement et de réduire la surface du dépôt avec l'emploi d'une microcuve, l'intégration de la couche sensible par micro-injection reste difficile à maîtriser et donc difficilement reproductible.

Des tests I(V) ont été effectués (à température ambiante) afin d'évaluer le comportement électrique de cette couche de SnO<sub>2</sub>. Les électrodes de mesure ont été alimentées grâce à un testeur sous pointes (Cascade Microtech) relié à une unité SMU (Source-Measure Unit) Keithley4200. Cette caractérisation consiste en deux tests effectués sur cinq couches après leur oxydation thermique sous air séparé par une phase de nettoyage au plasma O<sub>2</sub>.

Nous retrouvons des résistances de l'ordre de 100kΩ avec une disparité des mesures de ±20% liée aux difficultés pour contrôler l'intégration d'une part et la phase d'élimination de la cuve d'autre part. Malgré cela, nous avons observé une très bonne stabilité des valeurs de résistance pour chaque dépôt.

### **Intégration par jet d'encre automatique**

La technique du jet d'encre (inkjet printing) existait dans la littérature, notamment pour tracer des lignes métalliques ou encore déposer des matériaux polymères de manière structurée. Nous avons souhaité développer cette technique au LAAS pour l'intégration contrôlée de couche sensible d'oxyde métallique dans notre application « capteurs de gaz ». Nous avons donc œuvré pour l'achat d'une machine de dépôt automatique (Altadrop de Altatech), obtenue en 2007. Le principe du jet d'encre est basé sur la projection de gouttes d'encre de l'ordre du picolitre par des buses de diamètre variable (50μm dans notre cas). Il s'agit donc d'un procédé d'impression sans contact.

Nos premiers essais ont consisté à réaliser des dépôts d'oxyde métallique, dilué dans une encre, sur un substrat de Silicium oxydé, avec des électrodes de mesure en Ti/Pt comme le montre la Figure 27. Ainsi au lieu d'une écriture en ligne (impression classique par jet d'encre), le jet s'effectue par une quantité déterminée de microgouttes qui occupera la zone active. Pour ces tests, nous avons utilisé du ZnO nanoparticulaire du commerce (Sigma-Aldrich) avec des tailles de grains comprises entre 50 et 70nm. Nous avons étudié (avec la participation active de N. FABRE, V. CONEDERA et F. MESNILGRETE du service TEAM<sup>4</sup> du LAAS), les paramètres essentiels pour tenter de réaliser des dépôts parfaitement centrés sur la zone active et les plus homogènes et reproductibles possibles.

---

<sup>4</sup> TEAM : Service Techniques et Equipements Appliqués à la Microélectronique (TEAM) du LAAS (salle blanche)

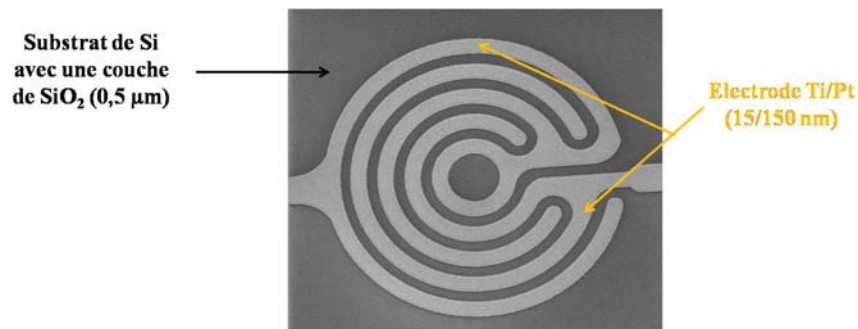


FIGURE 27 : PLATEFORME UTILISEE POUR LE DEPOT DE COUCHE SENSIBLE PAR JET D'ENCRE

### La synthèse de l'encre

L'encre synthétisée au LAAS est constituée de poudre de ZnO (avec une concentration de 10% en poids) en suspension dans de l'éthylène glycol avec une pureté de 99,8%. Cette suspension est homogénéisée par ultrasons. Afin d'évaluer sa stabilité, une décantation dans un tube à essai a été effectuée. Le résultat obtenu après plusieurs semaines de décantation, ne montre aucune sédimentation de la suspension. Ce résultat a été également confirmé par un granulomètre Horiba. Ce comportement stable est très intéressant (en comparaison au colloïde nanoparticulaire de SnO<sub>2</sub>) dans la mesure où l'encre est très simple à synthétiser contrairement à la plupart des dépôts de matériau sensible par jet d'encre que l'on peut trouver dans la littérature [201]. Cette encre contient uniquement du ZnO et de l'éthylène glycol sans aucun additif susceptible de contaminer les dépôts.

### L'intégration sur les plateformes test

L'intégration du ZnO sur ce substrat s'est effectuée en trois étapes principales :

- **Etape 1 : le traitement de surface**

Le traitement de surface consiste à fonctionnaliser différemment la zone active c'est-à-dire la surface de l'électrode (SiO<sub>2</sub> et Ti/Pt) du reste de la plaquette. Nous avons par ce traitement, délimité la surface active (hydrophile) par une zone hydrophobe. Pour cela, une étape de photolithographie est nécessaire pour protéger la zone à ne pas traiter. Ensuite, pour rendre les parties non protégées hydrophobes, le substrat est immergé dans une solution à base d'Octadecyl TrichloroSilane (OTS) à 2% en concentration dans du trichloréthylène pendant 2 minutes. Cette opération est suivie par des rinçages successifs dans du trichloréthylène, de l'acétone et de l'eau désionisée. Enfin, après séchage de la plaquette à l'azote, il faut étuver à 110°C pendant 10min.

Nous obtenons un substrat avec un angle de contact avec l'eau de 25° sur la zone active et un angle voisin de 110° partout ailleurs comme illustré sur la Figure 28.

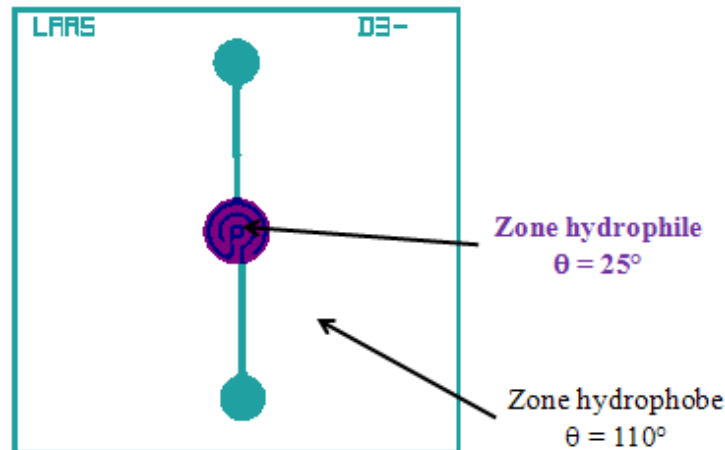


FIGURE 28 : ZONE DE TRAITEMENT DE SURFACE A L'OTS POUR UN DEPOT BIEN DEFINI

- **Etape 2 : le dépôt**

L'intégration de notre couche sensible s'effectue selon la technologie DOD (Deposit on Demand) qui peut utiliser deux modes d'écriture :

- La méthode « drop-on-position » qui permet le dépôt d'une goutte à un endroit donné du substrat et suivant des paramètres spécifiques à cette goutte (chaque goutte est traitée individuellement).
- la méthode « print-on-the-fly » qui est extrêmement rapide. En effet, la tête et le substrat se déplacent de manière continue ; les gouttes sont éjectées en fonction des paramètres de génération du dessin. Tous les motifs sont dessinés avec les mêmes paramètres de dépôt.

Le dispositif utilisé pour cette intégration comporte un système de transfert automatique des substrats avec un alignement automatique d'une précision de  $\pm 4$  microns. Le support (« chuck ») peut être chauffé jusqu'à 150°C et accepter des substrats jusqu'à 6 pouces de diamètre. Les têtes de jet d'encre mono buses, sont fabriquées par la société MicroFab. La température des têtes peut être portée jusqu'à 120°C de façon à diminuer la viscosité de l'encre au moment de son éjection (une viscosité inférieure à 40mPa.s est nécessaire pour effectuer un jet). Une caméra de visualisation permet de centrer le jet sur un motif d'alignement et de faire une observation des motifs. Un système stroboscopique permet de visualiser la formation des gouttes et de mesurer leur vitesse d'éjection. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui contrôle tous les paramètres liés à la formation des gouttes aussi bien pour les impressions en mode drop-on-position que pour le mode « print-on-the-fly ». Ainsi, contrairement à la technique d'intégration par micro-injection, ce dispositif est entièrement automatique avec un très bon contrôle de tous les paramètres de dépôt.

Nous avons étudié **trois principaux paramètres d'influence** sur la qualité du dépôt notamment en termes d'homogénéité en épaisseur et de localisation sur la zone active:

- **La température de dépôt** qui est la température à laquelle est porté le « chuck » pendant le jet afin de faciliter l'évaporation de l'éthylène glycol. Ce paramètre est important car il joue un rôle dans la répartition des particules sur la zone active. Suivant la valeur de cette température, on observera une évaporation plus ou moins rapide de l'éthylène glycol. Une température trop élevée engendre une mauvaise répartition des particules (évaporation trop rapide) et une dégradation du traitement de surface OTS.
- **Le nombre de gouttes.** Il peut également agir sur la qualité du dépôt notamment sur l'homogénéité de la couche de ZnO avec l'apparition d'effet de bord ("coffee staining" sur la Figure 29) plus ou moins important selon le nombre de gouttes éjectées.

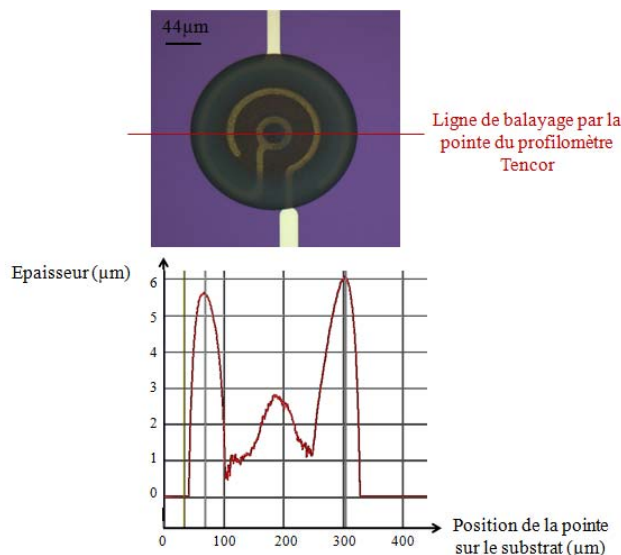


FIGURE 29 : MESURE DE PROFIL AU TENCOR - EFFET DE BORD POUR UNE COUCHE DE ZNO DE 80 GOUTTES

- **La composition de l'encre** utilisée est également importante pour la qualité du dépôt. En effet, des tests effectués avec de l'éthylène glycol ont permis de montrer qu'une encre à base d'un mélange de 2,5%w/w de diéthylène glycol dans de l'éthylène glycol minimise l'effet de bord, ce qui permet d'améliorer l'homogénéité de la couche de ZnO.

Une étude d'optimisation des paramètres de dépôt a été menée afin d'obtenir une couche de ZnO la plus homogène possible avec le moins d'effet de bord possible [202-204]. De cette étude, il est ressorti qu'il fallait déposer trente gouttes avec une température optimale de dépôt (à la surface) de 65°C. L'évaporation du solvant laisse un dépôt de ZnO sans fissure est très bien défini sur la surface voulue comme nous pouvons le voir sur la Figure 30b.



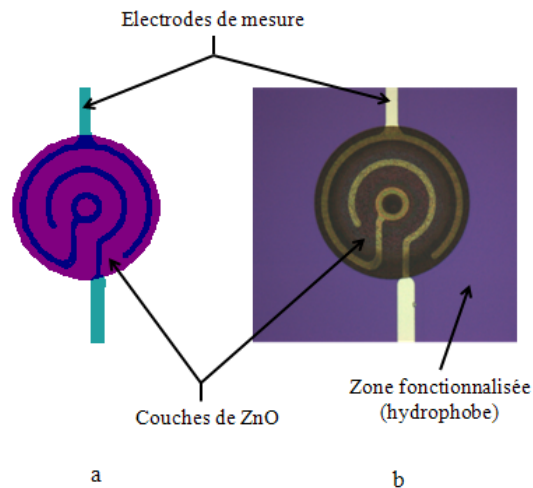


FIGURE 30 : DEPOT PAR JET D'ENCRE DU ZNO NANOPARTICULAIRE : A) DESSIN DE LA STRUCTURE AVEC COUCHE DE DEPOT ; B) REALISATION TECHNOLOGIQUE D'UN DEPOT AVEC 30 GOUTTES

Des études complémentaires ont montré une bonne reproductibilité de ce type de dépôt d'un capteur à l'autre et d'une plaquette à l'autre pour les mêmes paramètres ainsi qu'une homogénéité du dépôt relativement bonne (avec une épaisseur de  $0,5\mu\text{m} \pm 0,15\mu\text{m}$ ).

- **Etape 3 : le recuit**

Afin d'assurer la cohésion de la couche, le ZnO a subi un recuit dans un four sous air à  $400^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes. Il est important de noter que cette température de recuit est beaucoup plus basse que celle que l'on peut trouver dans la littérature de plus de  $600^\circ\text{C}$  [205].

### II.2.5. Bilan des avancées technologiques

Dans cette section, nous avons présenté une nouvelle génération de plateformes chauffantes présentant des améliorations significatives par rapport à la précédente génération (et les générations commerciales). Des simulations électrothermiques ont permis de fixer la structure de la nouvelle plateforme. Le Tableau 8 résume les performances des deux dernières générations de plateformes développées au LAAS. Toutes les modifications effectuées favorisent une température maximale et stable de  $550^\circ\text{C}$  pour  $65\text{mW}$  c'est-à-dire un gain de  $100^\circ\text{C}$  par rapport à la température maximale atteinte par les précédentes générations. L'avantage d'un point de vue mécanique est tout aussi intéressant puisque la faible déformation devrait favoriser une stabilité de l'élément sensible sur la zone active et donc augmenter la durée de vie du capteur.

TABEAU 8 : COMPARAISON DES PERFORMANCES DES PLATEFORMES DE 2EME ET DE 3EME GENERATION

	Ancienne plateforme (2 <sup>ème</sup> génération)	Nouvelle plateforme (3 <sup>ème</sup> génération)	Améliorations
Déformation de la membrane	8 $\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$	0,5 $\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$	Divisé par 25
Consommation à 500°C	80mW	60mW	-20mW (-25%)
Dérive du heater à 500°C	>10% (heater <u>polySi</u> )  1% (heater Pt)	Stable (<0,3 %)	Bonne Stabilité sur 6 mois

Une fois l'étape de gravure face arrière (ou libération de la membrane) terminée, il faut découper la plaquette pour séparer chaque capteur (environ 1000 capteurs par substrat de silicium de 4 pouces). Une couche de résine est déposée sur la face avant de la plaquette pour la protéger des éclats de silicium. La découpe terminée, les plateformes sont nettoyées dans de l'acétone et prêtes à l'assemblage sur boîtier de type TO5 à huit broches (Figure 31). Nous utilisons la technique du « wedge bonding » pour réaliser nos connexions. Un fil d'aluminium de 25 $\mu\text{m}$  est amené par un stylet puis appliqué sur le plot à souder. La liaison entre le fil et la zone à connecter s'effectue à froid en combinant pression et vibration ultrasonore pour assurer un bon contact électrique.

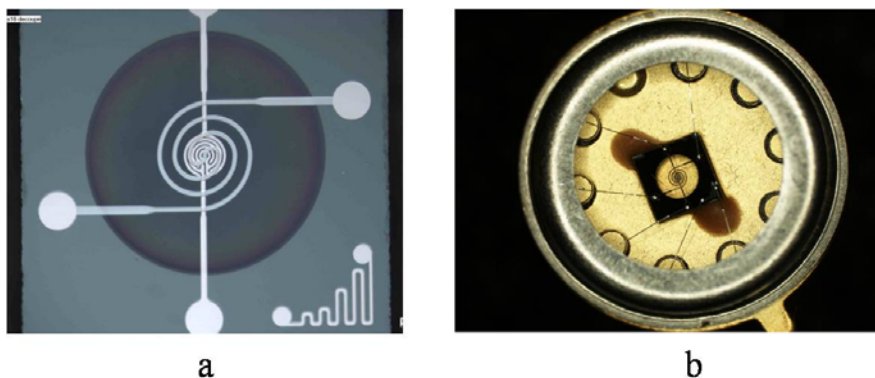


FIGURE 31 : PHOTOS D'UNE PLATEFORME A) DECOUPEE ET B) MONTEE EN BOITIER

Nous pouvons également remarquer sur cette figure (29a) que nous avons introduit une sonde de température ambiante qui est une sonde de platine dimensionnée à 100 $\Omega$  à 25°C (équivalent à un offset près à une Pt100). Notre microsystème est donc un multicapteur gaz-

température (ce capteur de température étant plutôt dédié à une calibration de la puissance appliquée en fonction de la température ambiante).

### Vers le multicapteur

Nous avons également conçu et réalisé, au cours de la thèse de Habib Chalabi, des plateformes « multicapteurs » (intégration sur une même puce de plusieurs plateformes chauffantes en matrice) pour aller vers le nez électronique intégré [197]. Ces structures peuvent donc recevoir une ou plusieurs couches sensibles différentes et être pilotées en puissance de manière commune ou indépendante. Plusieurs types de plateformes ont été réalisés pour montrer la faisabilité technologique avec 2, 4 et 6 cellules de mesure.

La Figure 32 est un exemple de réalisation d'une structure à 4 cellules.

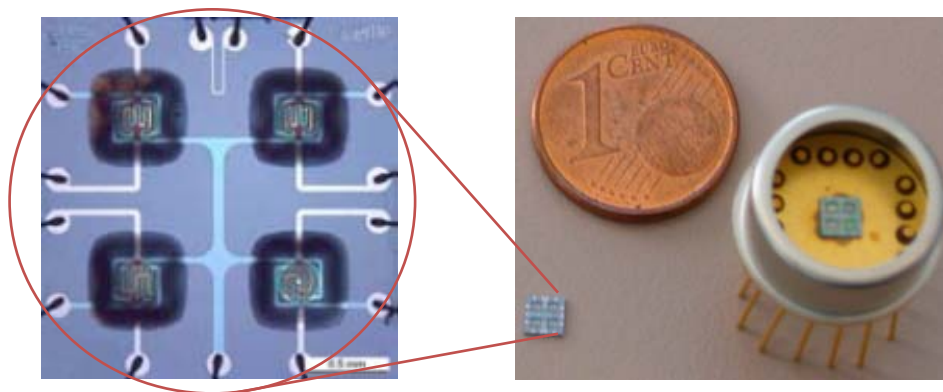
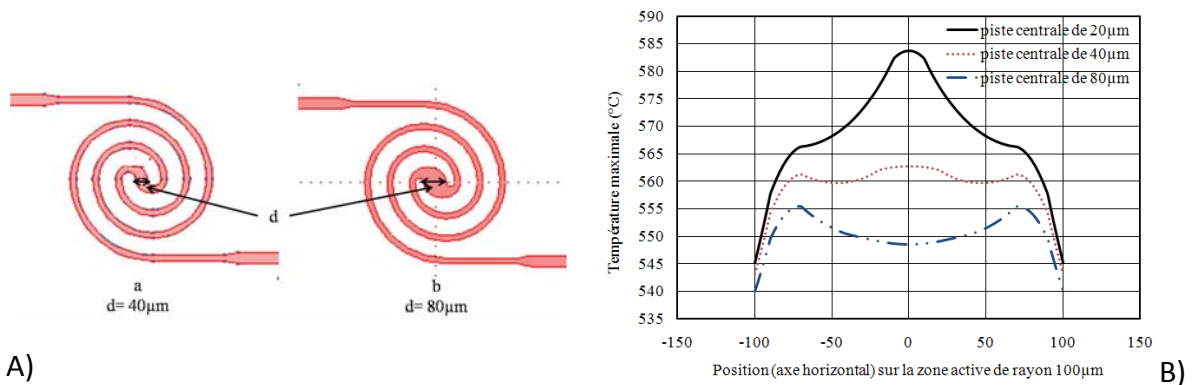


FIGURE 32 : IMAGE D'UN MULTI CAPTEUR 4 CELLULES MONTE EN BOITIER TO-8 16 BROCHES.

### Voies d'améliorations actuelles du monocapteur

Côté modélisation, nous avons travaillé le « design » du « heater » pour essayer d'obtenir le meilleur compromis température maximale et homogénéité sur la zone active. Ce « design », représenté sur la Figure 33A, comprend des pistes métalliques de  $20\mu\text{m}$  de large de forme spiralée sur un diamètre de  $500\mu\text{m}$  (ce qui représente le quart de la surface de la membrane). Une nette amélioration peut être obtenue en ajoutant un élargissement de la piste à  $40\mu\text{m}$  au centre pour supprimer le pic de température et donc avoir quasi parfaite homogénéité sur la zone active comme le montre le résultat de simulation sur la Figure 33B.



**FIGURE 33 : SIMULATION ELECTROTHERMIQUE : EFFET DU DESIGN DU HEATER SUR LA TEMPERATURE MAXIMALE AU CENTRE ET L'HOMOGENEITE SUR LA ZONE ACTIVE DE 200µM DE DIAMETRE.**

Toujours, dans l'optique d'améliorer les performances de notre plateforme chauffante, nous avons très récemment réalisé de nouvelles structures intégrant d'autres matériaux. La sous-couche de Titane (15nm) a été remplacée par du Tantale de même épaisseur. L'objectif étant d'utiliser un métal réfractaire qui peut supporter les très hautes températures (entre 600 et 800°C) sans être altéré ou oxydé. Cela permettra de faire fonctionner le capteur avec des paliers très élevés pour faciliter le « nettoyage » de la couche sensible c'est-à-dire la désorption rapide de toute molécule y compris les carbonates.

D'autre part, la membrane bicouche d'épaisseur 1,4µm ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ) a été remplacée par une membrane monocouche de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  de même épaisseur. L'objectif étant d'obtenir les mêmes performances thermomécaniques avec une seule couche pour simplifier le procédé technologique (et donc le coût).

Les premières caractérisations effectuées sur cette nouvelle plateforme sont mécaniques en appliquant une masse sur la pointe du profilomètre mécanique et en mesurant la déformation que subit la membrane pour une masse de 30g. La flèche maximale de cette déformation est de l'ordre de 500nm par rapport au bord de la puce contre 3µm avec la précédente membrane bicouche. Nous avons également mesuré la robustesse de cette membrane qui supporte un poids équivalent au centre de 50mg sans se rompre avec une très grande stabilité mécanique contrairement à la génération précédente. Ces premiers essais sont donc très prometteurs.

Nous avons évalué la déformation de la membrane après sa libération (attaque face arrière du silicium). La Figure 34 décrit la légère déformation subie par la membrane. Nous pouvons remarquer ici l'intérêt de la forme circulaire adoptée pour notre plateforme qui nous affranchie des déformations en croix observées sur les précédentes membranes carrées [206]. D'autre part, ces déformations sont en amplitude équivalentes à celles de la 2<sup>ème</sup> génération bicouche présentée sur la Figure 34b).

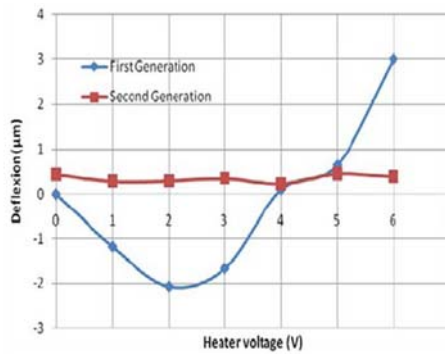
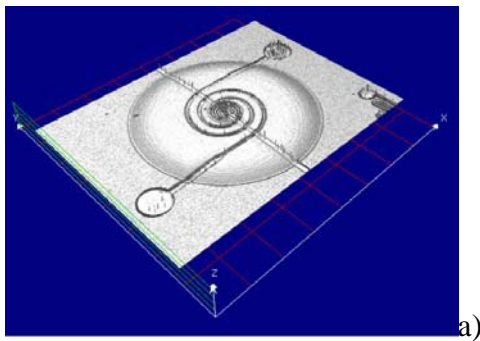


FIGURE 34 : A) IMAGE 3D DE LA PLATEFORME CHAUFFANTE FOURNIE PAR LE PROFILOMETRE INTERFEROMETRIQUE ; B) DEFORMATIONS DE LA PLATEFORME POUR DIFFERENTES TENSIONS APPLIQUEES SUR LE HEATER

### Intégration du matériau sensible

Nous avons principalement utilisé la méthode par micro-injection pour les matériaux nanostructurés du LCC et la pulvérisation radio fréquence pour les autres ( $\text{WO}_3$  et oxydes spinelles). Même si la première méthode permet de déposer le matériau sensible directement sur la plateforme montée en boîtier (en fin de procédé de fabrication), elle est difficilement maîtrisable et reproductible. Nous avons tenté d'améliorer cette intégration en utilisant une microcuve (amovible) en résine SU8 puis BPR100 pour contrôler la morphologie du dépôt. Cette solution, bien que satisfaisante, ne permet pas de bien contrôler la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts et rajoute des étapes de fabrication. Par ailleurs, son introduction dans notre procédé de fabrication induit des modifications physico-chimiques et structurales de la couche sensible notamment à cause de l'étape de suppression de la microcuve par l'attaque plasma à oxygène.

La deuxième voie d'amélioration explorée est la méthode du jet d'encre. Les premiers essais ont permis de mettre en évidence un excellent contrôle de l'homogénéité et de la reproductibilité des dépôts. Nous avons également mis en évidence des résultats très intéressants en matière de sensibilité aux gaz avec du ZnO nanoparticulaire. La méthode de synthèse de l'encre élaborée au LAAS est beaucoup plus simple par rapport aux méthodes actuelles basées sur des approches sol-gel. Tous les principaux paramètres de dépôt ont été étudiés pour obtenir un dépôt parfaitement maîtrisé et reproductible.

**Au vue de tous ces premiers résultats sur des structures de test, l'intégration de couches sensibles par jet d'encre s'avère très intéressante pour la réalisation de capteurs (et multicapteurs) de gaz.**

### II.3. Modélisation Multi-échelles

Parallèlement à nos travaux en technologie, nous avons travaillé sur la modélisation de nos capteurs. La méthode générale que nous avons choisie est basée sur une stratégie multi-échelle «bottom-up». Il s'agit d'utiliser plusieurs méthodes suivant une échelle de taille croissante. Pour chaque taille considérée, nous avons un code logiciel adapté et nous abordons des notions physico-chimiques, thermiques ou encore électriques différentes. Ces méthodes d'analyses numériques sont imbriquées les unes avec les autres pour tenter d'expliquer le comportement macroscopique du capteur.

Pour un capteur de gaz à base d'oxydes métalliques, les mécanismes sont très nombreux et il existe plusieurs échelles d'étude. Ceci étant, nous pouvons les répartir selon deux niveaux :

- L'échelle microscopique : elle représente la plus petite échelle d'étude de l'interaction gaz/surface. Dans cet optique, nous avons trois sous-niveaux : i) l'échelle atomique (prise en compte de petits clusters d'atomes) ; ii) L'échelle intermédiaire, appelée mésoscopique, permet par exemple l'étude de la conduction entre les grains ou du couplage entre les effets de surface et le volume des grains ; et enfin iii) l'échelle « globale » qui concerne l'étude de la conduction globale dans un cluster plus évolué (sur des millions d'atomes) à partir de codes statistiques.
  
- L'échelle macroscopique ou étude comportementale qui s'appuie :
  - soit sur des simulations numériques multiphysiques d'une partie voire de l'ensemble du capteur
  - soit sur des approches physiques et mathématiques des phénomènes.

L'ensemble de ces modélisations sont bien entendues validées par les données expérimentales issues des capteurs.

#### II.3.1. Modélisation à l'échelle Atomique

Ce travail très amont et peu abordé dans la littérature avait pour objectif d'établir de façon claire la succession des réactions chimiques possibles entre un gaz donné et la surface d'un oxyde métallique donné. En l'occurrence, nous nous sommes intéressés particulièrement aux réactions possibles entre le SnO<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> (en comparaison avec le CO) connu comme indétectable par ce type de matériau. Au-delà des simples réactions possibles, nous souhaitons faire un bilan des transferts de charges dans le matériau sensible et de la dynamique des réactions pour essayer de comprendre nos résultats expérimentaux. Cette

étude a été menée dans le cadre du projet de recherche « APROCH-CO<sub>2</sub> »<sup>5</sup> regroupant des compétences en dynamique moléculaire, en chimie de surface, chimie organométallique, électronique et mesures expérimentales sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques nanoparticulaires.

Dans ce cadre, notre stratégie multi-échelle comprend :

- **l'Échelle atomique** : le système est étudié à l'échelle à laquelle les réactions chimiques ont lieu. Le point de départ de notre modélisation est l'identification des réactions chimiques à la surface de la couche sensible du capteur. Pour cette modélisation appelée « ab-initio », un logiciel de calculs DFT<sup>6</sup> a été utilisé<sup>7</sup>, permettant de connaître les mécanismes réactionnels en termes de structures, d'énergies d'activation et de transfert de charges.
- **La Surface du capteur** : les cinétiques des mécanismes des réactions physico-chimiques sont traduites sous forme d'équations différentielles et implémentées dans un solveur. Le système obtenu constitue un modèle représentatif du fonctionnement de la surface de nos capteurs de gaz. L'activité en termes de variations de concentration des espèces en fonction des paramètres expérimentaux de mesure (pression du gaz, composition de l'atmosphère gazeuse, température du capteur et température du gaz) peut être simulée.
- **Les expériences** : le développement et la validation du modèle nécessitent de s'appuyer sur des mesures expérimentales. Des caractérisations sont indispensables pour tenter de valider nos simulations et vérifier la fiabilité du modèle.

Cette approche inédite, peut se résumer par la Figure 35.

---

<sup>5</sup> Titre du projet : Analyse des PROcessus CHimiques de surface pour la détection de gaz ; application à la détection de CO<sub>2</sub>. Projet interne LAAS (2006-2008) associant 3 groupes de recherche : M2D et N2IS du LAAS et NCO du LCC-CNRS.

<sup>6</sup> Density Functional Theory : Théorie de la Fonctionnelle Densité, méthode pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

<sup>7</sup> Méthode de calcul développée sur « Turbomole » ; logiciel de mécanique quantique utilisé par l'équipe d'Alain Estève du LAAS-N2IS [208]

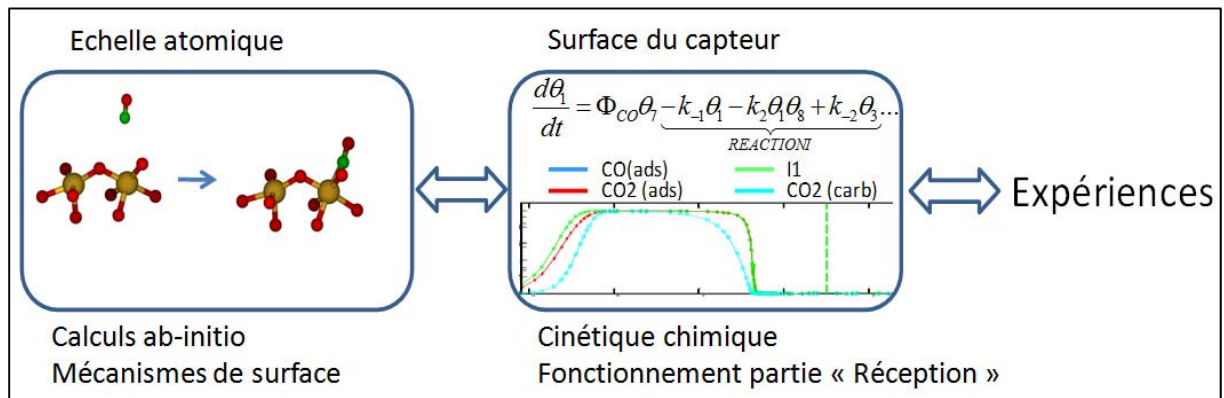


FIGURE 35 : LES ETAPES DE MODELISATION / VALIDATION

Nous avons abordé dans cette étude, grâce au savoir faire de l'équipe d'Alain Estève du LAAS, la modélisation dite physique de nos capteurs de gaz avec une couche sensible de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire. Cette approche, permet d'effectuer une recherche « amont » dans le but d'étudier les mécanismes réactionnels et les cinétiques d'adsorption et de désorption de gaz à la surface du matériau sensible.

Cette approche est basée sur des outils mathématiques (à partir de la DFT) permettant de définir la structure électronique de la matière : les positions des atomes dans un solide, l'énergie du système ou encore la répartition des électrons autour d'un atome, dans une molécule ou dans un solide. Grâce à cette technique, il est possible d'étudier les propriétés chimiques et électriques entre le gaz et l'oxyde métallique ou encore les effets d'adsorption en surface. Un calcul ab-initio se fait par minimisation de l'énergie du système [207]. Une géométrie ou un emplacement d'une molécule sur la surface sont proposés et le calcul nous renseigne si la conformation est probable ou non.

Néanmoins, il est à noter que ces modélisations ne se font que sur un nombre très limité d'atomes, autrement dit cela ne permet pas de modéliser le système réel mais plutôt d'aborder les principes de base à partir d'une surface élémentaire.

Dans cette approche, nous approximations la surface à un cluster d'une centaine d'atomes, sans rugosité, avec un seul plan cristallin, comme le montre la Figure 36.



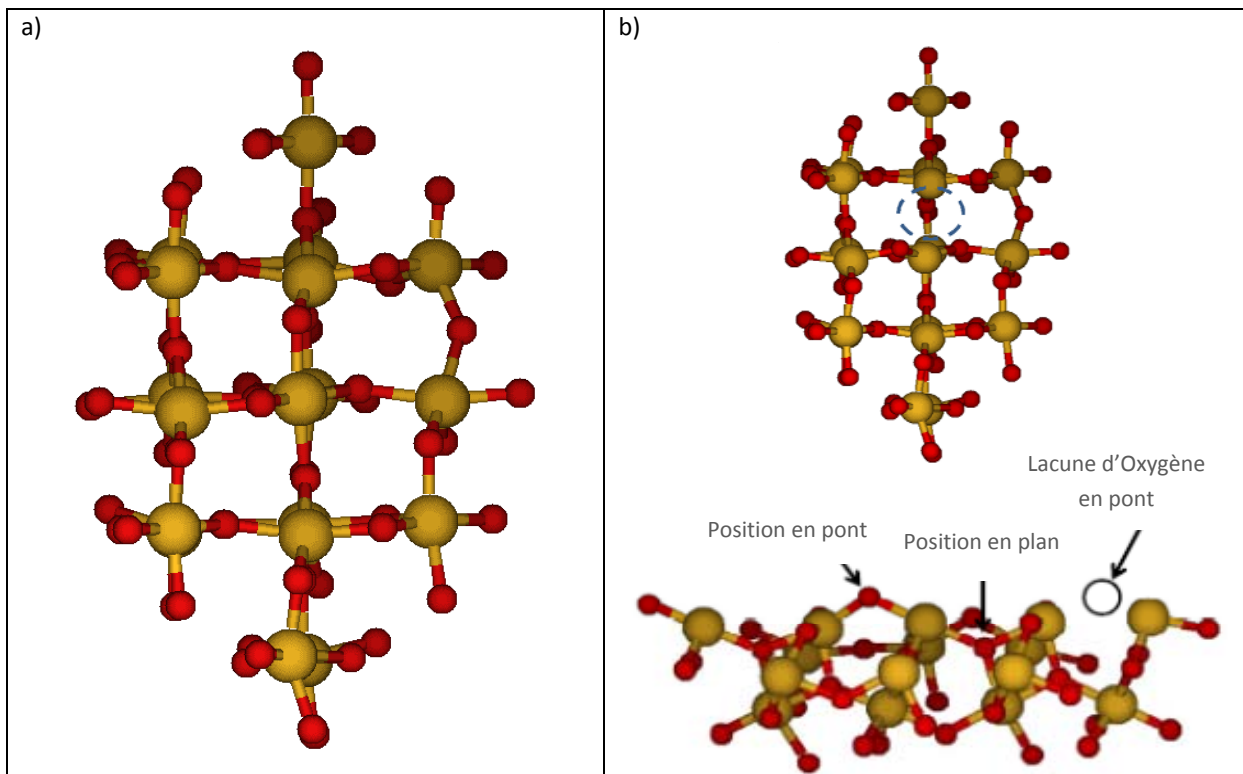


FIGURE 36 : CLUSTER UTILISÉ POUR LA REPRÉSENTATION DE LA COUCHE SENSIBLE DE  $\text{SnO}_2$  DU CAPTEUR DE GAZ. LES PETITS ATOMES REPRÉSENTENT L'OXIGÈNE ET LES GROS L'ÉTAIN. A) SURFACE (VUE DE DESSUS) SANS LACUNE  $\text{Sn}_{18}\text{O}_{59}$ . B/ SURFACE (VUE DE DESSUS ET DE PROFIL) AVEC UNE LACUNE D'OXIGÈNE REPRÉSENTÉE PAR LA ZONE EN POINTILLES.  $\text{Sn}_{18}\text{O}_{58}$ .

Ainsi, la cellule représentative de la couche sensible de  $\text{SnO}_2$  modélisée est notée  $\text{Sn}_{18}\text{O}_{59}$ . Elle est composée de deux couches dont une de surface comportant 11 atomes d'étain et 30 atomes d'oxygène, soit  $\text{Sn}_{11}\text{O}_{30}$ . Cette couche de surface ainsi définie apparaît suffisante pour permettre de réaliser l'adsorption d'une molécule gazeuse et assez grande pour les réactions de plusieurs espèces adsorbées entre elles. Dans cette étude, la présence de lacunes a aussi été prise en compte [209]. La surface avec le plan cristallin (110) est la plus étudiée dans la bibliographie, tant théoriquement qu'expérimentalement [210-211]. Elle est très favorable à la relaxation de surface lors de la création d'une lacune. En revanche, la surface (101) permet plus facilement la présence de lacunes en surface, elle est plus stable pour la réduction de surface, ce qui est plus proche de la réalité. C'est donc ce plan cristallin que nous avons choisi pour notre étude. A l'aide de cette surface modélisée et du logiciel DFT, nous avons pu étudier l'adsorption de l'eau et de l'oxygène, l'influence des lacunes et les réactions avec le CO et le CO<sub>2</sub>. Grâce aux calculs ab-initio, nous avons pu identifier différentes espèces de surface, des espèces intermédiaires et différents mécanismes réactionnels.

Le Tableau 9 montre les différentes équations implémentées dans le modèle, définies par le logiciel DFT. Nous rappelons que plus l'énergie d'activation est faible, plus la réaction est « facile » à réaliser donc plus probable.

## Partie 2 : Bilan des Travaux

TABLEAU 9 : REACTIONS GENERALES DE SURFACE IDENTIFIEES. LES VALEURS DES ENERGIES D'ACTIVATION DANS LE SENS DIRECT (LECTURE DES REACTIONS DE GAUCHE A DROITE) ET DANS LE SENS DE LA REACTION RETOUR (LECTURE DES REACTIONS DE DROITE A GAUCHE) SONT DONNEES EN J.MOL-1

	Réactions	$\Delta E_i$	$\Delta E_{-i}$	Description et remarques
<b>REACTION GENERALE I : CO gazeux sur la surface</b>				
R.I.a	$CO(g) + Sn(rés) \leftrightarrow CO(ads)$	0	53668	Adsorption
R.I.b	$CO(ads) + O(rés) \leftrightarrow I_1$	43892	58395	
R.I.c	$I_1 \leftrightarrow CO_2(ads) + V$	23252	98416	Réduction de la surface
<b>REACTION GENERALE II : CO<sub>2</sub> gazeux sur la surface</b>				
R.II.a	$CO_2(g) + Sn(rés) \leftrightarrow CO_2(ads)$	0	20917	Adsorption
R.II.b	$CO_2(ads) + O(rés) \leftrightarrow CO_2(carb)$	29617	43317	
<b>REACTION GENERALE III : O<sub>2</sub> gazeux sur une lacune notée V de la surface</b>				
R.III	$O_2(g) + V \leftrightarrow \underbrace{O_2(ads)}_{peroxy}$	0	105804	Adsorption
<b>REACTION GENERALE IV : H<sub>2</sub>O sur la surface</b>				
R.IV	$H_2O(g) + Sn(rés) + O(rés) \leftrightarrow \underbrace{OH(ads) + H(ads)}_{H_2O(ads)}$	0	155681	Adsorption dissociative
<b>REACTION GENERALE V : O<sub>2</sub> adsorbé avec CO adsorbé sur la surface</b>				
R.V	$CO(ads) + \underbrace{O_2(ads)}_{peroxy} \leftrightarrow CO_2(ads) + O(rés)$	43289	411516	
<b>REACTION GENERALE VI : OH adsorbé avec CO adsorbé sur la surface</b>				
R.VI.a	$H_2O(ads) + CO(ads) \leftrightarrow I_2$	46313	64649	
R.VI.b	$I_2 \leftrightarrow CO_2(ads) + H_2O(ads) + V$	23252	77340	
<b>REACTION GENERALE VII : O<sub>2</sub>(ads) avec V</b>				
R.VII	$O_2(ads) + V \leftrightarrow O(rés) + O(rés)$	42556	245058	Ré oxygénation de la surface

A la vue de ce tableau, nous pouvons souligner plusieurs détails en accord avec la bibliographie [211-214] :

- O<sub>2</sub> s'adsorbe préférentiellement sur une lacune (réaction III) .
- O<sub>2</sub> peut exister sous forme moléculaire et dissociative (réaction III et VII).
- L'adsorption de H<sub>2</sub>O se fait sous forme d'un complexe OH(ads) et H(ads) (réaction IV).
- Le CO peut réagir avec l'Oxygène moléculaire ou dissocié ou l'eau en surface (réactions I, V et VII).
- Le CO s'adsorbe préférentiellement sur les sites Sn (réaction I.a).
- Les espèces intermédiaires I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub> sont des carbonates bidentates en pont, comme les familles d'espèces identifiées par spectroscopie infrarouge.

