



HAL
open science

Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle

Nicolas Dufour

► **To cite this version:**

Nicolas Dufour. Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT: . tel-00956669

HAL Id: tel-00956669

<https://theses.hal.science/tel-00956669>

Submitted on 7 Mar 2014

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Nicolas DUFOUR

le mardi 26 novembre 2013

Titre :

Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Micro et Nanosystèmes

Unité de recherche :

LAAS-CNRS - UPR8001

Directeur(s) de Thèse :

Philippe MENINI - Maître de Conférence - LAAS-CNRS - Université Toulouse 3

Corinne WARTELE - Ingénieur Environnement - RENAULT S.A.S.

Jury :

Frédéric MORANCHO - Professeur - LAAS-CNRS - Université Toulouse 3 - Président

Martine LUMBRERAS - Professeur - LASC - Université Metz - Rapporteur

Corinne DEJOURS - Professeur - IMS - Institut Polytechnique de Bordeaux - Rapporteur

Jean-Baptiste SANCHEZ - Maître de Conférence - Laboratoire Chrono-Environnement - Université Franche-Comté - Examineur

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit sont les résultats d'une thèse CIFRE effectuée entre le LAAS-CNRS de Toulouse et le Technocentre Renault de Guyancourt. Je tiens donc à remercier en premier lieu M. Jean ARLAT, directeur du LAAS-CNRS, et M. Stéphane Couderc, responsable de l'UET « Prestation Environnement », pour m'avoir intégré dans leurs équipes de travail au cours de ces trois années.

Je remercie M. Frédéric MORANCHO, professeur de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, d'avoir accepté de présider le jury. Je remercie aussi les rapporteurs de mon jury, Mme Martine LUMBRERAS, professeur de l'Université de Metz, et Mme Corinne DEJOURS, professeur de l'Institut Polytechnique de Bordeaux, ainsi que mon examinateur, M. Jean-Baptiste SANCHEZ, maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, pour toutes leurs questions et commentaires aussi bien à l'oral que sur mon manuscrit.

Un très grand merci à Mme Corinne WARTELLE et M. Philippe MENINI, mes deux encadrants de thèse, qui ont su me transmettre leurs méthodologies scientifiques pour mener à bien projet, et qui ont toujours été là pour moi lorsque j'étais face à de nouvelles difficultés.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des équipes des services techniques du laboratoire, sans qui rien aucun capteur n'aurait pu voir le jour ou être testé. Je remercie donc tous les gens de TEAM avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir en salle blanche : Laurent, Véro, Adrian, Ludo, Fabien, Adrien, Pascal, Aurélie, David, Samuel, Monique, Benjamin, JB, Eric, Boubou ; ainsi qu'aux membres d'I2C qui m'ont accompagné dans le développement régulier du banc de test : Chabane, Frédéric et Bernard. Je n'oublierai pas Nicolas MAURAN qui m'a formé sur de nombreux instruments de mesures en salle de caractérisations.

Merci à tous les membres de l'équipe MICA pour les Conseils Scientifiques, les barbecues, et les échanges d'idées qui nous permettent d'avancer ensemble.

Je remercie tous les collègues de bureaux et de couloirs que j'ai eu l'occasion de côtoyer au cours de ces années au LAAS : les membres du bureau sans porte : Cyril, Paméla, Paul, Youssef et Zahi ; mais aussi les 3 « Tatas » (qui se prononce de différentes façons), Alex, Sami, Ahmet, Richard, Brioux, Mathieu. Un merci particulier à Shim pour son immense apport de connaissances et son esprit scientifique affuté. Merci à l'esprit éclairé de Yoan pour tous ces échanges scientifiques « plaisirieux » qui ont grandement contribué à mes

publications, et aussi à tous ces apéros-pétanques passés et à venir. Un grand merci à Audrey pour m'avoir soutenu, encouragé et fait partager de grands moments de fous rires tout au long de ma dernière année.

Merci à mes amis qui ont partagé mes week-ends et mes vacances durant ces années thèses, me permettant de me vider la tête : Cédric, Yankee, Guillaume, Xa, Juan (ou Bastien pour les inconnus), José (ou Davy le prof de techno pour les inconnus aussi), et également tous mes beaux-frères et belles-sœurs.

Je terminerai en remerciant ma famille : ma mère, mon père, mon petit frérot Fabien qui est devenu grand, et un merci particulier à ma mamie qui a grandement contribué à faire de moi qui je suis aujourd'hui. Un immense merci à celle qui est devenue mon présent et mon futur, qui sais me supporter au quotidien et sans qui je n'écrirais probablement pas ces lignes, Alise, que j'embrasse tendrement.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 – CAPTEURS DE GAZ À OXYDES MÉTALLIQUES POUR LA QUALITÉ DE L’AIR EN HABITACLE	11
I. Technologie des capteurs MOX dédiés à l’ « Air Quality Sensor » (AQS)	15
I.1. Quelques généralités sur les capteurs MOX	16
I.2. Développement des plateformes chauffantes destinées à l’AQS	22
I.3. Élaboration des couches sensibles pour la détection des gaz liés à l’AQS	28
II. Contrôle physique de l’interaction gaz/couche sensible	34
II.1. Modes de fonctionnement de la résistance chauffante	34
II.2. Alimentation de la couche sensible	38
III. Systèmes décisionnels	43
III.1. Choix des grandeurs mesurées	43
III.2. Traitement des points de mesure	46
III.3. Analyses statistiques multivariées	49
IV. Cahier des charges	54
IV.1. Enjeux du contrôle de la qualité de l’air de l’habitacle automobile	54
IV.2. Systèmes actuels et leurs limites	55
IV.3. Caractéristiques d’un nouveau système	58
Conclusion du chapitre 1	59
CHAPITRE 2 – CONCEPTION ET RÉALISATION DE STRUCTURES MULTICAPTEURS OPTIMISÉES POUR L’AQS	61
I. Elaboration et conception multiphysique 3D d’un nouveau design	65
I.1. Amélioration du design en vue d’une application AQS	66
I.2. Mise en place de l’étude multiphysique	67
I.3. Comparaison des deux designs avec une étude «Effet Joule» stationnaire	72
I.4. Etude du monocapteur optimisé	74
I.5. Modélisation du multicapteur	80
II. Fabrication des structures en centrale technologique	82
II.1. Choix technologiques et procédés de fabrication	82
II.2. Intégration du dépôt des couches sensibles par jet d’encre	90
Conclusion du chapitre 2	109

CHAPITRE 3 – NOUVELLE APPROCHE POUR AMÉLIORER LA DÉTECTION SÉLECTIVE DE MÉLANGES GAZEUX	111
I. Mise en place du système de mesures	115
I.1. Présentation du banc de dilution existant	115
I.2. Modifications du banc réalisées pour notre étude spécifique	119
II. Élaboration du protocole de fonctionnement	124
II.1. Protocole de test	125
II.2. Étude statique	127
II.3. Profil dynamique de températures	129
II.4. Étude de l'influence de l'alimentation de la couche sensible	133
III. Détection sélective du multicapteur aux gaz ciblés	140
III.1. Choix des matériaux sensibles	140
III.2. Profil des ambiances gazeuses	141
III.3. Réponses du multicapteur avec les différents protocoles d'alimentation	142
III.4. Analyses multivariées dans les conditions optimisées de fonctionnement	145
III.5. Bilan de la classification des gaz ciblés et choix du multicapteur optimal	148
Conclusion du chapitre 3	151
CONCLUSION GÉNÉRALE	153
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	159
ANNEXES	171
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	182

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le contrôle et la réduction de la pollution atmosphérique engendrée par l'être humain représente un des principaux challenges sanitaire, économique et politique actuel. Les gouvernements européens sont fortement impliqués dans cette tâche depuis plusieurs décennies.

En 1979, l'UNECE (United Nations Economic Commission for Europe) met en place les premières briques d'un socle commun européen visant à évaluer et à réduire la pollution atmosphérique en ratifiant la CLRTAP (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution) [1]. Cette convention permet la reconnaissance de l'existence de risques dommageables engendrés par la pollution atmosphérique et la mise en place d'une réduction graduelle de cette dernière. Elle implique également la mise en œuvre de l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) consistant à établir un protocole de surveillance continu et normalisé du dioxyde de soufre et des substances apparentées présents sur le territoire européen, afin de respecter un plafond maximal d'émissions. En 1993, les oxydes d'azote sont ajoutés à la liste des polluants surveillés [2], puis les métaux lourds (cadmium, plomb et mercure) en 2001 [3], les COV (Composés Organiques Volatils) et l'ammoniac en 2003 [4]. Il a ainsi été établi, pour chaque État signataire, un plafond des émissions en 2010 pour chacun des polluants ; le tableau suivant présente ceux de la France et de la Communauté Européenne.

Tableau 1. Plafond des émissions de polluants atmosphériques pour la France et pour la Communauté Européenne (en milliers de tonnes par an) [4]

Polluants atmosphériques	Niveaux des émissions en 1990		Plafonds des émissions pour 2010		Pourcentage de réduction des émissions pour 2010 (base de 1990)	
	France	C.E.	France	C.E.	France	C.E.
Dioxyde de soufre	1269	16436	400	4059	-68%	-75%
Dioxyde d'azote	1882	13161	860	6671	-54%	-49%
Ammoniac	814	3671	780	3129	-4%	-15%
COV	2957	15353	1100	6600	-63%	-57%

Depuis le début du XXI^{ème} siècle, les directives du Parlement Européen abordant cette thématique se sont multipliées ; voici quelques exemples de programmes et de règlements. Tout d'abord, en 2001, une communication de la Commission Européenne intitulée

« Environnement 2010 : notre avenir, notre choix » a permis la mise en place du sixième PAE (Programme communautaire d'Actions pour l'Environnement) s'étendant de 2002 à 2010 [5]. Quatre objectifs principaux ont été retenus : prévenir et pallier le changement climatique, protéger la nature ainsi que la faune et la flore sauvages, traiter les problèmes liés à l'environnement et à la santé, préserver les ressources naturelles et gérer les déchets. L'achèvement de ce programme étant récent, les conclusions sont en cours de préparation et un nouveau PAE devrait être élaboré pour une période allant de 2014 à 2020. Ensuite, la Convention de Stockholm en 2001 sur les POP (Polluants Organiques Persistants) a été à la base de l'interdiction en 2004 de 12 substances nocives telles que l'aldrine, les dioxines ou les furanes [6]. Enfin, un règlement du Parlement européen datant de 2009 et concernant les substances appauvrissant la couche d'ozone va entraîner la suppression progressive des CFC (chlorofluorocarbures), des halons, du tétrachlorure de carbone, du bromure de méthyle, entre autres.