**Aucune étude sur l'adsorption ou la réaction du CO<sub>2</sub> avec une surface de SnO<sub>2</sub> (101) n'existe. Ce travail est donc très novateur et constitue une très bonne base pour le travail de compréhension que nous proposons.**

Pour donner un exemple de résultat obtenu avec le logiciel, nous nous appuyons sur la réaction R.I du CO avec la surface de SnO<sub>2</sub>. Les autres réactions sont synthétisées dans la thèse de C. Tropis.

Les calculs ont été effectués sur le cluster porté sur la Figure 36 mais pour des soucis de représentation nous ne montrons que deux cellules élémentaires et non le cluster entier. Nous rappelons quelques ordres de grandeurs pour se familiariser avec l'unité utilisée : J.mol<sup>-1</sup>.

- Liaisons de faible énergie (Van der Waals) : entre 0.5 et 30kJ.mol<sup>-1</sup>
- Liaisons de forte énergie (covalente, métallique, ionique) : >100kJ.mol<sup>-1</sup>

Les énergies au dessus de 30kJ.mol<sup>-1</sup> sont donc importantes et au dessus de 100kJ.mol<sup>-1</sup> deviennent très fortes.

Comme nous pouvons le visualiser sur la Figure 37, au début de la réaction, la molécule de CO et la surface de SnO<sub>2</sub> sont éloignées. Ensuite, la molécule de CO s'adsorbe en surface sur un site Sn du réseau. Cette adsorption ne nécessite pas d'énergie entre les deux entités. Il y a une énergie de liaison moyenne de 53kJ.mol<sup>-1</sup> : nous sommes dans le cas d'une chimisorption.

Le CO adsorbé peut former un intermédiaire réactionnel I<sub>1</sub> plus stable.

L'espèce I<sub>1</sub> est une forme « ester » (double liaison entre C et O). Le système peut passer dans une conformation beaucoup plus stable avec l'apport d'une faible énergie (24kJ.mol<sup>-1</sup>). Il y a alors création d'une lacune et la libération d'une molécule de CO<sub>2</sub> de la surface. Ceci est cohérent avec ce que nous connaissons dans la littérature ce qui valide ce type de modélisation. De la même manière, nous avons pu expliciter toutes les réactions énumérées dans le tableau précédent.

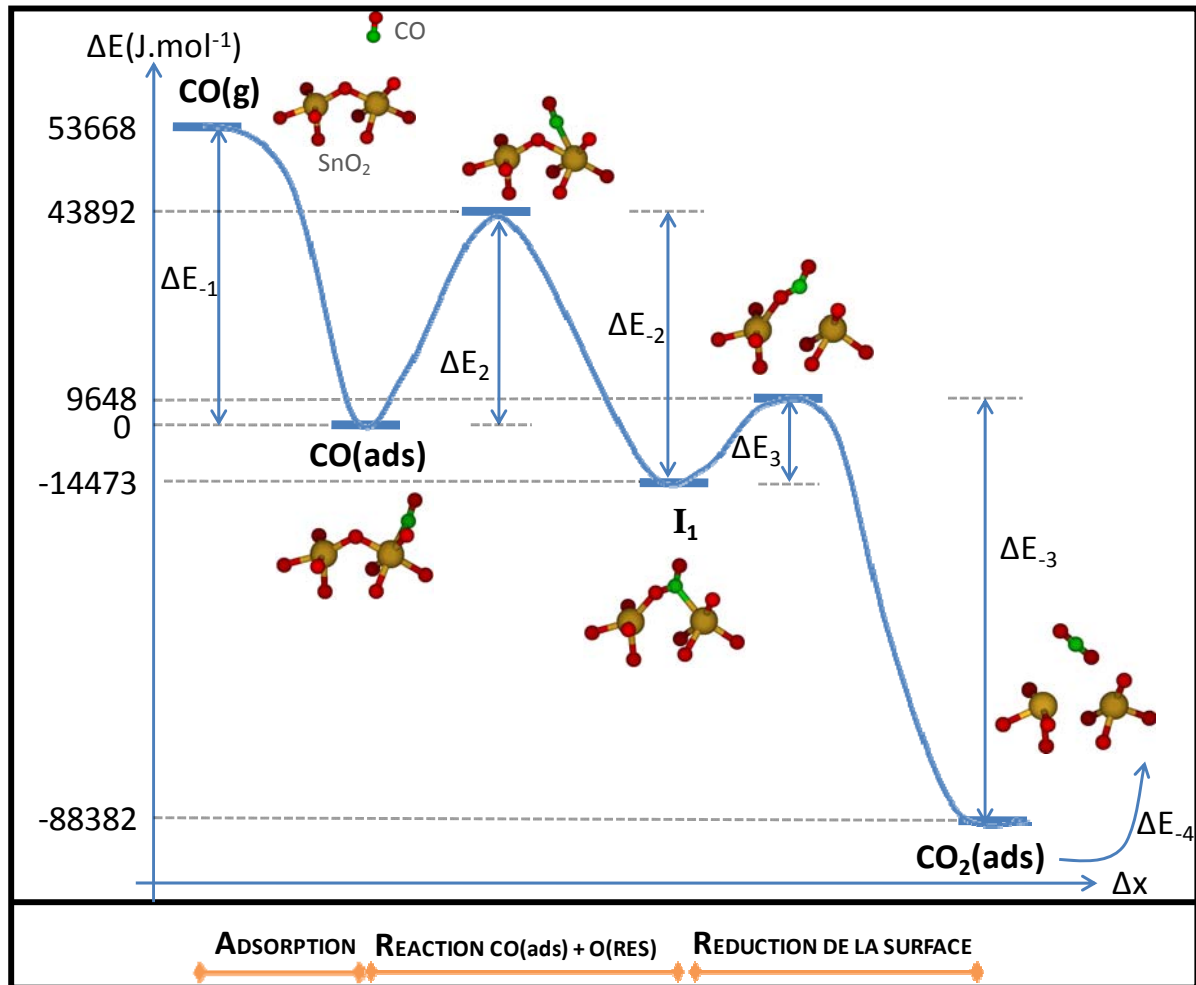


FIGURE 37 : DIAGRAMME ENERGETIQUE DE LA REACTION GENERALE R.I DU CO GAZEUX AVEC LA SURFACE DE  $\text{SnO}_2$ .

Cette approche a permis de détailler les espèces intermédiaires, les réactions chimiques et leurs barrières d'activation. Le second point du travail ab-initio est le calcul des transferts de charges en surface.

Quand une espèce est adsorbée sur la surface d'un oxyde, des transferts de charges se produisent entre l'adsorbant et l'oxyde, ce qui se traduit par une modification de la conductivité de la surface. Les transferts de charges proviennent de la réduction ou de l'oxydation de la surface de la couche sensible ou bien des modifications dans les bandes d'énergie induites par les réactions d'espèces adsorbées entre elles.

Par une analyse de la population de charges (fonction implémentée du logiciel), il est possible de déterminer la charge globale du cluster à chaque étape réactionnelle. En conséquence, nous pouvons identifier les transferts de charges relatifs à chacune des espèces de notre système.

Ces calculs ab-initio ont également servi à mettre en place les équations différentielles de la cinétique de surface du  $\text{SnO}_2$ . Nous avons ensuite utilisé Matlab comme solveur du système.

Le modèle nous permet le calcul des concentrations des espèces du système et du transfert de charge total associé.

Nous pouvons résumer les résultats de simulation de notre système par les points suivants :

- Les gaz s'adsorbent sur les sites Sn.
- Le CO s'adsorbe beaucoup mieux que le CO<sub>2</sub>.
- Les sites de surface sont majoritairement libres.
- En présence d'O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse, il y a toujours des oxygènes de réseau et très peu de lacunes.
- Le transfert de charges est :
  - rapide et important avec le CO
  - beaucoup plus lent avec le CO<sub>2</sub>
- Le CO entraîne beaucoup plus de transferts de charge que le CO<sub>2</sub> car sa réaction avec la surface crée des lacunes.
- **Le CO<sub>2</sub> adsorbé se transforme principalement en carbonate.**
- **La détection du CO<sub>2</sub> à partir d'une couche sensible de SnO<sub>2</sub> pourrait être effectuée dans une ambiance exempte d'O<sub>2</sub>. En présence d'O<sub>2</sub> la surface est régénérée et la détection de CO<sub>2</sub> devient faible.**
- Les cinétiques chimiques sont très rapides à l'échelle atomique (quelques micro secondes) ce que nous ne sommes pas capable d'identifier expérimentalement. Il est donc important de ne regarder que les tendances et non les valeurs absolues.

Cette étude a donné lieu à quelques publications [215-217].

**En conclusion**, nous avons développé un modèle physique afin d'essayer de comprendre les phénomènes physico-chimiques à la surface du capteur et éventuellement, afin d'interpréter les mesures expérimentales. Il nous a permis de simuler les transferts de charge en surface de la couche sensible en fonction des conditions expérimentales pour le CO et le CO<sub>2</sub> et montrer ainsi la raison pour laquelle le CO<sub>2</sub> est difficilement détectable avec du SnO<sub>2</sub>.

Son développement s'est fait en deux parties :

- Des calculs ab-initio pour déterminer les espèces principales en surface, les réactions chimiques entre elles et les barrières d'énergie de ces réactions.
- Des calculs de cinétique chimique. A partir des réactions précédentes, un système d'équations différentielles de la cinétique chimique du système a été implémenté pour déterminer les variations de concentration des différentes espèces et le transfert de charges en surface, au cours des transitoires thermiques et de changement d'ambiance gazeuse.

Ce modèle se base sur beaucoup de principes et résultats connus de la littérature. En revanche, la surface de SnO<sub>2</sub> utilisée est (101) au lieu de 110 car c'est la surface la plus stable et la plus favorable pour la réduction. Elle n'est pas beaucoup étudiée dans la bibliographie pour le CO et aucune étude de ce type n'existe pour le CO<sub>2</sub>.

La simulation des cinétiques des réactions de surface nous a montré que les concentrations des espèces et les transferts de charges étaient stables après 1ms ce qui correspond au temps de l'acquisition des mesures expérimentales (c'est pourquoi il est difficile de les visualiser).

Malgré tout, une comparaison expérience/simulation a permis de déterminer une bonne adéquation entre le modèle et les mesures faites sous CO. La réaction du CO avec la surface de SnO<sub>2</sub> crée des lacunes (réduction de surface) et un transfert de charge négatif important ce qui correspond à la forte chute de résistance observée expérimentalement.

Par contre, les mesures et les simulations sous CO<sub>2</sub> ne concordaient pas. Le modèle, fidèle à ce qui est connu, montre le CO<sub>2</sub> comme un gaz oxydant. Les mesures montrent un faible effet réducteur. **Avec l'utilisation du logiciel ab-initio, nous avons montré l'existence d'un carbonate due à l'adsorption de CO<sub>2</sub> en surface empêchant le dioxygène de venir combler des lacunes de surface. Ce mécanisme provoque un effet réducteur indirect, en cohérence avec les observations expérimentales.**

Nous avons étudié les différentes étapes pour remonter à la réponse de notre capteur à partir de ce modèle. Beaucoup de points représentent des verrous comme la détermination des caractéristiques de la couche sensible. Nos travaux décrits jusqu'ici permettent de simuler les transferts de charge sur une surface élémentaire de la couche sensible. Ces effets restent à coupler à d'autres composantes du comportement global de la couche sensible d'un capteur de gaz à base d'oxydes métalliques pour modéliser la réponse fidèlement :

- Les effets de diffusion dans le grain. Nous avons modélisé les mécanismes de surface, l'étape suivante est de les coupler à des mécanismes de diffusion dans le matériau. Comment les effets de surface affectent en dynamique le volume du matériau (loi de Fick).
- La géométrie du matériau. Le plus complexe est de déterminer la géométrie d'un matériau poreux. Des caractérisations existent pour déterminer la porosité, la tortuosité ou la surface spécifique d'un matériau poreux mais elles ne sont pas adaptées à notre cas car la couche telle qu'elle est déposée in situ, n'a pas une morphologie (structure et porosité) reproductible.
- La diffusion du gaz dans la couche. Le gaz ne balaye pas que la surface de la couche sensible, il faut aussi tenir compte de sa diffusion dans le matériau. D'autres lois entre en jeu comme la diffusion de Knudsen ou les lois de Navier-Stokes ou Brinkman.

Par ailleurs, la conduction dans un matériau poreux dépend des joints de grain. La

conduction est majoritairement limitée par ces barrières qui dépendent de la surface des grains. D'autres modes de conduction sont peut être à ajouter dans le cas où les grains ne sont pas complètement déplétés (conduction dans le grain).

C'est pourquoi, devant cette grande difficulté, des méthodes de modélisations comportementales (à une échelle macroscopique), éloignées des détails d'un modèle physique comme le notre, sont souvent utilisées. En revanche, une telle étude pourrait être en théorie appliquée pour déterminer le matériau de détection le plus adéquat pour un gaz cible donné en jouant également sur les effets de différents dopages. D'un point de vue pratique, un tel screening de matériaux nécessiterait un très grand nombre de calculs (temps de calcul important) ce qui oblige à restreindre l'étude.

### II.3.2. Modélisation électro thermique

L'étude de conception des capteurs s'appuie sur des simulations basées sur la méthode des éléments finis (FEM) : cela consiste à résoudre un problème discrétisé par résolution d'équations aux dérivées partielles décrivant le comportement physique d'un système. Nombre d'outils multiphysiques existent parmi lesquels nous pouvons citer les logiciels CoventorWare, ANSYS et Comsol Multiphysics. Dans le cadre du projet Européen Nanosensoflex (FP5-GRD-2002-2005), une des tâches du LAAS consistait à simuler le comportement électrothermique d'un capteur commercial (MICS) en vue d'optimiser sa technologie pour un meilleur rendement énergétique et une meilleure homogénéité en température sur la zone active de la plateforme chauffante à base de polysilicium. Ces premières simulations ont été réalisées sur le logiciel ANSYS capable de modéliser la structure en 3D puis de coupler les effets électriques et thermiques en statique. Cette étude a permis d'optimiser la géométrie du « heater » sous forme de plaque évidée au centre par un trou rectangulaire bien défini pour limiter le point chaud central (Figure 38).

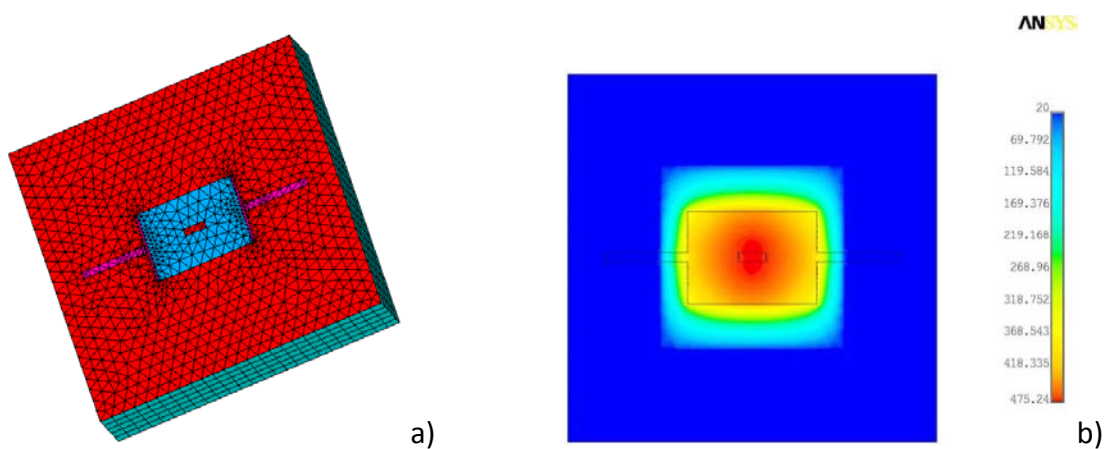


FIGURE 38 : EXEMPLE DE MAILLAGE DE LA STRUCTURE B) REPARTITION THERMIQUE SUR LA STRUCTURE

Nous avons ensuite profité de cette expérience pour simuler le comportement de nos générations futures de plateformes chauffantes notamment à base de platine avec des « heaters » de géométries différentes (Figure 39).

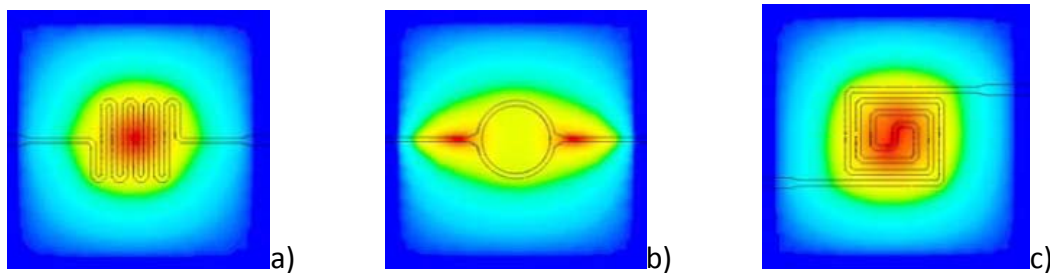


FIGURE 39 : EXEMPLE DE REPARTITION THERMIQUE POUR CHAQUE TYPE DE GEOMETRIE A TEMPERATURE CONSTANTE ; A) MEANDRE, B) ANNEAU, C) SPIRALE.

A l'issue de cette étude (thèse de H. Chalabi), il est apparu d'une part que la forme méandrée est adaptée au cas où la répartition thermique importe peu tandis que la puissance électrique consommée se doit d'être minimale. Au contraire, la forme annulaire semble particulièrement adéquate dans le cas de figure inverse. La forme spiralée quant à elle offre un bon compromis tant au niveau de l'homogénéité thermique qu'au niveau de la puissance consommée. C'est donc cette forme de résistance chauffante qui a été retenue.

Par la suite, dans le cadre de la thèse de P. Yoboue, nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics toujours pour simuler le comportement électrothermique de nos structures. En plus des modèles de base (décrit par Comsol Multiphysics Base Package), nous pouvons trouver dans ce logiciel des modules optionnels pouvant être associés aux modèles de base pendant la résolution d'un problème. Il s'agit donc d'un outil flexible qui permet à son utilisateur d'utiliser des applications déjà prédéfinies pour chaque phénomène physique qu'il sélectionne mais aussi créer ou modifier à son gré des équations nécessaires à la description de son modèle. Par ailleurs, il est possible d'importer les dessins de masques de photolithographie des structures directement sur l'outil de dessin de Comsol. Nous avons donc pu simuler le comportement des nouvelles structures totalement circulaires (Figure 40) de nos dernières générations et notamment définir un nouveau design présentant les optimisations présentées au paragraphe II.2.5.



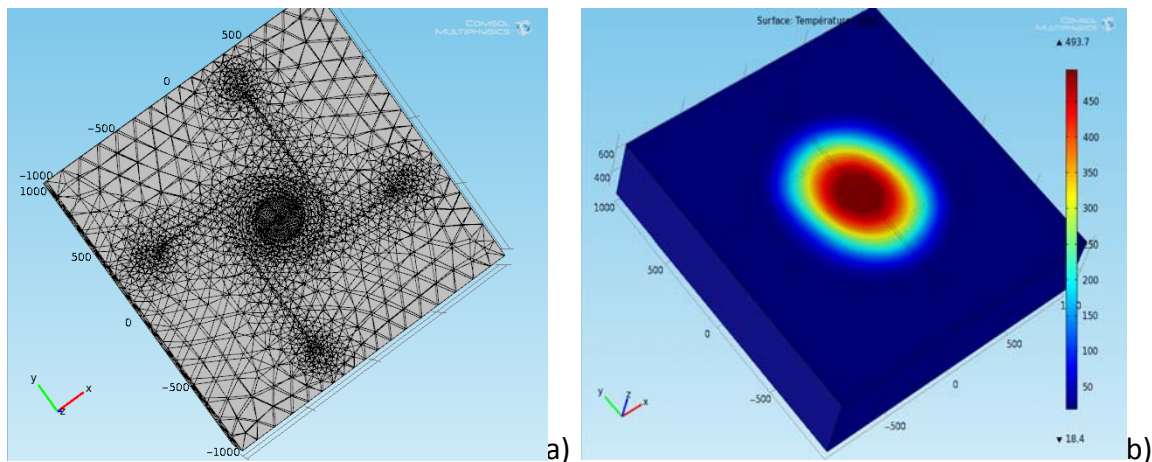


FIGURE 40 : A) MAILLAGE DE LA PLATEFORME CHAUFFANTE LAAS – 3EME GENERATION ; B) RESULTAT DE SIMULATION ELECTROTHERMIQUE

Enfin, des études en dynamique très récentes (dans le cadre d'une thèse en cours), ont permis de montrer qu'il était possible de minimiser l'inertie thermique de la structure en jouant sur le design de la membrane, la surface du « heater » et des électrodes de mesure.

Bien entendu, ces différents outils peuvent également simuler le comportement thermo-mécanique des structures. C'est ce que nous faisons actuellement pour évaluer la déformation de la membrane en mode de fonctionnement à température pulsée.

### II.3.3. Modélisation comportementale électrique

Les matériaux à base de  $\text{SnO}_2$  n'étant pas des conducteurs électroniques de type métal, le principal avantage d'une analyse en mode alternatif (AC) est qu'elle permet de déterminer les différentes contributions électriques. Ce type de mesure est également appelé « spectroscopie d'impédance ». Particulièrement utilisée en électrochimie, cette technique est également utilisée pour l'étude de matériaux solides.

La Figure 41 montre le circuit équivalent le plus accepté pour décrire le comportement électrique des capteurs de  $\text{SnO}_2$  [218]. Les principales contributions à la modélisation électrique ont été séparées au niveau de la structure interne du capteur en plusieurs parties : la surface, le substrat, les joints des grains et les contacts. Ces différentes contributions changent d'un capteur à un autre selon ses caractéristiques physiques et structurelles de la couche et de la jonction avec le métal. D'après les travaux de U. Weimar et al. [219] sur des couches de  $\text{SnO}_2$  non-dopé déposées par « sputtering » (pulvérisation cathodique) avec des contacts en Platine, les résistances de contact dépendent de la tension appliquée et représentent une part importante de la réponse électrique totale du dispositif.

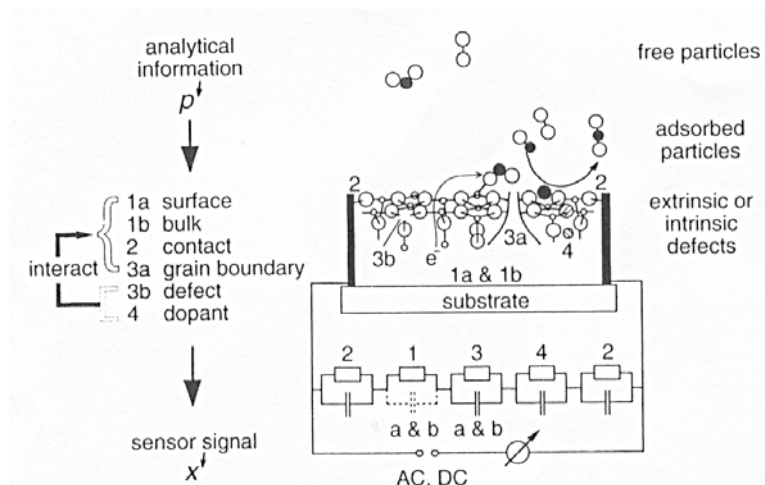


FIGURE 41 : CIRCUIT EQUIVALENT GENERIQUE POUR DES CAPTEURS SNO<sub>2</sub>

Le comportement en mode alternatif (AC) montre trois principales contributions: une résistance qui représente le substrat et la surface, une cellule parallèle R-C produit par les contacts Schottky et les régions de charge d'espace, et enfin une cellule parallèle R-Q, avec Q défini comme un élément de phase constant qui dépend de la fréquence. Il a été observé, pour ce type de capteur, des sensibilités différentes pour différents gaz à des fréquences différentes. Autrement dit, il a été montré qu'il est possible de faire de la détection en jouant sur la fréquence du signal appliqué.

Nous avons de notre côté exploré cette approche sur des capteurs commerciaux MICS puis sur des couches sensibles nanoparticulaires du LCC en utilisant différents appareils de type pont RLC au cours de stages Master et du projet Européen Nanosensoflex cité précédemment.

Au cours de ces travaux, le comportement observé n'était pas vraiment en accord avec la littérature. En effet, il présentait plusieurs pôles et zéros ce qui pouvait être modélisé par des circuits parallèles RC et RLC, selon la plage de fréquences utilisée. Néanmoins, ces résultats sont en accord avec les études de S. Birlasekaran [220] sur plusieurs capteurs commerciaux qui présentait également une combinaison parallèle d'éléments résistifs, capacitifs mais aussi inductifs. Aux basses fréquences, R et C jouent un rôle prépondérant. Aux fréquences moyennes (entre 100KHz et 1MHz), L et C agissent dans une réduction de l'admittance. Finalement aux fréquences supérieures à 1MHz, le modèle est plutôt capacitif. En conclusion, nous avons modélisé le comportement électrique de nos capteurs par le schéma de la Figure 42.

Même s'il n'est pas en accord avec la littérature, nous avons montré que ce modèle électrique était parfaitement reproductible et surtout, ne présentait pas d'artéfact de mesure.

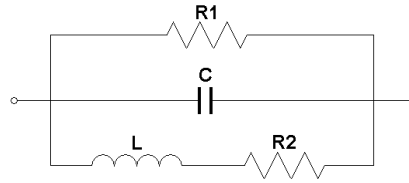


FIGURE 42 : SCHEMA ELECTRIQUE DU CAPTEUR A SNO2 EN COUCHE MINCE (SPUTTERING)

Nous avons ensuite évalué le comportement du capteur sous un gaz (CO) pour montrer l'évolution de ce modèle électrique. La Figure 43 montre cette évolution dans le diagramme de Nyquist pour différentes concentrations de CO à température constante. Nous observons bien une diminution de la partie réelle, ce qui est cohérent avec l'adsorption d'un gaz réducteur, mais de façon non linéaire. Nous avons également montré que l'humidité avait un effet similaire de moins grande amplitude, ce qui est également cohérent.

D'autre part, nous avons également montré que pour un capteur donné, chaque gaz possède une fréquence propre pour laquelle la partie réelle de l'impédance ne varie pas selon la concentration. L'exemple de la Figure 44 le confirme en indiquant que la détection du monoxyde de carbone peut être déterminée pour une fréquence de coupure de 15kHz alors que celle du propane avoisine les 60kHz.

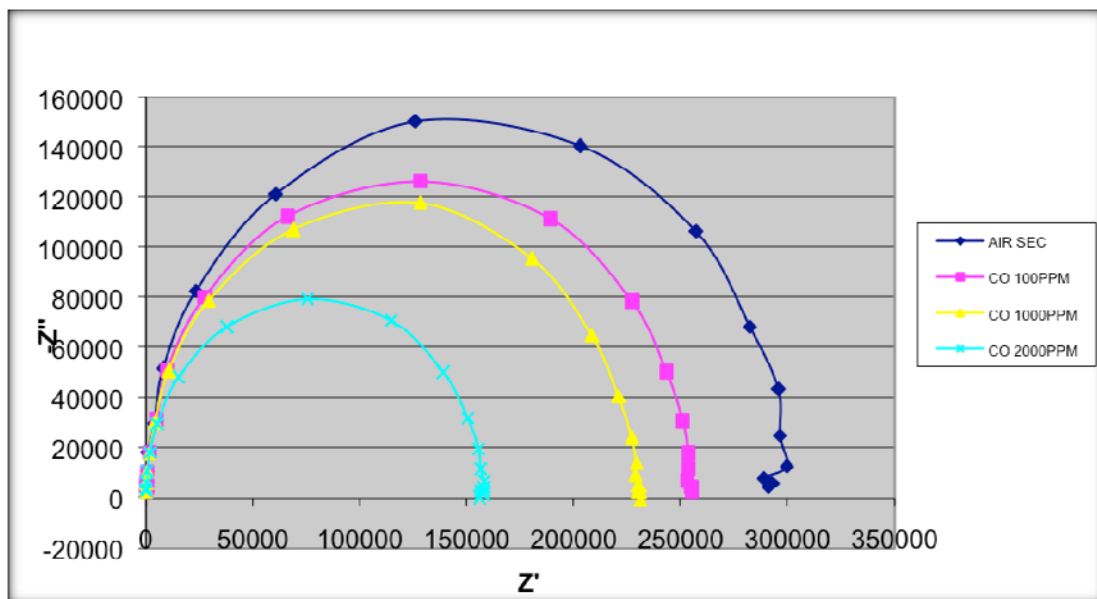


FIGURE 43 : EVOLUTION DU COMPORTEMENT FREQUENTIEL D'UN CAPTEUR SNO2 DOPE PALLADIUM DANS LE DIAGRAMME DE NYQUIST POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE CO.

Ce résultat montre qu'il est alors possible de faire de la détection des gaz par cette mesure de fréquence de coupure et de la mesure de concentration par la valeur du module à basse fréquence. Certes l'exploitation des fréquences de coupure n'est sans doute pas si facile mais répond peut-être à un manque de sélectivité en mode continu.

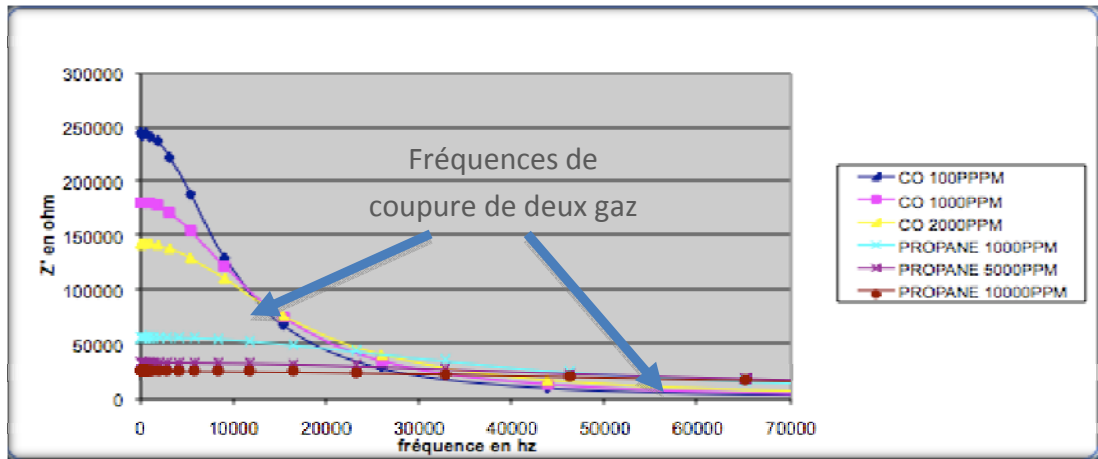


FIGURE 44 : PARTIE REELLE DE L'IMPEDANCE EN FONCTION DE LA FREQUENCE POUR DIFFERENTS GAZ.

Nous avons reproduit cette étude avec des couches nanoparticulaires très poreuses du LCC. La difficulté rencontrée était le manque de reproductibilité d'un capteur à l'autre certainement lié au problème de reproductibilité des dépôts de couches sensibles. Néanmoins, un seul schéma électrique équivalent a été défini pour tous les capteurs (Figure 45a). Comme précédemment, ce schéma comporte un élément inductif non négligeable qui devient très important lorsqu'on injecte une puissance sur le « heater ». Cela peut refléter un effet de couplage entre le « heater » et la couche sensible. Le logiciel ZsimpWin nous a permis de définir ce circuit équivalent à partir des données expérimentales (Figure 45b). Contrairement aux circuits équivalents de la littérature, la simplification vers notre schéma équivalent ne permet plus de donner une signification précise et physique à chaque élément. Nous avons quand même ensuite fait varier les paramètres d'influence du capteur (température, concentration de CO).

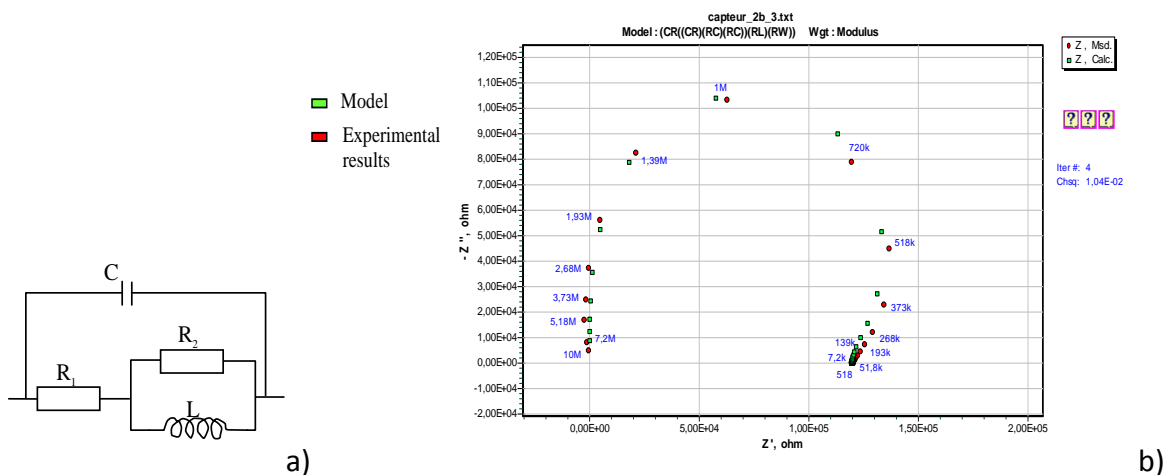
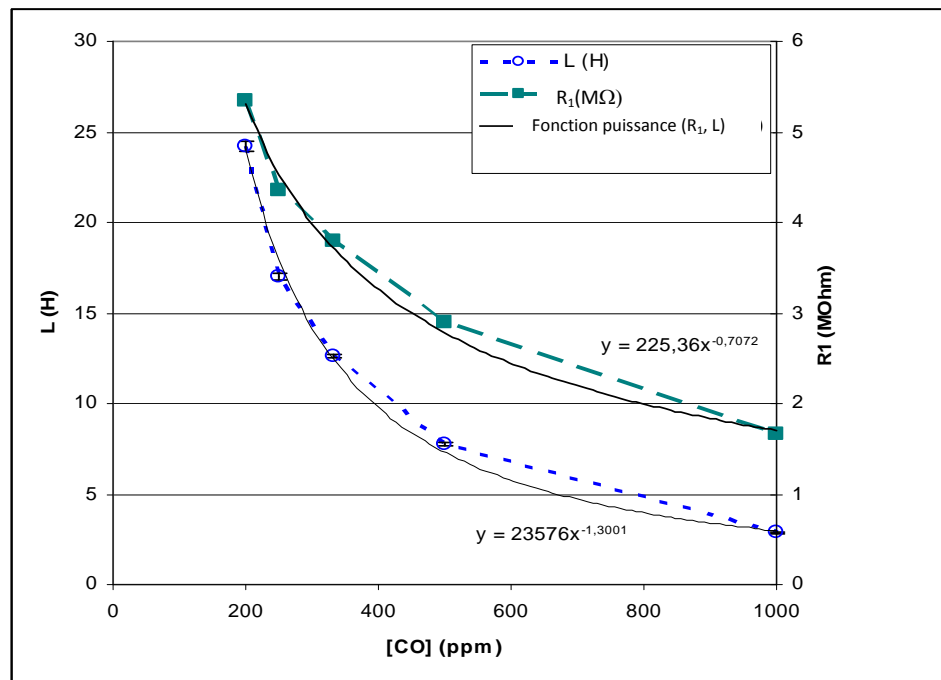


FIGURE 45 : A) SCHEMA EQUIVALENT DES CAPTEURS DE GAZ A BASE DE COUCHES NANOPARTICULAIRES ; B) EXEMPLE DE COMPORTEMENT FREQUENTIEL EXPERIMENTAL COMPARE AU MODELE.

Les résultats montrent que :

- La capacité est invariable autour de 2 pF. Nous en avons conclu qu'il s'agissait d'une capacité parasite associée au montage ou au boîtier.
- La résistance  $R_2$  a été estimée très élevée (de l'ordre du  $G\Omega$ ) et indépendante des conditions de mesure.
- Les éléments  $R_1$  et  $L$  sont quant à eux fortement dépendants des conditions de mesure ( $T^\circ$  et  $[CO]$ ) et suivent une loi en puissance en fonction de la concentration de gaz, comme le montre la Figure 46.



• **FIGURE 46 : VARIATIONS DES ELEMENTS  $R_1$  ET  $L$  DU SCHEMA EQUIVALENT ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CO**

Des mesures en transitoire ont également été effectuées. Elles montrent clairement des lois de variation de  $R_1$  et  $L$  en  $t^{1/2}$  ce qui peut correspondre à des phénomènes de diffusion. Nous avons également pu constater une vitesse d'adsorption plus rapide que celle de désorption ce qui peut aussi sous-entendre des effets de diffusion dans la couche sensible [221].

Même si les valeurs absolues extraites du modèle semblent parfois aberrantes, leur comportement (parfaitement reproductible) semble bel et bien être corrélé à un effet physico-chimique.

### II.4. Modes de Fonctionnement et Traitement du Signal

Dès le début des années 2000, nous avons focalisé nos efforts sur le mode de fonctionnement des capteurs. En effet, lors des changements de température, la réponse du capteur présentait des transitoires qui dépendaient des seuils de températures considérés et des ambiances gazeuses. Suite à ces constatations, nous avons démarré une thèse (F. Parret [4]) dans le cadre du projet Européen Nanosensoflex, sur ces modes de fonctionnement à température variable. Cela impliquait, d'un point de vue expérimental, la nécessité de développer un banc de test adapté à la caractérisation dynamique des capteurs, capable de piloter le « heater » en puissance et de relever des valeurs de résistance très rapidement (<10ms). Ce nouveau banc, décrit sur la Figure 47, a été développé avec le soutien technique du service 21<sup>8</sup> du LAAS [222]. A cette époque, les équipes de recherche n'étaient pas focalisées sur les phénomènes transitoires très rapides mais plutôt sur les variations lentes, ce qui nous démarquait au niveau international.

A ce jour, ce banc de test permet :

- La caractérisation de mono et multicapteurs jusqu'à quatre cellules
- Une régulation automatique de la concentration d'un gaz (ou d'un mélange de gaz), au ppm près, par dilution
- Une régulation automatique du taux d'humidité relative par buleur de 0 à 90% et de la température ambiante de 25°C à 80°C
- Le pilotage programmé de cycles de température sur la (les) résistance(s) chauffante(s) : température constante ou variable selon des créneaux de durée variable
- L'acquisition automatique de points de mesure avec une vitesse d'acquisition de 0,4ms et une moyenne sur 10 points par mesure (soit 1 point toutes les 4ms exploitable)
- Un traitement des données à la carte grâce à un programme dédié sous Matlab pour de la normalisation ou du lissage des mesures et ou pour de l'exploitation avec une analyse de type matricielle (AFD).