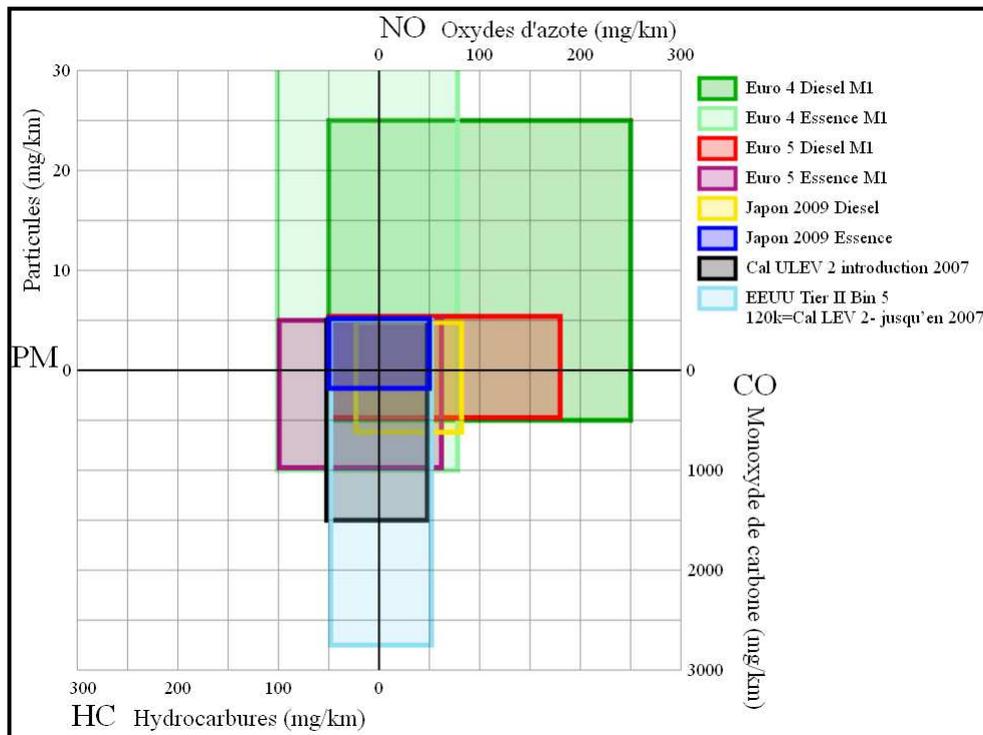
Si l'on s'attarde maintenant sur le secteur automobile, faisant l'objet de notre étude, nous constatons également que les directives européennes sont de plus en plus nombreuses depuis le début de ce siècle. Ces règlements abordent principalement des limites d'émissions de certains polluants pour les véhicules neufs, et ils se traduisent parfois par l'instauration de taxes, comme nous allons le voir dans les exemples suivants.

Ainsi, les normes européennes d'émissions, appelées « Normes Euro », mises en place depuis le 1^{er} janvier 1993 pour les véhicules particuliers neufs, concernent à ce jour une plus grande quantité de polluants et des concentrations d'émissions plus faibles [7]. La dernière norme mise en œuvre est l'Euro 5 (date de mise en service des véhicules au 1^{er} septembre 2011) et la prochaine (Euro 6) est prévue au 1^{er} septembre 2015 (pour les véhicules sortis à cette date). Voici un récapitulatif des limites d'émissions autorisées par ces deux normes des véhicules à moteur essence et Diesel pour les polluants ciblés. Les principales réductions concernent les HC, les NO_x et les particules.

Tableau 2. Plafond des émissions de polluants atmosphériques pour les véhicules particuliers neufs [8]

Polluants atmosphériques	Valeurs Limites - Euro 5		Valeurs Limites - Euro 6	
	Essence	Diesel	Essence	Diesel
Monoxyde de carbone (mg/km)	1000	500	1000	500
Hydrocarbures (mg/km)	100	-	100	-
Hydrocarbures non-méthaniques (mg/km)	68	-	68	-
Oxydes d'azote (mg/km)	60	180	60	180
Hydrocarbures + oxydes d'azote (mg/km)	-	230	-	170
Particules (mg/km)	5	5	4.5	4.5
Nombres de particules (#/km)	-	6.10^{11}	6.10^{11}	6.10^{11}

Nous pouvons également comparer ces normes européennes avec les limites d'émissions qui existent dans d'autres pays, tels que le Japon et les Etats-Unis [9]. On constate, sur le graphique suivant, que, pour tous les pays, les réglementations évoluent de manière à réduire la quantité de polluants émis.

**Figure 1.** Comparaison des valeurs limites d'émissions des véhicules particuliers neufs dans l'Union Européenne, au Japon et aux Etats-Unis [9]

Les « Normes Euro » ne prennent pas en compte les émissions de dioxyde de carbone (CO₂), étant donné qu'il n'est pas considéré comme un gaz polluant direct par la législation automobile européenne. Malgré cela, des règlements spécifiques à ce gaz ont été élaborés. Par exemple, des limites d'émission de CO₂ pour l'ensemble des véhicules particuliers neufs sont en cours de déploiements [10] ; la limite d'émission est fixée à 130g de CO₂/km pour 100% des véhicules neufs en 2015 (et 75% des véhicules neufs en 2013) ; cette limite sera abaissée à 95g de CO₂/km en 2020. De plus, depuis 1999, les fabricants de véhicules routiers sont tenus d'étiqueter la consommation de carburant et les émissions de CO₂ [11].

Pour terminer la présentation des règlements européens importants abordant les émissions de polluants des véhicules neufs, nous présenterons une directive de 2006 concernant les gaz fluorés des systèmes de climatisation [12]. Plus précisément, l'objectif de cette dernière est d'interdire les gaz fluorés dont le Potentiel de Réchauffement Planétaire (PRP) est supérieur à 150. Le PRP est calculé en fonction du réchauffement sur cent ans d'un kilogramme d'un gaz donné par rapport à un kilogramme de CO₂. Depuis le 21 juin 2009, les véhicules neufs doivent posséder un système de contrôle des fuites afin de contenir les gaz fluorés. À partir du 1^{er} janvier 2017, les systèmes de climatisation contenant des gaz fluorés dont le PRP est supérieur à 150 seront interdits sur les véhicules neufs.

La limitation progressive et croissante des émissions de polluants dans le secteur automobile implique la nécessité de concevoir des capteurs de gaz capables de détecter des quantités de polluants de plus en plus faibles et des gaz de plus en plus diversifiés. Une amélioration continue de ces technologies est donc capitale.

La détection des gaz polluants dans ce secteur est un enjeu majeur pour deux domaines d'applications : le contrôle de l'échappement et la surveillance de la qualité de l'air de l'habitacle. Nous présenterons brièvement dans le paragraphe suivant le premier domaine, tandis que le second sera l'objet de notre étude tout au long de ce manuscrit.

La sonde Lambda, développée par la société Bosch dans les années 1970, a été le premier capteur de gaz introduit dans une ligne d'échappement [13]. Cette dernière permet de mesurer la quantité de dioxygène présent dans le pot catalytique et ainsi contrôler et optimiser la décomposition du CO, des NO_x et des HC. Ces trois gaz, auxquels on ajoute le CO₂, constituent les principaux polluants produits par les gaz d'échappement et font l'objet de

nombreuses réglementations, comme nous avons pu le voir dans les paragraphes précédents. Malgré de nombreux travaux de recherche visant à développer des détecteurs remplissant les conditions d'utilisation dans le secteur automobile (sensibilité à de faibles concentrations de gaz, bonne sélectivité, stabilité à long terme et faible coût), peu d'entre eux ont été produits en série à ce jour [14]. Ainsi, les capteurs à électrolytes solides permettant de détecter les NO_x sont parmi les seuls à avoir été intégrés en ligne d'échappement et industrialisés [15]. Concernant le CO, des travaux sur l'intégration d'une fibre optique sur une ligne d'échappement ont été réalisés dans le but de concevoir un système bas coût et compact capable de détecter 200 ppm de ce gaz [16].

Comme pour tous les éléments de métrologie, de nombreuses caractéristiques, telles que la sensibilité, la stabilité ou encore la sélectivité, peuvent être utilisées pour évaluer les performances des capteurs de gaz. Les principaux paramètres des types de capteurs les plus utilisés sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau 3. Comparaison des caractéristiques des différents types de capteurs de gaz [17]

Paramètres	Types de capteurs de gaz				
	Semi-conducteur	Catalytique	Electro-chimique	Conducteur thermique	Absorption infrarouge
Sensibilité	++	+	+	--	++
Précision	+	+	+	+	++
Sélectivité	-	--	+	--	++
Temps de réponse	++	+	-	+	-
Stabilité	+	+	--	+	+
Durabilité	+	+	-	+	++
Coût	++	++	+	+	-
Portabilité	++	+	-	+	--

Les capteurs présentant le plus de bonnes caractéristiques sont les capteurs à absorption infrarouge et semi-conducteurs. Malgré tout, les premiers sont très difficilement portables, ce qui est très problématique pour une application embarquée, et le défaut des

seconds est un manque de sélectivité, qui fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies [18].

Depuis quelques années, les capteurs semi-conducteurs équipent certains modèles haut de gamme dans l'automobile, comme par exemple chez Volkswagen [19], BMW [20] ou Renault [21]. L'objectif de ces capteurs est de contrôler les gaz pénétrants dans l'habitacle, de fermer les volets et de déclencher automatiquement le recyclage de l'air.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'un contrat CIFRE entre la société Renault S.A.S. et le laboratoire LAAS-CNRS de Toulouse afin de concevoir et réaliser un capteur de gaz pour l'habitacle automobile capable de détecter sélectivement de faibles concentrations de gaz caractéristiques des polluants présents dans la circulation routière.

Au préalable à cette thèse, un contrat postdoctoral entre la société Renault S.A.S. et le laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse a été effectué en vue de synthétiser des nanoparticules d'oxyde d'étain (SnO_2) utilisées comme couches sensibles et qui seront testées sur les capteurs développés.

L'UET (Unité Élémentaire de Travail) « Prestation Environnement » de la Direction de la Caractérisation des Matériaux (DETC), basée au Technocentre de Guyancourt, a pour missions, entre autres, d'améliorer la QAH (Qualité de l'Air Habitacle) en développant des innovations liées au traitement de l'air et de connaître la qualité de l'air ambiant.

Au sein du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture Système (LAAS), unité propre du Centre National de Recherche Scientifique (CNRS), l'équipe Microsystèmes d'Analyse (MICA) a pour principaux thèmes de recherches le développement de capteurs chimiques en phase liquide, de micro- et nano-capteurs de gaz et de microsystèmes optiques (source et détecteur).

La première partie de cette étude sera consacrée à un état de l'art des capteurs de gaz à oxydes métalliques dédiés à la qualité de l'air automobile, afin d'effectuer les meilleurs choix au niveau de la structure et des matériaux sensibles.

La conception à l'aide d'un outil de simulations numériques multiphysiques et la fabrication en centrale technologique des micro-plateformes chauffantes seront ensuite réalisées. Une étude spécifique sur l'intégration dans le procédé d'une technique industrielle des dépôts des matériaux sensibles sera menée.

Enfin, nous procéderons à l'élaboration d'un système décisionnel, comprenant deux éléments : la mise au point d'un profil optimisé de contrôle des résistances chauffantes et sensibles permettant d'améliorer la sensibilité, la sélectivité et la stabilité, et une analyse multivariée des données.