---

<sup>8</sup> 21 : Service technique du LAAS en Informatique et Instrumentation

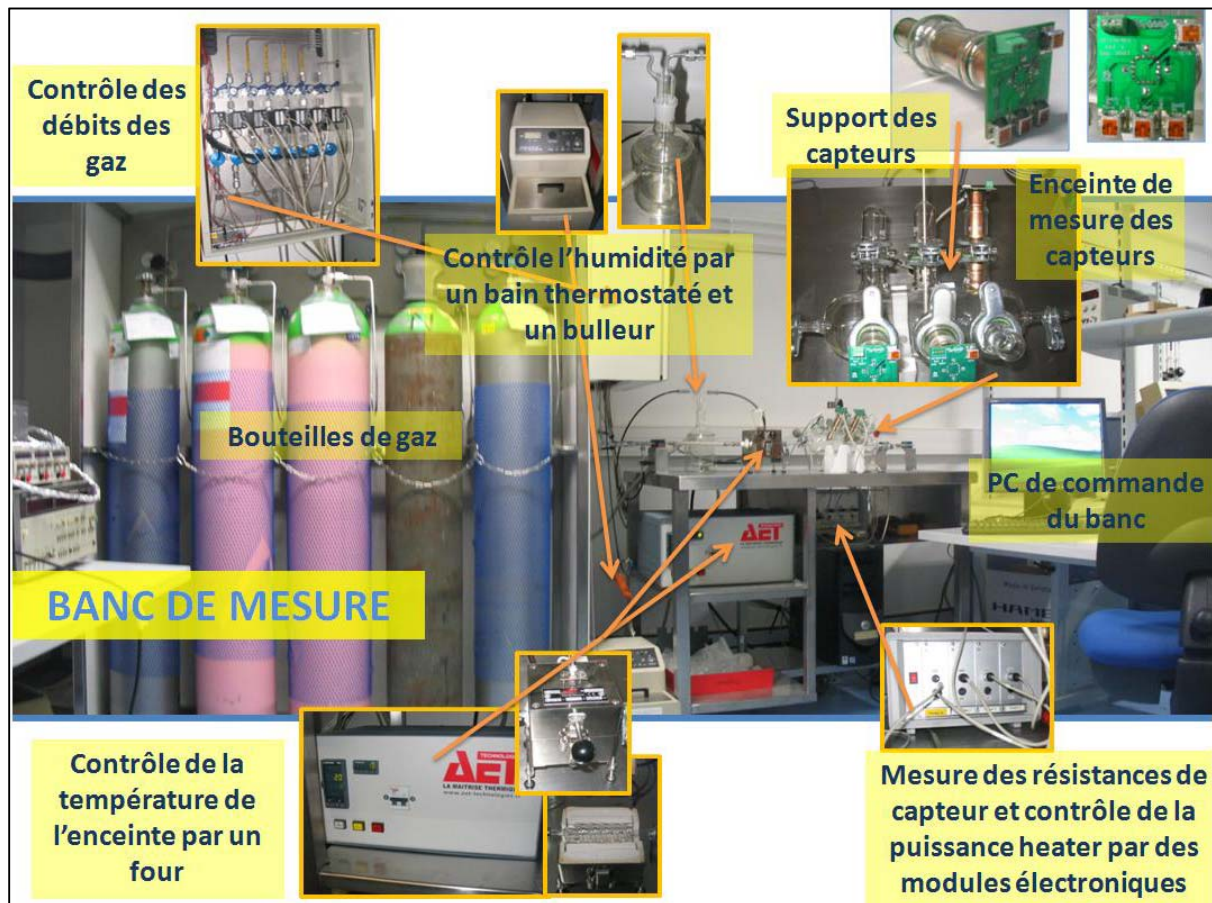


FIGURE 47 : NOUVEAU BANC DE TEST DES CAPTEURS DE GAZ AU LAAS

### II.4.1. Mode de Fonctionnement

Dans le cadre de la thèse de F. Parret, nous avons développé un nouveau conditionnement thermique pulsé qui, d'une part, présente la particularité de minimiser le temps de la stabilisation du capteur dans le temps, et d'autre part, permet de parcourir toute la plage thermique de fonctionnement du capteur pour ne retenir, en fonction de différents paliers thermiques, que les meilleures réponses de celui-ci susceptibles de nous fournir les informations les plus pertinentes. Le profil de température spécifique à la détection de CO dans un mélange complexe (CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub> et leurs combinaisons respectives, avec différentes concentrations) est donné sur la Figure 48.

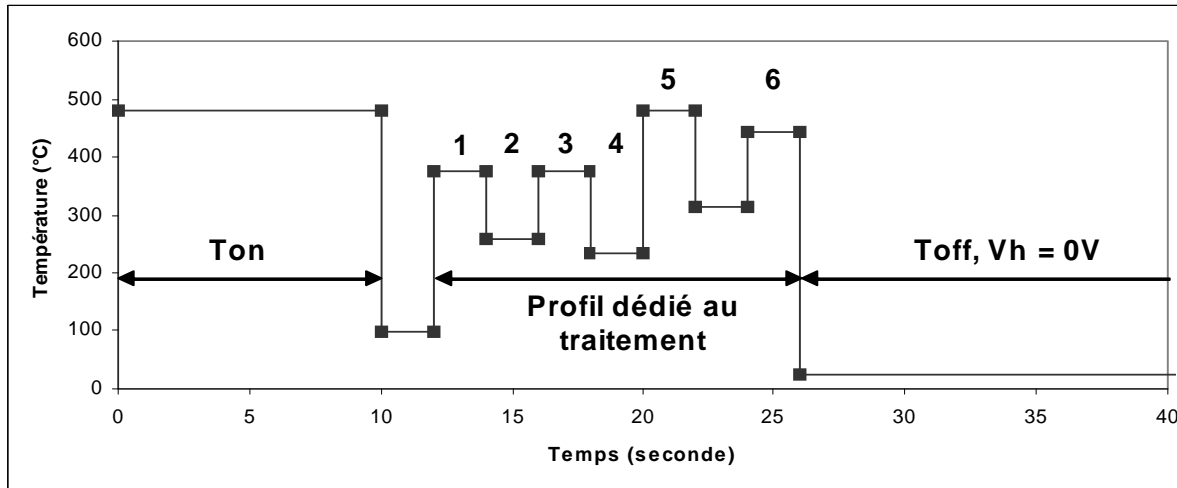


FIGURE 48 : PROFIL THERMIQUE UTILISE DANS LES TRAVAUX DE F. PARRET

Le profil type se compose d'une partie «  $T_{on}$  » nécessaire à une meilleure reproductibilité des mesures (desorption du capteur à  $T_{max}$ ), plusieurs échelons de température de deux secondes chacun (pour l'exploitation) et d'une partie «  $T_{off}$  » pour l'économie de puissance fournie à la résistance chauffante (utile pour le système portatif envisagé dans la thèse).

L'objectif était d'observer les phénomènes transitoires sur la réponse du capteur lorsqu'on lui applique ce type de variation de température de courte durée. En effet, ces phénomènes transitoires seraient directement liés à l'adsorption d'un gaz ou d'un mélange gazeux (conformément à la modélisation). Pour ce faire, nous avons mis en place une normalisation (cf Équation 6) consistant à accentuer le phénomène transitoire qui était difficilement visualisable sur la réponse brute du capteur.

Le traitement du signal utilisé se basait donc sur l'utilisation de la formule de normalisation définie de la façon suivante :

$$r_{i\text{norm}} = \frac{R_i - R_{\text{final palier}}}{R_{\text{final palier}}}$$

ÉQUATION 6

avec :

$r_{i\text{norm}}$  valeur de résistance du palier normalisée au temps  $i$ .

$R_i$  valeur de résistance du palier au temps  $i$ .

$R_{\text{final palier}}$  valeur de résistance du palier à 2 secondes.

Cette normalisation a deux effets sur la réponse : pour chaque palier, la ligne de base est éliminée et la forme du début du palier est amplifiée par rapport au reste de la réponse.

Grâce à cette normalisation et par différentes caractérisations des capteurs placés sous gaz et mélanges gazeux, nous avons observé des réponses des capteurs, en fonction de la température de fonctionnement, qui donnaient des formes particulières et des temps associés directement liés à la présence d'un gaz. Nous avons ainsi synthétisé tous ces



résultats qui ont été utilisés pour la mesure du CO. Le descripteur choisi contenait les 100ms du début de cinq paliers et les coordonnées des extrema. Il est ensuite utilisé dans une Analyse Factorielle Discriminante (AFD) détaillée dans la thèse de F. Parret [4] dont un exemple de résultat est rappelé sur la Figure 49. Cette technique est basée sur des choix empiriques (nombre de points, nombre de paliers, extrema, normalisation) [223-224].

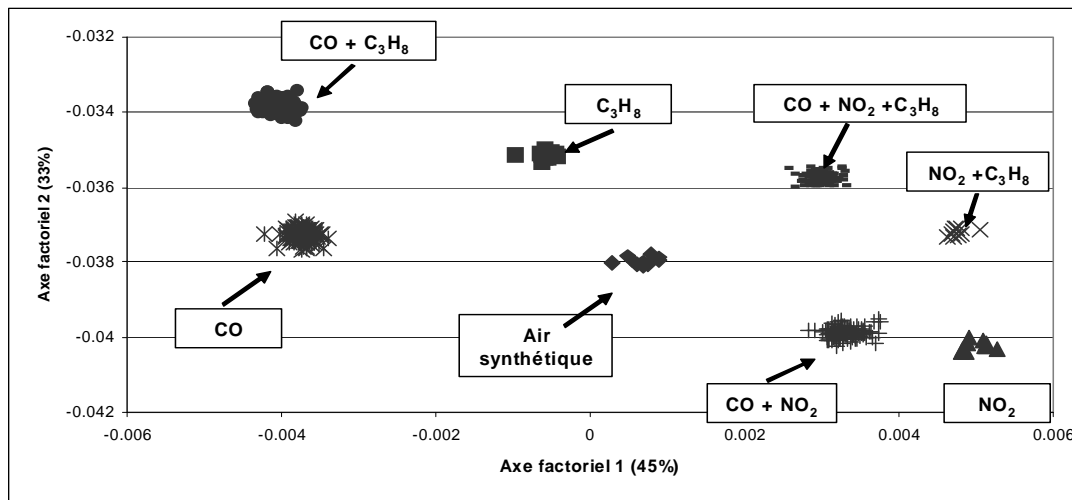


FIGURE 49 : EXEMPLE DE RESULTAT DE DISCRIMINATION DE GAZ D'UN MELANGE A PARTIR D'UNE AFD SUR 120 POINTS DE MESURE

Malheureusement, cette approche par apprentissage ne s'appliquait qu'à ce seul capteur. En effet, l'utilisation d'un autre capteur a priori identique, ne permettait pas d'obtenir les mêmes performances au niveau de l'AFD. Une étude complémentaire a permis de montrer que ces divergences provenaient essentiellement de la non reproductibilité des couches sensibles. Devant ces difficultés, nous avons décidé de baser la thèse suivante sur une approche plus pragmatique pour définir un profil simplifié voire optimisé et générique.

Dans le cadre de la thèse de C. Tropis [6], nous avons redémontré que l'utilisation de transitoires thermiques améliorerait nettement la sensibilité d'un capteur SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire au CO, par rapport à une mesure en isotherme. Après avoir testé plusieurs profils thermiques, nous préconisons l'utilisation d'un profil en créneau avec un palier de référence à haute température entre chaque palier du profil (Figure 50). Cela permet d'améliorer significativement les performances du capteur en termes de sensibilité au CO, mais aussi de stabilité et de reproductibilité des réponses comme le montre la Figure 51 [225].

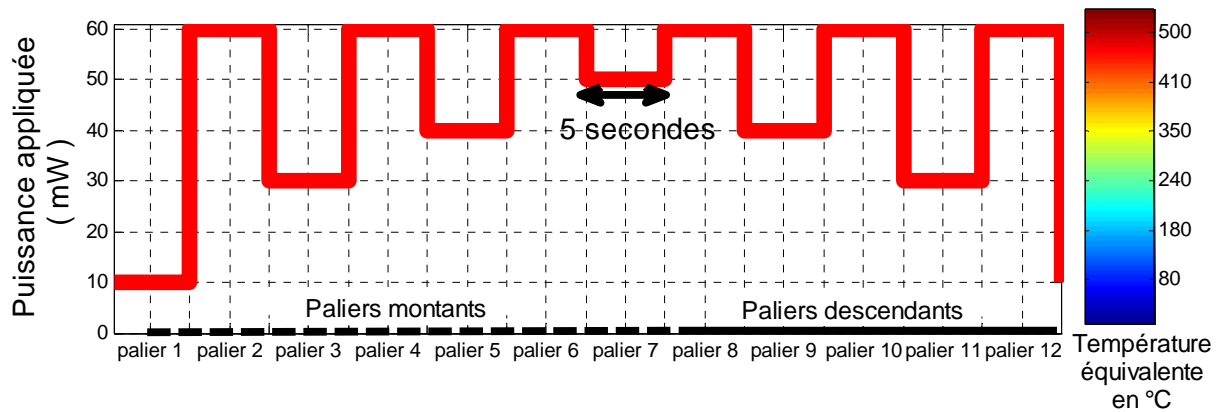


FIGURE 50 : PROFIL DE PUISSANCE APPLIQUE SUR LE HEATER

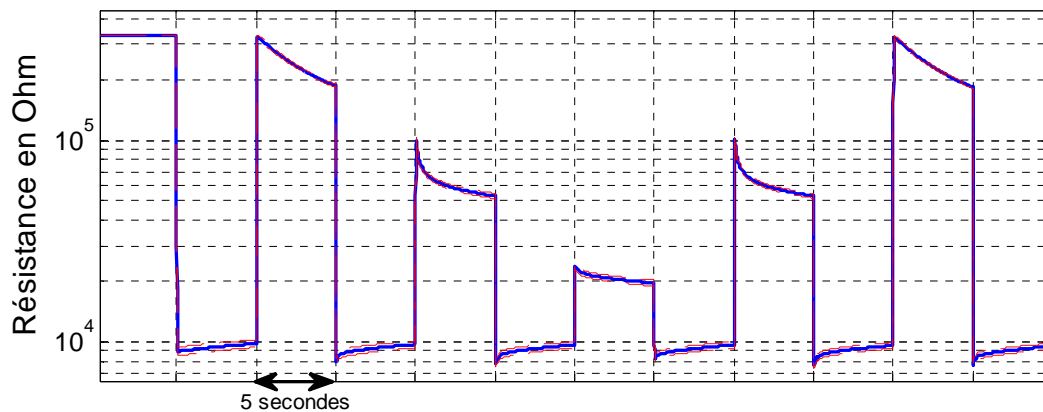


FIGURE 51 : EXEMPLE DE REPNSES TEMPORELLES DU CAPTEUR SnO<sub>2</sub> NANOPARTICULAIRE PILOTE PAR LE PROFIL DYNAMIQUE PRECEDENT (SOUS AIR SYNTHETIQUE)(SUPERPOSITION DES REPNSES SUR 60 CYCLES DU PROFIL)

D'autres types de couches sensibles ont été testés et ce protocole de mesure semble être toujours valable à condition d'adapter la température maximale de référence pour chaque type de matériau (par exemple 550°C pour le SnO<sub>2</sub> et 350°C pour le WO<sub>3</sub>).

### II.4.2. Traitement du signal et intégration

Concernant le traitement du signal, nous avons globalement utilisé des techniques classiques de discrimination, de classification par systèmes d'arbre décisionnel. Nous avons vu un premier exemple au cours de la thèse de F. Parret avec l'utilisation d'AFD avec un vecteur d'entrée de 120 points ce qui nécessitait le calcul de multiplication de matrices de 120 par 120. Pour réaliser un capteur embarqué, nous avons donc dû prendre en compte la gestion de puissance sur le « heater », l'acquisition des données de manière à récupérer le vecteur d'entrée de 120 points, le pré-traitement des données et enfin l'analyse mathématique jusqu'à la classification.

L'architecture globale du capteur « embarqué » développé au cours du projet européen est donnée sur la Figure 52.

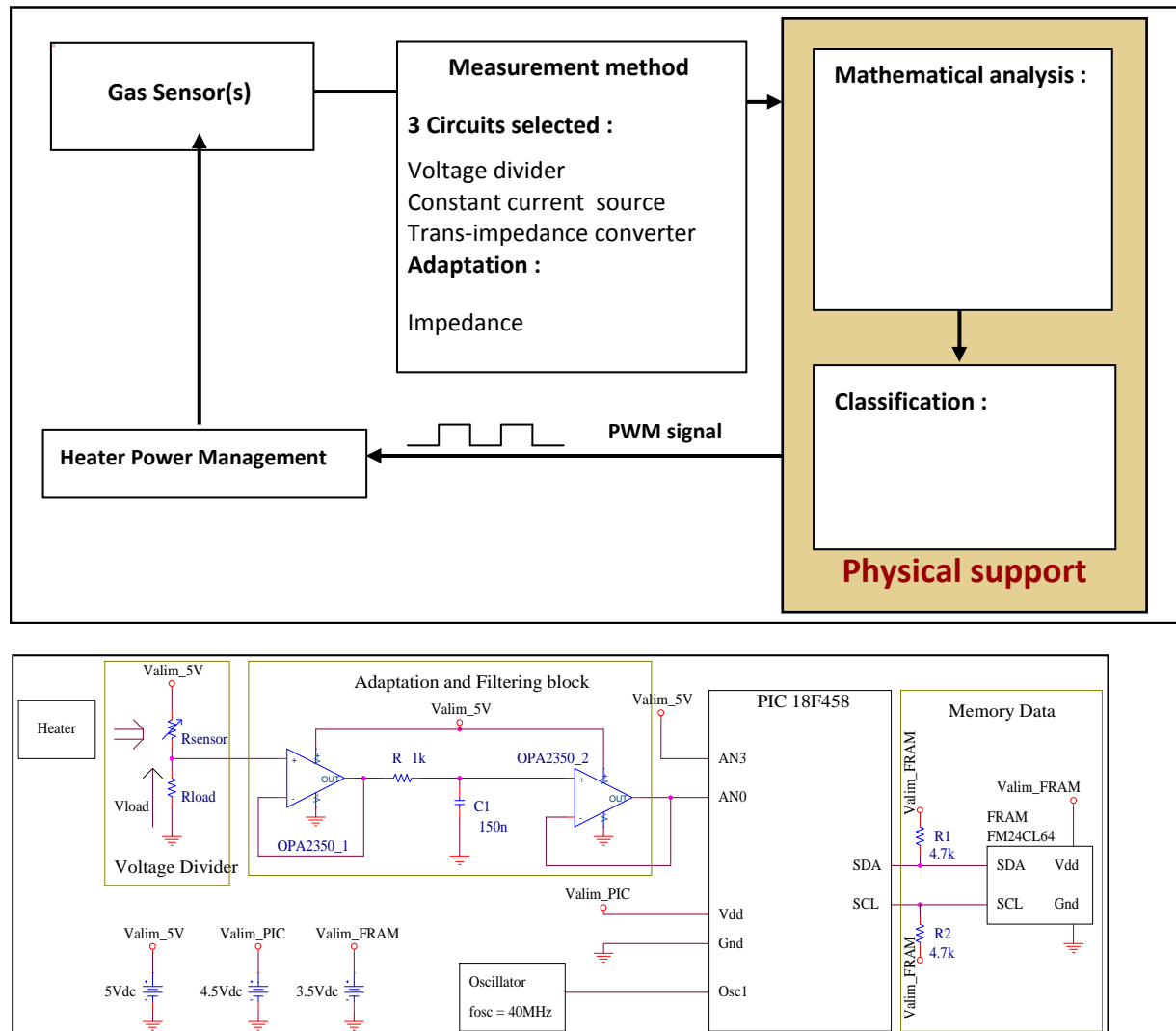


FIGURE 52 : ARCHITECTURE TYPE DU PROTOTYPE DE CAPTEUR DE GAZ EMBARQUE [221]

Suite à une étude spécifique de l'analyse des principales architectures dédiées aux traitements des données (ASIC, FPGA, DSP et microcontrôleurs), nous avons choisi d'utiliser un microcontrôleur de type Microchip PIC18F458 (avec un oscillateur externe à 40MHz, un CAN de 8 canaux à 10bits, un module PWM) pour réaliser notre prototype. Basé sur un profil de température de durée 12 secondes (hors Ton et Toff), spécifiques à la détection du CO, et sur une analyse de statistique multifactorielle prenant en compte la forme de la réponse du capteur, nous avons ainsi réussi à discriminer tous les mélanges gazeux composés des différents gaz CO, NO<sub>2</sub> et propane. Après cette étape de sélectivité et s'il y a présence de CO dans l'atmosphère environnante, nous quantifions sa concentration grâce à une deuxième AFD avec une résolution de 1ppm et une limite basse de détection de

5 ppm (certainement lié à l'incertitude du contrôle et de la mesure de notre banc de test de l'époque).

### Minimisation des paramètres discriminants

Pour ces applications, plusieurs stratégies d'analyse peuvent convenir ; elles proviennent du traitement du signal multivariable et de la reconnaissance des formes. De très nombreux problèmes peuvent ainsi être résolus, avec plus ou moins de précision, avec des réseaux de neurones formels de complexité variable.

#### A. Traitement par réseau de neurones (D. Chabi et B. Jammes)

De nombreux travaux ont montré que les réseaux de neurones (RN) sont de bons candidats pour la résolution des problèmes de classification. Dans le cadre d'une étude spécifique, nous avons utilisé les réseaux « feed-forward » à base radiale comme outils de classification et d'interpolation des différentes réponses issues de notre capteur de gaz. Un exemple d'interpolation d'une réponse de capteur lors d'un transitoire thermique est montré sur la Figure 53.

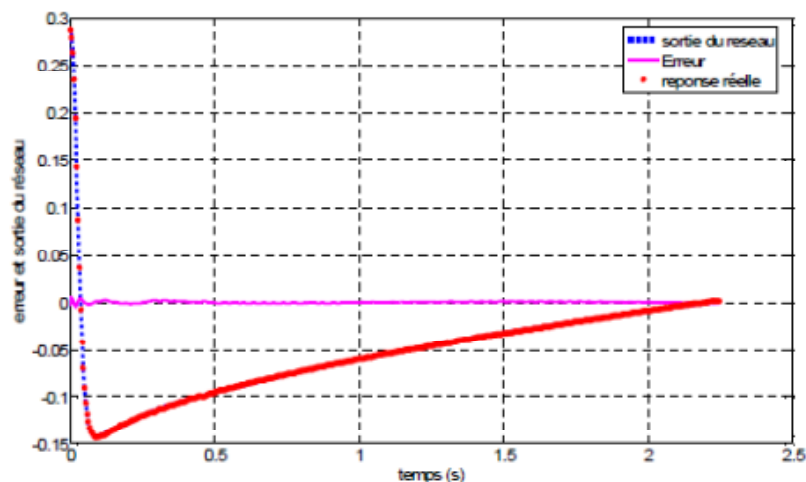


FIGURE 53 : EXEMPLE D'INTERPOLATION DE LA REponse DU CAPTEUR LORS D'UN TRANSITOIRE THERMIQUE AVEC UN RESEAU FEED-FORWARD

Après l'apprentissage des courbes au réseau de neurones, les paramètres (poids et biais des deux couches du réseau) ainsi modifiés nous permettent de caractériser les courbes et de les classer en fonction du mélange gazeux. Nous avons défini quatre classes correspondantes aux quatre ambiances gazeuses testées puis nous avons utilisé le réseau avec les données de la base d'apprentissage. Enfin, nous avons vérifié son fonctionnement en utilisant en entrée des données hors base. Les résultats ont montré que le réseau de neurones est bien arrivé à classer toutes les courbes [226].

L'utilisation des réseaux de neurones pour le traitement de données est l'un des outils les plus performants. Cependant, il convient de noter que l'on dispose d'un nombre très élevé de combinaisons possibles tant pour la structure du réseau de neurones que pour la fonction de seuil utilisable ce qui implique un temps de mise au point élevé pour un problème réel. En outre, si l'on veut une réponse en temps quasi réel (dans le cas du suivi d'un procédé industriel par exemple) on est contraint soit d'utiliser des moyens informatiques puissants, soit d'imaginer une architecture matérielle spécialisée, c'est-à-dire un composant ASIC simulant ce réseau de neurones, ce qui n'est pas simple. Le choix d'une architecture sera généralement un compromis tenant compte de la précision souhaitable, du coût en ressources matérielles, du temps de calcul et aussi du temps dont on dispose pour réaliser l'apprentissage et l'optimisation du réseau.

### B. Utilisation d'un modèle fractionnaire (C. Tropis et G. Garcia)

Dans le cadre de la thèse de C. Tropis, nous avons souhaité minimiser le nombre de variables nécessaire au traitement du signal. Pour cela, en collaboration avec l'équipe de G. Garcia au LAAS, nous avons voulu extraire des informations pertinentes à partir de la réponse en utilisant un modèle comportemental. Nous avons testé quatre modèles différents. Le plus satisfaisant est un modèle basé sur la représentation d'état et la représentation diffusive [227]. Il permet dans notre cas, d'approximer une courbe de réponse en une somme de dix exponentielles. Tout en ayant un calcul des coefficients simple et rapide, le modèle ainsi obtenu coïncident très bien (avec moins de 2% d'écart) avec la mesure. L'approximation des courbes de réponses en une somme d'exponentielles est connue dans la bibliographie mais aucune méthode connue n'a permis de déterminer aussi facilement les coefficients du modèle pour une dizaine de termes. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 54, notre modèle fractionnaire permet une belle performance sur l'interpolation des courbes de réponses de nos capteurs de gaz avec une grande réduction du nombre de variables puisque 11 valeurs suffisent à résumer les 1250 points de mesures (sur un cycle de mesure).

Ce modèle est très efficace, simple d'utilisation et les calculs sont rapides car il s'agit d'un calcul matriciel et non d'une boucle de convergence comme les réseaux de neurone. Ainsi le traitement du signal pourra utiliser au maximum 11 variables au lieu des 120 utilisées dans l'AFD de F. Parret. De surcroit, nous avons montré que seules 4 de ces variables étaient pertinentes en fonction de l'ambiance gazeuse. Par conséquent, nous avons utilisé une AFD sur ces 4 variables. Un exemple de résultat est montré sur la Figure 55 où nous constatons une distinction tout à fait correcte entre les familles de gaz d'où une perspective très intéressante pour minimiser le nombre de calculs nécessaires et par conséquent, minimiser le temps de réponse global du système.

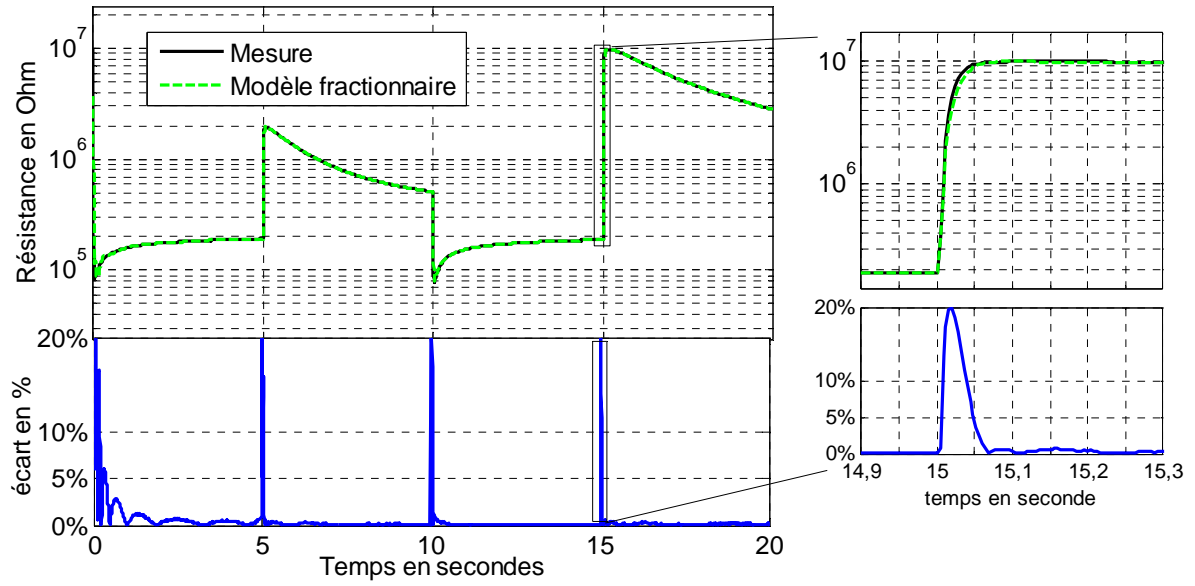


FIGURE 54 : COMPARAISON ENTRE LES REPNSES EXPERIMENTALES ET LE MODELE FRACTIONNAIRE D'ORDRE 10.

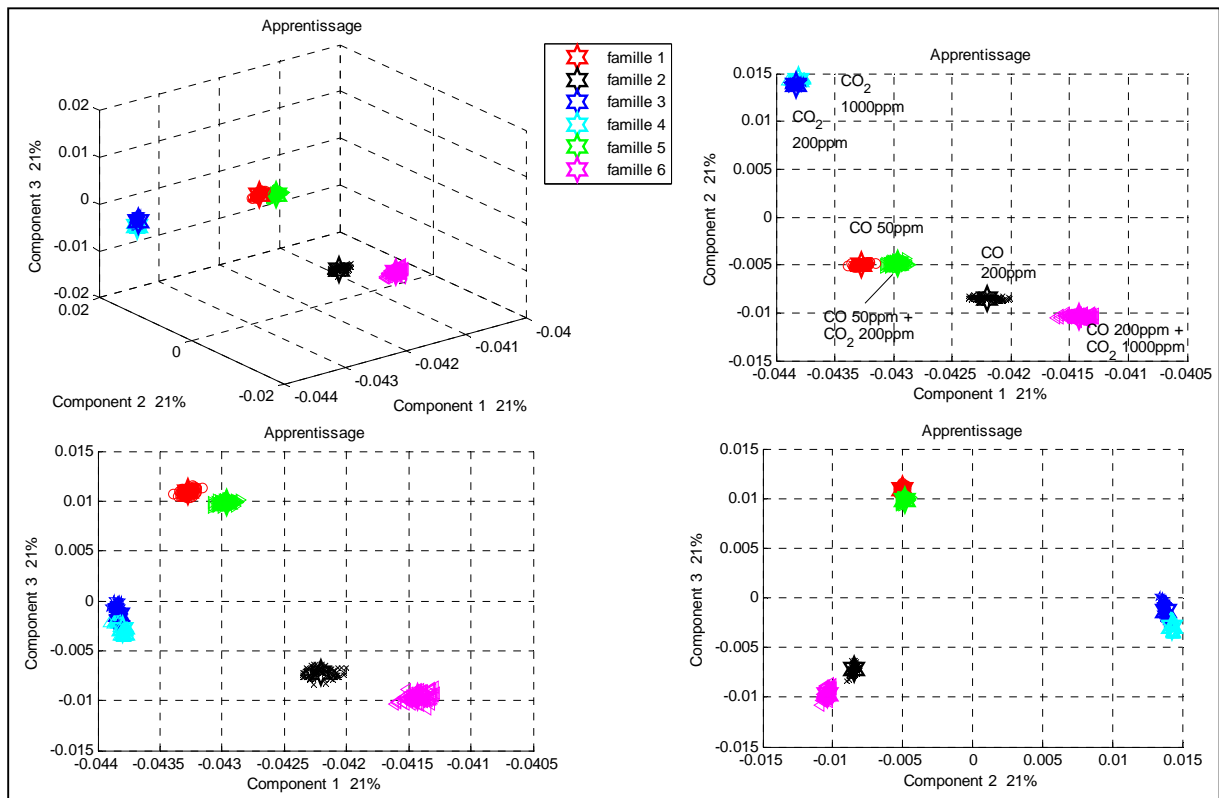


FIGURE 55 : EXEMPLE DE RESULTAT D'AFD SUR LES 4 PRINCIPAUX COEFFICIENTS D'INTERPOLATION

### II.5. Conclusion sur les Capteurs MOX

Ces capteurs à oxydes métalliques sont certes très anciens (certains disent obsolètes...) mais restent malgré tout aujourd'hui à la fois les plus vendus et les plus étudiés en recherche à travers le monde. Ils présentent une bonne sensibilité et un faible coût de fabrication, mais aussi un manque de sélectivité et des problèmes de stabilité. Pour s'affranchir de cela, il existe trois principaux axes d'améliorations que nous avons voulu traiter au cours de nos travaux de recherche. Tout d'abord l'utilisation de techniques physiques. Il s'agit de techniques visant à modifier physiquement le capteur et sa couche sensible pour améliorer ses performances. La sensibilité et la sélectivité sont améliorées en jouant sur la morphologie, la température de fonctionnement ou encore sur l'utilisation du dopage ou de filtre. Un autre axe concerne l'utilisation de techniques de reconnaissance de forme. Il s'agit de la partie intelligente dans une chaîne complète d'un capteur. L'information des réponses du capteur est extraite grâce à l'utilisation de méthodes mathématiques qui peuvent être suffisamment performantes tout en étant simples, rapides et sans doute à plus faible consommation d'énergie.

**Les avancées obtenues permettront sans nul doute de valoriser ces résultats par des contrats industriels, ce qui a d'ailleurs déjà été initié avec AlphaMos il y a quelques mois.**

**L'engouement vers les réseaux de capteurs communicants sans fil est aujourd'hui relativement important. En ce qui concerne les capteurs de gaz, plusieurs technologies existantes (dont les capteurs à oxydes métalliques) ont été utilisées avec des circuits transpondeurs radio-fréquence [186, 187]. Ceci étant, convaincus que ces capteurs ne sont absolument pas adéquats pour ce type d'application (compte tenu de leur consommation, de leur électronique de traitement nécessaire), nous avons souhaité orienter nos recherches vers une nouvelle technique de transduction et donc vers une nouvelle technologie de capteur.**

### III. NOUVELLES GENERATIONS DE CAPTEURS DE GAZ PASSIFS COMMUNICANTS SANS FIL

#### III.1. Introduction

L'explosion du marché des télécommunications a permis de voir apparaître de nouveaux capteurs autonomes sans fil aux fréquences millimétriques qui s'appuient sur la disponibilité, d'une part, d'éléments sensibles petits et performants et, d'autre part, de nouveaux circuits électroniques de communication à faible coût entre 300MHz et 3GHz. Ces composants répondent à la demande croissante pour des réseaux de capteurs communicants, autonomes, pour des applications distribuées de surveillance, d'analyse, de diagnostic, etc. Bien entendu, les capteurs de gaz en font partie et le déploiement de réseau de capteurs de gaz autonomes et distribués dans un espace donné aurait de multiples applications non couvertes à ce jour.

Côté recherche, quelques capteurs résonants micro-ondes [228] et prototypes de capteurs nanométriques à base de transistors à nanotubes de carbone [229-231] ont été réalisés. Pour ces capteurs, le signal micro-onde réfléchi par un élément résonant en présence d'un gaz est comparé au signal micro-onde incident. C'est à la fréquence de résonance de l'élément sensible que la présence du gaz est mise en évidence. Par conséquent, l'utilisation d'un signal micro-onde dans une large bande de fréquences permet d'obtenir beaucoup plus d'informations et de données sur l'interaction entre le gaz et le matériau sensible utilisé, permettant ainsi, en théorie, une meilleure sensibilité du gaz.

Ainsi, la communauté scientifique en charge du développement des capteurs de gaz communicants doit réussir à associer les compétences issues de différents domaines tels que: la microélectronique, les télécoms et les matériaux. Comme nous le verrons, les principaux verrous de cette technologie résident dans la conception et la réalisation de microcapteurs autonomes (faible consommation), dans l'élaboration du matériau sensible aux gaz (toujours à la recherche d'amélioration des performances en termes de sensibilité, sélectivité et stabilité) et enfin dans les techniques de mesure, d'interrogation et d'identification. Leur mise en œuvre exige donc des avancées voire des ruptures technologiques qui nécessitent l'exploitation des connaissances issues des trois domaines : les matériaux, les microsystèmes et les hyperfréquences.

A ce jour, il existe des capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) qui utilisent la variation de la propagation d'une onde électromagnétique par les conditions environnementales pour diverses applications [232, 233]. Ces capteurs sont très sensibles et peuvent fonctionner sur une gamme de fréquence de 300MHz à 3GHz suivant leur conception. Ces capteurs souffrent d'une faible distance d'interrogation (quelques dizaines



de centimètres en général) et ne permettent pas d'envisager leur utilisation dans des réseaux de capteurs distribués spatialement par exemple.

Par ailleurs, nous assistons aujourd'hui à l'explosion du marché des capteurs RFID [234-239]. L'abréviation RFID signifie « Radio Frequency IDentification », en français, « Identification par Radio Fréquence ». Cette technologie permet d'identifier un objet ou de mesurer une grandeur physique à distance grâce à une étiquette émettant des ondes radio, attachée ou incorporée à l'objet. L'étiquette radiofréquence (transpondeur, étiquette RFID), est composée d'une puce reliée à une antenne, encapsulée dans un support (RFID Tag ou RFID Label). Elle est lue par un lecteur qui capte et transmet l'information. **Cependant, les systèmes RFID ont eux aussi quelques limitations :**

- **en fréquence** : ils s'appuient sur différents standards en termes de bande de fréquence de transmission ou de puissance nécessaire. Ils fonctionnent en mode de propagation d'ondes et louent certaines bandes de fréquences bien spécifiques et réglementées. Par exemple dans la bande UHF, les systèmes RFID fonctionnent soit à 868-950MHz, soit à 2,45GHz.
- **en distance d'interrogation** : dans le 1<sup>er</sup> cas (868MHz), la communication est limitée à une distance de lecture d'un mètre, ce qui rend leur portée très faible. Dans le 2<sup>ème</sup> cas (2,45GHz), nous constatons que cette fréquence est la même que celle utilisée par les normes Bluetooth et Wi-Fi. Par conséquent, le standard RFID est confronté à des difficultés telles que la gestion de l'anticollision et des réflexions parasites ce qui limite in-fine la distance d'interrogation.

De plus, dans la bande de fréquence UHF allouée aux RFID, de nombreux éléments externes, souvent difficiles à cerner, entrent en ligne de compte tels que les phénomènes d'absorption dépendant de l'humidité ambiante ou encore le problème d'autonomie d'énergie [234]. Enfin, pour cette technologie RFID UHF, deux sérieux défis doivent être relevés ; le premier concerne les portées radio de plusieurs dizaines, voire centaines de mètres (aujourd'hui les portées sont inférieures à 15m) et le second défi concerne l'autonomie d'énergie (l'énergie nécessaire à la transmission qu'il faut minimiser).

**C'est pour remédier à ces différents problèmes que notre équipe de recherche, en collaboration avec le groupe MINC<sup>9</sup> du LAAS, a engagé une thèse [8] sur la conception et la réalisation d'une nouvelle génération de capteurs de gaz communicants sans fil, en utilisant de nouveaux modes de transduction hyperfréquence qui s'affranchissent complètement des besoins énergétiques embarqués et qui permettent d'envisager une interrogation des capteurs sur des distances de plusieurs dizaines de mètres.**

---

<sup>9</sup> Groupe MINC: Micro et Nanosystèmes pour les Communications sans fils dirigé par Robert PLANA

### III.2. Principe de Mesure

D'après les études bibliographiques, nous avons retenu que le phénomène de relaxation diélectrique peut être utilisé comme principe de transduction dans un système de détection micro-ondes. En effet, nous utilisons les variations des propriétés diélectriques (permittivité et pertes) d'un matériau en fonction de la fréquence notamment dans le domaine des hyperfréquences (Figure 56). Ce phénomène a d'ailleurs déjà été exploité pour d'autres applications telles que les capacités MIM intégrées ou d'autres fonctions passives dans les circuits intégrés HF [240].