**CHAPITRE 1 – CAPTEURS DE
GAZ À OXYDES MÉTALLIQUES
POUR LA QUALITÉ DE L’AIR EN
HABITACLE**

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

I. Technologie des capteurs MOX dédiés à l' « Air Quality Sensor » (AQS)	15
I.1. Quelques généralités sur les capteurs MOX	16
I.1.1. Principes de détection	16
A. Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques	16
B. Interaction gaz-solide : la notion d'adsorption	17
C. Propriétés de détection	17
I.1.2. Constitution de ces capteurs	19
A. Systèmes de chauffages	19
A.1. Capteurs de type céramique	19
A.2. Capteurs de type planaire	20
B. Oxydes métalliques	21
I.2. Développement des plateformes chauffantes destinées à l'AQS	22
I.2.1. Composantes des plateformes chauffantes	23
A. Substrat et sa gravure	23
B. Membrane	23
C. Résistance chauffante (heater)	23
D. Couche de passivation	24
E. Électrodes sensibles	24
I.2.2. Améliorations technologiques	25
A. Matériaux	25
B. Simulations thermiques	26
C. Microstructures à plateformes multiples	27
I.3. Élaboration des couches sensibles pour la détection des gaz liés à l'AQS	28
I.3.1. Différentes méthodes de dépôts	28
A. Dépôts en couches dites « minces » (< 300 nm)	28
B. Dépôts en couches dites « épaisses » (300 nm < e < qq 10 µm)	29
I.3.2. Principaux oxydes métalliques utilisés pour l'AQS	30
A. Dioxyde d'étain (SnO ₂)	31
B. Oxyde de zinc (ZnO)	31
C. Trioxyde de tungstène (WO ₃)	32
D. Mélanges d'oxydes	32
II. Contrôle physique de l'interaction gaz/couche sensible	34
II.1. Modes de fonctionnement de la résistance chauffante	34

II.1.1. Mode de fonctionnement isotherme _____	35
II.1.2. Mode de fonctionnement en modulation de températures _____	36
A. Variations de températures lentes _____	37
B. Variations de températures rapides _____	37
II.2. Alimentation de la couche sensible _____	38
II.2.1. Circuits de mesure de la résistance sensible _____	39
II.2.2. Influence de l'alimentation sur la sensibilité aux gaz _____	39
III. Systèmes décisionnels _____	43
III.1. Choix des grandeurs mesurées _____	43
III.1.1. Variations de grandeurs physiques _____	43
A. Variation de résistance _____	44
B. Temps de réponse et de recouvrement _____	44
III.1.2. Comparaisons des facteurs d'influence _____	45
III.2. Traitement des points de mesure _____	46
III.2.1. Données brutes _____	46
III.2.2. Données normalisées _____	47
III.2.3. Données modélisées _____	47
III.3. Analyses statistiques multivariées _____	49
III.3.1. Analyses descriptives _____	50
III.3.2. Analyses inférentielles _____	52
IV. Cahier des charges _____	54
IV.1. Enjeux du contrôle de la qualité de l'air de l'habitacle automobile _____	54
IV.2. Systèmes actuels et leurs limites _____	55
IV.2.1. Systèmes brevetés contenant des capteurs MOX pour l'AQS _____	55
IV.2.2. Capteurs MOX commercialisés pour l'AQS _____	57
IV.3. Caractéristiques d'un nouveau système _____	58
IV.3.1. Composés cible à détecter _____	58
IV.3.2. Typologie et performances attendues du nouveau capteur _____	58
Conclusion du chapitre 1 _____	59

I. Technologie des capteurs MOX dédiés à l' « Air Quality Sensor » (AQS)

Développés depuis les années 50 [22] et commercialisés depuis la fin des années 60 [23], les capteurs de gaz à oxydes métalliques sont l'objet de multiples études visant à améliorer en permanence leurs performances. Malgré le fait que ce type de capteur soit industrialisé depuis plus d'un demi-siècle, le nombre de publications scientifiques présentant des innovations sur ce sujet n'a cessé de croître au cours de ces dernières années. Ainsi, le moteur de recherche scientifique *Science Direct* [24] recense environ 1000 publications en 1999 lorsqu'on saisit les mots clés « metal oxide gas sensor », et on en compte plus de 3800 pour l'année 2012. Le nombre de publications augmente de façon régulière chaque année, comme l'indique le graphique suivant.

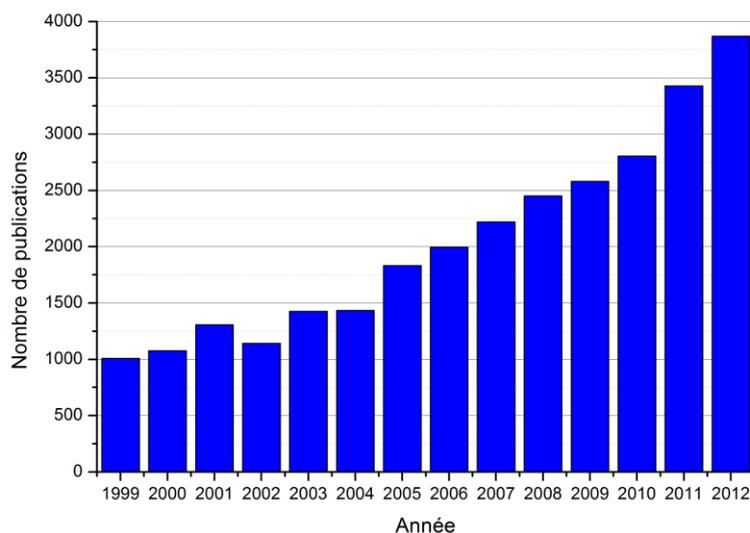


Figure 2. Nombre de publications annuelles sur les capteurs de gaz MOX [24]

Comme nous avons pu déjà le voir durant l'introduction générale, avec le **Tableau 3**, ces capteurs présentent intrinsèquement de bonnes propriétés pour un usage dans le domaine de l'AQS automobile : ils sont peu coûteux, facilement miniaturisables, très sensibles aux gaz,...

Si l'on ajoute à ces deux éléments en faveur de cette technologie (fort potentiel de recherche scientifique et bonnes propriétés intrinsèques), l'expérience accumulée par les travaux de recherches réalisés sur ce sujet au sein du LAAS-CNRS depuis dix ans, cela fait de celle-ci la meilleure candidate pour notre étude.

Les gaz ou familles de gaz à détecter visées par une application pour l'AQS dans l'automobile sont de natures et de sources d'émissions diverses :

1. Toute d'abord, on y trouve les principaux polluants engendrés par la combustion des moteurs de voitures, que sont le CO, les NO_x, le CO₂ et les hydrocarbures.
2. Ensuite, on peut ajouter les composés carbonylés, issus d'une combustion incomplète de substances contenant du carbone, tels que les aldéhydes ou les cétones.
3. Enfin, les gaz odorants provenant d'un environnement proche d'un véhicule, tel que les usines, peuvent s'avérer être dérangeants ou irritants pour les passagers, voir cancérigènes. Parmi ces gaz, on peut noter l'ammoniac (NH₃) et les gaz soufrés comme le dioxyde de soufre (SO₂) ou le sulfure d'hydrogène (H₂S).

Durant la première partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux améliorations technologiques apportées à ce type de capteur afin d'accroître leurs performances, et notamment la sélectivité qui constitue leur principal point faible.

I.1. Quelques généralités sur les capteurs MOX

I.1.1. Principes de détection

A. Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques sont considérés comme des semi-conducteurs de par leurs propriétés électriques. Ces propriétés, qui sont associées à celles des oxydes cristallins, dépendent des défauts de leur structure [25]. On doit distinguer deux types de défauts :

1. Les défauts ponctuels : Il s'agit de défauts localisés sur une position du réseau cristallin. Ces défauts peuvent être dus à l'absence d'un atome (défaut lacunaire), à la présence d'un atome du réseau entre les atomes (défaut interstitiel), ou à la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau.
2. Les défauts linéaires : Ce sont des dislocations, c'est-à-dire des discontinuités dans l'organisation de la structure cristalline. Elles facilitent la diffusion des atomes étrangers et influencent les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

B. Interaction gaz-solide : la notion d'adsorption

L'adsorption d'un gaz est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz viennent se fixer sur une surface solide [26]. Le phénomène inverse est appelé la désorption. Dans le cas des oxydes métalliques, il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

1. L'adsorption physique (ou physisorption) : Il s'agit de la première étape de l'adsorption. Elle met en jeu des énergies de liaison faibles (de type *Van Der Waals*). Elle se produit à température ambiante et est, en général, réversible. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses de condensation et d'évaporation sont égales. Ce mécanisme ne met en pas en jeu d'échange de charges.
2. L'adsorption chimique (ou chimisorption) : Elle met en jeu des énergies de liaison plus importantes. Les forces mises en jeu sont du même type que celles impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible et engendre une couche mononucléaire.

Le phénomène de chimisorption sera le plus intéressant pour la mise en œuvre de ce type de capteur de gaz car il modifie le comportement électronique du matériau et, par conséquent, engendre une variation électrique mesurable aux bornes du capteur.

C. Propriétés de détection

Le fonctionnement des capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs est donc lié aux variations de conductivité due au dopage par l'adsorption de différents gaz présents dans l'atmosphère avoisinante. La majorité de ces capteurs ont une morphologie granulaire jointive.

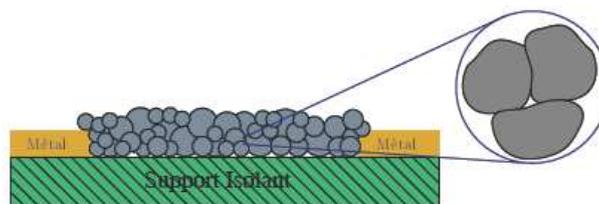


Figure 3. Représentation basique d'un capteur MOX

Mais on ne peut détecter correctement un gaz si on ne tient pas compte des paramètres internes et externes qui influencent les mesures. Il faut donc inclure 3 influences principales dans les propriétés de détection :

1. L'influence de la température : La température joue un rôle crucial car c'est elle qui fournit l'énergie nécessaire à la chimisorption. On observe souvent un maximum de sensibilité pour une certaine température. Cette température est différente d'un gaz à l'autre, ce qui permet de distinguer le gaz étudié des gaz interférents. Voici un graphique, issu de la littérature, illustrant cette variation de sensibilité.

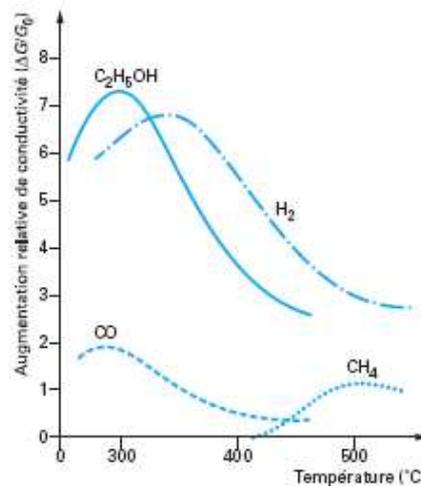


Figure 4. Sensibilité à différents gaz de capteurs MOX en fonction de la température [27]

2. La non-stœchiométrie des oxydes métalliques : Les oxydes semi-conducteurs sont souvent déficitaires en atomes d'oxygène, c'est pourquoi on peut les considérer comme des isolants à température ambiante [28]. Lorsqu'on augmente la température du matériau, cela provoque une migration vers la surface de porteurs et les ions O⁻ en présence sont adsorbés.
3. L'influence de l'humidité : Le comportement des oxydes semi-conducteurs est modifié par la présence de vapeur d'eau, même en faible quantité [29]. Dans l'atmosphère ambiante cette quantité est comprise entre 30 et 70%. Cette présence peut provoquer des variations de résistance et fausser les mesures. L'humidité peut être considérée comme un gaz réducteur. La plupart des capteurs commercialisés sont garantis pour des humidités relatives à 20°C supérieures à 10%. Selon le type de matériau sensible utilisé et le type de gaz détecté (oxydant ou réducteur), la sensibilité

de détection peut être accrue ou fortement diminuée. C'est pourquoi ils sont généralement associés avec des filtres pour limiter cet effet.