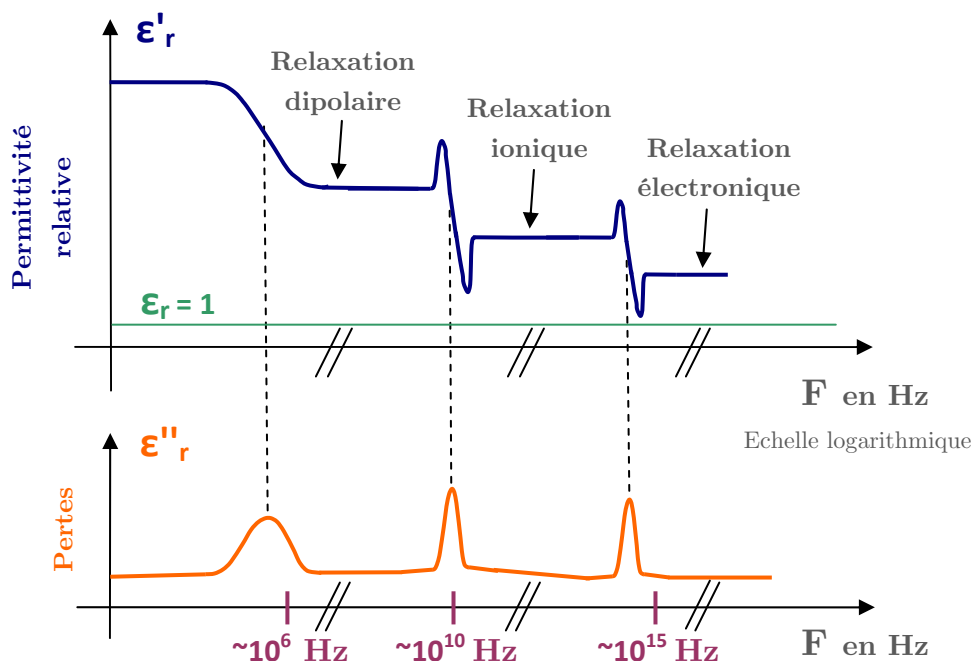


FIGURE 56 : EVOLUTION THEORIQUE DE LA PERMITTIVITE RELATIVE ET DES PERTES D'UN MATERIAU DIELECTRIQUE SUR UN LARGE SPECTRE DE FREQUENCE

Dans tout milieu (milieu diélectrique par exemple) qui comporte des pertes, les parties réelle ( $\epsilon'_r$ ) et imaginaire ( $\epsilon''_r$ ) de la permittivité complexe relative sont liées l'une à l'autre par les relations de Kramers-Krönig qui peuvent être établies quelle que soit l'origine du mécanisme de polarisation.

Nous avons donc proposé une nouvelle transduction RF pour la détection de gaz qui est basée sur le changement de la permittivité d'un oxyde métallique (utilisé comme résonateur) par le phénomène de la relaxation diélectrique en présence de gaz, et qui engendre par conséquent un décalage en fréquence au niveau d'un filtre hyperfréquence.

Le principe de transduction développé est basé sur la modification, par la grandeur à mesurer, de la fréquence de résonance d'un résonateur. Plusieurs types de résonateurs pouvaient être envisagés : des résonateurs planaires en technologie coplanaire ou microruban, ou encore des résonateurs diélectriques. Pour chacun de ces types, il s'agissait

d'analyser les différents moyens de modifier cette fréquence de résonance et de proposer des solutions adaptées aux différentes grandeurs à mesurer. Nous pouvons donner comme exemple l'utilisation du capteur comme un élément variable d'un filtre dont nous lisons la fréquence caractéristique avec un facteur de qualité le plus élevé possible pour avoir la meilleure sensibilité. Le principe de notre détecteur de gaz peut alors se schématiser comme sur la Figure 57.

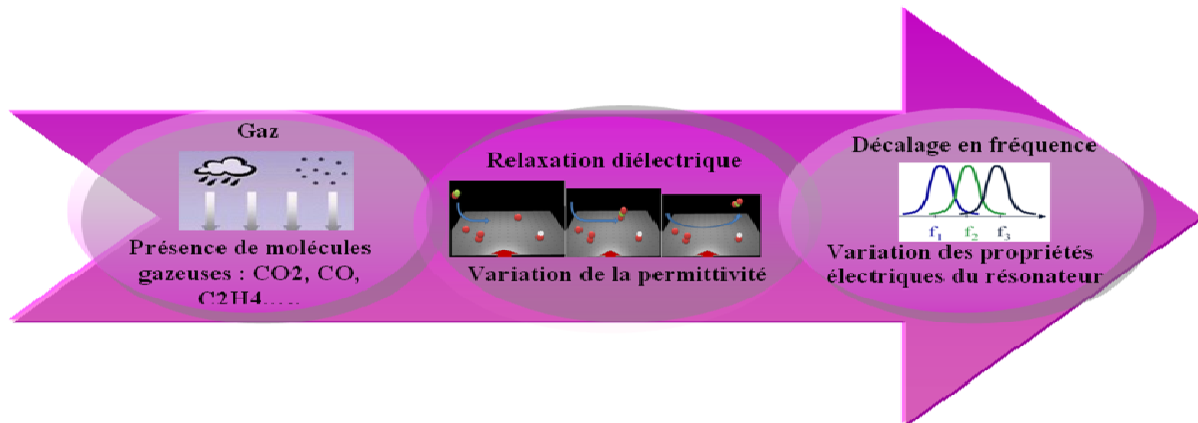


FIGURE 57 : SCHEMA DU NOUVEAU MODE DE TRANSDUCTION RF POUR LA DETECTION DE GAZ

### III.3. Conception et Simulations

Nous avons conçu le capteur à base d'un résonateur diélectrique (RD) dont les caractéristiques diélectriques seront modifiées par l'environnement. Nous avons opté pour une excitation en modes de galerie (WGM)<sup>10</sup> par des lignes coplanaires. Ce choix des WGM s'est avéré le meilleur puisque ces derniers nous permettent d'avoir des filtres à base de RD avec un très grand facteur de qualité (100 fois supérieur à celui d'un RD excité sur des modes conventionnels TE ou TM). Ce type d'excitation pour les modes de galerie se traduit par un couplage de type directif entre la ligne et le RD [241]. Par conséquent, ce couplage permettra d'envisager la conception d'un filtre directif à bande passante étroite qui nous permettra à son tour la mesure de gaz grâce au décalage de sa fréquence de résonance.

En ce qui concerne le filtre, notre structure est basée sur des lignes coplanaires sur membrane. En effet, les lignes coplanaires sont moins dispersives que les lignes microruban ce qui est intéressant pour une utilisation aux fréquences millimétriques. D'autre part, le choix d'une structure sur membrane permet de minimiser les pertes. La couche d'air placée

<sup>10</sup> WGM : Whispering Gallery Mode

sous cette membrane constitue le substrat diélectrique de la ligne ainsi réalisée. Le substrat est donc transparent vis-à-vis de l'onde guidée et la permittivité relative effective de la ligne de transmission équivalente est proche de l'unité. L'épaisseur très faible du substrat implique donc une forte diminution des pertes diélectriques. On se place alors dans les conditions les plus favorables de propagation d'un mode TEM [242-244].

Un schéma en coupe de ces lignes coplanaires sur membrane est donné sur la Figure 58.

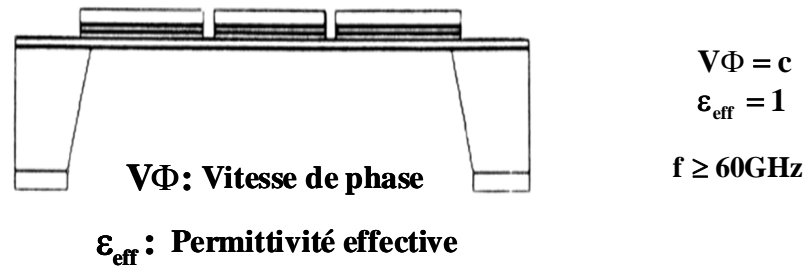


FIGURE 58 : SCHEMA EN COUPE DES LIGNES COPLANAIRES SUR MEMBRANE

L'originalité de ce nouveau capteur de gaz communicant est basée sur la modification de la fréquence de résonance d'un résonateur hyperfréquence (entre quelques GHz et plusieurs dizaines de GHz) en la présence de gaz. Cela se fait par l'intermédiaire d'un matériau à base d'oxydes métalliques dont la permittivité varie en présence d'un gaz par l'effet de la relaxation diélectrique. Les avantages potentiels de ce type de transducteur sont :

- Une réduction importante des pertes de signal grâce à la modulation directe du signal hyperfréquence par la grandeur à mesurer.
- Une grande sensibilité de la propagation électromagnétique à l'environnement mise à profit pour réaliser la fonction capteur.
- Une grande résolution spatiale et temporelle grâce à la fréquence élevée de fonctionnement.
- Un choix plus souple de la fréquence de fonctionnement qui peut s'adapter aux différentes contraintes d'utilisation du capteur
- Une facilité d'intégration dans une chaîne de mesure (Radar et antennes).

Le capteur de gaz présenté sur la Figure 59a se base donc sur une structure déjà connue dans le domaine des filtres micro-ondes, développée par F. Nigon [245,246] ; il est constitué de deux parties : deux lignes coplanaires micro-usinées et le résonateur diélectrique maintenu par une cale entre et au-dessus des deux lignes. La différence ici est que notre résonateur diélectrique n'est pas du silicium mais une céramique ou encore un oxyde métallique.

Comme nous l'avons dit, ce capteur peut être considéré comme un filtre directif (Figure 59b). Les paramètres S d'un tel système dépendent du coefficient de couplage entre le RD et

chacune des lignes coplanaires, de l'atténuation  $\alpha$  et de la phase  $\phi$  de l'onde qui se propage dans le résonateur [247].

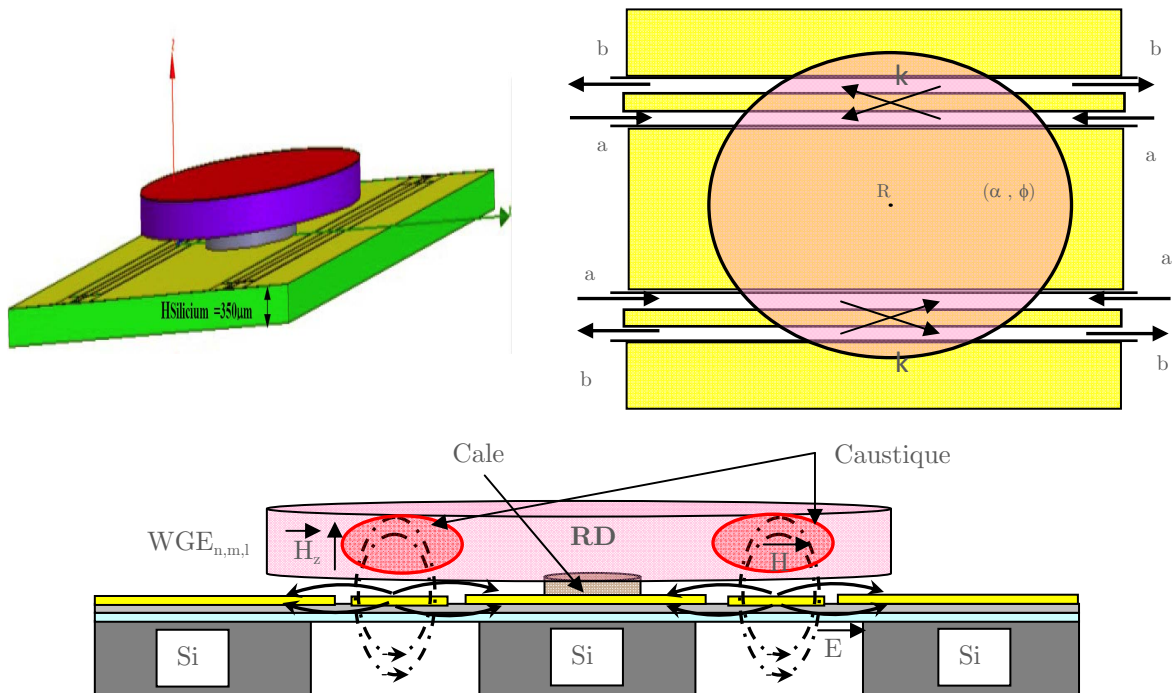


FIGURE 59 : A) DESIGN EN 3D DU NOUVEAU CAPTEUR DE GAZ A TRANSDUCTION RF ; B) FILTRE VUE DE DESSUS ; C) VUE EN COUPE

Soient  $a$  et  $b$ , respectivement, les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie normalisées dans le plan du couplage du circuit. Si l'on considère un résonateur couplé à une ou deux lignes de transmission, deux phénomènes distincts peuvent être observés :

- Un couplage directif s'établit entre chaque ligne et le résonateur diélectrique (Figure 59c).
- Une propagation de l'onde dans le résonateur produisant une atténuation  $\alpha$  et un déphasage  $\phi$ . A la résonance, cette onde revient en phase sur elle-même et le déphasage est alors  $\phi=2n\pi$  où  $n$  représente les variations azimutales du mode.

En accord avec la répartition du champ électromagnétique dans la ligne coplanaire et les composantes du champ d'un WGE<sup>11</sup>, ces derniers sont prioritairement excités dans ce type de structures [248,249]. Le couplage s'effectue alors entre le champ magnétique de la ligne coplanaire et les champs excités dans un mode WGE <sub>$n,m,l$</sub> .

<sup>11</sup> WGE : Champ d'excitation électrique transversal (par opposition à un champ électrique axial noté WGH)

Les trois entiers  $n$ ,  $m$  et  $l$  rendent compte de la configuration spatiale du champ électromagnétique à l'intérieur du résonateur (nombre de variations du champ suivant les trois directions du repère cylindrique) :

- $n$ : nombre de variations suivant la direction azimutale
- $m$ : nombre de variations suivant la direction radiale
- $l$ : nombre de variations suivant la direction axiale

Lors des étapes de conception, plusieurs études paramétriques ont permis de déterminer la géométrie et les dimensions optimales des lignes, de leur écartement, du résonateur diélectrique (diamètre, épaisseur), de l'écartement entre les lignes et le résonateur (hauteur de la cale) pour obtenir les meilleures performances possibles (minimum de pertes, des résonances en mode de galerie dans la bonne plage de fréquences, avec un facteur de qualité le plus élevé possible, ...).

**Ainsi, nous avons obtenu le design suivant :**

- Un RD de rayon  $R=3,25\text{mm}$ , une épaisseur  $H=360\mu\text{m}$  et une permittivité diélectrique relative de 80.
- Les deux lignes coplanaires micro-usinées sur membrane ( $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ) (bien maîtrisées au LAAS) avec une transition graduelle sur Silicium (Figure 60). Une ligne possède un conducteur central de largeur  $W=80\mu\text{m}$  pour une largeur des fentes égale à  $S$  (ou  $G$ )= $50\mu\text{m}$  et avec une épaisseur de métal ( $T$ ) (de l'or dans notre cas) équivalente à  $1\mu\text{m}$ . Afin de conserver des topologies de structures réalisables sur membrane et ne présentant pas une désadaptation trop importante, la partie micro-usinée des structures devra être ramenée à des impédances caractéristiques de  $75\Omega$ .
- Membrane :  $L=13\text{mm}$ ,  $W=300\mu\text{m}$ ,  $S=30\mu\text{m}$  et  $H_m=1\mu\text{m}$ . Leur permittivité relative effective est proche de 1 (1,09) et leur impédance caractéristique est de  $75\Omega$ .
- Accès sur Silicium :  $L=500\mu\text{m}$ ,  $W=77\mu\text{m}$ ,  $S=50\mu\text{m}$  et  $H_m=1\mu\text{m}$ . La permittivité relative effective du Silicium est de 11,9 avec une hauteur  $H_{\text{Si}}=400\mu\text{m}$ . L'impédance caractéristique de l'accès est de  $50\Omega$ .
- Le RD est maintenu sur le plan des lignes par une cale en alumine de rayon  $800\mu\text{m}$  et de hauteur  $230\mu\text{m}$ .

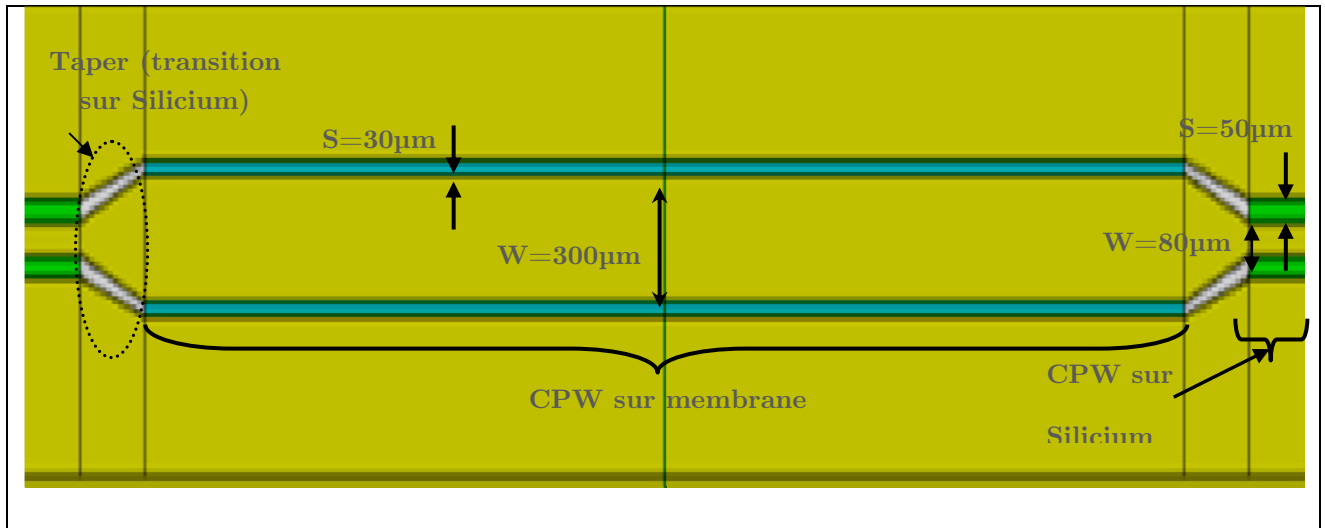


FIGURE 60 : LIGNE COPLANAIRE (CPW) MICRO-USINEE AVEC TRANSITION (TAPER) SUR SILICIUM

### Exemple de Résultats de simulation du filtre

A partir du coefficient de couplage  $S_{13}$  entre l'accès 1 et 3 (simulé) donné en fonction de la fréquence, les modes de galeries WGE ont été identifiés sur une gamme de fréquence de 25 à 40 GHz. La Figure 61 montre le paramètre de transmission entre l'accès 1-3 qui entre dans cette bande de fréquences. Par exemple, le mode de galerie  $WGE_{5,0,0}$  est excité à une fréquence de 26.06 GHz (-6dB), le mode  $WGE_{8,0,0}$  est excité à 31.1 GHz (-16dB) et le mode  $WGE_{6,1,0}$  est excité à 33.26 GHz (-3dB).

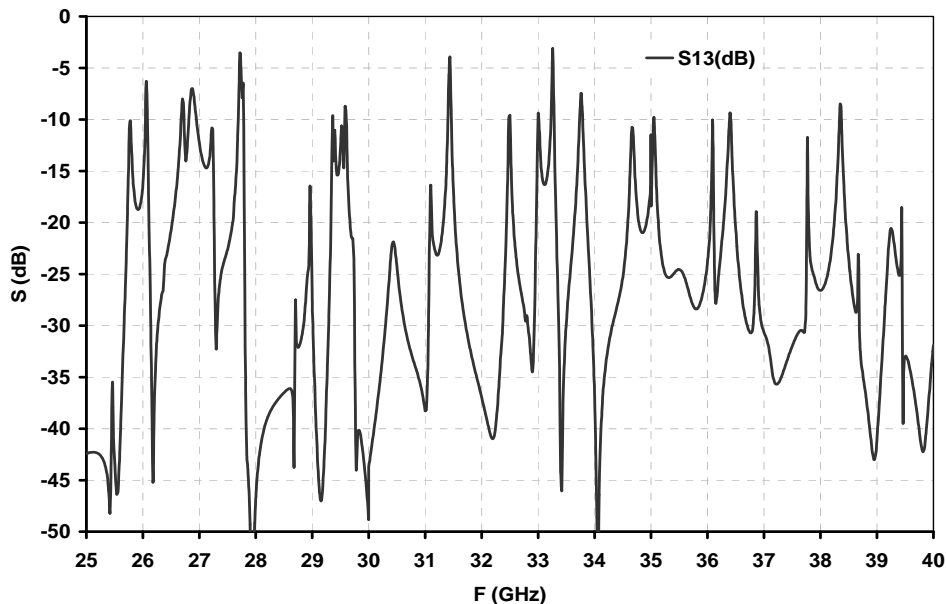


FIGURE 61 : COEFFICIENT DE COUPLAGE  $S_{13}$  EN FONCTION DE LA FREQUENCE.

La Figure 62 montre un exemple de résultat de simulation correspondant à l'amplitude du champ magnétique pour trois fréquences de résonance correspondantes aux trois modes de galeries identifiés précédemment.

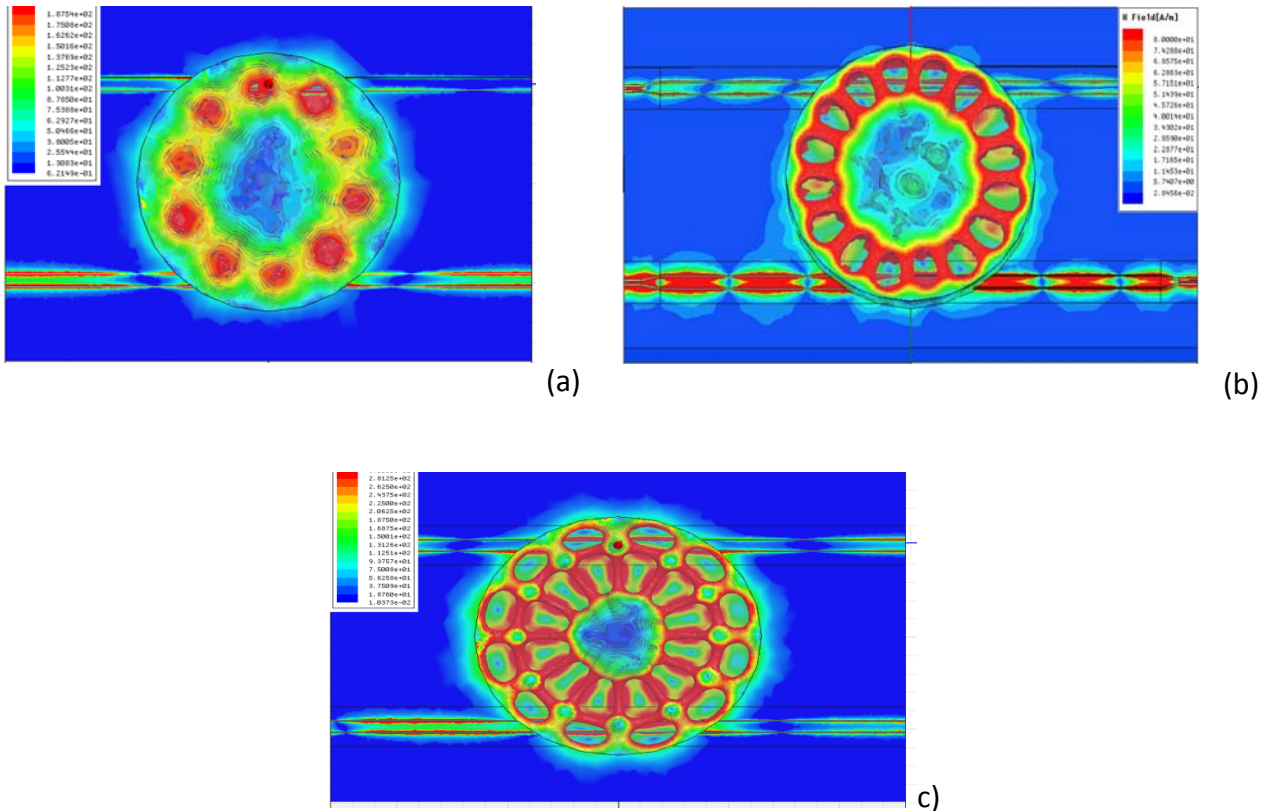


FIGURE 62 : AMPLITUDE DU CHAMP MAGNETIQUE DES MODES DE GALERIE (A) WGE5.0.0 A 26,01 GHz, (B) WGE8.0.0 A 31,1 GHz ET (C) WGE6.1.0 A 33,26 GHz.

### Application à la détection de gaz

Dans le « design » du nouveau capteur présenté précédemment, le champ électromagnétique est utilisé pour mesurer une concentration de gaz. Le principe de détection repose sur la mesure de la fréquence de résonance des modes de galeries (WGM) dans le résonateur diélectrique (RD) hyperfréquence. Le matériau diélectrique utilisé est un oxyde métallique (éventuellement du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{SnO}_2$ ) dont les propriétés diélectriques dépendent de la concentration en gaz. L'adsorption des molécules gazeuses par ce matériau sensible induit principalement une modification plus ou moins importante de sa permittivité diélectrique [240,250]. A partir de simulations numériques électromagnétiques rigoureuses (HFSS<sup>TM</sup>), nous avons montré qu'une faible modification de la permittivité du résonateur diélectrique induit une forte variation de la fréquence de résonance de ces modes. En s'appuyant sur les caractéristiques du matériau sensible utilisé, il est donc possible de déduire de cette mesure la concentration en gaz.



Nous rappelons donc que la sensibilité du capteur est la combinaison de la sensibilité du transducteur (variation de la fréquence de résonance avec la permittivité) avec celle de l'élément sensible (variation de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la concentration en gaz). Dans cette étape de conception, nous avons pu définir par la simulation, la sensibilité de notre transducteur qui représente la pente de la réponse du capteur représenté sur la Figure 63. Nous pouvons constater d'une part, que cette réponse est quasiment linéaire sur la plage de fréquence considérée, et d'autre part, que la sensibilité de ce capteur est particulièrement élevée (0,2GHz/unité d'  $\epsilon_r$ ) ce qui correspond par exemple pour un résonateur en SnO<sub>2</sub> à 10MHz/ppmC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (d'après la littérature [251] qui présente une variation de 10% du  $\epsilon_r$  pour une variation de 50ppm d'éthylène).

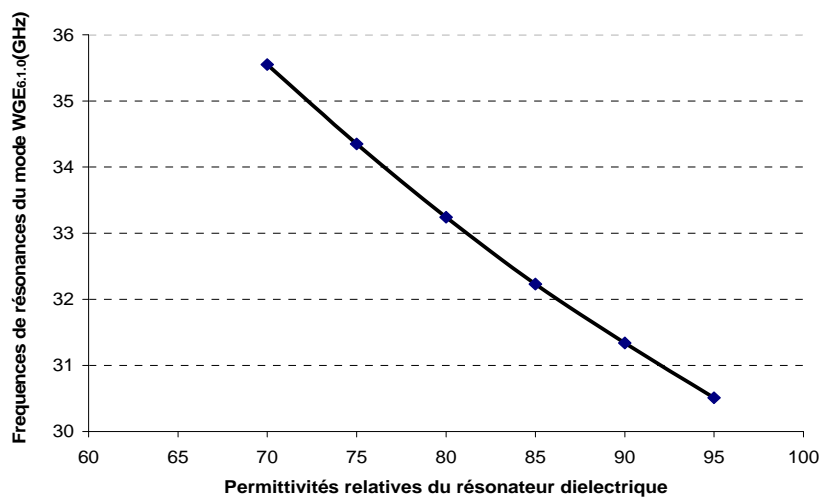


FIGURE 63 : FREQUENCE DE RESONANCE EN FONCTION DE LA PERMITTIVITE DU RD (SENSIBILITE DU TRANSDUCTEUR) (EXEMPLE DU MODE WGH6.1.0)

Ces travaux ont donné lieu à une publication en revue [252], trois présentations en conférence internationale [253-255] et un prix au niveau national [256].

### III.4. Réalisation et caractérisation

#### III.4.1. Réalisation

La réalisation de ce nouveau capteur se décompose en 3 parties :

- Réalisation des lignes coplanaires sur membrane :
  - Dépôt d'une bicouche SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> (0,8/0,6 $\mu$ m) à faibles contraintes résiduelles
  - Dépôt des métallisations (Ti/Au – 1 $\mu$ m) par évaporation puis lift-off.
- Réalisation du résonateur diélectrique

## Partie 2 : Bilan des Travaux

- Soit en céramique commerciale (BaSmTiOx) de chez Temex Ceramics
- Soit en oxyde métallique ( $\text{TiO}_2$ ) par Stéréolithographie (au CTTC<sup>12</sup>) ou par frittage flash (réalisé à la plateforme PNF2<sup>13</sup> au CIRIMAT)
- Assemblage du RD sur les lignes.
  - Collage du RD avec la cale d'alumine
  - Collage de l'ensemble RD+Cale sur les lignes coplanaires par Flip-Chip

La description du procédé est détaillée dans la thèse de Hamida Hallil [8].

Les figures suivantes nous montrent un exemple de ces réalisations.

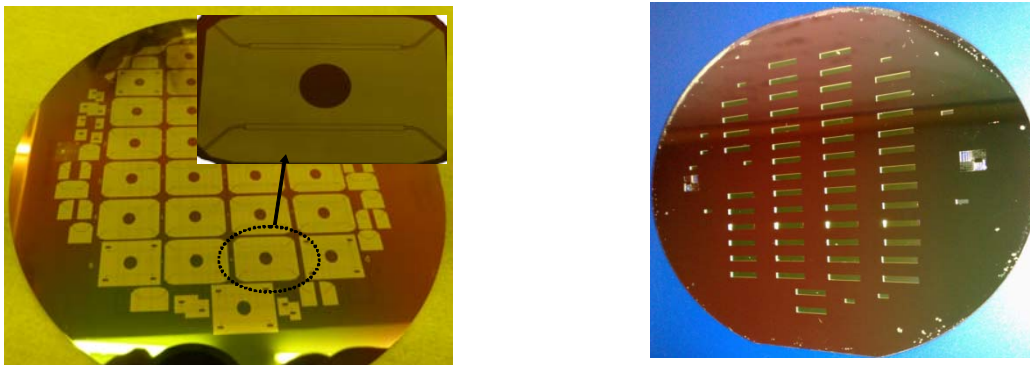


FIGURE 64 : PHOTO D'UN WAFER AVEC DES LIGNES COPLANAIRES : A) FACE AVANT AVANT LIBERATION DE LA MEMBRANE ; B) FACE ARRIERE APRES GRAVURE

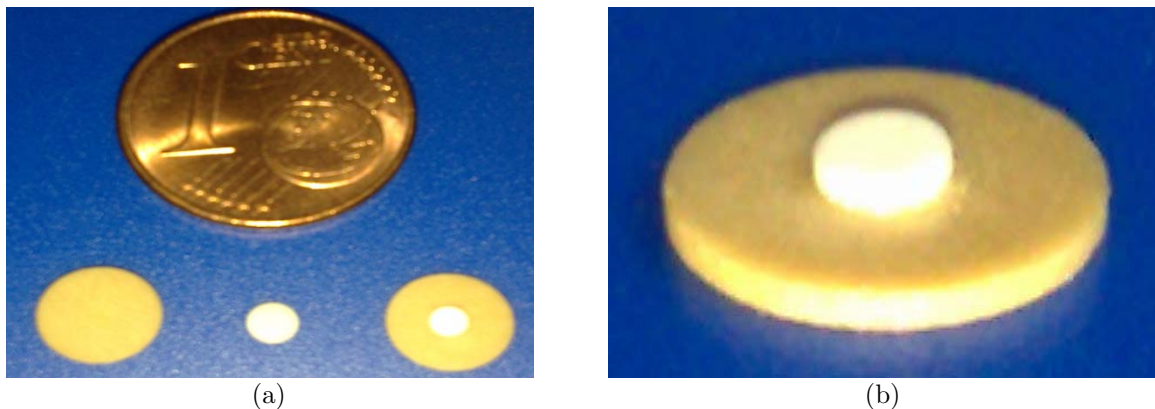


FIGURE 65 : PHOTOS DE L'ASSEMBLAGE DE RD ( FABRIQUEES PAR TEMEX-CERAMICS) AVEC LA CALE D'ALUMINE : (A) DE GAUCHE A DROITE : LE RD A BASE DE BaSmTiOxIDE ET LA CALE EN ALUMINE ; (B) L'ENSEMBLE DU RD ET LA CALE APRES COLLAGE.

<sup>12</sup> CTTC : Centre de Transfert de Technologies Céramiques de Limoges

<sup>13</sup> PNF2 : Plateforme Nationale de Frittage Flash

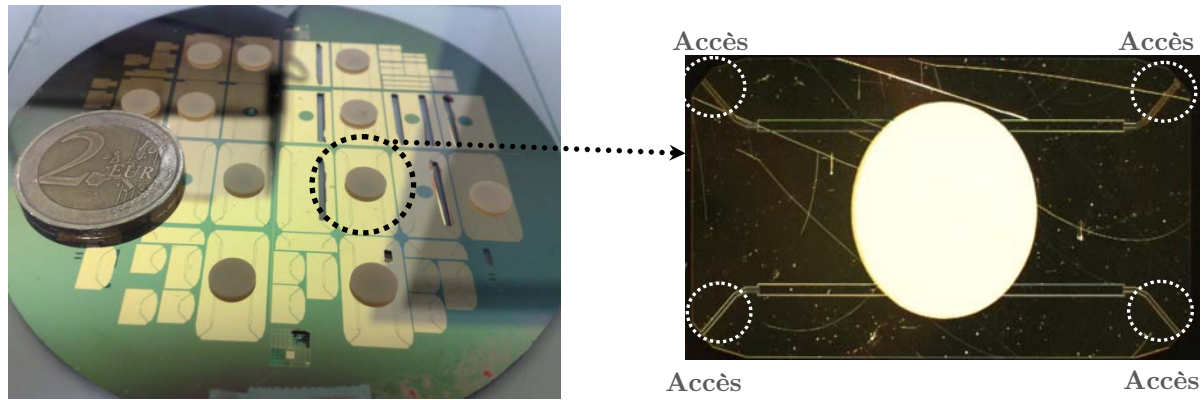


FIGURE 66 : PHOTOS DES PREMIERS CAPTEURS DE GAZ A TRANSDUCTION ELECTROMAGNETIQUE

Même si un certain nombre de capteurs ont pu être réalisés, nous pouvons signaler une difficulté non négligeable dans cette étape d'assemblage de ces structures. En effet, une maîtrise parfaite du procédé d'assemblage est indispensable pour garantir :

- le positionnement du RD bien centré entre les lignes,
- la planéité du résonateur et avoir un intervalle uniforme (et symétrique) vis-à-vis des deux lignes
- le bon état de la structure compte tenu de la fragilité des membranes

### III.4.2. Caractérisation

Afin de mesurer rapidement des composants et/ou circuits sortant de salle blanche, des stations de test sous pointes ont été utilisées. Elles permettent de réaliser directement les contacts électriques sur des plaquettes de silicium ou d'autres substrats. Dans notre cas, des pointes spécifiques Radiofréquences (RF) à trois pointes (masse/signal/masse) ont été utilisées. Sur la Figure 67, nous pouvons distinguer le banc de mesure hyperfréquence utilisé pour la caractérisation sur plaquette de nos nouveaux capteurs.

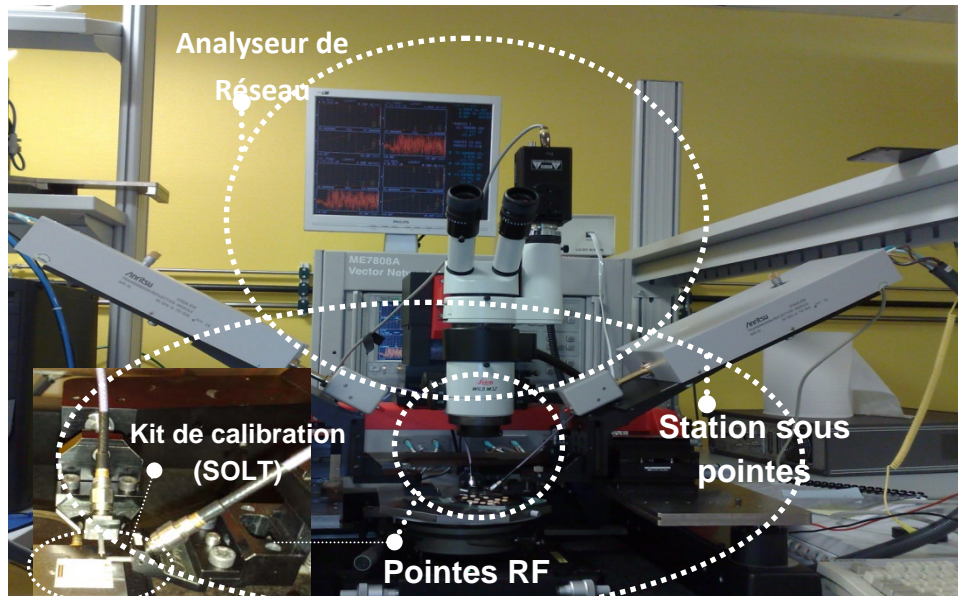


FIGURE 67 : ENSEMBLE DE LA MANIPULATION SOUS POINTES

Cette caractérisation consiste à mesurer les paramètres S des composants entre deux accès. La mesure de ces paramètres est effectuée à l'aide de l'analyseur de réseau vectoriel Anritsu 37397C et d'une station sous pointes coplanaires Karl Suss, dans une gamme de fréquences allant de 40 MHz à 67GHz. Ces mesures sont effectuées sous air à température ambiante (atmosphère non contrôlée). Dans un premier temps, l'objectif était de valider le comportement électromagnétique de notre dispositif avec son fonctionnement en modes de galeries. Aujourd'hui, nous travaillons sur l'aménagement d'un testeur sous pointes sous ambiance contrôlée où nous pourrions faire varier des concentrations de gaz.

Un exemple de résultats de mesure du coefficient de couplage  $S_{13}$  pour un prototype donné est reporté sur la Figure 68.

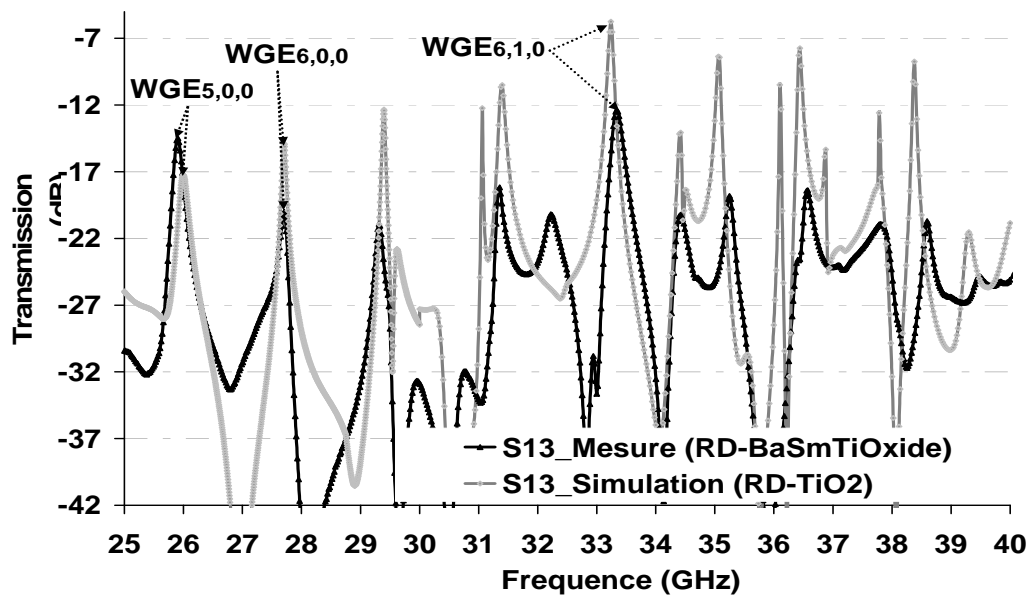


FIGURE 68 : COEFFICIENT DE TRANSMISSION S13 EN FONCTION DE LA FREQUENCE D'EXCITATION ; COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES ET SIMULEES.

Nous remarquons que le gabarit du composant mesuré est très proche de celui obtenu en simulation. Plusieurs modes de galerie ont été détectés dans une large gamme de fréquences millimétriques [25, 40GHz]. Nous avons bien entendu vérifié que chaque pic de résonance expérimental (à un décalage près) correspondait à un pic du même mode de galerie obtenu en simulation. L'explication des modes de galerie qui n'apparaissent pas sur la courbe expérimentale (sachant qu'ils ont été identifiés en simulation) est donnée par la différence qui existe entre le pas de mesure expérimentale (12MHz) et celui de simulation (5MHz).

Ensuite, pour expérimenter une modification de la permittivité effective du système, nous avons, à l'aide d'une micro pipette, déposé directement sur le RD une goutte de différents solvants : l'eau ( $\epsilon_r = 80$ ), l'éthanol ( $\epsilon_r = 24$ ), et l'isopropanol ( $\epsilon_r = 18$ ).

La caractérisation hyperfréquence du prototype a donné des résultats très intéressants. La Figure 69 montre l'allure des courbes de transmission du capteur en présence des solvants. Nous constatons que ce capteur est sensible à tous les solvants testés.

Nous avons observé des décalages en fréquence en présence d'éthanol, d'isopropanol mais aussi pour le mélange d'isopropanol avec l'eau sur l'intervalle de fréquences [25-40GHz]. En revanche, en présence d'eau seule, le signal se dégrade (pertes importantes) et aucun pic de résonance n'a pu être observé. Malgré ce cas particulier qui montre que ce capteur est très (trop) sensible à l'eau, de manière globale, tous les pics sont décalés en fréquence avec un

décalage propre au solvant utilisé. Nous pouvons alors parler de capteur sélectif. Cette sélectivité est encore plus marquée si l'on s'intéresse aux décalages de différents modes.

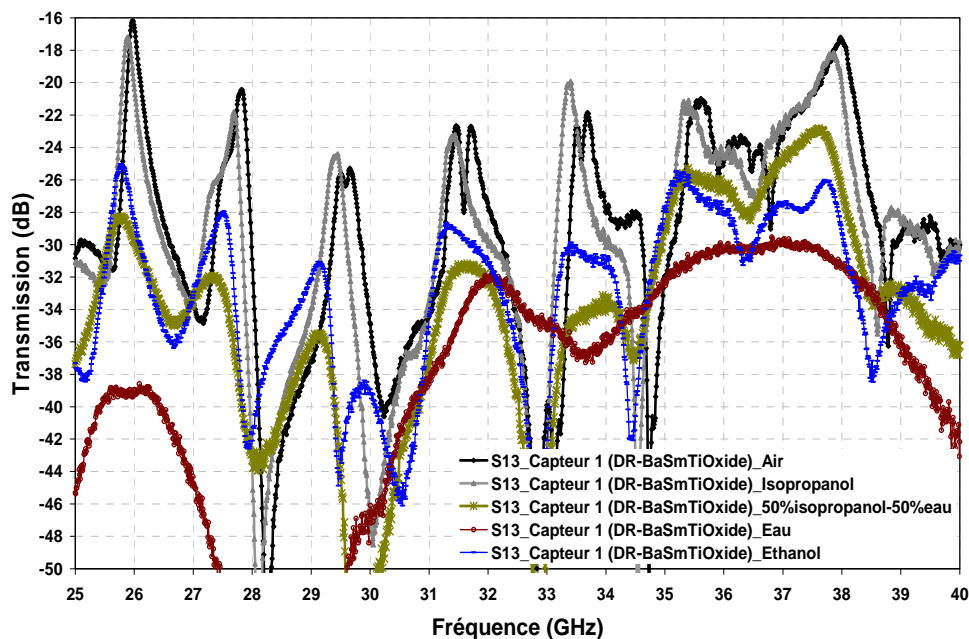


FIGURE 69 : MESURE DU COEFFICIENT DE TRANSMISSION DU CAPTEUR SANS COUCHE SENSIBLE EN PRESENCE D'EAU, D'ETHANOL ET D'ISOPROPANOL.

Ces premiers résultats ont été obtenus avec un RD en BaSmTiOx a priori insensible au gaz, c'est pourquoi l'étape suivante (en cours) est d'utiliser un RD en TiO<sub>2</sub>. Néanmoins, la preuve de concept en transduction a été validée et peut être utilisée pour réaliser une interrogation à distance.

### III.5. Interrogation à distance par RADAR

Comme nous l'avons indiqué au cours de la problématique, ce nouveau capteur de gaz passif, doit fonctionner grâce à un mode de transduction complètement passif qui ne nécessite pas d'énergie embarquée et qui peut être interrogé à grande distance (à quelques dizaines de mètres) notamment par un Radar (voir Figure 70). Dans ce contexte, le LAAS a débuté dans le cadre de la thèse de Franck Chebila [257], le développement d'un Radar-FMCW (Frequency Modulated Continuous Wave) en bande Ka pour l'interrogation de capteurs passifs [252], [258-261]. Le radar FMCW développé permet de recueillir à distance la mesure du capteur avec l'avantage de situer exactement la position de cette cellule.

Pour valider cette interrogation à distance, nous avons utilisé différents capteurs qui, du fait de leur dispersion technologique, présentaient des fréquences de résonance différentes. L'objectif était donc d'essayer de distinguer chacun de ces capteurs placés au même endroit.

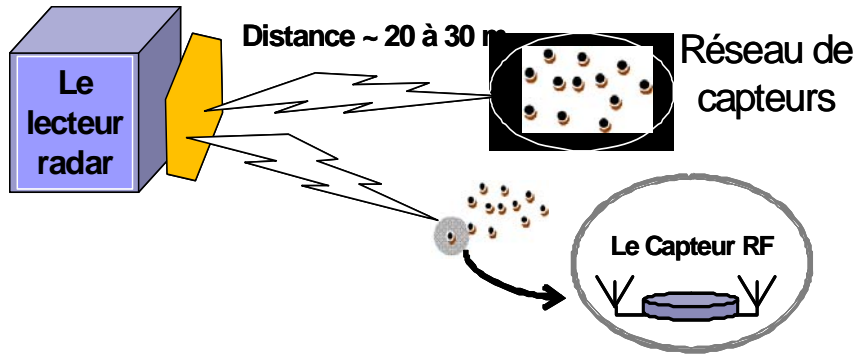


FIGURE 70 : INTERROGATION A DISTANCE D'UN RESEAU DE CAPTEURS PASSIFS PAR UN RADAR.

Le schéma d'interrogation des capteurs de gaz passifs est présenté sur la Figure 71. Le port 3 du capteur est chargé par  $50\Omega$ , tandis que le port 1 est relié à une antenne cornet via une ligne à retard (ici une ligne coaxiale de longueur 1m). Une modulation de fréquence (FM) du signal est émise par le radar sur le capteur et son antenne. Les deux bandes de fréquences du radar sont de [25-27GHz] et [28,8-31GHz]. Elles comprennent respectivement les trois fréquences de résonances du mode  $WGE_{5,0,0}$  et du mode  $WGE_{7,0,0}$  des trois capteurs mesurés. Le signal rétrodiffusé par le capteur et son antenne est reçu par le radar puis mélangé avec le signal transmis.

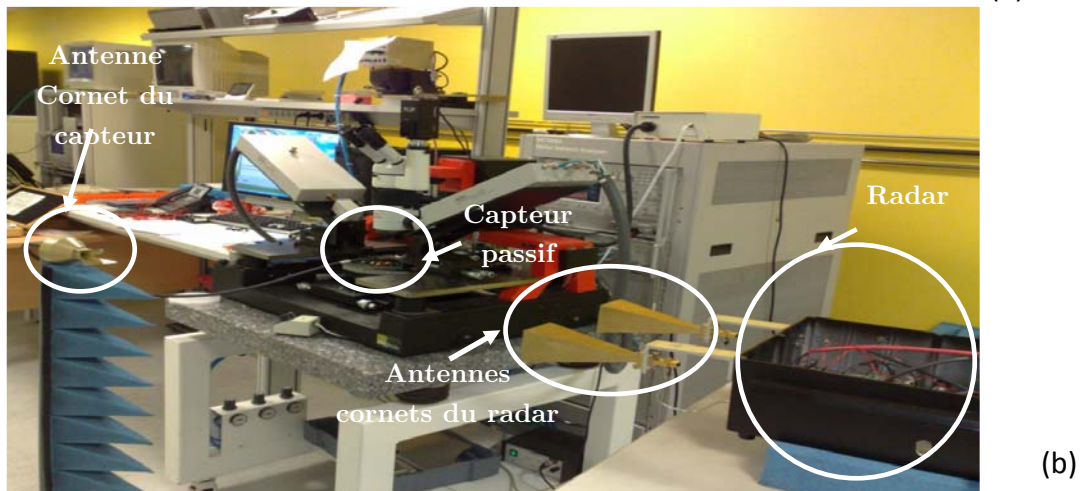
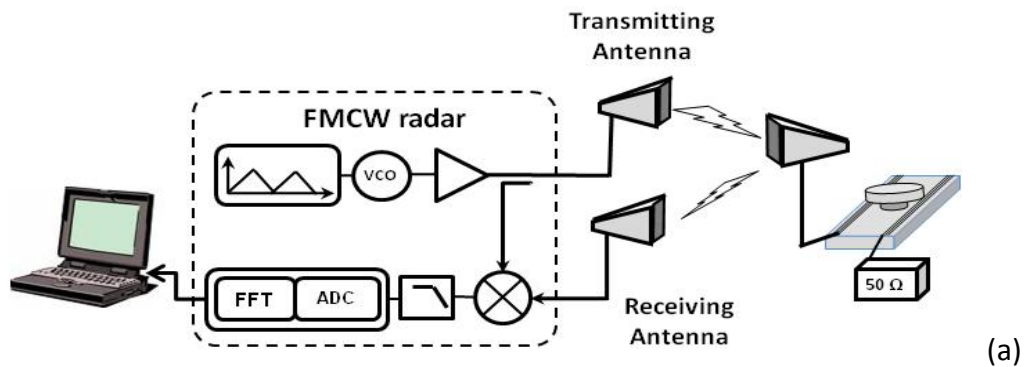


FIGURE 71 : SCHEMA DU SYSTEME RADAR FMCW ET (B) RADAR: PLACE A DISTANCE DU CAPTEUR PASSIF DANS DES CONDITIONS INDOOR

La fréquence dite de battement est obtenue en mélangeant le signal transmis avec le signal rétrodiffusé. Cette étape est réalisée à l'aide de conversion et de transformation de Fourier rapide à la sortie du mélangeur [258,259]. Un exemple de spectre résultant en basse fréquence pour la bande de fréquence du radar [25-27GHz] est présenté sur la Figure 72. Nous pouvons distinguer sur cette figure un certain nombre de pics parmi lesquels deux sont d'un intérêt particulier: le pic à 16,7 KHz correspond au mode « structural », c'est-à-dire, l'écho de l'antenne cornet avec capteur. Cette fréquence de battement permet d'avoir la distance entre l'antenne avec le DUT et l'antenne du radar (3,5 mètres ici). Le deuxième à 36,6 KHz correspond au mode « antenne », qui est associé à l'écho en fonction du coefficient de réflexion. Comme ce coefficient dépend de la permittivité du RD, les variations de l'amplitude de ce pic permettent la détection à distance de la variation du capteur (de la permittivité du RD due aux fluctuations de la concentration de gaz).

Le Tableau 10 indique la variation d'amplitude de ce pic particulier (mode antenne) mesurée lors du chargement de pointe de l'antenne cornet successivement par les trois capteurs.

Comme nous pouvons le constater, les variations de la fréquence de résonance du mode  $WGE_{5.0.0}$  modifient significativement l'amplitude du mode antenne.

TABLEAU 10 : NIVEAU DU MODE ANTENNE A L'INTERROGATION DU MODE  $WGE_{5.0.0}$

Le mode interrogé	Variation d'amplitude du pic (mode antenne) (en dBm)
$WGE_{5.0.0}$ du capteur1	$-16,9 \pm 0.7$
$WGE_{5.0.0}$ du capteur2	$-18,6 \pm 1.2$
$WGE_{5.0.0}$ du capteur3	$-20,2 \pm 0.3$

Ainsi, l'interrogation à distance des trois capteurs au mode  $WGE_{7.0.0}$  dans la bande du radar [28.8-31 GHz] a montré une modification significative de l'amplitude du mode antenne (30KHz). La Figure 72b suivante montre la variation du mode antenne qui est de l'ordre de 18dBm (avant et après chargement de l'antenne par le capteur3).



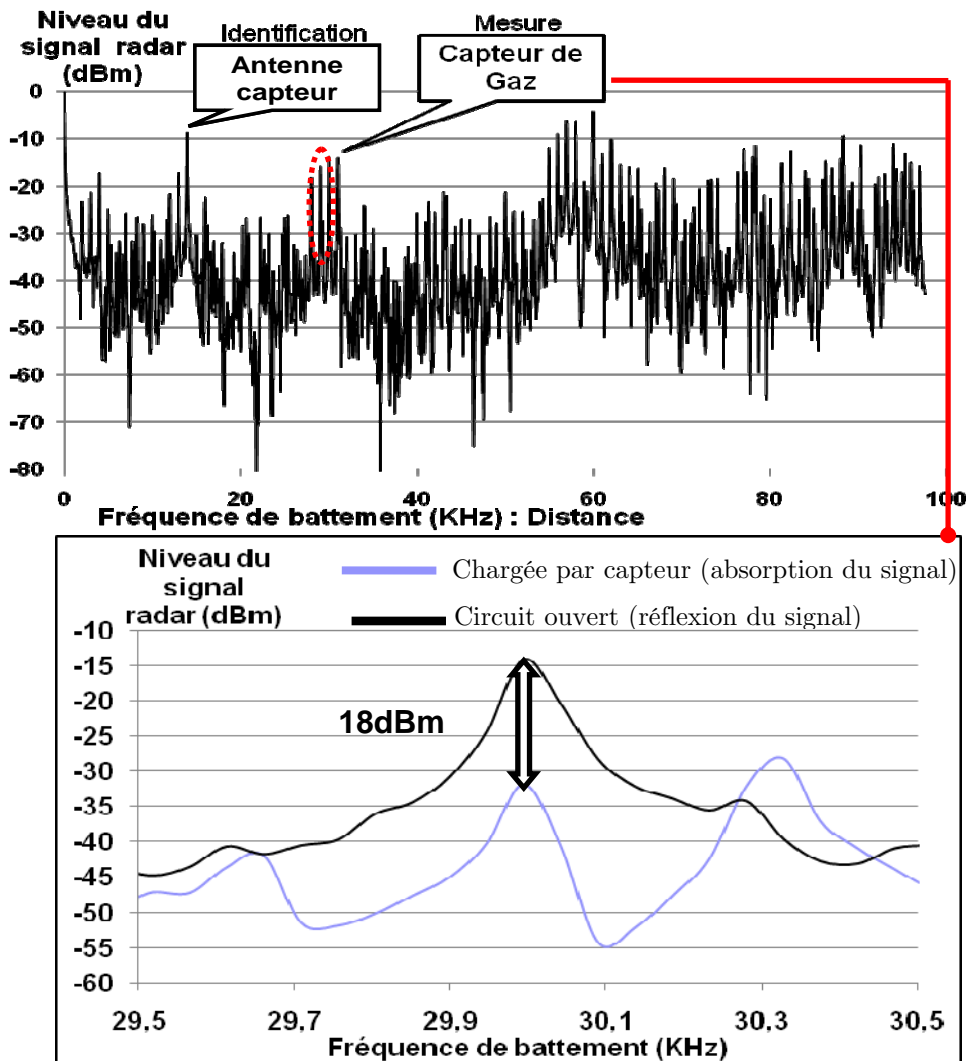


FIGURE 72 : A) SPECTRE DU SIGNAL RADAR: IDENTIFICATION DES VARIATIONS DU CAPTEUR 3 AU MODE WGE7.0.0 (CIRCUIT OUVERT ET ANTENNE CHARGÉE) ; B) NIVEAU DE LA FREQUENCE DE BATEMENT QUI SERT DE SIGNAL DE MESURE

Les résultats obtenus montrent que les variations de la fréquence de résonance, du mode WGE<sub>5.0.0</sub> ou du mode WGE<sub>7.0.0</sub> des trois dispositifs interrogés, modifie significativement l'amplitude du mode antenne identifié par le Radar. En effet, lorsque l'antenne est chargée par un capteur, le mode antenne du radar chute de 18dBm et 20dBm en moyenne aux modes WGE<sub>5.0.0</sub> et WGE<sub>7.0.0</sub> respectivement [262]. Ces résultats expérimentaux fournissent la preuve de concept de mesure à distance de la fluctuation de la permittivité (liée à la fluctuation de la concentration de gaz) à partir de l'interrogation RADAR des capteurs de gaz passifs basés sur les modes de galeries.

Ces derniers résultats en cours d'approfondissement mais déjà très encourageants, sont actuellement soumis pour une publication en revue.

### 3<sup>ème</sup> PARTIE : CONCLUSION & PROSPECTIVES

Un état de l'art et une synthèse de nos travaux depuis dix ans ont été présentés dans les deux parties précédentes. De manière très complémentaire par rapport à la littérature et toujours soucieux de tendre vers une possible industrialisation de nos capteurs, nous avons exploré, à travers quatre thèses, plusieurs projets régionaux, nationaux et européen, les trois principales voies d'optimisation des capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteurs pour améliorer leur stabilité, reproductibilité et sélectivité, à savoir :

**Une optimisation technologique** d'une plateforme chauffante dont les performances thermo-électro-mécaniques sont largement supérieures à celles disponibles pour les capteurs commerciaux. Côté recherche, les approches les plus innovantes technologiquement (plateformes suspendues, cantilevers, ...) ne sont toujours pas suffisamment matures, robustes et fiables pour une industrialisation des capteurs. En ce qui nous concerne, nous nous sommes basés sur des études de modélisation et de simulation des structures, parfois inédites comme la simulation à l'échelle atomique de l'adsorption de gaz. Cette approche nous a permis de mieux comprendre et de démontrer les phénomènes observés notamment dans le cas du CO<sub>2</sub> particulièrement difficile à détecter. Par ailleurs, même si le développement de plateformes multi-cellules sur une même puce a déjà été abordé par diverses équipes, nous avons nous aussi développé notre propre structure robuste puisque nous avons vu que l'amélioration de la sélectivité d'un détecteur passait principalement par une multiplication du nombre de capteurs en parallèle avec un mode de fonctionnement et un traitement du signal approprié.

**Une étude d'intégration de matériaux sensibles nanostructurés.** La notion de réduction des dimensions et de nanostructuration des matériaux sensibles a été une évolution logique pour l'amélioration de la sensibilité des microcapteurs de gaz. Depuis le développement de synthèses de matériaux sensibles à base de nanoparticules, de nanobâtonnets ou encore de nanotubes de carbone, le problème de la maîtrise de l'intégration de ces matériaux pour en faire des capteurs est apparu. Nous nous sommes donc penchés sur ce problème pour tenter de rendre ces dépôts, pour la plupart en phase liquide, les plus reproductibles possible en termes de positionnement et de morphologie. Pour cela, deux pistes ont été explorées : l'intégration d'une microcuve en résine photosensible amovible (BPR100) capable de tenir à 200°C, puis l'adaptation à notre besoin de la technique du jet d'encre automatique en mode « DOD » (drop on demand) après traitement de surface. Cette deuxième voie particulièrement intéressante est toujours en cours de développement.

**Une étude sur le mode de fonctionnement des capteurs** pour améliorer leur sélectivité. Même si un certain nombre d'équipes de recherche avait déjà commencé à observer l'effet de variations lentes de la température sur la sensibilité et la sélectivité des capteurs, nous avons de notre côté, exploré les réponses transitoires de nos capteurs sur des variations très rapides de températures ce qui nous a donné des résultats très intéressants et innovants en termes de sélectivité. Au-delà du mode opératoire des capteurs, nous avons également développé une technique de traitement du signal adapté avec un minimum de paramètres utiles (moins de 10 au lieu de 120).

Depuis 2007, dans une dynamique de forte croissance des microsystèmes embarqués, nous avons conçu et réalisé, dans le cadre d'une thèse et d'un projet Région, en totale rupture technologique par rapport à l'existant, **une nouvelle génération de capteurs de gaz passifs** (sans énergie embarquée) à communication **sans fil**. Ces nouveaux capteurs utilisent d'une part, une transduction innovante basée sur la relaxation diélectrique d'un résonateur excité en mode de galerie, et d'autre part, une lecture à distance sans fil à l'aide d'un RADAR FMCW « classique ».

Dans un futur proche et les années à venir, nous nous sommes fixés des objectifs à la fois ambitieux mais aussi dans la continuité de nos études en cours. En effet, nous comptons focaliser nos efforts sur trois principaux axes de recherche permettant l'amélioration de la sensibilité bien entendu, de la sélectivité surtout mais aussi de l'autonomie des futurs microsystèmes de détection :

- **L'intégration de nouveaux matériaux sensibles nanostructurés**, sur des plateformes mono et multicapteurs pour une détection toujours plus sensible vers des seuils de détection toujours plus bas (ppb et sub-ppb)
- **Le développement de microsystèmes multicapteurs** permettant une détection sélective des espèces chimiques (gazeuse ou biologique) et en conservant un objectif propre à notre équipe, celui de pouvoir démontrer la faisabilité d'un transfert industriel. L'objectif ultime serait d'être capable de reconnaître une molécule parmi un milieu complexe inconnu.
- **Le développement de nouvelles générations de capteurs passifs communicants** pouvant s'intégrer dans un réseau de capteurs pour l'intelligence ambiante, la sécurité, l'environnement ou encore la santé (l'évolution vers les « smart-dust »).

D'un point de vue chronologique, ces études seront toujours dans le sens de la complexification. A court terme, nous travaillerons généralement sur la transduction et les performances de base d'un monocapteur pour évoluer à plus long terme vers des micro/nanosystèmes multicapteurs et pourquoi pas multiphysiques. Pour cela, nous devons continuer à monter de nouveaux projets ambitieux, nous munir de moyens matériels et

humains dans l'équipe mais aussi continuer à collaborer avec d'autres équipes de recherche aussi bien en interne au LAAS qu'à l'extérieur. En effet, il est important de réunir, dans le cadre de ce type de projet très pluridisciplinaire, toutes les compétences nécessaires au développement de ces nouveaux micro/nanosystèmes.

### **I. INTEGRATION DE NOUVEAUX MATERIAUX**

Dans cette perspective, nous envisageons de travailler d'une part, à court terme, dans la continuité d'une étude déjà commencée, qui consiste à maîtriser l'intégration de différentes couches sensibles avec des matériaux innovants par des techniques (comme le jet d'encre) qui permettent un très bon contrôle de leur positionnement et de leur morphologie.

D'autre part, à plus long terme, nous prévoyons de travailler sur le développement de nouveaux matériaux sensibles nanostructurés parfaitement contrôlés (structure, état de surface, taille, positionnement, reproductibilité).

Ces deux approches se baseront sur des collaborations existantes mais aussi sur de nouvelles collaborations notamment en interne au laboratoire.

#### **I.1. Intégration des Matériaux sensibles**

Dans le cadre de la thèse de P. Yoboue, nous avons démarré une étude sur l'intégration de ZnO nanoparticulaire commercial par la technique du jet d'encre avec une machine automatique permettant un bon contrôle du dépôt et de sa morphologie. Cette étude préliminaire n'a été réalisée que sur des structures de test comprenant une couche d'oxyde de silicium et des électrodes interdigitées en Ti/Pt. Cela correspondait en fait à la face supérieure de nos capteurs de gaz mais sans résistance chauffante et sans membrane.

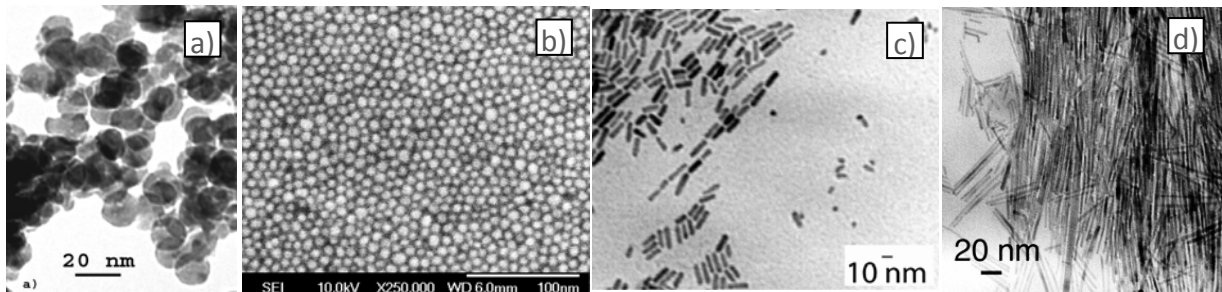
Il est donc nécessaire de poursuivre cette étude en montrant qu'il est possible de réaliser ces dépôts sur substrat de silicium de 4 voire 6 pouces (à grande échelle) de manière reproductible sur nos capteurs à membrane tout en conservant les mêmes caractéristiques. En effet, la température de substrat étant un facteur important, nous devons mettre en place une procédure spécifique qui tient compte de la structure complète du capteur. Le fait de réaliser ces dépôts avant découpe, collage et montage des capteurs en boîtier peut s'avérer être un verrou non négligeable à lever aussi bien pour la reproductibilité que pour la sensibilité des capteurs (notion de pollution et/ou de détérioration de la couche sensible à éviter au cours du procédé de fabrication et d'assemblage).

Une fois optimisée, la technique du jet d'encre pourra être utilisée pour réaliser des dépôts de différents matériaux sensibles sur des plateformes chauffantes multi-cellules et réaliser ainsi de manière parfaitement contrôlée, un microsystème de détection sélectif ou encore « nez électronique intégré » puisque l'on pourrait également imaginer pouvoir déposer successivement des matériaux sensibles et des matériaux poreux agissant comme filtres catalytiques. Une étude systématique sera malgré tout nécessaire pour chacune des encres développées en essayant d'optimiser les paramètres de dépôt en fonction des morphologies visées et des performances de détection à atteindre.

Cette approche pourra sans nul doute être proposée aux entreprises partenaires intéressées pour une éventuelle industrialisation avec une étude spécifique à chaque application.

### I.2. Couches sensibles Nanostructurées

Actuellement, en collaboration avec les chimistes du LCC, nous avons utilisés comme matériau sensible au gaz, des nanoparticules et des nanobâtonnets de  $\text{SnO}_2$  (et de  $\text{ZnO}$ ) comme nous pouvons le voir sur la Figure 73.



**FIGURE 73 : DIFFERENTES NANOSTRUCTURES D'OXYDES METALLIQUES SYNTHETISEES AU LCC : A) NANOPARTICULES SPHERIQUES DE  $\text{SnO}_2$ , B) NANODOTS DE  $\text{ZnO}$ , C) NANOBATONNETS DE  $\text{ZnO}$ , D) NANOFILS DE  $\text{ZnO}$ .**

Ces matériaux sont actuellement synthétisés et déposés au LCC sur nos plateformes chauffantes. Une étude, déjà initiée, permettra de montrer que la sensibilité et la sélectivité de ces matériaux sont étroitement liées à leur morphologie et qu'il est donc possible de réaliser des capteurs de gaz différents à partir d'un même matériau de base. L'étude sur l'intégration par la technique du jet d'encre est bien entendu associée à ce travail pour bien contrôler les dépôts.

Par ailleurs, nous avons très récemment dans la littérature que les matériaux dits « composites » (association de deux ou plusieurs oxydes métalliques, ou encore d'oxydes métalliques avec des alliages de type Ferrites) pouvaient être extrêmement intéressants pour la détection de gaz. Ces matériaux pour la plupart obtenus en couche mince, pourraient être élaborés par des techniques différentes permettant une nanostructuration contrôlée. En collaboration avec nos partenaires chimistes (LCC, CIRIMAT, IM2NP), nous essaierons donc à moyen terme de trouver les associations pertinentes de matériaux sensibles pour une détection toujours plus sensible (avec des seuils de détection bien inférieurs au ppm) et surtout plus sélective de gaz.

Enfin, dans le contexte des « nanocapteurs », la majorité des équipes de recherche ont développé des capteurs à base de « forêt de nanofils » enchevêtrés de manière non contrôlée, difficilement reproductible. Il est clair que l'intérêt d'utiliser des structures de type nanofils est de profiter d'un rapport surface/volume intrinsèque extrêmement important, ce qui est très favorable à la détection (grande surface d'échange avec le gaz ).

**Dans notre prospective**, en collaboration avec une équipe du LAAS qui développe des nanofils de semiconducteurs [263], une des voies technologiques possible consiste à réaliser des "nanocapteurs" à base de nanofils de semiconducteurs ou d'oxydes métalliques de manière contrôlée. En effet, nous pourrions détecter un gaz par la simple mesure de résistance d'un nanofil (ou de nanofils en parallèle), ou bien d'une évolution du courant drain-source d'un nanotransistor ou encore du décalage de la fréquence de résonance du nanofil.

Un premier travail consistera à bien établir les procédés de fabrication, de manipulation et d'assemblage/interconnexions et de méthodes de caractérisation du nanofil pour les applications de détection. Nous pourrions d'ailleurs à très court termes, caractériser électriquement sous ambiance contrôlée (faire des mesures de résistances sous différentes ambiances gazeuses) des dispositifs déjà disponibles au laboratoire pour d'autres applications. Il faudra ensuite proposer des solutions technologiques de manière la plus robuste possible pour la réalisation de dispositifs dédiés à la détection de gaz compte tenu de l'état de l'art et des capacités technologiques du laboratoire.

Il sera important dans un premier temps de bien comprendre le comportement électrique (mais aussi thermique et mécanique) d'un nanofil, et de son interface avec les contacts métalliques, en fonction de sa structure, de sa morphologie, de son excitation et de son environnement. Nous pourrions bien entendu réaliser une étude comparative en faisant varier ces différents paramètres de base. Une des premières pistes pourrait être l'utilisation de nanofils à base de composés III-V à forte mobilité électronique et à forte concentration

de pièges en surface [264]. Un travail important de modélisation et de simulation devra être mené pour bien comprendre et évaluer les lois de comportement mais aussi pour tenter d'évaluer la transduction la plus efficiente possible.

Une fois cette première étape réalisée, il sera particulièrement intéressant d'étudier le comportement de plusieurs nanofils mis en parallèles et si possible verticaux comme le montre la Figure 74, pour en extraire un signal moyenné reproductible et exploitable d'un point de vue métrologique. Ces nanofils placés verticalement dans un canal microfluidique, permettraient de réaliser des capteurs beaucoup plus sensibles avec des seuils de détection beaucoup plus bas (au niveau du ppb) que nos capteurs actuels.

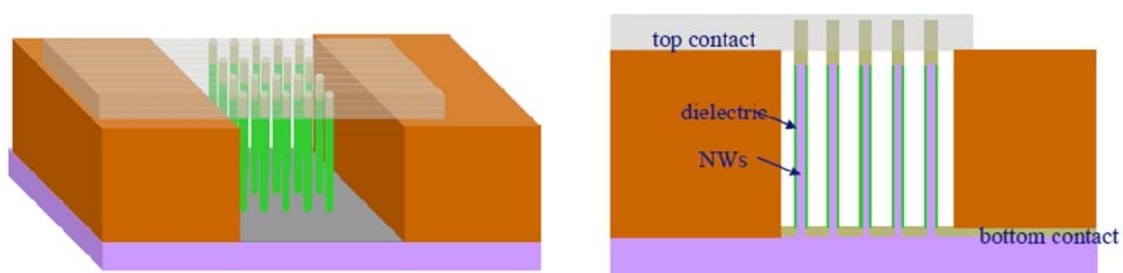


FIGURE 74 : SCHEMA DE PRINCIPE DE RESEAU DE NANOFILS VERTICAUX DANS UN CANAL

A plus long terme, nous pouvons imaginer réaliser des micro/nanosystèmes de détection en faisant croître, dans un même canal de mesure, différents types de nanofils (matériaux différents) ou encore des nanofils composites ce qui nous permettrait de bénéficier des performances en sélectivité de structures variées (multicapteurs) démontrés précédemment. La notion de réversibilité pourrait être améliorée en utilisant l'effet joule, c'est-à-dire en injectant des « pulses » de courant dans les nanofils.

Enfin, toujours en utilisant l'effet joule, certains nanofils pourraient être utilisés pour mesurer la température ambiante dans le canal ou encore son refroidissement en fonction du débit de gaz. Nous pouvons donc envisager une évolution vers un canal instrumenté de capteurs différents pour une détection en phase gazeuse mais aussi en phase liquide vers le multicapteur ultrasensible et sélectif pour de la détection chimique ou biologique.

### II. VERS LE NEZ ELECTRONIQUE INTEGRE

Compte tenu de notre expérience depuis 10 ans sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques, en collaboration avec nos différents laboratoires partenaires (notamment pour différentes couches sensibles) et la société ALPHA MOS depuis 2009, nous continuerons à développer des microsystèmes de détection à base de matrice de capteurs différents. En effet, chaque application mérite une étude spécifique pour définir, à partir du cahier des charges :

- le nombre de cellules de détection,
- les différents matériaux nécessaires comme couches sensibles,
- des couches filtrantes ou pas,
- un mode de fonctionnement spécifique :
  - un profil de température générique ou spécifique pour chacune des cellules,
  - l'utilisation de catalyseur extérieur (UV)
  - la définition des points de mesures représentatifs (vecteur descripteur)
  - un circuit de commande et de traitement du signal approprié.

Dans cette dynamique, l'objectif est double : il s'agit d'une part de valoriser notre savoir-faire en l'exploitant pour une application donnée jusqu'au transfert industriel, et d'autre part, de continuer à rechercher des structures innovantes pour améliorer toujours davantage la sensibilité et la sélectivité pour un gaz dans un milieu complexe donné voire inconnu.

Les applications sont de plus en plus nombreuses avec en particulier une ouverture certaine vers le domaine de la santé, notamment pour le diagnostic précoce de pathologies à partir de mesures olfactives de vapeurs de fluides biologiques.

#### II.1. Module MultiCapteur

Les différents projets en cours sont basés sur l'utilisation d'un module multicapteur (généralement à 4 cellules) comme celui en cours de réalisation présenté sur la Figure 75 ou encore celui déjà développé dans le cadre de la thèse de H. Chalabi en collaboration avec l'IM2NP à Marseille (Figure 32 p72).



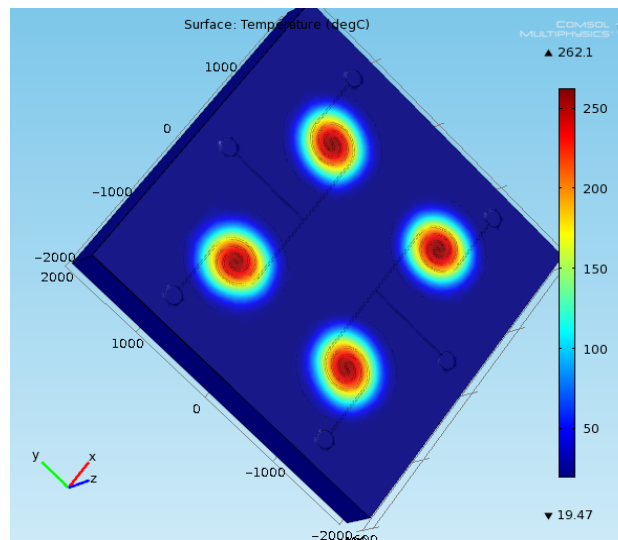


FIGURE 75 : EXEMPLE DE SIMULATION ELECTROTHERMIQUE D'UN MULTICAPTEUR EN COURS DE REALISATION AU LAAS

Les projets officiels actuels sont typiquement basés sur le principe d'élaboration de ces multicapteurs répondant à un cahier des charges donné.

Tout d'abord, dans le cadre d'un contrat bilatéral avec Alpha MOS, nous travaillons sur la mise au point de module multicapteur intégré pour diverses applications comme l'agro-industrie, l'énergie, l'environnement et la santé.

D'autre part, nous avons démarré une thèse CIFRE (N. Dufour) avec RENAULT pour la détection d'un certain nombre de gaz à l'entrée d'air de l'habitacle de la voiture, dans l'objectif de contrôler la fermeture automatique des volets en cas de forte concentration des ces gaz dangereux pour la santé ou simplement nauséabonds.

Comme nous l'avons déjà dit, chaque application nécessitera une étude spécifique pour aboutir au micro-système de détection dédié. Ces études comprendront le développement technologique des plateformes chauffantes multicellules, l'intégration de différentes couches sensibles, la mise au point d'un mode de fonctionnement adapté et l'électronique associée le cas échéant.

### II.2. Evolution des Microsystèmes de détection Intégrés

Toujours dans la perspective de rendre les systèmes de détection de gaz actuels les plus sélectifs possible, plusieurs pistes ont été évoquées récemment notamment dans le cadre de nos collaborations.

La première piste concerne l'instrumentation (mise en série de plusieurs capteurs) d'un canal dans lequel circulerait un gaz (ou un liquide) à analyser. Cette idée a fait l'objet de dépôts de projets à l'ANR, piloté par l'IM2NP. Au-delà de ce premier concept, nous pourrions instrumenter un canal composé de plusieurs capteurs comme indiqué sur la Figure 76, ou encore par les nanocapteurs (nanofils verticaux) décrits précédemment.

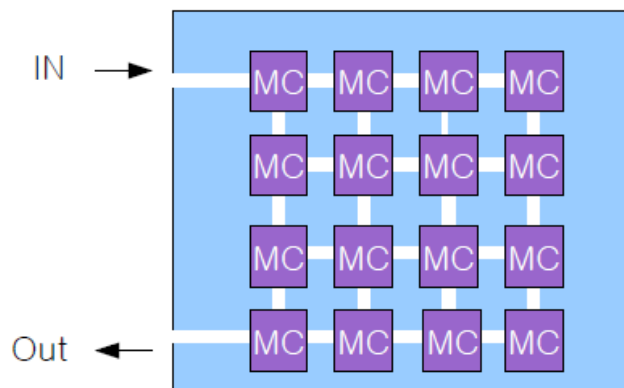


FIGURE 76 : EXEMPLE DE STRUCTURE D'UN CANAL INSTRUMENTÉ DE MICROCAPTEUR (MC)

Une deuxième piste concerne l'intégration sur un substrat d'une chaîne de détection comprenant :

- Un préconcentrateur
- Une microcolonne chromatographique
- Un (ou des) capteur(s) de gaz en sortie de colonne

Cette idée a fait l'objet d'un dépôt de projet à l'ANR, piloté par le LCPR-AC<sup>14</sup>. Notre équipe y était associée pour la conception et la réalisation technologique du microsystème. Malgré une très bonne évaluation, ce projet n'a pas été retenu mais sera très certainement redéposé à court terme.

---

<sup>14</sup> LCPR-AC : Laboratoire de Chimie-Physique et Rayonnements - Alain Chambaudet UMR CEA E4 – Besançon.

Au-delà de ces idées de projets avec nos partenaires, il existe un réel intérêt à développer des microsystèmes intégrés de type canal microfluidique instrumenté qui peut s'appliquer à la détection de gaz mais plus généralement à la mesure de fluides pour l'analyse chimique ou biologique. Le développement de ces nouveaux objets est intéressant car il devra relever des défis technologiques mais aussi lever des verrous liés à l'hétérogénéité et à la pluridisciplinarité du micro/nanosystème.

Enfin, en interne au LAAS, en collaboration avec ALPHA MOS, nous avons déposé au cours du 1<sup>er</sup> semestre 2011, un brevet international [264] sur la conception d'un nouveau microsystème de détection sélective de gaz dans un milieu complexe. Ce microsystème, réalisé en technologie micro-électronique, intégrera de manière générale toutes les avancées décrites dans ce mémoire aussi bien en technologie qu'en mode de fonctionnement. Ce microsystème évolué vise à multiplier les paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour discrétiser la ou les réponses de multicapteurs superposés.

Ainsi, en utilisant toute notre expérience sur l'analyse des réponses paramétrées en température et sur le traitement du signal, nous serons capables d'analyser des mélanges complexes ce qui est aujourd'hui impossible avec les capteurs de gaz à oxydes métalliques actuels « simples ».

Une première structure dédiée à la preuve de concept vient tout juste d'être réalisée mais ne peut pas être détaillée dans ce mémoire. Cette première étape sera suivie dans un futur proche d'une série de caractérisations sous ambiance contrôlée pour valider le concept, puis à moyens termes, de la réalisation de microsystèmes de plus en plus évolués pour atteindre cet objectif tant recherché qui est la réalisation d'un capteur intégré multiparamètre sélectif.

### III. NOUVELLES GENERATIONS DE CAPTEURS MULTIPHYSIQUES PASSIFS COMMUNICANTS SANS FIL

#### III.1. Capteur de gaz à transduction RF

Dans la continuité des travaux de thèse de H. Hallil, grâce à la technique SPS<sup>15</sup>, l'élaboration du RD à base de  $\text{TiO}_2$  est en cours. Nous pourrions à très court terme réaliser un capteur de gaz très sensible et sélectif comme nous l'avons démontré en simulation (avec des décalages en fréquence importants (jusqu'à 10%)). Nous envisageons d'exploiter la station de mesures sous pointes cryogénique (PMC200) récemment mise en place au LAAS, pour des mesures RF sous différentes atmosphères contrôlées (en concentration de gaz, en pression et en température) ce qui nécessitera une adaptation non négligeable de cette station de mesure.

Une fois cette validation expérimentale terminée, nous pourrions évaluer différentes approches technologiques pour tenter de trouver une solution beaucoup plus fiable et robuste vis-à-vis des dispersions sur les différentes étapes du procédé de fabrication. En effet, nous avons pu constater sur nos premières réalisations une très grande fragilité des structures mais aussi une grande disparité des capteurs liées à la difficulté du report centré et plan du résonateur sur cale. Une solution « sans cale » et « sans membrane » est donc envisagée.