I.1.2. Constitution de ces capteurs

Les capteurs MOX sont composés de deux parties principales : un système de chauffage et une couche sensible. Le contrôle de la température du premier élément permet de gérer l'interaction entre le gaz et le second élément. Nous allons présenter brièvement ces deux constituants.

A. Systèmes de chauffages

Il existe deux catégories distinctes de systèmes chauffants : les capteurs de type céramique et ceux de type planaire. Dans ces deux catégories, la plupart des systèmes sont constitués d'électrodes indépendantes des électrodes de mesures. Mais il existe quelques exemples où les électrodes sont confondues [30-31]. Ces cas particuliers présentent certains avantages (faible résistance et consommation énergétique) mais surtout de gros inconvénients (faible durabilité mécanique, non-linéarité des mesures) [32]. Nous illustrerons donc les deux principaux types de systèmes.

A.1. Capteurs de type céramique

Il s'agit de la première architecture de capteurs à avoir été développée et étudiée. Elle est largement utilisée et elle est notamment commercialisée par la société Figaro Engineering Inc. [23].

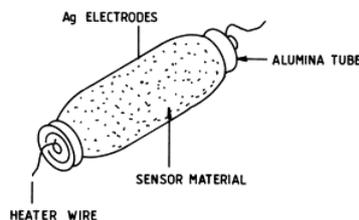


Figure 5. Exemple de capteur de type céramique [33]

Les principaux avantages des capteurs de type céramique sont : une durée de vie longue et une fabrication simple [33]. Les principaux inconvénients sont : une consommation énergétique élevée et un temps de réponse élevé.

A.2. Capteurs de type planaire

Ces capteurs font l'objet d'une étude approfondie dans les domaines industriels et de recherche car ils ont l'avantage majeur d'être miniaturisables. Le point de départ de la fabrication de ces capteurs est un substrat sur lequel on vient déposer les électrodes par différentes méthodes de dépôts [34]. A l'intérieur de ce type de capteurs, on distingue deux catégories : les plateformes chauffantes sur substrat et les plateformes chauffantes sur membrane.

a) *Plateformes chauffantes sur substrat*

Pour ce type de capteurs, le substrat se situe au centre du composant, sur lequel on vient déposer sur une des faces l'électrode chauffante et sur l'autre face l'électrode sensible.

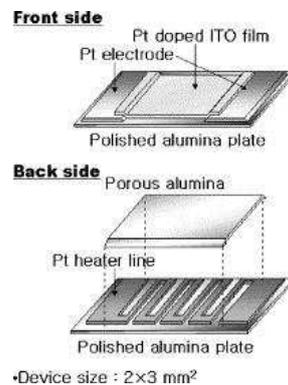


Figure 6. Exemple de plateforme chauffante sur substrat [35]

La difficulté majeure, pour la mise en œuvre de ce type de capteur, est la nécessité de chauffer à travers le substrat, étant donné que les deux électrodes se trouvent de part et d'autre de celui-ci. Le choix du substrat est donc un paramètre déterminant pour le bon fonctionnement de ce type de composant, car il faut qu'il diffuse correctement la chaleur sans pour autant être très gourmand en énergie. Parmi les substrats les plus utilisés, on trouve de l'alumine [35] et du saphir [36].

b) *Plateformes chauffantes sur membrane*

Contrairement aux plateformes chauffantes sur substrat, les deux électrodes des plateformes chauffantes sur membranes sont du même côté et ne sont pas directement

déposées sur le support. En effet, on vient déposer dans un premier temps la membrane sur le substrat. Ensuite l'électrode chauffante est déposée sur la membrane. Puis une couche de passivation est déposée sur l'électrode chauffante afin d'isoler électriquement l'électrode chauffante de l'électrode sensible. Et enfin l'électrode sensible est déposée sur la couche de passivation. Il reste à libérer la membrane.

On distingue deux types de structure selon le côté de la gravure nécessaire à la libération de la membrane [37]. Si la gravure est réalisée par la face arrière du substrat, on obtiendra une structure fermée. Et si elle est faite par la face avant, on aura une structure suspendue.

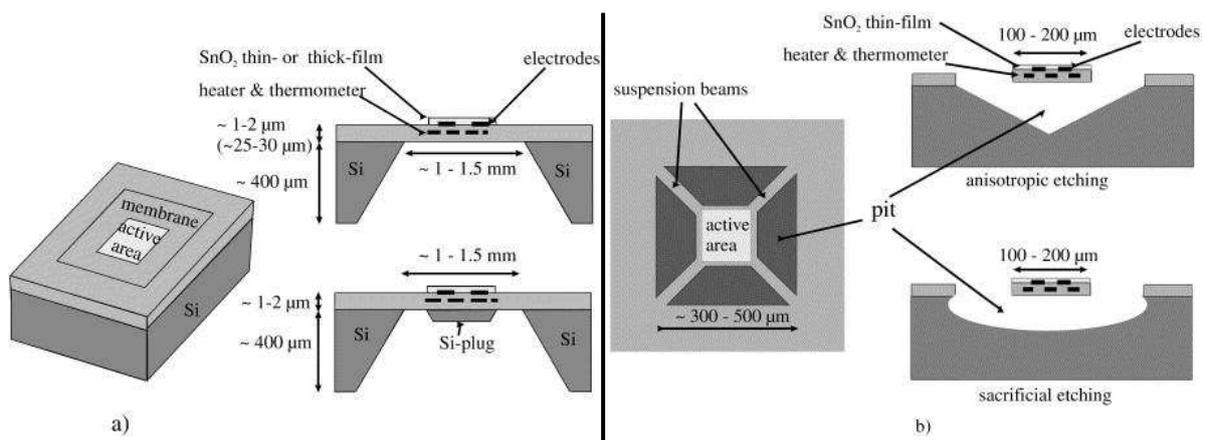


Figure 7. Exemples de structures fermées (a) et de structures suspendues (b) [37]