Il nous faudra ensuite tester différents matériaux sensibles en guise de résonateur diélectrique pour évaluer/comparer leurs réelles performances de détection (3 « S », reproductibilité, stabilité, temps de réponse, ...). Cette étude rigoureuse des performances est capitale pour démontrer tout l'intérêt de cette approche en essayant de les comparer à celles des technologies actuelles.

Concernant la caractérisation hyper-fréquence de ces matériaux, nous souhaitons mettre en place une technique de mesure des propriétés diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) d'oxydes métallique tels que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaSrTiO}_3$  et cela sur une large bande de fréquences [100MHz à 100GHz] et sous différentes températures. Aujourd'hui, l'utilisation des outils de simulation est limitée par la connaissance des propriétés diélectriques de ces matériaux en fonction de la température et de la fréquence. Notre objectif est d'enrichir les outils de calcul tels que : les bibliothèques de logiciels numériques HFSS<sup>TM</sup> et CST<sup>TM</sup> par davantage d'informations pour qu'elles soient prises en compte lors de la conception des nouveaux dispositifs à base de ces matériaux. Cette étude permettra également d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes mis en jeu dans la

---

<sup>15</sup> Technique SPS : Spark Plasma Sintering (Frittage Flash)

relaxation diélectrique et sur la caractérisation hyperfréquence de matériaux sous environnement contrôlé.

Parallèlement à ces études en amont, nous devons évaluer la notion de mesure à distance de la fluctuation de gaz par le RADAR-FMCW développé au LAAS. Par rapport au travail déjà réalisé, il y a là aussi des études à mener sur la technique de détection qui pourrait sans doute être améliorée en réalisant un suivi des pics de fréquences de résonance plutôt qu'une mesure en amplitude. Ces travaux sur la mesure par Radar seront, quoi qu'il en soit, menés dans l'équipe de M. Plana et M. Aubert pour optimiser la communication avec différents types de capteur.

A moyen terme, dans cet optique de communication sans fil, nous envisageons également une conception et une fabrication d'antennes planaires intégrées avec le capteur, voire d'antenne-capteur, afin d'avoir un microsystème communicant complet qui facilitera l'interrogation RADAR directe (en indoor ou à l'extérieur en s'affranchissant d'une mesure sous-pointes). En effet, cela devrait nettement améliorer l'interrogation RADAR (bonne portée) ainsi que la sensibilité par la maîtrise des pertes actuelles qui proviennent de la ligne à retard (câble coaxial de 1,50m) connectée entre l'antenne cornet et le capteur placé sous pointes.

### **III.2. Evolution vers des Structures et principes génériques multicapteurs**

Au-delà du développement d'un capteur de gaz, nous pouvons envisager à plus long terme, la réalisation de multicapteurs passifs en transduction RF en exploitant d'autres structures et d'autres matériaux diélectriques ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,...etc.) mais aussi des polymères et leurs nouvelles techniques de dépôt développées récemment. Dans un premier temps il pourrait s'agir d'un multicapteur de gaz dans l'objectif d'améliorer la sélectivité, puis d'un bi-capteur « gaz-température » sachant que la température est un facteur d'influence important lors de la mesure de gaz. Relier la détection de gaz et de température grâce à un dispositif dépourvu d'énergie (passif), et communicant sans fil grâce aux hyperfréquences, à des portées supérieures à la dizaine de mètres est un enjeu important pour le développement de réseaux de mesure multi-paramètres. Nous avons déposé dans ce cadre, un brevet concernant la détection de température basé sur ce principe. L'objectif scientifique concerne également la faisabilité de l'interrogation de ce bi-capteur à l'aide d'un signal radar hyperfréquence, la signature radar du capteur étant fonction de la grandeur à mesurer. La reconnaissance des différents capteurs se faisant par une signature radar différente grâce notamment à l'intégration de ligne à retard entre un capteur et son

antenne. Le principal verrou concerne ici d'une part l'intégration des différents éléments (association des deux capteurs, antennes) puis d'autre part, la précision de l'analyse de la signature radar qui doit permettre de déterminer celle-ci dans un environnement bruité.

Leur étude pourrait donc aboutir à la réalisation de microsystèmes de détection multiphysique voire chimique ou biologique.

**Ce projet est à ce titre particulièrement original et se situe à la frontière de plusieurs disciplines : les matériaux, les capteurs, les circuits hyperfréquences et les radars ce qui nécessitera très certainement un renforcement des collaborations.**



## BIBLIOGRAPHIE

### Introduction

- [1] **Global Industry Analysts Inc.**, “Worldwide Market for Gas Detection Equipment Exceeds \$1.24 Billion”,  
<http://community.newequipment.com/forums/permalink/30220/30220/ShowThread.aspx#30220>
- [2] **B.A. Botre, D.C. Gharpure, A.D. Shaligram**, “Embedded Electronic Nose and Supporting Software Tool for its Parameter Optimization”, *Sensors and Actuators B*, 01/12/2009
- [3] **N. Taguchi**, *Japanese Patent Application*, N° 45-38200 (1962)
- [4] **Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle : F. PARRET**, « Méthode d’analyse sélective et quantitative d’un mélange gazeux à partir d’un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire », *Université de Toulouse, INPT*, 2006
- [5] **Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle : H. CHALABI**, « Conception et Réalisation d’une plateforme multi-capteur de gaz conductimétriques...Vers le nez électronique Intégré », *Université de Aix Marseille III – Paul Cézanne*, 12/2007
- [6] **Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle : C. TROPIS**, « Analyse et Optimisation des Performances d’un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub> », *Université de Toulouse III – Paul Sabatier*, 10/2009
- [7] **Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle : P. YOBOUE**, « Etudes technologique pour l’amélioration des performances d’un capteur de gaz à oxyde métallique : développement d’une plateforme chauffante haute température et intégration de couche sensible nanostructurée », *Université de Toulouse III – Paul Sabatier*, 05/2010.
- [8] **Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle : H. HALLIL**, « Conception et Réalisation d’un nouveau capteur de gaz à transduction RF communicant sans fil », *Université de Toulouse III – Paul Sabatier*, 10/2010

### 1<sup>ère</sup> Partie

- [9] **W. Göpel**: Nanostructured sensors for molecular recognition. *Philosophical transactions: Physical sciences and engineering* 1995, 353:333-354.
- [10] **A. Hulanicki SG, F. Ingman**: Chemical Sensors Definitions and classification. *Pure & Appl Chem* 1991, 63:1247-1250.
- [11] **Ihokura W**: The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications. CRC Press; 1994. *Book*
- [12] **F. Menil**: Modelisation des temps de reponse des capteurs chimiques. *Chemistry* 2001, 4:899-905.
- [13] **G. Korotcenkov**: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering* 2007, B:1-23.
- [14] **W. Brattain, J. Bardeen**, “Surface properties of germanium”, *The Bell system Technical Journal* (1953), pp. 1-41
- [15] **M. Debliquy**: Capteurs de gaz à semi-conducteurs. <http://www.techniques-ingenieur.fr>; 2006. Online Database
- [16] **R.I. Masel**: Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. 1996. *Book*
- [17] **Stephen Brunauer ISD, W. Edwards Deming and Edward Teller**: Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases. *J Am Chem Soc* 1940, 62:1723-1732
- [18] **D.E. Williams KFEP**: Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1998, 94:3493-3500.
- [19] **Gurlo A**: Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. *ChemPhysChem* 2006, 7:2041-2052.
- [20] **P.G. Harrison MJW**: Tin Oxides Surfaces: Part 20. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1989, 1:1921-1932.



- [21] **D.Khol:** Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices. *Sensors and Actuators* 1989:71-113
- [22] **B.Bourrounet-Dubreuil:** Conception et développement d'un système à multiples capteur de gaz. Application en agro-industrie. *Institut National Polytechnique, Thèse* 1998
- [23] **P.T.Moseley** BCT: *Solid states gas sensors*. 1987. Book
- [24] **N.Yamazoe JF, M.Kishikawa and T.Seyama:** Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>. *Surface Science* 1979, 86:335-344.
- [25] **J.F.McAleer PTM, J.O.W.Norris, D.E.Williams** Tin Dioxide Gas sensors: Part 1. *JChemSoc, Faraday Trans* 1987, 1:1323-1346.
- [26] **M.S. Dutraive, R. Lalauze, C. Pijolat,** "Sintering Catalytic effects and defect Chemistry in Polycrystalline tin dioxide", *Sensors and Actuators B*, vol26, issue 1-3 (1995), pp. 38-44
- [27] **N. Yamazoe et N. Miura,** "SOME BASIC ASPECTS of semiconductor GAS SENSORS", *Dans: S. Yamauchi, Chemical Sensor Technology, N Y*, 4 (1992), pp. 19-42.
- [28] **C. Xu et al.,** "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements" *Sensors and Actuators*, B3 (1991), pp. 147-155
- [29] **M.Sceizer-berberich NB, U.Weimar and al:** Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> sensors. In *Euroensors XI; Warsaw, Poland. 1997: 1377-1380. Conference Proceedings*
- [30] **I.Kocemba SS, J.Rynkowski:** Effect of electrode geometry on selectivity of sintered SnO<sub>2</sub> sensors. In *Euroensors XI; Warsaw, Poland. 1997: 481-484. Conference Proceedings*
- [31] **J.W.Gardner:** Intelligent gas sensing using an integrated sensor pair. *Sensors and Actuators B* 1995, 26-27:261-266.
- [32] **Göpel DS:** SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. *Sensors and Actuators* 1995, B:1-12.
- [33] **Barsan S-B, Göpel:** Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report. *Fresenius J Anal Chem* 1999:387-304.
- [34] **V.N. Mishra and R.P. Agarwal,** Effect of electrode material on sensor response, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 22, Issue 2, November 1994, Pages 121-125*
- [35] **X.Vilanova EL, J.Brezmes et al:** Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response. *Sensors and Actuators B* 1998, 48:425-431.
- [36] **D.E.Williams GSH, K.F.E.Pratt:** Detection of sensor Poisoning using self-diagnostic gas sensors. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1995, 91:3307-3308.
- [37] **D.E.Williams KFEP:** Resolving combustible gas mixtures using gas sensitive resistors with arrays of electrodes. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1996, 92:4497-4504.
- [38] **R. Lalauze, C. Pijolat, S. Vincent, L. Bruno,** High-sensitivity materials for gas detection. *Sensors and Actuators B, Volume 8, Issue 3, 1992, Pages 237-243*
- [39] **J.Puigcorbe aV, J.R.Morante:** Thermal fatigue modeling of micromachined gas sensors. *Sensors and Actuators B* 2003, 95:275-281.
- [40] **Figaro,** "Gas Sensors Digest Catalog" <http://www.figaro.co.jp/en/company1.html>
- [41] **V. Khatko et al.,** "Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template", *Sensors and Actuators B* 118 (2006), pp. 255-262
- [42] **K. Song et Al.,** "A micro hot-wire sensors for gas sensing applications", *Sensors and Actuators*, B102 (2004), pp. 1-6
- [43] **Y. Kim,** "Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate", *Sensors and Actuators*, B114 (2006), pp. 410-417
- [44] **D. Lee et al.,** "Sensing characteristics of epitaxially-grown tin oxide gas sensor on sapphire substrate", *Sensors and Actuators*, B77 (2001), pp. 90-94

- [45] **T. Lalinsky**, “GaAs based micromachined thermal converter for gas sensors”, *Sensors and Actuators, A142* (2008), pp. 147-152
- [46] **D. Briand et al.**, “Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors”, *Sensors and Actuators, B 68* (2000), pp. 223-233
- [47] **I. Gracia et al.**, “Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators, B77* (2001), pp. 409-415
- [48] **CNM Gas Sensor Group**, “Gas Sensors & Detector Devices”  
<http://www.cnm.es/proyectos/gassensors/>
- [49] **E2V**, “[gas sensors](http://www.e2v.com)”<http://www.e2v.com>
- [50] **Microsens**, “Semiconductor gas sensor MSGS” - <http://www.microsens.ch/products/gas.htm>
- [51] **I. Simon et al.**, “Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance”, *Sensors and Actuators B 73* (2001) 1-26
- [52] **C. Tsamis et al.**, “Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications”, *Sensors and Actuators B 95* (2003) 78-82
- [53] **R. Cavicchi et al.**, “Featured Article: Use of Microhotplates in the Controlled Growth and Characterization of Metal Oxides for Chemical Sensing”, *Journal of Electroceramics, 9* (2002), pp. 155-164
- [54] **C.-H. Shim et al.**, “Microsensor array with porous tin oxide thin films and microhotplate dangled by wires in air”, *Sensors and Actuators, B83* (2002), pp. 250–255
- [55] **H.Meixner U.Lampe**: Metal oxide sensors. *Sensors and Actuators B 1996, 33:198-202.*
- [56] **P.T.Moseley BCT**: *Solid states gas sensors. 1987. Book*
- [57] **N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama**, Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators, Volume 4, 1983, Pages 283-289*
- [58] **N.Yamazoe**: New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B 1991, 5:7-19.*
- [59] **M. Sauvan, C. Pijolat**, Selectivity Improvement of SnO<sub>2</sub> films by superficial metallic films. *Sensors and ActuatorsB, Volume 58, Issues 1–3, September 1999, Pages 295–301.*
- [60] **B.K.Min SDC**: Undoped and 0.1 wt.% Ca-doped Pt-catalyzed SnO<sub>2</sub> sensors for CH<sub>4</sub> detection. *Sensors and Actuators B 2005, 108:119-124*
- [61] **K.Steiner UH, G.Kuhner, G.Sulz, E.Wagner**: Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors for CO and CO<sub>2</sub> detection. *Sensors and Actuators B 1995, 24-25:529-531*
- [62] **Tinoco AV**: Improving the performance of micro-machined metal oxide gas sensors: Optimization of the temperature modulation mode via pseudo-random sequences. *Universitat Rovira I Virgili, 2006. Thesis*
- [63] **Barsan S-B, Göpel**: Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report. *Fresenius J Anal Chem 1999:387-304.*
- [64] **Figaro**: General information for TGS sensors. 2005. Online Database and **gas sensor MI-02** [<http://www.gaskiki.com/product/gas-sensor-specifications.html>]. *Web Page*
- [65] **R. Stone and P. A. Payne**, Measurement of the response of resistive sensors using logic oscillators and integrated frequency measurement, *Sensors and Actuators A: Physical Volume 76, Issues 1-3, 30 August 1999, Pages 431-436*
- [66] **Sami Gomri, J.L. Seguin, J. Guerin and K. Aguir**, “Adsorption-desorption noise in gas sensors : Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption”, *Sensors and Actuators B, 114* (2006) pp 451-459
- [67] **J. Samitier, J.M. López-Villegas, S. Marco, L. Cámara, A. Pardo, O. Ruiz, J.R. Morante**, A new method to analyse signal transients in chemical sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 18, Issues 1-3, March 1994, Pages 308-312*

- [68] **Tekin A. Kunt, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik**, Optimization of temperature programmed sensing for gas identification using micro-hotplate sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 53, Issues 1-2, 26 November 1998, Pages 24-43*
- [69] **A. Vergara, E. Llobet, J. Brezmes, P. Ivanov, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané, X. Correig**, Optimised temperature modulation of metal oxide micro-hotplate gas sensors through multilevel pseudo random sequences, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volumes 111-112, 11 November 2005, Pages 271-280*
- [70] **Kieu An Ngo, Pascal Lauque, Khalifa Aguir**, High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 124, Issue 1, 10 June 2007, Pages 209-216*
- [71] **Alexander Vergara, Eduard Llobet, Eugenio Martinelli, Corrado Di Natale, Arnaldo D'Amico, Xavier Correig**, Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 122, Issue 1, 8 March 2007, Pages 219-226*
- [72] **X.Huang**: Detecting pesticide residue by using modulating temperature over a single SnO<sub>2</sub>-based gas sensor. *Sensors and Actuators* 2003, 3:361-370.
- [73] **M.Schweizer-Berberich MZ, U.Weimar and al**: Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors and Actuators B* 2000, 65:91-93
- [74] **A.Heilig NB, U.Weimar and al**: Gas identification by modulating temperatures of SnO<sub>2</sub>-based thick film sensors. *Sensors and Actuators B* 1997, 43:45-51
- [75] **F.Parret PM, A.Martinez and al**: Improvement of micromachined SnO<sub>2</sub> gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode. *Sensors and Actuators B* 2006, 118:276-282.
- [76] **J.R.Huang**: Temperature modulation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensor. *Sensors and Actuators B* 2006, 114.
- [77] **V.Lantto TSR**: Equilibrium and non-equilibrium conductance response of sintered SnO<sub>2</sub> samples to CO. *Sensors and Actuators B* 1991, 5:103-107.
- [78] **T.Oyabu YM, R.Murai**: Carbon monoxide gas detector with shortened detecting cycle. *Sensors and Actuators B* 1990, 1:218.
- [79] **RP.Romppainen VL, S.Leppavuori**: Effect of water vapor on the CO response behavior of tin dioxide sensors in constant temperature and temperature-pulsed modes of operation. *Sensors and Actuators B* 1990, 1:73-78.
- [80] **P.Van Geloven MH, J.Roggen, and al**: The influence of relative humidity on the response of tin oxide gas sensors to carbon monoxide. *Sensors and Actuators B* 1991, 4:185.
- [81] **A.P.Lee BJR**: Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sensors and Actuators B* 1999, 60:35-42.
- [82] **R.Gutierrez-Osuna AG-G, N.Powar**: Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors. *Sensors and Actuators B* 2003, 93:57-66.
- [83] **X.Huang FM, Z.Pi and al**: Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators B* 2004, 99:444-450
- [84] **Y.Sun XH, F.Meng and al**: Study of influencing factors of dynamic measurements based on SnO<sub>2</sub> gas sensor. *Sensors* 2004, 4:95-104
- [85] **R.E.Cavicchi**: Fast temperature programmed sensing for micro-hotplate gas sensors. *IEEE electron device letters* 1995, 16:286-288.
- [86] **Göpel DS**: SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. *Sensors and Actuators* 1995, B:1-12.
- [87] **T.Artursson TE, I.Lundstrom and al**: Drift correction for gas sensors using multivariate methods. *Journal of chemometrics* 2000, 14:711-723
- [88] **P.T.Moseley JN, De Williams**: Techniques and mechanisms in gas sensing. 1991. Book
- [89] **G.Dreyfus JMM, et al**: Réseaux de Neurones, Méthodologie et applications. Eyrolles; 2004. Book

- [90] **C. Pijolat**, Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'Etain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante : application à la détection sélective des gaz, *Thèse. 1986 Ecole des Mines de St-Etienne*.
- [91] **N.Barsan DK, U.Weimar**: Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B 2007, 121:18-35*.
- [92] **E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, D. López, X. Correig**, Electrical equivalent models of semiconductor gas sensors using PSpice, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 77, Issues 1-2, 15 June 2001, pp 275-280*
- [93] **I. Simon et al**, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", *Sensors and Actuators B 73 (2001) 1-26*
- [94] **C. Tsamis et al**, "Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications", *Sensors and Actuators B 95 (2003) 78-82*
- [95] **L. Sheng et al.**, "A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering", *Sensors and Actuators, B49 (1998), pp. 81-87*
- [96] **S. Semancik et al.**, "Microhotplate platforms for chemical sensor research", *Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 579-591*
- [97] **J. Jakovenko, T. Lalinsky, M. Drzik, M. Ivanova, G. Vanko, M. Husak**, GaN, GaAs and Silicon based Micromechanical Free Standing Hot Plates for Gas Sensors, *Procedia Chemistry, Volume 1, Issue 1, September 2009, Pages 804-807*
- [98] **G.S.Korotchenkov SVD, V.I.Brynzari**: Processes development for low cost and low power consuming SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors (TFGS). *Sensors and Actuators B 1999, 54:202-209*
- [99] **K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiß, R. Moos**, Zeolites — Versatile materials for gas sensors, *Solid State Ionics, Volume 179, Issue 40, 31 December 2008, Pages 2416-2423*
- [100] **V. Khatko et al.**, "Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template", *Sensors and Actuators B 118 (2006), pp. 255-262*
- [101] **K. Song et Al.**, "A micro hot-wire sensors for gas sensing applications", *Sensors and Actuators, B102 (2004), pp. 1-6*
- [102] **D. Lee et al.**, "Sensing characteristics of epitaxially-grown tin oxide gas sensor on sapphire substrate", *Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 90-94*
- [103] **T. Lalinsky**, "GaAs based micromachined thermal converter for gas sensors", *Sensors and Actuators, A142 (2008), pp. 147-152*
- [104] **Y. Kim**, "Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate", *Sensors and Actuators, B114 (2006), pp. 410-417*
- [105] **D. Briand and al.**, "Integration of MOX gas sensors on polyimide hotplates", *Sensors and Actuators B130 (2008), p. 430-435*
- [106] **FIS Intelligent Sensors**, "Gas Sensors", <http://www.fisinc.co.jp/Enew051111/products/basic.htm>
- [107] **Figaro**, "Gas Sensors Digest Catalog", <http://www.figaro.co.jp/en/company1.html>
- [108] **D. Briand et al.**, "Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors", *Sensors and Actuators, B 68 (2000), pp. 223-233*
- [109] **I. Gracia et al.**, "Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators, B77 (2001), pp. 409-415*
- [110] **CNM Gas Sensor Group**, "Gas Sensors & Detector Devices", <http://www.cnm.es/projectes/gassensors/>
- [111] **M. Graf, S. Taschini, P. Kaser, C. Hagleitner, A. Hierlemann, and H. Baltes**, "Digital mos-transistor-based microhotplate array for simultaneous detection of environmentally relevant gases," in *IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical Systems*, Jan. 25–29, 2004, pp. 351–354
- [112] **E2V**, "[gas sensors](http://www.e2v.com)", <http://www.e2v.com>
- [113] **Microsens**, "Semiconductor gas sensor MSGS", <http://www.microsens.ch/products/gas.htm>

- [114] **I. Simon et al.**, “Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance”, *Sensors and Actuators B* 73 (2001) 1-26
- [115] **C. Tsamis et al.**, “Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications”, *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 78-82
- [116] **R. Cavicchi et al.**, “Featured Article: Use of Microhotplates in the Controlled Growth and Characterization of Metal Oxides for Chemical Sensing”, *J. of Electroceramics*, 9 (2002), p155-164
- [117] **L. Sheng et al.**, “A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering”, *Sensors and Actuators*, B49 (1998), pp. 81-87
- [118] **Cs. Ducso et al.**, “Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation”, *Sensors and Actuators*, A60 (1997), pp. 235-239
- [119] **S. Semancik et al.**, “Microhotplate platforms for chemical sensor research”, *Sensors and Actuators*, B77 (2001), pp. 579-591
- [120] **J. Cerdà Belmonte et al.**, “High-temperature low-power performing micromachined suspended micro-hotplate for gas sensing applications”, *Sensors and Actuators*, B114 (2006) 826-835
- [121] **C.-H. Shim et al.**, “Microsensor array with porous tin oxide thin films and microhotplate dangled by wires in air”, *Sensors and Actuators*, B83 (2002), pp. 250–255
- [122] **A. Tserepi**, “Fabrication of suspended thermally insulating membranes using frontside micromachining of the Si substrate: characterization of the etching process”, *Journal of micromechanics and microengineering*, 13 (2003), pp. 323-329
- [123] **Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik**, Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 77, Issue 3, 10 July 2001, Pages 597-613*
- [124] **I. Elmi, S. Zampoli, E. Cozzani, et.al**, Development of ultra low power consumption hotplate for gas sensing applications, *IEEE Sensors V.Daegu, South Korea, 2006, pp243-246*
- [125] **B.U. Moon, J.-M. Lee, Ch.H. Shim, M.-B. Lee, J.-Hyun Lee, D.-D. Lee, J.-Ho Lee**, Silicon Bridge type Micro gas sensor array, *Sensors and Actuators B*, 108, (2005), pp271-277
- [126] **X. Du, S.M. George**, “Thickness dependence of sensor response for CO gas sensing by tin oxide films grown using atomic layer deposition” *Sensors and Actuators B: Chemical – 23/08/2008*
- [127] **C. Nayral, E. Viala, V. Colliere, P. Fau, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret**, Synthesis and use of a novel SnO<sub>2</sub> nanomaterial for gas sensing, *Applied surface science* 164, (2000) pp219-226
- [128] **N. Yamazoe et N. Miura**, “Some basic aspects of semiconductor gas sensors”, *Dans: S. Yamauchi, Chemical Sensor Technology, N Y, 4 (1992), pp. 19-42.*
- [129] **C. Xu et al.**, “Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements” *Sensors and Actuators*, B3 (1991), pp. 147-155
- [130] **G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone, P. Siciliano**, A Study of the catalytic activity and sensitivity to different alcohols of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Sensors and Actuators B* 111-112 (2005) pp78-83
- [131] **Nowakowski P., Villain S., Aguir K., Guérin J., Kopia A., Kusinski J., Guinneton F., Gavarri J.R.** Microstructure and electrical properties of RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite thin films. *Thin Solid Films*, vol518, Issue 10, March 2010, pp 2801-2807.
- [132] **J. Herran, G.G. Mandayo, E. Castano**, Solid state gas sensor for fast carbon dioxide detection, *Sensors and actuators B* 129 (2008) pp.705-709
- [133] **K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri**, Semiconductor MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 93, Issues 1-3, 1 August 2003, Pages 562-565*
- [134] **H. Vidal, J. Kaspar, C. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordon, V. Perrichon, F. Fally**, Redox behavior of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides : Influence of redox treatments on high surface area catalysts, *Applied Catalysts B*, vol27, Issue1, june2000, pp 49-63

- [135] **Xue, X. Y. et al.** Synthesis and H<sub>2</sub>S sensing properties of CuO-SnO<sub>2</sub> core/shell PN-junction nanorods. *J. Phys. Chem. C* 112, (2008),12157-12160
- [136] **Hwang, I.-S. et al.** Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO<sub>2</sub> core-shell nanowires. *Sensors and Actuators, B* 148,(2010) 595-600
- [137] **A. Chapelle, F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, Ph. Tailhades,** CO<sub>2</sub> sensing properties of semiconducting copper oxide and spinel ferrite nanocomposite thin film, *Applied Surface Science, Volume 256, Issue 14, 1 May 2010, Pages 4715-4719*
- [138] **E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet,** Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 127, Issue 1, 20 October 2007, Pages 137-142*
- [139] **Paolo Bondavalli, Pierre Legagneux, Didier Pribat,** Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 140, Issue 1, 18 June 2009, Pages 304-318*
- [140] **J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape & P. Barbara,**« Mechanism of NO<sub>2</sub> Detection in Carbon Nanotube Field Effect Transistor Chemical Sensors », *Appl. Phys. Lett.* 88, 123112 (2006)
- [141] **R. Chen, H.C. Choi, S. Bangsaruntip & al.,** « An investigation of the Mechanism of Electronic Sensing of Protein Adsorption on Carbon Nanotube Devices » *J.Am.Chem.Soc.*, 126, pp.1563-1568 (2004)
- [142] **Jing Li & al.** « A Gas Sensor Array Using Carbon Nanotubes and Microfabrication Technology » *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 \_11\_ H100-H102 \_2005
- [143] **NASA – Gas Sensors :**  
[http://www.nasa.gov/centers/ames/research/technologyonepagers/gas\\_detection.html](http://www.nasa.gov/centers/ames/research/technologyonepagers/gas_detection.html)
- [144] Thèse de doctorat 3<sup>è</sup> cycle de **Mamadou Marcel Diarra** : Etude théorique des nanofils semiconducteurs. *Université des sciences et technologies de Lille, mars 2009.*
- [145] **Le Viet Thong, Nguyen Duc Hoa, Dang Thi Thanh Le, Do Thanh Viet, Phuong Dinh Tam, Anh-Tuan Le, Nguyen Van Hieu,**“On-chip fabrication of SnO<sub>2</sub>-nanowire gas sensor: The effect of growth time on sensor performance” *Sensors and Actuators B: Chemical – 24/02/2010*
- [146] **In-Sung Hwang, Eui-Bok Lee, Sun-Jung Kim, Joong-Ki Choi, Jung-Ho Cha, Ho-Jun Lee, Byeong-Kwon Ju, Jong-Heun Lee,** “Gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanowires on micro-heater” *Sensors and Actuators B: Chemical – 02/10/2009*
- [147] **N.M. Shaalan, T. Yamazaki, T. Kikuta,** Synthesis of metal and metal oxide nanostructures and their application for gas sensing, *Materials Chemistry and Physics, Volume 127, Issues 1-2, 16 May 2011, Pages 143-150*
- [148] **E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri,** Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors, *Progress in Materials Science, Volume 54, Issue 1, January 2009, Pages 1-67*
- [149] **Fan Yang, David K. Taggart and Reginald M. Penner,** Fast, Sensitive Hydrogen Gas Detection Using Single Palladium Nanowires That Resist Fracture, *Nano Lett.*, 2009, 9 (5), pp 2177–2182
- [150] **Kui-Qing Peng, Xin Wang, and Shuit-Tong Lee,** Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires, *Applied Physics Letters / Volume 95 / Issue 24, 2009*
- [151] **Joong-Ki Choi, In-Sung Hwang, Sun-Jung Kim, Joon-Shik Park, Soon-Sup Park, Unyong Jeong, Yun Chan Kang, Jong-Heun Lee,** “Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers”, *Sensors and Actuators B: Chemical – 16/07/2010*
- [152] **J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux,** Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation, *Thin Solid Films, Volume 490, Issue 1, 21 October 2005, Pages 28-35*
- [153] **J. Brunet, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron,** On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 130, Issue 2, 28 March 2008, Pages 908-916*

- [154] **D. Rebiere et. al.**, Surface acoustic wave detection of organophosphorus compounds with fluoropolyol coatings, *Sensors and Actuators B*, vol 43, issues 1-3, (1997), pp34-39
- [155] **Hua Bai and Gaoquan Shi**, Gas Sensors Based on Conducting Polymers (Review), *Sensors* 2007, 7(3), 267-307
- [156] **Manoj Kumar Ram, Özlem Yavuz, Vitawat Lahsangah and Matt Aldissi**, CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 106, Issue 2, 13 May 2005, Pages 750-757
- [157] **Gudrun Bunte, Jürgen Hürtten, Heike Pontius, Kerstin Hartlieb and Horst Krause**, Gas phase detection of explosives such as 2,4,6-trinitrotoluene by molecularly imprinted polymers, *Analytica Chimica Acta*, Volume 591, Issue 1, 15 May 2007, Pages 49-56
- [158] **M.Schweizer-Berberich SS, W.Gopel and al:** Filters for tin dioxide CO gas sensors to pass the UL2034 standard. *Sensors and Actuators B* 2000, 66:34-36
- [159] **M. Fleischer, M. Seth, C. -D. Kohl, H. Meixner**, A selective H<sub>2</sub> sensor implemented using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-films which are covered with a gas-filtering SiO<sub>2</sub> layer, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 36, Issues 1-3, October 1996, Pages 297-302
- [160] **S. Jansat, K. Pelzer, J. García-Antón, R. Raucoles, K. Philippot, A. Maisonnat, B. Chaudret, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu**, Synthesis of New RuO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> Composite Nanomaterials and their Application as Catalytic Filters for Selective Gas Detection, *Advanced Functional Materials* Volume 17, Issue 16, pages 3339–3347, November, 2007
- [161] **S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli**, Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO<sub>2</sub> microsensors based on sol-gel thin film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 77, Issues 1-2, 15 June 2001, 503-511
- [162] **R. E. Cavicchi, J. S. Suehle, K. G. Kreider, M. Gaitan, P. Chaparala**, Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplate gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 33, Issues 1-3, July 1996, pp 142-146
- [163] **M. Schweizer-Berberich, M. Zdralek, U. Weimar, W. Göpel, T. Viard, D. Martinez, A. Seube, A. Peyre-Lavigne**, Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 65, Issues 1-3, 30 June 2000, Pages 91-93
- [164] **M. Jaegle, J. Wöllenstein, T. Meisinger, H. Böttner, G. Müller, T. Becker, C. Bosch-v.Braunmühl**, Micromachined thin film SnO<sub>2</sub> gas sensors in temperature-pulsed operation mode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 57, Issues 1-3, 7 September 1999, Pages 130-134
- [165] **A. Burresti, A. Fort, S. Rocchi, B. Serrano, N. Ulivieri, V. Vignoli**, Dynamic CO recognition in presence of interfering gases by using one MOX sensor and a selected temperature profile, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 106, Issue 1, 29 April 2005, Pages 40-43
- [166] **G Faglia, G Sberveglieri**, Micromachined gas sensors operated by fast pulsed temperature mode for environmental pollutants, *Proceedings 6th Micro Systems Technologies*, VDE-Verlag Berlin, 12/1998
- [167] **Libor Gajdošík**, The concentration measurement with SnO<sub>2</sub> gas sensor operated in the dynamic regime, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 106, Issue 2, 13 May 2005, Pages 691-699
- [168] **R. Gutierrez-Osuna, A. Gutierrez-Galvez, N. Powar**, Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 93, Issues 1-3, 1 August 2003, Pages 57-66.
- [169] **A. Ortega et.al**, An intelligent detector based on temperature modulation of gas sensor with a digital signal processor, *Sensors&Actuators B78* (2001) 32-39
- [170] **B. Yea et.al**, Improvement of concentration-estimation algorithm for inflammable gases utilizing fuzzy rule-based neural networks, *Sensors&Actuators B56* (1999) 181-188
- [171] **JR. Huang et.al**, Temperature modulation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensor, *Sensors&Actuators B114* (2006) 1059-1063
- [172] **M. Baroncini et.al**, A simple interface circuit for micromachined gas sensors, *Sensors&Actuators A109* (2003) 131-136

- [173] **G. Barillaro et.al.**, A novel power-controlling approach for integrated conductometric gas sensors, *Procedia Chemistry, Volume 1, Issue 1, September 2009, 188-191*
- [174] **Sunita Mishra et.al.**, Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 97, Issues 2-3, 1 February 2004, Pages 387-390*
- [175] **E. Comini et.al.**, UV light activation of tin oxide thin films for NO<sub>2</sub> sensing at low temperatures, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 78, Issues 1-3, 30 August 2001, Pages 73-77*
- [176] **BPJ. De Lacy Costello et.al.**, Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 134, Issue 2, 25 September 2008, Pages 945-952.*
- [177] **J.D. Prades et.al.**, Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO<sub>2</sub> nanowires, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 140, Issue 2, 16 July 2009, Pages 337-341*
- [178] **Site web Alpha MOS** : <http://www.alpha-mos.com>
- [179] **T. Fujita and K. Maenaka**, Integrated multi-environmental sensing-system for the intelligent data carrier, *Sensors & Actuators A 3182 (2002) 1-8.*
- [180] **J.W. Lim et.al.**, Heating power-controlled micro-gas sensor array, *Sensors & actuators B77 (2001) 139-144.*
- [181] **D.S. Lee et.al.**, A microsensor array with porous tin oxide thin films and microhotplate dangled by wires in air, *Sensors & Actuators B83 (2002) 250-255.*
- [182] **K. Manoli et.al.**, Capacitive sensor arrays with controllable deposition of the sensing polymer area for VOCs applications : Design and measurement considerations, *Procedia Chemistry, Volume 1, Issue 1, September 2009, Pages 176-179*
- [183] **M. Kitsara et.al.**, Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays, *Sensors & Actuators B127 (2007) 186-192.*
- [184] **Ch.Lim et.al.**, Development of SAW-based multi-gas sensor for simultaneous detection of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, *Sensors & Actuators B 154 (2011) 9-16 .*
- [185] **K. Benkstein, B. Raman, Ch.B. Montgomery, C. J. Martinez and S. Semancik**, Microsensors in dynamic backgrounds : Toward real-time breath monitoring, *IEEE Sensors journal, vol10, n°1, jan2010, 137-144.*
- [186] **F. L. Lewis**, Livre "Wireless Sensor Networks, Smart Environments: Technologies, protocols and applications", 2005, ed D.J Cook and S.K Das, John Wiley.
- [187] **G. Tarapata et.al.**, Construction of wireless sensor for harsh environment operation, *Procedia Chemistry vol1 (2009) 465-468.*
- [188] **T. T. Thai et.al.**, Development of a fully-integrated ultrasensitive wireless sensor utilizing carbon nanotubes and surface Plasmon theory, *2008 Electronic Components and technology Conference, proc. 436-439.*
- [189] **Li Yang et.al.**, A novel Conformal RFID-Enable module utilizing Inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas-detection applications, *IEEE antennas and wireless propagation letters, vol8 (2009) 653-656.*
- [190] **E. Gerecht et.al.**, Chirped-pulse terahertz spectroscopy for broadband trace gas sensing, *Vol. 19, No. 9 / Optics express, avril 2011, 8973-8984.*



- [191] **C.Nayral TO-E, A.Maisonnat and al:** A novel mechanism for the synthesis of tin/tin oxide nanoparticles of low dispersion and of nanostructured SnO<sub>2</sub> for the sensitive layers of gas sensors. *Advanced Materials* 1999, 11:61-63
- [192] **C.Nayral EV, V.Colliere and al:** Synthesis and use of a novel SnO<sub>2</sub> nanomaterial for gas sensing. *Applied Surface Science* 2000, 164:219-226.
- [193] **C. Rossi, P. Temple-Boyer et D. Estève,** "Realization and performance of thin SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> membrane for microheater applications", *Sensors and Actuators, A64 (1998), pp. 241-245*
- [194] **P. Menini et al.,** "High performances of new microhotplate for gas sensors", *Euroensors XXII proceedings, (sept.2008), Dresden, Germany*
- [195] **M. Saadaoui,** "Optimisation des circuits passives micro-ondes suspendus sur membrane diélectrique", *Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2005).*
- [196] **C. Alépée,** "Technologies for High Temperature Silicon Microreactors", *Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2001)*
- [197] **H. Chalabi, Ph. Menini, L. Salvagnac, V. Conedera, K. Aguir, K. Ngo,** Development of Integrated Smart Nose based on WO<sub>3</sub> Semi-Conducting Gas Sensors, *20th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XX), Göteborg (Sweden), 17-20 September 2006*
- [198] **Microdrop Technologies :**  
<http://www.microdrop.de/wDeutsch/technology/microdrop.shtml?navid=28>
- [199] **Science, Technologies & Services Ltd,**  
[http://www.sts-israel.com/files/pdf/BPR-100\\_PFO4N022R1.pdf](http://www.sts-israel.com/files/pdf/BPR-100_PFO4N022R1.pdf)
- [200] **N.P. Yoboue, Ph. Menini, H. Chalabi, V. Conedera, L. Salvagnac, E. Scheid,** Development of a Micro-hotplate for different Metal Oxide Gas Sensors with High Operating Temperatures, *18th Workshop on Micromachining, Micromechanics and Microsystems, (MME 2007), 16-18 sept. 2007, Guimaraes, Portugal, proceeding pp.191-194. (Rapport LAAS 06672)*
- [201] **W. Shen et al.,** "The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method" *Thin Solid Films, 483 (2005), pp. 382- 387*
- [202] **L.Fadel-Taris, S.Poirier, S.Vinsonneau, F.Mesnilgrete, P.Temple Boyer,** Experimental temperature compensation on drop-on-demand inkjet printing, *Micro and Nanosystems, Vol.2, N°2, pp.137-141, Juin 2010*
- [203] **V. Conedera et al.,** "Manufacturability of gas sensor with ZnO nanoparticles suspension deposited by Ink Jet printing" *SPIE Photonics West (jan 2010), San Francisco, CA, USA.*
- [204] **F.Mesnilgrete, V.Conedera, N.Yoboue, P.Menini, N.Fabre,** Geometric control of inkjet printing features using ethylene glycol and diethylene glycol in ZnO nanoparticules ink, *NanoTech 2010, Anaheim (USA), 21-25 Juin 2010, 2p., Rapport LAAS N°10094*
- [205] **V. Conedera et al.,** "Fabrication of activated carbon electrodes by inkjet deposition" *4<sup>th</sup> ICONS (2009)*
- [206] **P. Yoboue, Ph. Ménini, C. Tropis, P. Fau, André Maisonnat,** Performances Of A New Generation Of Metal Oxide Gas Sensor Based On Nanostructured-SnO<sub>2</sub> And On High Operating Temperature Microhotplate, *European Conference MME, Toulouse (France) September 2009*
- [207] **J.M.Ducere SO:** Introduction au calcul atomistique: Les codes VASP et TURBOMOLE. LAAS-CNRS; 2007
- [208] **Approche DFT** [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/DFT.pdf]
- [209] **A.Hemeryck, J.M.Ducere, A.Esteve, M.Djafari Rouhani, G.Landa, P.Menini, C.Tropis, A.Maisonnat, P.Fau, B.Chaudret,** Multiscale Approach for Numerical Predictions of Metal Oxide GAs Sensor Responses to CO, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O gases, *Rapport final projet APROCHCO<sub>2</sub> - Rapport LAAS N°09723, Décembre 2009*
- [210] **Batzill M:** Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>. *Sensors* 2006, 6:1345-1366.
- [211] **Matthias Batzill UD:** the surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface Science* 2005:47-154

- [212] **P.T.Moseley BCT:** *Solid states gas sensors. Book, 1987*
- [213] **S.Emiroglu NB, U.Weimar, V.Hoffman:** In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films 2001, 391:176-185*
- [214] **D.Khol:** Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices. *Sensors and Actuators 1989:71-113*
- [215] **A. Hemeryck, JM Ducéré, A. Estève, M. Djafari Rouhani, G. Landa, C. Tropis, P.Ménini, A. Maisonnat, P. Fau, B. Chaudret,** Multiscale modelling of gas sensors response to mixture of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Exposure, *E-MRS Conférence, Strasbourg, France, june 8-12, 2009*
- [216] **J.-M. Ducéré, A. Hemeryck, A. Estève, M. Djafari Rouhani, G. Landa, C. Tropis, P. Ménini, A. Maisonnat, P. Fau, B. Chaudret,** CO and CO<sub>2</sub> detection by SnO<sub>2</sub>: a DFT study, *E-MRS Confer., Strasbourg, France, 8-12 june 2009*
- [217] **A. Hemeryck, J.M. Ducéré, A. Estève, M. Djafari Rouhani, G. Landa, C. Tropis, P.Menini, A.Maisonnat, P. Fau and B.Chaudret** Modeling of Metal Oxide Gas sensors using a Multiscale approach, *Journal of Computational Chemistry, 2011, DOI: 10.1002/jcc.21959*
- [218] **N.F. Mott, R.W. Gurney,** "Electronic Processes in Ionic Crystals, *New York, 1940, (Book Chap5)*
- [219] **U. Weimar, W. Göpel,** "AC Measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities, *Sensors and Actuators B 26-27 (1995) pp13-18*
- [220] **S. Birlasekaran et.al.** "Frequency response characteristics of gas sensors", *Measurement, Volume 26, Issue 4, December 1999, Pages 229-247*
- [221] **P. Menini, E. Scheid, F. Parret, G. Sarrabayrouse, A. Martinez,** Nanosensoflex Final report, *Rapport LAAS No05518, Contrat Nanosensoflex G5RD CT 2002 00722, Rapport Final juillet 2005*
- [222] **D.Lagrange, P.Fadel, B.Franc, C.Tropis,** Banc de caractérisation pour capteurs de gaz, *Rapport LAAS N°09097, Mars 2009, 40p.*
- [223] **F. Parret, P. Menini, A. Martinez, K. Soulantica, A. Maisonnat, B. Chaudret,** Optimised Dynamic Temperature Operating Mode Specifically Dedicated To Micromachined SnO<sub>2</sub> Gas Sensors, *19th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XIX), Barcelona (spain), 11-14 September 2005, proc. Vol. II, WPa3*
- [224] **F.Parret, P.Menini, A. Martinez, K.Soulantica, A.Maisonnat, B.Chaudret,** Improvement Of Micromachined SnO<sub>2</sub> Gas Sensors Selectivity By Optimised Dynamic Temperature Operating Mode, *Sensors and Actuators B 118 (octobre 2006), pp 276-282*
- [225] **C. Tropis, Ph. Menini, A. Martinez, F. Blanc, B. Franc, P. Fadel, D. Lagrange, P. Fau, A. Maisonnat, B. Chaudret,** Characterization of dynamic Measurement with Nanoparticular SnO<sub>2</sub> Gas Sensors, *European Conference MME, Toulouse (France) September 2009*
- [226] **D. Chabi,** « Analyse et traitement du signal du capteur de gaz conductimétrique par réseau de neurones », *Rapport de stage de Master2 Micro et nanosystèmes, LAAS, juil.2008*
- [227] **G.Montseny JA, B.Mbodje:** Optimal models of fractional integrators and application to systems with fading memory. In *Systems, Man and Cybernetics, 1993 Systems Engineering in the Service of Humans. 1993: 65-70*
- [228] **L. Reindl, A. Pohl, G. Scholl, R. Weiglel** "A wireless pressure measurement system using a saw hybrid sensor" *IEEE MTT-S, vol. 48, no. 12 pp. 2730-2735.2000*
- [229] **L. Reindl, A. Pohl, G. Scoll, R. Weigel** "SAW based radio sensor system" *IEEE Sensor J., Vol.1, No.1, pp. 68-78. 2001*
- [230] **Mateusz Pasternak** "Hypersonic generator for SAW gas sensors" *IEEE sensors proceeding, pp. 888-891. 2004*
- [231] **A. Stelzer, S. Scheibholfer, S. Schuster, R. Teichmann** "Wireless sensor marking and temperature measurement with SAW identification tags" *J. Measurement vol. 41, pp. 579-588. 2008*
- [232] **S. Tourette, L. Chommeloux, J.F. Le Guen, J.M. Friedt, P. Ménage, G. Collin, R. Staraj, D. Hermelin, S. Ballandras, C. Luxey, P. Le Thuc,** Capteur SAW implantable dédié à la télémessure de la température et de la pression artérielle : le projet ANR-TECSAN CIMPA, *IRBM 31 (2010) 101-106*

- [233] **Chunbae Lim, Wen Wang, Sangsik Yang, Keekeun Lee**, Development of SAW-based multi-gas sensor for simultaneous detection of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, *Sensors and Actuators B*, vol.154 issue1 (2011), pp 9-16
- [234] “**RFID techniques, enjeux et acteurs**”; *J. Veille Technologique* No. 32 Sept/Oct. 2005
- [235] **Rajit Gadh, et al.** “RFIDVA Unique Radio Innovation for the 21st Century”; *Proceedings of the IEEE*, Vol.98, No.09, pp.1546 -1549, 2010
- [236] **Sumit Roy, Vikram Jandhyala, Joshua R. Smith, David J. Wetherall, Brian P. Otis, Ritochit Chakraborty, Michael Buettner, Daniel J. Yeager, You-Chang Ko, and Alanson P. Sample**, “RFID: From Supply Chains to Sensor Nets”; *Proceedings of the IEEE*, Vol.98, No.09, pp.1583 -1592, 2010
- [237] **Li Yang, Rongwei Zhang, Daniela Staiculescu, C. P. Wong, and Manos M. Tentzeris**, “A Novel Conformal RFID-Enabled Module Utilizing Inkjet-Printed Antennas and Carbon Nanotubes for Gas-Detection Applications”; *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, Vol. 8., pp.653-656, 2009
- [238] **Rahul Bhattacharyya, Christian Floerkemeier, and Sanjay Sarma**, “Low-Cost, Ubiquitous RFID-Tag-Antenna-Based Sensing”; *Proceedings of the IEEE*, Vol.98, No.09, pp.1593 -1600, 2010
- [239] **Davide Dardar, Raffaele D’Errico, Christophe Roblin, Alain Sibille, and Moe Z. Win**, “Ultrawide Bandwidth RFID: The Next Generation?”; *Proceedings of the IEEE*, Vol.98, No.09, pp.1570 -1582, 2010
- [240] **Thierry Lacrevez** « Caractérisation hyperfréquence de matériaux isolants de haute permittivité en vue de l’intégration de fonctions passives dans les circuits intégrés avancés » *Thèse de Doctorat de l’université de Savoie*, 2005
- [241] **X.H Jiao, P. Guillon, L. Bermudez and P. Auxemery** “Whispering-Gallery Modes of Dielectric Structures: Applications to Millimeter-Wave Bandstop Filters”; *IEEE MTT*, Vol.35, No.12, pp.1169-1173, 1987
- [242] **M Saàdaoui** « Optimisation des circuits passifs micro-ondes suspendus sur membrane diélectrique ». *Thèse de doctorat de l’Université Paul Sabatier de TOULOUSE*, 2005
- [243] **F. Bouchriha** « Développement de filières technologiques dédiées à l’intégration de microsystèmes millimétriques sur silicium ». *Thèse de doctorat de l’Université Paul Sabatier de TOULOUSE*, 2005
- [244] **B. Bianco, M. Parodi**, "Determination of the propagation constant of uniform microstrip lines", *Alta Frequenza*, vol. XLV, No.2, pp. 135-142, Feb. 1976
- [245] **F. Nigon, D. Cros, S. Verdeyme, M. Aubourg, P. Guillon**, “Full wave electromagnetic analysis of planar Whispering Gallery mode DRO”, *Electronics Letters*, vol33, n°8, pp668-669, avril 1997
- [246] **F. Nigon**, “Conception de circuits planaires micro-ondes à mode de galerie des résonateurs diélectriques”, *Thèse de doctorat de l’université de Limoges*, juillet 1997
- [247] **D. Cros and P. Guillon** “ Whispering Gallery Dielectric Resonator Modes for W-Band Devices”; *IEEE MTT*, Vol.38, No.11, pp.1667-1674, 1990
- [248] **Dominique Cros** «les “Whispering Gallery” modes des résonateurs diélectriques : application aux oscillateurs et combineurs de puissance millimétriques ». *Thèse de doctorat de l’Université de Limoges*, 1990
- [249] **X.H. Jiao, L.A. Bermudez and P. Guillon** “Resonant frequencies of whispering-gallery dielectric resonator modes”; *IEEE proceeding*, Vol.134, No6, pp.497-501, 1987
- [250] **G. Boudouris**, « Phénomènes de relaxation diélectrique présentés par les gaz dans le domaine des microondes », *J. Rivista del Nuovo Cimento*, vol. 01, no. 1 pp. 1-56. 1969
- [251] **M.D. Balachandran, S. Shrestha, M. Agarwal, Y. Lvov, K. Varahramyan**, SnO<sub>2</sub> capacitive sensor integrated with microstrip patch antenna for passive wireless detection of ethylene gas, *Journal Electronics Letter*, vol. 44, no. 7 pp. 464-466. (2008)
- [252] **H. Hallil, F. Chebila, P. Ménini and H. Aubert**, Feasibility of Passive Gas Sensor based on Whispering Gallery Modes and its RADAR Interrogation: theoretical and experimental investigations, *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 116, Issue 5, May 2010, pp. 38-48

- [253] **H. Hallil, Ph. Menini, H. Aubert**, New Microwave Gas Detector Using Dielectric Resonator Based on a Whispering-Gallery-Mode, *European Microwave conference, Rome (Italy), 29<sup>th</sup> September – 1<sup>st</sup> October 2009*
- [254] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**, Novel Microwave Gas Sensor using Dielectric Resonator with SnO<sub>2</sub> Sensitive Layer, *23<sup>th</sup> European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XXIII), Lausanne (Switzerland), September 2009*
- [255] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**, Novel Microwave Gas Sensor using Dielectric Resonator, *international Conference IEEE Sensors, Christchurch, New Zealand, October 2009, pp226-228, Rapport LAAS 09555.*
- [256] **H.Hallil, P.Menini**, Nouveau détecteur de gaz à partir d'un résonateur hyperfréquence à modes de galerie, *16ème Journées Nationales Microondes (JNM 2009), Grenoble (France), 27-29 Mai 2009 et 12ème Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM 2009), Lyon (France), Mai 2009, 4p. LAAS n°09260.*
- [257] **F. Chebila**, Lecteur Radar pour capteurs passifs à transduction radio fréquence, *Thèse de L'institut National Polytechnique de Toulouse, mars2011, Rapport LAAS N°11231.*
- [258] **F.Chebila, M. M.Jatlaoui, P.Pons, H.Aubert** "Interrogation radar de micro-capteur de pression à transduction électromagnétique" *16èmes Journées Nationales Microondes (JNM 2009), Grenoble (France), 27-29 Mai 2009, 4p*
- [259] **F.Chebila, M. M.Jatlaoui, P.Pons, H.Aubert**, "Reconfigurable multi-band scatterers for micro-sensors identification" *IEEE 2009 International Symposium on Antennas and Propagation (APS 2009), Charleston (USA), 1-5 Juin 2009, 4p*
- [260] **F.Chebila, M. M.Jatlaoui, P.Pons, H.Aubert**, "Pressure measurement from the RADAR interrogation of passive sensors" *Rapport LAAS N°10431, Juillet 2010, 4p*
- [261] **T.Thai , F.Chebila , M. M.Jatlaoui , P.Pons , H.Aubert , G.R.Dejean , E.Tentzeris , R.Plana** "A novel passive wireless ultrasensitive RF temperature transducer for remote sensing and identification utilizing radar cross sections variability" *Rapport LAAS N°10432, Juillet 2010, 4p*
- [262] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**, Feasibility of Wireless Gas Detection with an FMCW Radar Interrogation of Passive RF Gas Sensor, *International Conference IEEE Sensors, Hawaii, 1-4 November 2010. Pp759-762, Rapport LAAS 10577.*

### 3<sup>ème</sup> Partie

- [263] **X.L.Han, G.Larrieu, P.F.Fazzini, E.Dubois**, Realization of ultra dense arrays of vertical silicon NWs with defect free surface and perfect anisotropy using a top-down approach, *Microelectronic Engineering, Vol.88, N°8, pp.2622-2624, Juin 2011*
- [264] **J.S. Wright, Wantae Lim, B.P. Gila, S.J. Pearton, Jason L. Johnson, Ant Ural, F. Ren**, Hydrogen sensing with Pt-functionalized GaN nanowires, *Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 140, Issue 1, 18 June 2009, Pages 196-199*
- [265] **P. Menini, C.H. Shim, A. Gaudon, F. Loubet**, Chemoresistor type gas sensor having a multi-storey architecture, *patent 11305707.9-2204 - ALPHA MOS, LAAS-CNRS - déposé le 8/06/2011*



# CV DETAILLÉ : Activités d'Enseignement et de Recherche

## 1 – Identification

- Nom patronymique : **MENINI**
- Prénom : **Philippe**
- Grade : Maître de Conférences Toulouse III
- Section CNU : 63<sup>e</sup> section
- Date de naissance : 9/12/1970
- Nationalité : Française
- Etablissement : Université Paul Sabatier
- Ecole Doctorale : GEET
- Adresse professionnelle : LAAS-CNRS, 7 av. du Colonel Roche 31077 Toulouse cx4
- Tél. : 05 61 33 62 18
- Adresse électronique : menini@laas.fr

## 2 – Parcours Universitaire

- 1998 – Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle Université Paul Sabatier (11/02/1998)
- 1993 – DEA CCMM (Conception de Circuits Microélectroniques et Microsystèmes) – UPS – mention B (rang 1e)
- 1992 – Maitrise EEA (Electronique Electrotechnique Automatique) – UPS
- 1991 – Licence EEA – UPS
- 1990 – DEUG SPI (Sciences pour l'ingénieur) – UPS

## 3 – Parcours Professionnel

- 1998-1999 : Attaché Temporaire à l'Enseignement et à la Recherche (ATER) – UPS
- Sept 1999 : Maître de Conférences Stagiaire – UPS
- Sept 2000 : Titularisation MCF – UPS

### Résumé du Déroulement de ma carrière :

J'ai obtenu mon Doctorat de l'université Paul Sabatier, au LAAS, en février 1998. Après deux années en tant qu'Attaché Temporaire à l'Enseignement et à la Recherche (ATER) à l'Université Paul Sabatier (UFR PCA) et à l'IUT A Toulouse III (département GEII), j'ai été titularisé Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier Toulouse III en septembre 2000 (63<sup>e</sup> section).

J'enseigne principalement l'électronique analogique, les capteurs et les microsystèmes du L2 au M2. Depuis la Thèse jusqu'en 2000 mes activités de recherche étaient centrées sur le développement de capteurs de pression capacitifs en silicium (technologie silicium-verre+circuit de traitement en technologie BiCMOS). Depuis 2000, j'ai démarré au LAAS une activité sur les capteurs de gaz. Je travaille sur la conception, la réalisation technologique, la caractérisation et le traitement du signal de capteurs de gaz conductimétriques (sur la technologie des plateformes chauffantes et l'intégration d'oxydes métalliques) et encadre sur ce domaine des stagiaires de Master, des doctorants et post-doctorants.

Depuis septembre 2007, je prospecte une nouvelle voie de transduction pour la détection de gaz en utilisant les ondes hyperfréquences et la relaxation diélectrique ; j'ai initié une thèse en co-encadrement sur ce sujet pour à terme, développer une nouvelle génération de capteur de gaz communicants sans fil.

Depuis le début de ma carrière (2000), j'ai obtenu la PEDR de 2001 à 2005 et de 2005 à 2009 puis la PES depuis 2009 jusqu'en 2013.

### 4 – Activités d'Enseignement

Globalement, mes enseignements sont ciblés en 63<sup>ème</sup> section : Electronique, Composants, Capteurs, Microtechnologie, Microsystèmes.

Sur un bilan depuis ces trois dernières années universitaires ainsi que la rentrée 2011-2012, ils se répartissent de la façon suivante :

Niveaux : Licence 66% Master 34%

Répartition C/TD/TP : Cours 26% ; TD 25% ; TP 49%

De manière plus détaillé, je dispense 184h en présentiel et mes cours, TD et TP sont les suivants :

#### A l'IUT GEII :

S2 : Electronique à base de diodes et de transistors et fonctions de l'électronique à base d'AOP (22hTD)

#### A l'UPS :

Licence Pro CPSE : Capteurs et métrologie appliqués à la mesure de température des process (12hC ;12hTD)

Licence Pro CPSE : Encadrement de stage et de projets tuteurés (21hTP)

L3 IDIM : Prétraitement analogique des signaux physiques et biologiques (18hC ;12hTD ;16hTP)

L3 Ingénierie (CNED) : Electronique analogique et composants (9hTP)

M1 EMMOM : Physique des composants semi-conducteurs (12hTP) (devient M1 ESET)

M2 ISME/MNS : Technologie des Capteurs et Microsystèmes (12hC) (devient M2 ESET)

M2 ISME/MNS : Stage de microtechnologie à l'AIME (32hTP)

M2 TMM : Microsystèmes et microchirurgie (6hC)

### 5 – Activités de Recherche

#### A) Axes de Recherche : Microsystèmes de détection

##### **1<sup>ère</sup> Partie (1994-2004) : Etude d'un Capteur de Pression Capacitif**

Mes travaux de thèse et ceux de 3 autres thèses sur la technologie des capteurs de pression capacitifs, ont montré une dérive thermique intrinsèque non maîtrisée de ces cellules sensibles. Après une étude d'optimisation du traitement du signal issu de ce type de capteur durant ma thèse, nous avons initié entre 2001 et 2004 une thèse en co-encadrement, sur l'optimisation technologique de ces structures.

**Dès mon intégration au LAAS en tant que MCF, j'ai effectué une reconversion thématique pour redémarrer l'activité « microcapteurs de gaz ».**

##### **2<sup>ème</sup> Partie (2000 à nos jours) : Etude d'une nouvelle génération de Capteurs de gaz sur silicium**

Le capteur « classique » est dit « conductimétrique » : la détection d'un gaz se traduit par une variation de conductivité d'une couche sensible. Ce capteur « bas coût » peut se décomposer en 2 parties : une plateforme chauffante, qui comprend une membrane isolante et une résistance chauffante permettant de catalyser les réactions d'oxydo-réduction à la surface du matériau sensible et une couche sensible généralement en oxyde métallique. Cette couche peut être obtenue par plusieurs techniques de synthèse chimiques et de dépôt (CVD, sol-gel, colloïde ; screen-printing, micro-injection, jet d'encre...). Nous travaillons toujours sur l'amélioration technologique et opérationnelle de ce type de capteur depuis 2000 car il présente encore aujourd'hui beaucoup d'intérêt pour les

industriels notamment vers les multicapteurs intégrant différentes couches sensibles nanostructurées.

Depuis fin 2007, en collaboration avec une équipe du LAAS qui travaille sur les « microsystèmes RF », nous développons un nouveau capteur « sans fil », passif, à très faible consommation d'énergie. Ce capteur s'appuie sur les phénomènes de relaxation diélectrique de matériaux sensibles aux gaz et traduit l'adsorption par un décalage de fréquence de résonance d'un filtre. Cette nouvelle approche s'inscrit dans l'axe thématique transversal du laboratoire « intelligence ambiante ».

**Les études menées au LAAS-CNRS dans ce domaine peuvent se décomposer en 3 grands axes :**

- **Etudes Technologiques (Conception, Simulations, Fabrication) :**
  - Conception/fabrication de plateformes Multicapteurs
  - Conception/fabrication d'une nouvelle génération de capteur à transduction RF
  - Optimisations géométriques et structurelles des capteurs
    - ✓ Matériaux adaptés (pour la membrane isolante, pour la résistance chauffante, pour le résonateur diélectrique, ...)
    - ✓ Intégration de nouveaux matériaux sensibles nanostructurés (nanoparticules, nanofils)
    - ✓ Simulations numériques 3D des microsystèmes (Thermo-électrique thermo-mécanique avec COMSOL Multiphysics ou encore électromagnétique avec ADS , HFSS ou CST)
- **Caractérisation et Modélisation :**
  - Réalisation de bancs de test en atmosphère contrôlée adaptés à nos capteurs. Définition de modèles mathématiques, électriques et/ou comportementaux de la couche sensible à partir des mesures  $I(V;T)$ ,  $Z_s(f;T)$  (spectroscopie d'impédance),  $R_s(T)$  en fonction de la concentration d'un gaz et en fonction de divers paramètres ( $T^\circ$ , %RH, gaz interférents,...) : Caractérisation de capteurs sur wafer (sous pointes) et montés en boîtiers sous ambiance contrôlée (mesure de sensibilité, évaluation des dopages optimum pour détecter un gaz donné)
  - Caractérisation en Thermographie Infra Rouge
  - Recherche d'une procédure optimale de fonctionnement du capteur
  - Modélisation multiéchelle (échelle atomique, modélisation électrique et comportementale, modélisation mathématique des réponses capteur)
- **Conception de Circuits électroniques de gestion, d'acquisition et de traitement du signal**
  - Circuit de contrôle de puissance sur la résistance chauffante.
  - Circuit d'acquisition du signal du ou des capteurs
  - Circuit de pré-traitement pour l'extraction des données (ou variables) pertinentes de la réponse (lissage, moyenne, normalisation, extraction d'extremum)
  - Circuit de calcul et traitement des données (Analyses Factorielles Discriminantes, Réseaux de Neurones)

*Grâce à notre expérience en microtechnologie, en caractérisation, en gestion et traitement du capteur et du signal, l'équipe du LAAS-CNRS que j'anime est devenue aujourd'hui un partenaire reconnu tant au niveau national qu'international pour le développement de nouvelles technologies et de nouveaux modes de fonctionnement de ce type de capteur. La participation aux différents projets régionaux, nationaux et européens l'atteste.*

Cette équipe compte à ce jour 1,5 permanents, 1 Chercheur Associé, 1 ingénieur et 1 Doctorant (et 1 ou 2 stagiaires par an). Elle s'appuie sur les 2 services techniques du laboratoire par l'intermédiaire de projets internes avec 1 ingénieur référent par projet :

- COMTEAM (service de Technologie en salle Blanche) : 3 projets
- COM2I (Instrumentation et Electronique) : 2 projets



### B) Projets - Partenariats Universitaires et Industriels

**2000-2002 : Contrat Régional n° 99009080 : "QUALIFEL" (Recherche Qualité Fruits et Légumes)**

**Principal objectif :** améliorer la qualité des fruits et légumes en associant les compétences complémentaires disponibles sur la région en Biologie, en Chimie, en Microélectronique et en Economie. Dans ce cadre, il est important de disposer de moyens techniques permettant de mesurer et donc de maîtriser simultanément, les quantités de gaz environnants, la température et l'humidité qui constituent les paramètres majeurs de la conservation. L'élaboration d'un microsystème comportant ces multi capteurs relevant en continu tous ces paramètres s'est imposée. **Ce projet établi sur deux ans se déclinait en cinq actions principales et regroupait 10 partenaires. Dans ce projet, j'étais responsable et coordinateur de l'action 4 : "Capteurs et systèmes".** Cette action visait à évaluer puis optimiser les capteurs de gaz existants ou en phase de prototypes pour une utilisation en chambres de conservation. Cette action regroupait les laboratoires LCC et LCA-CATAR sur les aspects chimiques. Au LAAS, je travaillais sur la partie caractérisation et modélisation du capteur.

**2002-2005 Contrat Européen G5RD-CT-2002-00722 : "NANOSENSEFLEX" (Nano-structured semi-conducting metal oxide gas sensors for flexible automotive and domestic applications)**

**Principal objectif :** Développer un système multicapteur de gaz pour contrôler les concentrations de gaz nocifs ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,...). (Applications : Air Quality System dans l'automobile, détection de fumée d'incendie, contrôle de procédés industriels). **Ce projet établi sur trois ans se déclinait en 7 actions principales et regroupait 9 partenaires.**

**Dans ce projet, j'ai été membre du steering committee et responsable du WP3 (WorkPackage Leader).** Les objectifs de mon étude dans cette tâche était de mettre en place des méthodes de caractérisation précises et fiables, modéliser électriquement le comportement du capteur, rechercher un mode de fonctionnement des capteurs plus optimal (notions de stabilité, reproductibilité, faible consommation, meilleures sensibilité et sélectivité...), étudier une électronique de traitement simple qui valorise le capteur, participer à l'optimisation technologique du capteur.

**2004-2007 : ACI CNRS « NELI » (Nez Electronique Intégré). Partenariat avec L'université de Marseille (IM2NP) et l'Ecole des Mines de St-Etienne**

**Principal objectif :** Développer des plateformes multi-capteurs gaz.

Mon Rôle au LAAS : Co-encadrement de la thèse de M. CHALABI Habib pour concevoir et fabriquer les microsystèmes en salle blanche ; Mise en place d'une technologie « tout platine » ; Simulation ANSYS sur le comportement thermoélectrique des structures sur membranes  $2\mu\text{m}$  ; Caractérisation Infra Rouge des plateformes chauffantes ; Etude sur les procédés d'intégration de différentes couches sensibles (minces ou épaisses) sur les plateformes silicium ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ).

**2006-2008 : Coordinateur du Projet LAAS « APROCH-CO<sub>2</sub> » (Analyse des Processus Chimiques pour la détection du CO<sub>2</sub>).** Partenariat entre 2 groupes du Laboratoire et une équipe de chimistes du LCC-CNRS.

**Principal objectif :** Comprendre et modéliser le comportement chimique de ce type de capteur pour la détection du CO<sub>2</sub>: cinétique des réactions entre le gaz et la couche sensible nanoparticulaire du capteur. Durant cette étude, j'ai co-encadré une thèse et un post-doc sur la modélisation multi échelle du capteur : ab-initio (échelle atomique), Monte-carlo (modélisation de surfaces), comportementales (réactions chimiques, réacteur), microsystème (Comsol multiphysic).

**2009-2011 : Coordinateur du Projet Région « NELI » (Nez Electronique Intégré).** Partenariat entre le LAAS, le LCC, le CIRIMAT et les sociétés ALPAMOS et NOVAMEMS.

**Principal objectif :** Développer un microsytème de détection de gaz sélectif à base de matrice de capteurs à oxyde métallique nanostructurés colloïdal et/ou d'oxydes composites à base de ferrites et d'oxydes spinelles. L'application visée est principalement le contrôle de la qualité des aliments en agro-industrie. Ce projet est d'ailleurs labellisé par le pôle Agrimip.

**2009-2011 : Coordinateur du Projet Région « RFGaz » (Développement d'une nouvelle Génération de capteur de gaz passif à transduction RF sans fil).** Partenariat entre 2 groupes du Laboratoire (M2D et MINC), le CIRIMAT, l'ONERA et les sociétés INTESENS et 31Degrees.

**Principal objectif :** L'objectif de ce projet est de repenser complètement le principe de fonctionnement du capteur en développant de nouveaux modes de transduction complètement passifs adaptés à la détection des gaz, qui ne nécessitent pas d'énergie embarquée et qui peuvent être interrogés à grande distance (plusieurs mètres à quelques dizaines de mètres) par radar.

Le principe de ces nouveaux transducteurs est basé sur la modification de la fréquence de résonance d'un résonateur hyperfréquence (entre quelques GHz et plusieurs dizaines de GHz). Il est constitué d'un filtre à base de lignes coplanaires et d'un résonateur diélectrique excité en mode de galerie pour avoir le meilleur facteur de qualité possible. L'interrogation à distance se fait par un RADAR FMCW développé au LAAS.

### **Contrats de Valorisation :**

#### **2008-2012 : Contrat de Recherche avec la Société ALPHA MOS**

**Principal objectif :** Développer de nouvelles structures multi-capteurs de gaz sélectifs dédiées à certaines applications confidentielles. Fabrication des dispositifs et Intégration de diverses couches sensibles ; mise au point de mode opératoire optimal pour in-fine réaliser un dispositif commercialisable.

#### **2010-2013 : Contrat de Recherche avec la Société RENAULT**

**Principal objectif :** Développement d'une plateforme multi-capteurs de gaz dédiée à la détection de gaz nocifs et nauséabonds pour le contrôle de la qualité de l'air dans l'habitacle. Fabrication des dispositifs; recherche d'un mode opératoire optimal et adaptation de l'électronique du capteur pour le microsysteme embarqué.

#### **Contrats en cours de négociation avec 2 autres entreprises :**

**Principal objectif :** Développer un microsysteme de détection pour une application dédiée. Fabrication des dispositifs et Intégration de diverses couches sensibles ; recherche d'un mode opératoire optimal dédié à l'application.

## **C) Animation et Rayonnement scientifique**

Depuis 2002 :

- Participation à une EOI dans le 6<sup>ème</sup> PCRD sur les capteurs de gaz pour l'agroalimentaire (Europe)
- Participation au Club CMC2 (Club Micro Capteurs Chimiques) (National)
- Participation au GDR MNS (Micro-NanoSystèmes) (National)
- Participation au Pôle Capteur Chimique Régional avec la 3RT (région Midi-Pyrénées)

### **Activité diverses : Présentations, organisations de séminaires/workshop, Reviewing**

- 2003 : Présentation en tant qu'invité à la journée « anniversaire » SIEMENS VDO : Intégration de micro-capteurs de gaz pour l'automobile. Participants : Siemens Rigenbourg , PSA, Renault, Volvo, BMW, ...).
- Dans le cadre des différents projets, en tant que Workpackage Leader, j'ai organisé des séminaires « bilan et prospectives » avec les partenaires concernés aussi bien au LAAS qu'à l'extérieur (notamment à Paris dans le cadre du projet Européen). J'ai également organisé les 14-16 avril 2005, au LAAS, le « Final Meeting » du projet.
- 11/2006 : Présentation en tant qu'invité au séminaire Ibernarn – CMC2 à San Sébastian.
- 01/2007 et 07/2007 : Présentation des activités de recherche au GDR MNS
- Participation à l'organisation du séminaire Ibernarn-CMC2 au LAAS en 2008
- 05/2008 : Séminaire « Technology, Microsystems and gas sensors » au Master de l'université Rovira i Virgile (Tarragona, Espagne).
- Participation à l'organisation de la conférence Européenne MME2009 (septembre) à Toulouse.
- Conférence Invité sur le thème des Capteurs RF sans fil (3th Intern. Conf. on Microwave and High Frequency Heating, Toulouse, 5-8 Sept 2011.
- Activité régulière de reviewer dans les journaux « Sensors&Actuators B » et « Sensors Journal » et pour la conférence IEEE Sensors 2011

- Participation à 3 jurys de thèse en tant qu'examinateur (L2MPMarseille2006, IMS-Bordeaux2009, PolytechGrenoble2009)

**La production scientifique qui résulte de nos activités de recherche est résumée dans le tableau suivant :**

12 Revues internationales (+2 en cours) 39 Conférences Internationales avec Proceedings 8 conférences Nationales	10 Workshop sans actes 2 chapitres d'ouvrages (+1 en cours) 2 Brevets déposés en 2011
--	---

### Les 5 Publications significatives :

1. **H. Hallil, F. Chebila, P. Ménini and H. Aubert**, *Feasibility of Passive Gas Sensor based on Whispering Gallery Modes and its RADAR Interrogation: theoretical and experimental investigations*, *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 116, Issue 5, May 2010, pp. 38-48
2. **F. Parret, Ph. Menini, A. Martinez, K.Soulantica, A.Maisonnat, B.Chaudret**, *Improvement Of Micromachined SnO<sub>2</sub> Gas Sensors Selectivity By Optimised Dynamic Temperature Operating Mode*, *Sensors and Actuators B* 118, (2006) pp 276-282.
3. **Ph. Menini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret**, *CO response of a nanostructured SnO<sub>2</sub> Gas sensor doped with palladium and platinum*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Issues 1-2, Vol.103, pp.111-114 (2004)
4. **V. Conedera, P. Yoboue, F. Mesnilgrete, N. Fabre and P. Menini**, *"Manufacturability of gas sensor with ZnO nanoparticles suspension deposited by ink jet printing"*, SPIE2010 MEMS-NEMS, 23-26/01/2010, San Francisco, EU
5. **Ph. Ménini, Ph. Dondon, G. Blasquez, P.Pons, P. Favaro, C. Douziech** *Characterisation and Modelling analysis of a capacitive pressure sensor based on a silicon/Pyrex sensing cell and a BiCMOS A/D integrated circuit*, *Sensors & Actuators A*, Vol85, N°1-3, pp90-98, 25 Aout 2000

## 6 – Activités d'Encadrement

H.HALLIL (Thèse 2007-2010 ; 50%) P. YOBOUE (Thèse 2006-2009 ; 100%) C. TROPIS (Thèse 2005-2009 ; 50%)	H. CHALABI (Thèse 2004-2007 ; 66%) F. PARRET (Thèse 2002-2005 ; 80%) M. ALBAHRI (Thèse 2001-2004 ; 40%)
---	---

+ 30 stagiaires Master et 2 Post-Doc

## 7 – Responsabilités

### En Recherche (au LAAS-CNRS) :

- **Responsable d'équipe** : Dès le début de ma carrière, en 2000, j'ai ré initié l'activité « Capteurs de gaz » au Laboratoire (LAAS-CNRS) ; activité qui avait disparu en 1997 avec l'arrêt de la recherche à MOTOROLA sur ce domaine. Depuis Janvier 2000, j'anime donc une équipe de recherche sur les capteurs de gaz au sein du groupe M2D (Microdispositifs et Microsystèmes de Détection).
- **Responsable Adjoint du groupe de recherche M2D** du LAAS (responsable : Pierre TEMPLE-BOYER) depuis 2006.
- **Coordination au sein de projets de recherche** :
  - projet Régional (MidiPyrénées) « QUALIFEL » (2000-2002)
  - projet européen NANOSSENSOFLEX de (2002-2005) (contrat G5RD-CT-2002-00722)
- **Coordinateur de projets** :

- APROCH-CO2 (Projet LAAS 2006-2008)
- NELI (projet Région 2009-2011)
- Capteur Gaz RF (projet Région 2009-2011)

- **Coordinateur d'un groupe de travail prospectif pour le Laboratoire sur l'utilisation de nouveaux matériaux grand gap pour les composants, capteurs et actionneurs (2007).**

### A l'Université :

#### Responsabilités Pédagogiques :

- **Depuis 2002**, je suis **responsable du diplôme de L3** Licence Professionnelle « Assemblage et Conditionnement Electronique » aujourd'hui rebaptisée « Conception et Production de Systèmes Electroniques » pour la rendre encore plus visible tant par les industriels que par les étudiants. Cette Licence professionnelle par la voie de l'**apprentissage** est unique en France dans ce domaine. Nous avons le soutien du Syndicat National des Entreprises de Sous-traitance en Electronique (SNESE).
- De 2002 à 2007 : j'ai été **responsable du L3 de l'IUP TMM** (Technologies et Méthodologies Médicales). J'ai participé à l'élaboration de l'habilitation 2007 de ce diplôme aujourd'hui sous le nom de IDIM (Ingénierie du Diagnostic, de l'Instrumentation et de la Mesure). Je suis aujourd'hui toujours responsable du module Electronique du L3 IDIM.
- Pendant cette même période j'ai également été **responsable des Travaux Pratiques** de « Composants Semi-conducteurs » du Master EEA (aujourd'hui M1 EMMOM).
- Depuis 2002, je suis **responsable des TP d'électronique analogique** de la licence Ingénierie Electrique à distance (**CNED**). Je suis également en charge du tutorat des étudiants de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> année avec la réalisation de sujets nationaux et la correction des copies d'électronique analogique
- Participation à l'habilitation du master ESET (Electronique, Systèmes Embarqués et Télécom.). Je suis également chargé de coordonner les thématiques « Dispositifs analogiques et numériques » et « dispositifs pour systèmes embarqués »

#### Responsabilités Administratives :

De 2004 à 2008 : Membre de 3 commissions des Spécialistes :

- Université Paul Sabatier Toulouse III (63<sup>e</sup> section)
- ENSEEIHT (61/63<sup>e</sup> Section)
- Université Bordeaux 1 (61/63e section)

Depuis janvier 2009 :

- **Membre du Collège Scientifique de l'UPS (61/63<sup>e</sup> section)**
- **Vice président du comité de sélection du poste MCF-1499 au concours UPS de 2011.**
- **Membre élu au groupe d'avancement et de primes (GAP) des MCF en ingénierie (60-61-62-63) de l'UPS**

**En prospective**, fort de mon expérience, au-delà d'un investissement dans les master pro et à l'UPSITECH déjà initié, je pourrais éventuellement m'impliquer dans le développement de filières par apprentissage, notamment au niveau Master, pour renforcer la « professionnalisation » à l'Université.

## 8 – Liste des publications

---

### REVUES INTERNATIONALES

- [R-1] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**, *New Chemical Sensors based on Whispering-gallery modes – Application to the Isopropanol and Ethanol Detection*, soumise à IEEE Sensors journal, 2011.
- [R-2] **A. Hemeryck, J.M. Ducéré, A. Estève, M. Djafari Rouhani, G. Landa, C. Tropis, P.Menini, A.Maisonnat , P. Fau and B.Chaudret**  
*A computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO<sub>2</sub> to CO, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Gases*  
acceptée à Journal of Computational Chemistry, 2011
- [R-3] **B. Ghaddab, F. Berger, J.B. Sanchez, P. Menini, C. Mavon, P. Yoboue**, *Benzene monitoring by micro-machined sensors with SnO<sub>2</sub> layer obtained using micro-droplet deposition technique*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 152, Issue 1, 20 February 2011, Pages 68-72 .
- [R-4] **H. Hallil, F. Chebila, P. Ménini and H. Aubert**, *Feasibility of Passive Gas Sensor based on Whispering Gallery Modes and its RADAR Interrogation: theoretical and experimental investigations*  
Sensors & Transducers Journal, Vol. 116, Issue 5, May 2010, pp. 38-48
- [R-5] **F.Parret, P.Menini, A. Martinez, K.Soulantica, A.Maisonnat , B.Chaudret**  
*Improvement Of Micromachined SnO<sub>2</sub> Gas Sensors Selectivity By Optimised Dynamic Temperature Operating Mode*  
Sensors and Actuators B 118 (octobre 2006), pp 276-282.
- [R-6] **M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini**  
*Grain size effect in sputtered tungsten Trioxide thin films on the sensitivity to ozone*  
Rapport LAAS N°, 17p. ; Thin Solid Films, 484 (1-2) ; pp358-363, 22 juillet 2005
- [R-7] **L.Erades , D.Grandjean , C.Nayral , K.Soulantica , A.Maisonnat , B.Chaudret , P.Menini , F.Parret**  
*Organometallic approach for platinum and palladium doping of tin and tin oxide nanoparticles: structural characterisation and gas sensor investigations*  
Rapport LAAS N°04667 (2004) ; New Journal Of Chemistry, pp1026-1035 (may 2006)
- [R-8] **M. Al Bahri, G. Blasquez, P. Pons, P. Menini**  
*Capacitive Pressure Sensor protected against short circuits due to membrane collapse*  
Rapport LAAS No04694  
Revue Internationale d'Héliotechnique, N°30, pp.39-41, Automne 2004
- [R-9] **P.Menini , F.Parret , M.Guerrero , K.Soulantica , L.Erades , A.Maisonnat , B.Chaudret**  
*CO response of a nanostructured SnO<sub>2</sub> Gas sensor doped with palladium and platinum*  
Rapport LAAS N°03477, 20p  
Sensors and Actuators B: Chemical, Issues 1-2, Vol.103, pp.111-114, 29 Septembre 2004.
- [R-10] **G. Blasquez, X. Chauffleur, P.Pons, C. Douziech, P. Favaro, Ph. Ménini**  
*Intrinsic thermal behaviour of capacitive pressure sensors : mechanisms and minimisation*  
Sensors & Actuators A, Vol85, N°1-3, pp65-69, 25 Aout 2000.
- [R-11] **Ph. Ménini, Ph. Dondon, G. Blasquez, P.Pons, P. Favaro, C. Douziech**  
*Characterisation and Modelling analysis of a capacitive pressure sensor based on a silicon/Pyrex sensing cell and a BiCMOS A/D integrated circuit*  
Sensors & Actuators A, Vol85, N°1-3, pp90-98, 25 Aout 2000.
- [R-12] **Ph. Menini, G. Blasquez, P.Pons, X. Chauffleur, Ph. Dondon and C. Zardini**,  
*Performances and Potentialities of a very Simple Self-Compensated Pressure Sensor Demonstrator*  
IEEE - Trans. on Instrumentation and Measurements, Vol48, n°6, pp1125-1130, Déc. 1999.
- [R-13] **E.Saint-Etienne, P. Pons, G. Blasquez, P. Temple, V. Conedera, M. Dilhan, X. Chauffleur, Ph. Menini, R. Plana, T. Parra, B. Guillon and J.C. Lalaurie**  
*A dedicated Micromachining Technology for High Aspect Ratio Millimeter-wave Circuits*  
Sensors & Actuators A68, (1998) 435-441.

### CONGRES INTERNATIONAUX

- [CI-1] **P. Pons, H. Aubert and P. Menini**, *Wireless passive autonomous sensors with electromagnetic transduction*, Invited paper, 3th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Toulouse, 5-8 Sept 2011.
- [CI-2] **Andrey Ryzhikov, Pierre Fau, Myrtil Kahn, Katia Fajerweg, Bruno Chaudret, Philippe Ménini\*, Chang-Hyun Shim\*, Alain Gaudon\*\***, *Gas sensor for food industry and agriculture based on ZnO nanoparticles and nanorods*, Imagenano -Nanospain, avril 2011, Bilbao
- [CI-3] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**  
*Feasibility of Wireless Gas Detection with an FMCW Radar Interrogation of Passive RF Gas Sensor*, International Conference IEEE Sensors, Hawaii, 1-4 november 2010
- [CI-4] **Pierre-Jean Debouttière, Pierre Fau, Katia Fajerweg, Myrtil Kahn, Nicola Pinna, Nicolas Dufour, Philippe Ménini, Bruno Chaudret**, *Selective vapor sensing on nanostructured SnO<sub>2</sub> materials: a global strategy approach*, Franco-Iberian Nanosensors Workshop, Biarritz, 19-22 octobre 2010.
- [CI-5] **Andrey Ryzhikov, Pierre Fau, Myrtil Kahn, Katia Fajerweg, Bruno Chaudret, Philippe Ménini\*, Chang-Hyun Shim\*, Alain Gaudon\*\***, *Gas sensor for food industry and agriculture based on ZnO nanoparticles and nanorods*, XV Cross-border meeting of sensors and biosensors, Sant Carles de la Ràpita, 16th and 17th September 2010
- [CI-6] **F. Mesnilgrete, V. Conedera, N. Yoboue, P. Menini, N. Fabre**, *Geometric control of inkjet printing features using ethylene glycol and diethylene glycol in ZnO nanoparticles ink*, LAAS n°10094, NanoTech 2010, Anaheim (USA), 21-25 Juin 2010, 2p.
- [CI-7] **P. Yoboue, P. Menini, A. Maisonnat, M. Kahn, K. Fajerweg, B. Chaudret and P. Fau**, "When organometallic chemistry and metal oxide nanoparticles meet optimized silicon based gas sensor", MRS Spring Meeting., San Francisco, EU, 04/2010
- [CI-8] **V. Conedera, P. Yoboue, F. Mesnilgrete, N. Fabre and P. Menini**, "Manufacturability of gas sensor with ZnO nanoparticles suspension deposited by ink jet printing", SPIE2010 MEMS-NEMS, 23-26/01/2010, San Francisco, EU
- [CI-9] **C. Tropis, Ph. Menini, A. Martinez, F. Blanc, B. Franc, P. Fadel, D. Lagrange, P. Fau, A. Maisonnat, B. Chaudret**, *Characterization of dynamic Measurement with Nanoparticulate SnO<sub>2</sub> Gas Sensors* European Conference MME, Toulouse (France) September 2009.
- [CI-10] **P. Yoboue, Ph. Ménini, C. Tropis, P. Fau, André Maisonnat**  
*Performances Of A New Generation Of Metal Oxide Gas Sensor Based On Nanostructured-Sno2 And On High Operating Temperature Microhotplate*, European Conference MME, Toulouse (France) September 2009.
- [CI-11] **M. Albahri, P. Pons, Ph. Menini** *Thermal Behavior Of Silicon Capacitive Pressure Sensors Using Electrostatic Pressure*, European Conference MME, Toulouse (France) September 2009.
- [CI-12] **H. Hallil, Ph. Menini, H. Aubert** *New Microwave Gas Detector Using Dielectric Resonator Based on a Whispering-Gallery-Mode*, European Microwave conference, Rome (Italy), 29<sup>th</sup> September – 1<sup>st</sup> October 2009.
- [CI-13] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**  
*Novel Microwave Gas Sensor using Dielectric Resonator with SnO<sub>2</sub> Sensitive Layer*, 23th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XXIII), Lausanne (Switzerland), September 2009.
- [CI-14] **H. Hallil, P. Ménini, and H. Aubert**  
*Novel Microwave Gas Sensor using Dielectric Resonator*, international Conference IEEE Sensors, Christchurch, New Zealand, October 2009.
- [CI-15] **J.-M. Ducéré, A. Hemeryck, A. Estève, M. Djafari Rouhani, G. Landa, C. Tropis, P. Ménini, A. Maisonnat, P. Fau, B. Chaudret**, *CO and CO<sub>2</sub> detection by SnO<sub>2</sub>: a DFT study*, E-MRS Confer., Strasbourg, France, 8-12 June 2009
- [CI-16] **A. Hemeryck, JM Ducéré, A. Estève, M. Djafari Rouhani, G. Landa, C. Tropis, P. Ménini, A. Maisonnat, P. Fau, B. Chaudret**, *Multiscale modelling of gas sensors response to mixture of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Exposure*, E-MRS Conférence, Strasbourg, France, June 8-12, 2009
- [CI-17] **J.M.DUCERE, A.HEMERYCK, A.ESTEVE, M.DJAFARI ROUHANI, G.LANDA, C.TROPIS, P.MENINI, A.MAISONNAT, P.FAU, B.CHAUDRET**, *Multi-scale modeling: SnO<sub>2</sub>-based gas sensors*, [Conférence invitée](#) : NAMiS Autumn School, Tokyo (Japon), 28 Septembre - 4 Octobre 2008, 1p., Rapport LAAS N°08870
- [CI-18] **Ph. Menini, H. Chalabi, N.P. Yoboue, E. Scheid, V. Conedera, L. Salvagnac, K. Aguir**  
*High Performances Of New Microhotplate For Gas Sensors*  
22th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XXII), Dresden (Germany), 07-10 September 2008.

- [CI-19] **N.P. Yoboue, Ph. Menini, H. Chalabi, V. Conedera, L. Salvagnac, E. Scheid**  
*Development of a Micro-hotplate for different Metal Oxide Gas Sensors with High Operating Temperatures*  
18<sup>th</sup> Workshop on Micromachining, Micromechanics and Microsystems, MICROMECHANICS EUROPE 2007 (MME 2007), 16-18 sept. 2007, Guimaraes, Portugal, proceeding pp.191-194. (Rapport LAAS 06672)
- [CI-20] **H. Chalabi, Ph. Menini, L. Salvagnac, V. Conedera, K. Aguir, K. Ngo**  
*Development of Integrated Smart Nose based on WO<sub>3</sub> Semi-Conducting Gas Sensors*  
20th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XX), Göteborg (Sweden), 17-20 September 2006,
- [CI-21] **Ph. Menini\*, F. Parret, C. Tropis, A. Martinez**  
*Accurate Measurement of CO-Concentration in gas Mixtures with a Single Nanoparticulate SnO<sub>2</sub> gas Sensor*  
20th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XX), Göteborg (Sweden), 17-20 September 2006,
- [CI-22] **P. Menini, F. Parret, A. Martinez, K. Soulantica, A. Maisonnat, B. Chaudret.**  
*Development of a New Micromachined Metal Oxide Gas Sensor : Application to Hazardous Gase Detection for Automotive Air Quality Control*  
Sensact 2005, 7-8 december 2005, Noisy-le-Grand, Paris.
- [CI-23] **F. Parret, P. Menini, A. Martinez, K. Soulantica, A. Maisonnat, B. Chaudret.**  
*Optimised Dynamic Temperature Operating Mode Specifically Dedicated To Micromachined SnO<sub>2</sub> Gas Sensors*  
19th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XIX), Barcelona (Spain), 11-14 September 2005, proc.Vol. II, WPa3
- [CI-24] **M.Baumbach, A.Schutze, F.Cheng, S.Kelly, H.Delprat, F.Parret, P.Menini, K.Soulantica , B.Chaudret , A.Maisonnat**  
*Novel mesoporous filters for selective gas absorption*  
Rapport LAAS N°04501, Septembre 2004, 4p  
IEEE Sensors 2004, Vienna 24-27 oct 2004
- [CI-25] **A. Maisonnat, H. Delprat, M. Baumbach, A. Schutze, F. Cheng, S. Kelly, F. Parret, P. Menini , K.Soulantica and B.Chaudret**  
*New generation of MicroMachined Silicon gas sensor: Nano-structured Pd- and Pt-doped Tin Oxide Sensitive Layers for the Detection of Hazardous Gases.*  
Rapport LAAS No04279  
18th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XVIII), Roma (Italy), 12-15 September 2004, pp.636-637
- [CI-26] **P.Menini , F.Parret , M.Guerrero , A.Martinez , K.Soulantica , L.Erades , A.Maisonnat , B.Chaudret**  
*Influence of humidity on the CO sensitivity of a new gas sensor based on SnO<sub>2</sub> nanoparticles surface-doped with palladium and platinum*  
Rapport LAAS No03179  
17th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XVII), Guimaraes (Portugal), 21-24 Septembre 2003, pp.873-875
- [CI-27] **F.Parret , P.Menini , M.Guerrero , A.Martinez**  
*Design of a power control unit dedicated to gas sensors based on microhotplate platform*  
Rapport LAAS No03176  
10th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems (MIXDES'2003), Lodz (Pologne), 26-28 Juin 2003, pp.198-202
- [CI-28] **M.Al Bahri , G.Blasquez , P.Pons , P.Menini**  
*Capteur de pression capacitif protégé contre les court-circuits*  
Rapport LAAS No03104  
COMPLES'2K3 - Mediterranean Conference on Environment and Solar Use, Aleppo (Syrie), 19-20 Octobre 2003, 3p.
- [CI-29] **M. Guerrero, P. Menini, A. Martinez, L. Erades**  
*Method Of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Detection In Humid Atmospheres Using A Nanoparticulate SnO<sub>2</sub> Gas Sensor*  
16<sup>th</sup> European conference on solid state transducers (Euroensors XVI), Prague (R-Tcheque), 15-18

- Sept 2002; pp.1019-1022  
Rapport LAAS No02089
- [CI-30] **Ph. Ménini, S. Cornibert, A. Maisonnat, L. Erades, M. Guerrero, B. Chaudret and A. Martinez**  
*A New Generation of SnO<sub>2</sub> gas sensor for agro-industrial applications*  
3<sup>th</sup> European conference on odours metrology and electronic noses (Eurodeur-Airodeur'01) Paris (France), 19-20 June 2001.
- [CI-31] **E.Saint-Etienne, G. Blasquez, P. Pons, R. Plana, C. Douziech, P. Favaro, Ph. Menini, N. Fabre, J. Graffeuil, T. Parra and J.C. Lalaurie**  
*New technological advances for microshielded coplanar circuits on silicon*  
10<sup>th</sup> Micromechanics Europe Workshop (MME'99), Gif-sur-Yvette (France), 27-28 Sept 1999, Proc. pp 109-111.
- [CI-32] **G. Blasquez, X. Chauffleur, P.Pons, C. Douziech, P. Favaro and Ph. Menini**  
*Thermal Drift and chip size in capacitive pressure sensors,*  
13<sup>th</sup> European conference on solid state transducers (Euroensors XIII), La Haye (Pays-Bas), 12-15 Sept 1999, pp 461-464.
- [CI-33] **A. Boukabache, G. Blasquez, P.Pons, Ph. Menini and Z. Dibi**  
*Study of the thermal drift of the offset voltage of silicon pressure sensors*  
6<sup>th</sup> IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems (ICECS'99), Pafos (Cyprus), 5-8 Sept 1999, 4p.
- [CI-34] **Ph. Menini, G. Blasquez, P. Pons, C. Douziech, P. Favaro and Ph Dondon**  
*Optimization of a BiCMOS integrated transducer for self compensated capacitive pressure sensor*  
6<sup>th</sup> IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems (ICECS'99), Pafos (Cyprus), 5-8 Sept 1999, 15p.
- [CI-35] **Ph. Menini, Ph. Dondon, G. Blasquez, P.Pons**  
*Modelling of a capacitance-to-period converter dedicated to capacitive sensors*  
13<sup>th</sup> European conference on solid state transducers (Euroensors XIII), La Haye (Pays-Bas), 12-15 Sept 1999, pp 549-552.
- [CI-36] **Ph. Menini, P.Pons, C. Douziech, P. Favaro, G. Blasquez and Ph. Dondon**  
*Oscillator synchronisation problem in a BiCMOS analog-digital integrated circuit dedicated to a capacitive pressure sensor*  
MIXDES'99, 6<sup>th</sup> International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, 17-19 juin 1999, pp223-228.
- [CI-37] **G. Blasquez, X. Chauffleur, P.Pons, Ph. Menini, and P. Favaro**  
*Thermal Drifts due to Thermomechanical Deformations in Capacitive Pressure Sensors*  
12<sup>th</sup> European conference on solid state transducers (Euroensors XII), ( ), 12-15 Sept 1998, pp .
- [CI-38] **G. Blasquez, P.Pons, Ph. Menini, X. Chauffleur, Ph. Dondon and C. Zardini**  
*Efficiency of a BiCMOS ratiometric circuit to self-compensate for nonlinearities and thermal drifts in capacitive pressure sensors*  
3rd France-Japan Congress & 1st Europe-Asia Congress on Mecatronics, Besançon, 1-3 oct. 1996, pp. 296-299.  
10th European Conference on Solid State Transducers (Euroensors X), Leuven (Belgique), 8-11 sept. 1996, pp. 359-362.
- [CI-39] **G. Blasquez, P.Pons, Ph. Menini, D. Herbst, M. Schulz and B. Hofflinger**  
*Capacitive pressure sensor mock-up without compensation circuits*  
11<sup>th</sup> European conference on solid state transducers (Euroensors IX), Stockholm (Suède), 25-29 juin 1995, 4p.

### CONGRES NATIONAUX

- [CN1] **H.HALLIL, P.MENINI**  
*Nouveau détecteur de gaz à partir d'un résonateur hyperfréquence à modes de galerie*  
Rapport LAAS No09xxx  
16ème Journées Nationales Microondes (JNM 2009), Grenoble (France), 27-29 Mai 2009.
- [CN2] **H.HALLIL, P.MENINI**  
*Nouveau détecteur de gaz à partir d'un résonateur hyperfréquence à modes de galerie*  
Rapport LAAS No09xxx  
12ème Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM 2009), Lyon (France), Mai 2009, 4p.



- [CN3] **C.TROPIS, P.MENINI**  
*Capteurs de gaz à base de SnO nanoparticulaire : théorie, modélisation comportementale et mesures en mode de fonctionnement dynamique pour améliorer la sélectivité*  
Rapport LAAS No07072  
10ème Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM 2007), Lille (France), 14-16 Mai 2007, 4p.
- [CN4] **H.CHALABI, P.MENINI**  
*Nez électronique pour la surveillance de gaz nocifs*  
Rapport LAAS No07071  
10ème Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM 2007), Lille (France), 14-16 Mai 2007, 3p.
- [CN5] **H.CHALABI, K.AGUIR, P.MENINI**  
*Vers le nez électronique intégré... Réalisation de microcapteur pour multicapteur (06673),*  
9èmes Journées Nationales du Réseau Doctorat en Microélectronique (JNRD'2006), Rennes (France), 10-12 Mai 2006, 4p.
- [CN6] **F. PARRET, Ph. MENINI, A. MARTINEZ**  
*Détection de gaz polluants par l'analyse dynamique d'un bicapteur à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire*  
8èmes Journées Nationales du Réseau Doctorat en Microélectronique (JNRD'2005), Paris (France), 10-12 Mai 2005, 3p.
- [CN7] **G.Blasquez , P.Pons , P.Menini , X.Chauffleur , P.Dondon , C.Zardini**  
*Capteur de pression et de température pour applications automobile*  
Rapport LAAS No95484  
Premier Forum National "Microtechnologies et Microsystèmes", Paris (France), 15-17 Novembre 1995 (Résumé)
- [CN8] **Ph. Menini, P.Pons**  
*Capteur de pression autocompensé en température*  
3<sup>ème</sup> Journée Nationale du Réseau Doctoral en Microtechnologies, Lyon - 25 mars 1996

### BREVETS

- [B1] **P. Menini, C.H. Shim, A. Gaudon, F. Loubet**  
*Chemoresistor type gas sensor having a multi-storey architecture*  
patent 11305707.9-2204 - ALPHA MOS ,LAAS-CNRS - déposé le 8/06/2011.
- [B2] **H. Hallil, P. Menini, H. Aubert**  
*Capteur de température à transduction RF en mode de galerie*  
patent ( ) , LAAS-CNRS ; PV 04715 et DI 04715-01envoyé à la DIRE le 28/07/2011

### MANIFESTATIONS SANS ACTES

- [MSA1] **P. Menini**, Capteurs de Gaz, Présentation orale, Rencontre LAAS- SensingValley, 3 mai 2011
- [MSA2] **P. Menini**, From gas sensor to Electronic nose, présentation orale, Symposium LAAS-Université de Tokyo, Toulouse, 8 mars 2011
- [MSA3] **H. Hallil, F. Chebila, P. Menini, P.Pons, H. Aubert**, Feasibility of Wireless Gas Detection with An FMCW RADAR Interrogation of Passive RF Gas sensor, WorkShop CMC2 Ibernarn, Barcelone 11/2010
- [MSA4] **J.M.Ducere, A.Hemeryck, A.Esteve, M.Djafari Rouhani, G.Landa, C.Tropis, P.Menini, A.Maisonnat, P.Fau, B.Chaudret**, *Modélisation multi-échelle de capteurs chimiques à base de SnO<sub>2</sub>*, GDR-DFT++, Dourdan (France), 2-6 Février 2009, 1p., Rapport LAAS N°09528
- [MSA5] **J.M.Ducere, A.Hemeryck, A.Esteve, M.Djafari Rouhani, G.Landa, C.Tropis, P.Menini, A.Maisonnat, P.Fau, B.Chaudret**, *Modélisation multi-échelle de capteurs à gaz: de la DFT au macroscopique*, GDR - DFT ++, Toulouse (France), 16-18 Décembre 2008, 1p., Rapport LAAS N°08871
- [MSA6] **P.Menini, F. Parret, F. Blanc, D. Lagrange**, Présentation orale, Réalisation d'un module embarqué pour la détection de gaz : étude de la consommation énergétique, GDR-MNS, ESIEE Paris 06/2007,
- [MSA7] **P. Menini, H. Chalabi, F. Parret, C. Tropis, E. Scheid, A. Martinez**, From metal oxyde gas sensor to integrated smart nose, Présentation orale, workshop CMC2-IBERNAM, San Sebastian (2006)

- [MSA8] **P. Menini, A. Martinez**, A new nanostructured SnO<sub>2</sub> Gas sensor for automotive, domestic and environmental applications, SIEMENS Symposium, Toulouse, sept2003.
- [MSA9] **P. Menini**, Gas sensor activities, poster workshop CMC2, Madrid (2002)
- [MSA10] **G. Blasquez, P. Pons, P. Menini** *Integrate pressure and temperature sensor*, 8<sup>th</sup> Workshop Eureka/Prometheus/Prochip, oral, Toulouse 16-17 décembre 1993

### EDUCATION

- [ED1] **N.JEMAI, C.KAISER, F.FOURGNAUD, J.P. AIMONETTO, P.MENINI, J.TASSELLI, J.Y.FOURNIOLS**  
*MICROPACC: plateforme technologique d'assemblage électronique pour la formation et l'expertise*  
Rapport LAAS N°07335, Juillet 2007.
- [ED2] **T.CAMPS, A.BOUKABACHE, P.MENINI, J.DEGAUQUE, F.GESSINN, M.MATMAT, J.Y.FOURNIOLS**  
*POLYSYST : du capteur aux systèmes intégrés*  
(Rapport LAAS : 06724)  
9th CNFM Education, Saint Malo (France), 22-24 Novembre 2006, 6p.

### **RAPPORTS : Contrats et Rapports LAAS**

- [Rap1] **N.YOBOUE, P.MENINI, H.CHALABI, V.CONEDERA, N.FABRE, L.SALVAGNAC**, *Integration of sensing elements on view microhotplate for gas sensors*, Rapport LAAS N°09877, Décembre 2009
- [Rap2] **A.HEMERYCK, J.M.DUCERE, A.ESTEVE, M.DJAFARI ROUHANI, G.LANDA, P.MENINI, C.TROPIS, A.MAISONNAT, P.FAU, B.CHAUDRET**, *Multiscale Approach for Numerical Predictions of Metal Oxide GAs Sensor Responses to CO, O2 and H2O gases*, Rapport LAAS N°09723, Décembre 2009
- [Rap3] **A.HEMERYCK, J.M.DUCERE, A.ESTEVE, M.DJAFARI ROUHANI, G.LANDA, C.TROPIS, P.MENINI**, *Une interprétation atomique du fonctionnement d'un capteur de gaz. De l'ab initio au mésoscopique*, Projet LAAS "Approach CO2", Juillet 2009, 46p - Rapport LAAS N°09454
- [Rap4] **J.M.DUCERE, N.JEMAI, A.ESTEVE, G.LANDA, P.MENINI, M.DJAFARI ROUHANI**, *Density functional theory applied to gas sensors: reaction pathways between SnO2 and various gases*, Rapport LAAS N°07626, Novembre 2007, 32p
- [Rap5] **H. CHALABI, K.A. NGO, K. AGUIR, Ph. MENINI, J. GUERIN, L. SALVAGNAC, E. SCHEID**  
*Smart Nose for Hazardous Gas Monitoring*  
Rapport Laas N° 07558, Octobre 2007.
- [Rap6] **F.BLANC, D.LAGRANGE, D.MEDALE, P.MARCOUL, C.GANIBAL, P.MENINI**  
*Détecteur de gaz. Conception et réalisation d'un module portable*  
Rapport LAAS N°07069, Février 2007, 38p.
- [Rap7] **P. Menini, E. Scheid, F. Parret, G. Sarrabayrouse, A. Martinez**  
*Nanosensoflex Final report*  
Rapport LAAS No05518  
Contrat Nanosensoflex G5RD CT 2002 00722, Rapport Final juillet 2005.
- [Rap8] **P. Menini, E. Scheid, F. Parret, G. Sarrabayrouse, A. Martinez**  
*Nanosensoflex MidTerm report*  
Rapport LAAS No03366  
Contrat Nanosensoflex G5RD CT 2002 00722, Décembre 2003, 13p.
- [Rap9] **Ph. Menini, A. Martinez, E. Scheid, A. Maisonnat, B. Chaudret, M. Guerrero, T. Talou, B. Dubreuil**  
*Projet : Capteur d'Ethylène pour le suivi de la maturation des fruits & légumes en chambre froide*  
Rapport Final du contrat Région « QUALIFEL », Mars 2001, 9p.
- [Rap10] **Ph. Menini, A. Martinez, E. Scheid, A. Maisonnat, B. Chaudret, M. Guerrero, T. Talou, B. Dubreuil**  
*Projet : Capteur d'Ethylène pour le suivi de la maturation des fruits & légumes en chambre froide*  
Rapport intermédiaire du contrat Région « QUALIFEL », Mars 2001, 9p.  
Rapport LAAS No01090
- [Rap11] **G. Blasquez, P. Pons, Ph. Menini**  
*Projet : Capteur de pression et de température*  
Rapport du contrat Eureka/Prometheus/Prochip 22111, Décembre 92.
- [Rap12] **G. Blasquez, P. Pons, Ph. Menini**  
*Projet : Capteur de pression et de température*  
Rapport du contrat Eureka/Prometheus/Prochip 22111, Décembre 93.

- [Rap13] **G. Blasquez, P. Pons, Ph. Menini**  
*Projet : Capteur de pression et de température*  
Rapport du contrat Eureka/Prometheus/Prochip 22111, Décembre 94.
- [Rap14] **G. Blasquez, Ph. Dondon, Ph. Menini, P. Pons, Ch. Pradelles et C. Zardini**  
*Multicapteurs au silicium pour l'automobile*  
Rapport Final du contrat Eureka/Prometheus/Prochip 22111, 9 Juin 1995.
- [Rap15] **G. Blasquez, P. Pons, Ph. Menini, X. Chauffleur, Ph. Dondon et C. Zardini**  
*Capteur de pression et de température pour applications automobile*  
Rapport LAAS 95484, novembre 1995
- [Rap16] **RAPPORT DE DEA (Conception de Circuits Microélectroniques et Microsystèmes)**  
*"Etude des instabilités comportementales dans les capteurs de pression capacitifs au silicium"*  
Rapport de DEA de Micro-électronique, Université Paul Sabatier, Toulouse, juillet 1993.

### THESE

Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Spécialité Electronique  
*"Faisabilité d'un capteur de pression capacitif miniature sur silicium"*  
Rapport LAAS 98045, Toulouse, 11 Février 1998 – 247p.

### OUVRAGES

- [Ouv1] Ouvrage collectif en cours d'élaboration coordonné par R. LALAUZE  
CMC2 – Club Capteurs Chimiques  
Participation pour l'écriture du chapitre relatif aux capteurs de gaz, 2011
- [Ouv2] **A.Boukabache , P.Menini , P.Pons**  
*Microcapteurs de pression*  
Rapport LAAS No01657  
Techniques de l'Ingénieur, pp.R2 070.1-R2 07.10, 2001
- [Ouv3] **G. Blasquez, P. Pons, Ph. Dondon, Ph. Menini, X. Chauffleur, C. Zardini, J.L. Aucouturier, N. Fabre, V. Conedera,**  
*L'intégration des systèmes électroniques dans l'automobile du XXIe siècle*  
Ouvrage collectif coordonné par D. Estève, A. Coustre et M. Garajedagui  
Prometheus Prochip France, Cépaduès Edition, juin 1995, pp 107-114  
Rapport LAAS 95281, juin 1995

### Distinctions scientifiques :

**Outstanding paper Award** pour "Oscillator synchronization problem in a BiCMOS analog-digital integrated circuit dedicated to a capacitive pressure sensor" P. Menini, et. Al. (MIXDES'99, Cracovie, Pologne).

**1<sup>er</sup> prix du meilleur poster** aux JNRDM 2009 (voir réf.CN2)

## ANNEXE

TABLEAU 11 : SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX ACTEURS DE RECHERCHE SUR LES CAPTEURS DE GAZ EN FRANCE ET DANS LE MONDE.

Pays	Laboratoire Institution	Ville	Responsable Equipe	Domaine de recherche relatif aux capteurs gaz
France	IMS	Bordeaux	C. Lucat D. Rebière	Systèmes vibrants (cantilever / SAW) Couches sens. sérigraphiées Capteurs Hautes températures
	FEMTO- LPCRA	Besançon	F. Berger J.B. Sanchez	Physico-chimie $\mu$ GC
	LASMEA Université Blaise Pascal	Clermont-Ferrand	A. Pauly L. Berry	Physico-chimie - processus réactionnels de détection
	Institut Chimie Moléculaire – Université de Bourgogne	Dijon	M. Bouvet	Capteurs Moléculaires - Matériaux sensibles polymères (phtalocyanine) capteur schottcky
	LETI-CEA	Grenoble	C. Vauchier	Nano cantilever Préconcentrateurs
	CEA-Le Ripault	Monts	L. Hairault P. Montméat	Capteurs SAW Nez électroniques pour nitroarom.
	IM2NP	Marseille	K. Aguir	Caractérisation de bruit Spectroscopie d'impédance Dépôts PVD d'OM minces Capteurs polymères
	LASC (LICM groupe capteurs)	Metz	M.Lumbreras	Technique de traitement du signal / Réseau de capteurs
	LPICM NanoCarb ThalesRT	Palaiseau	P Bondavalli, P Legagneux	GasFET à Nanotubes de Carbone
	GM-IETR	Rennes	L. Pichon // F. Le- Bihan	Synthèse de Nanofils de Si pour capteurs chimiques // SGFET
	Ecole des Mines	Saint-Etienne	Ch. Pijolat J.P. Viricelle P. Breuil	Physico-chimie Couche sensible sérigraphiée Multi-capteurs Préconcentrateurs
	LAAS-CNRS	Toulouse	Ph. Menini	Technologie des capteurs Mode opératoire (T pulsée) Matrice multi-capteurs (Nez électroniques) dépôt Inkjet
	LCC-CNRS	Toulouse	B. Chaudret P. Fau	Oxydes métalliques nanoparticulaires
	CIRIMAT	Toulouse	L. Presmanes	Matériaux sensibles – oxydes spinelles – ferrites - PVD
Allemagne	Université de Tübingen	Tübingen	U. Weimar N. Barsan	Physico-chimie, modélisation nanomatériaux
	Université de Karlsruhe	Karlsruhe	Heinz Kohler F. Becker	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sensors Techniques de mesures AC – DC Modulation en Température
	IMOS -	Magdebourg	P. Hauptmann	Capteurs à température ambiante à base de polysiloxane (CO <sub>2</sub> )
	Université de Bayreuth	Bayreuth	R. Moos	Mode opératoire / de traitement du signal
	Université de Berlin	Berlin	E. Obermeier	Techno Plateformes chauffantes Traitement du signal
	Université de Justus Liebig	Giessen	B. Beckera T. Wagnera D. Sauerwald D. Kohl	SnO <sub>2</sub> Nanoporeux Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> ZnO et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mesoporeux Traitement du signal
	Université de Saarland	Saarbrücken	A. Schütze A. Gramm	Traitement du signal Modulation en température

	Fraunhofer Institute	Freiburg	J. Wöllenstein T. Meisinger H. Böttner	Plateforme chauffante et mode opératoire en T pulsée.
<b>Espagne</b>	Université de Barcelone	Barcelone	J.R. Morante J.D. Prades	Mode opératoire dynamique (T variable) Capteurs à nanofils Caractérisation électrique
	CNM - CESIC	Barcelone	C. Cane J.A. Plaza	Technologie des capteurs
	Université Rovira&Virgili	Tarragone	E. Llobet X. Vilanova X. Correig	Physico-chimie Matériaux sensibles nanostructurés (CNT) Matrice Multi-capteurs
	Laboratoire de Capteurs (IFA-CSIC)	Madrid	J. Gutiérrez	Nez électronique – matrice de capteurs – Traitement du signal
	Université de Navarre - tecnun	San Sebastian	G.G. Mandayo E. Castaño	Oxydes métalliques mixtes BaTiO <sub>3</sub> -CuO YSZ (Ytria-stabilized zirconia) Photoactivation
<b>Italie</b>	Université de Brescia	Brescia	E. Comini G. Sberveglieri	Matériaux sensibles nanostructurés (nanofils) Nez électroniques
	Université de Rome	Rome	D'Amico Di Natale	Mode opératoire T variable / matrice de capteurs Traitement du signal Capteurs à température amb.
	DIENCA - Université de Bologne CNR IMM	Bologne	Gian Luca Morini G.C Cardinali E. Cozzani	Traitement du signal à base de RN. Réseau GASMEMS Matrice de plateformes chauffantes suspendues
	Université de Pise	Pise	L.M. Strambini  G.S. Venier G. Serra	Mode opératoire à modulation de puissance – Circuits de commande et d'acquisition Capteurs à polymères conducteurs
	Université de Lecce	Lecce	L. Vasanelli A.M. Taurino P. Siciliano S. Capone	Resistive, SAW and optical sensors SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , ZnO Matrice de plateformes chauff. Nanofils de TiO <sub>2</sub>
	Université de Siena	Siena	V. Vignoli N. Olivieri	Modulation de température Matrice de capteurs – traitement du signal
<b>Grande Bretagne</b>	University College of London	Londres	Russell Binions M. Warwick	Couches sensibles APCVD , Zeolites, couches minces nanocomposites
	Harwell Laboratory	Didcot, oxon	D.E. Williams	Physico-chimie, théorie , effet des électrodes, modélisation
	Université de Warwick	Conventry	J. Gardner	Plateformes Chauffantes sur SOI Microcapteurs à oxydes métalliques et polymères T variable / traitement du signal Circuits CMOS pour capteurs Nez électroniques
	Université de Bristol (West of England)	Bristol	M. Richards	Capteurs à T Amb. ZnO nanoparticulaire + UV-led
	Université de Manchester	Manchester	K.C. Persaud MEH. Amrani	Traitement du signal de multicapteurs – nez électron. Polymères conducteurs (PANI)
<b>Suisse</b>	EPFL	Neuchâtel	N. Derooij D. Briand	Capteurs sur substrat souple Plateforme chauffante Capteurs optiques (μFTIR)
	ETH	Zurich	M. Graf	Matrice de Plateformes

## ANNEXES

			A. Hierlemann H. Baltes	Chauffantes
<b>Hollande</b>	Université de Delft	Delft	J. Schoonman M. J. Vellekoop XJ. Huang	Technique de dépôt par spray Capteurs Potentiométriques Capteurs SAW
<b>Suède</b>	Univ. de Linköping	Linköping	D. Filippini	Capteurs optiques
<b>Belgique</b>	Univ. de Liège	Arlon	A.C. Romain J. Nicolas	Nez électroniques, matrice de capteurs Stabilité long terme des capteurs TGS
	Univ. de Namur	Namur	J.J. Pireaux	Capteurs à temp. Ambiente Composites SnO <sub>2</sub> /CNT dopés
	Univ. de Ghent	Ghent	P. Lommens Z. Hens	ZnO Quantum dots
	Univ. de Mons	Mons	M. Debligny R. Snyders C. Zhang C. Bittencourt	Capteur à basse température WO <sub>3</sub> dopé Pd (sélectivité à différentes T°)
	Centre InterUniv. de Microtechno.	Leuven	G. Maes J. Roggen	Caractérisations électriques des matériaux sensibles (en fonct.) (FTIR, X, Ramman)
<b>Pologne</b>	University of Mining and Metallurgy	Kraków	M. Radecka K. Zakrzewska P. Pasierb A. Chack	Oxydes métalliques composites (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> )
<b>Grèce</b>	IMEL/NCSR "Demokritos"	Athènes	A. Tserepi  I. Raptis M. Sanopoulou	Plateformes chauffantes suspendues Matrice de capteurs polymères
<b>Israël</b>	Institut de Technologie (RBNI)	Haifa	Y. Komema Y. Lifshitz	Dopage n et p de couches minces de ZnO
<b>Russie</b>	Kurchatov Institute	Moscou	A.A. Vassiliev V.I. Filippov, A.A. Terentjev, S.S. Yakimov	Plateformes chauffantes Mode opératoire T variable Couches sensibles par screenprinting Effet des électrodes
<b>Japon</b>	Kyushu University	Fukuoka	N. Yamazoe K. Shimanoe	Physico-chimie, modélisation Oxydes métalliques nanostructurés
	Himeji Institute of Technology	Himeji Hyogo	T. Fujita K. Maenaka	Multicapteurs intégrés sur substrat SOI avec circuit intégré
	AIST	Nagoya	I. Matsubara	Couche épaisse de CeO <sub>2</sub>
	Nagasaki University	Nagasaki	M. Egashira T. Takada Y. Shimizu	CO <sub>2</sub> Sensors NASICON Couches mesoporeuses MoO <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub> nanopores Nez électronique
	Kumamoto University	Kumamoto	T. Ikegami	TiO <sub>2</sub> + CNT Capteurs à Température amb.
	Toyama University	Toyama	T. Kikuta	Couches sensibles nanostructurées (Nanoparticules WO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>Corée du sud</b>	Université de corée du sud (MSE)	Séoul	S.J. Kim J.H. Lee	Capteurs à nanofils de SnO <sub>2</sub> Micro heater suspendu
	Kyungpook University	Taegu	Dae-Sik Lee Duk-Dong Lee Jeung-Soo Huh	Matrice de capteurs sur membranes chauffantes
	Gwangju Institute of Science and Technology	Gwangju	B.K. Cho G.Korotcenkov	Mode opératoire – stabilité des capteurs à oxydes métalliques
<b>Moldavie</b>	Université Technique de Moldavie	Chisinau	G.Korotcenkov	Physico-chimie à l'échelle des nanomatériaux déposés par pyrolyse spray et par « successive ionic layer deposition (SILD) » SnO <sub>2</sub> -Au
<b>Inde</b>	University of Madras	Madras	L.A. Patil	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> composites

			S. Ramasamy R. N. Viswanath	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>
<b>Taiwan</b>	Universités de Tatung et de Yunlin	Taïpei	Y. H. Ju Ming-Chih Hsu C.S. Huang	Technologie MEMS-NEMS nanomatériaux – Nanotubes C Capteurs temp. Ambiente SnO <sub>2</sub> Capteurs à Phtalocyanine
<b>Singapour</b>	Nanyang Technological University & National Univ.	Singapour	Y. Jianhong S. Kawi W. Zhu	ZnO dopé Cu IR sensors (InAsSb diode) Matériaux mesoporeux Matériaux composites (TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> )
<b>Chine</b>	Université de Tsinghua	Beijing	Shi, Bai L.Q. Chen	Polymères semiconducteurs pour la détection
	Chinese Academy of Sciences	Hefei	X.J Huang JH. Liu	Nanofils de SnO <sub>2</sub> Modulation de température TDS par réseau de neurones
	Université de Tongji	Shanghai	Z.J Wu	Traitement du signal – réseau de neurones
	Fuzhou University	Fuzhou	S. Huang	Couche sensible de ZnO dopé Al nanostructuré
	Northeastern Univ.	Shenyang	Y. Zhao C. Zhang	ZnO par inkjet printing
	Université de Hong Kong	Hong Kong	J.K.O. Sin Z. Tang PCH. Chan G. Yan	Matrice de plateformes chauffantes suspendues – Multi capteurs intégrés Dopage SnO <sub>2</sub> sputt.
<b>Australie</b>	University of Wollongong	Wollongong	G.G. Wallace	Inkjet printing (PANI) Nez électronique avec polymères conducteurs
	Université de Melbourne	Melbourne	W. Wlodarski	Couches sensible en Nanofibres de polyaniline non dopée et dopée OM composites Détection par film de platine
	Université de Sydney	Sydney	A. K. Srivastava	Nez électroniques avec matrice de capteurs SnO <sub>2</sub> couches épaisses et réseau de neurones
	Université de Newcastle	Newcastle	S. Birlasekaran	Spectroscopie d'impédance
	Université de Tasmanie	Launceston	Andrew P. Lee Brian J. Reedy	Mode opératoire en T Variable (Review)
<b>Etats-Unis</b>	NIST (National Institute of Standards and Technology)	Gaithersburg (Maryland)	S. Semancik D.C. Meier Ph. Rogers	Plateformes chauffantes Matrice capteurs intégrés Mode opératoire T variable
	NASA Ames Research Center	Moffett field (CA)	M. Meyyappana and Jing Li	Gasfet avec Nanotubes de carbone Matrice de 32 capteurs Traitement du signal
	Naval research Lab	Washington	E. S. Snow F. K. Perkins	Gasfet avec Nanotubes de carbone et Polymères SAW avec CNT
	Universités de Floride	Gainesville Tallahassee	M. Aldissi K. Joshi A. Kumar J. P. Zheng P. Xiong R.L. Rouseff	Nanocomposites, polymères conducteurs, Capteurs à température ambiante (nanofils de silicium et de SnO <sub>2</sub> )  Traitement du signal nez électr.
	Université de Californie du sud	Los Angeles (CA)	C. Zhou X. Liu T. Tang D. Zhang	Couches sensibles nano : nanofils d'OM (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) et nanotubes de carbone
	Université de Stanford	Stanford (CA)	Shu Peng, K. Cho H. Dai	Couches sensible avec Nanotubes de carbone.

	Université du Texas A&M	Dayton (TX)	A. Gutierrez- Galves	Traitement du signal – mode opérateur à T variable
--	----------------------------	-------------	-------------------------	---