B. Oxydes métalliques

Il existe une grande quantité d'oxydes métalliques utilisés pour la détection de gaz. Chaque matériau possède une sensibilité maximale pour un gaz à une température donnée. Le matériau le plus utilisé est le dioxyde d'étain SnO_2 car il est le plus performant pour détecter les gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, hydrogène, méthane) et les gaz oxydants tel que le NO_2 .

Voici un tableau regroupant quelques exemples des matériaux les plus utilisés, ainsi que les gaz détectables par ceux-ci et leurs fourchettes de températures de fonctionnement optimales, pour des détections liées à la qualité de l'air [38-41].

Tableau 4. Caractéristiques des matériaux sensibles utilisés pour les capteurs de gaz [38-41]

Oxydes métalliques	Gaz ciblés	Température optimale
SnO ₂	CO, NO _x , CH ₄ , NH ₃ , H ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ O	300-500°C
ZnO	CO, NO _x , CH ₄ , NH ₃ , H ₂ , C ₂ H ₄ O	200-400°C
WO ₃	NO _x , SO ₂ , H ₂ S	250-350°C
TiO ₂	CO, NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S	400-500°C
In ₂ O ₃	CO, NO _x , CH ₄ , NH ₃	100-200°C
Fe ₂ O ₃	CO, NO _x , CH ₄	300-500°C
CuO	CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ O	300-500°C

Parmi tous ces oxydes métalliques, il faut distinguer deux grandes catégories d'oxydes :

Les oxydes en couche épaisse : Ce sont les premiers à avoir été développés et ils sont constitués à partir de poudres d'oxydes. Les principales méthodes utilisées pour obtenir ces oxydes sont les méthodes « sèches », de type « sol-gel » [42] ou de chimie minérale [43].

Les oxydes en couche mince : La microélectronique a permis de développer ce type d'oxydes. Les principaux avantages de ces oxydes sont leur coût, leur taille, leur consommation et leur production sur wafer. Ces couches sont réalisées à partir de cibles de métal pur ou de cibles en oxyde fritté. Elles sont généralement obtenues soit par méthode physique (pulvérisation ou évaporation) [44] soit par méthode chimique (CVD – Chemical Vapor Deposition) [45].

I.2. Développement des plateformes chauffantes destinées à l'AQS

Dans un souci d'amélioration continue des capteurs MOX, les innovations sur les techniques de fabrication et sur les matériaux constituant les plateformes chauffantes vont permettre d'accroître leurs performances, en améliorant par exemple leur stabilité et leur durabilité qui sont des paramètres prépondérants dans l'AQS.

I.2.1. Composantes des plateformes chauffantes

On peut considérer que les plateformes chauffantes de capteurs MOX sont constituées de façon générale de cinq parties principales. Nous allons maintenant détailler les procédés et les matériaux utilisés pour les différentes parties de ces structures.

A. Substrat et sa gravure

La grande majorité des substrats est en silicium, mais il existe quelques exemples d'autres matériaux dans la littérature tels que le GaAs [46]. Concernant la gravure elle peut être de deux sortes : humide ou sèche. La gravure humide est une attaque chimique du substrat (réalisée à l'aide de KOH ou TMAH par exemple) ; ses principaux avantages sont un faible coût et une simplicité de mise en œuvre ; ses principaux inconvénients sont un contrôle de la gravure difficile, une durée importante et une contamination facile. La gravure sèche consiste à réaliser une gravure ionique réactive (plasma) ; ses principaux avantages sont un contrôle de la gravure maîtrisé, une très faible contamination et une durée de gravure faible ; son principal inconvénient est son coût.

B. Membrane

Il s'agit de l'élément principal des plateformes chauffantes sur membrane. Son rôle est de diffuser la chaleur produite par l'électrode chauffante et isoler cette dernière du substrat. Ses propriétés électrothermiques sont donc très importantes. De plus, il faut trouver un compromis entre ses propriétés et son épaisseur afin de limiter la puissance consommée. Il existe une grande quantité de matériaux utilisés. Les plus utilisés sont des matériaux diélectriques tels que l'oxyde de silicium (SiO_2) ou le nitrure de silicium (Si_3N_4) [47] ; on trouve également des membranes en silicium dopé, en carbure de silicium ou en silicium poreux [48]. Elles peuvent être déposées par oxydation thermique ou en phase vapeur (CVD).

C. Résistance chauffante (heater)

Elle se situe sur la membrane et est généralement recouverte d'une couche de passivation afin d'éviter des dysfonctionnements électriques entre les électrodes. Les matériaux constituant cette partie doivent supporter des températures élevées afin de pouvoir effectuer la désorption de l'oxyde métallique, et ils doivent diffuser la chaleur de façon homogène. Les meilleurs candidats à cette configuration sont les matériaux en silicium dopé

et les métaux. Le matériau le plus utilisé dans la recherche et dans l'industrie est le polysilicium [49]. Le problème majeur de ce type de matériau est sa dérive résistive à long terme. Concernant les métaux, ils constituent une bonne alternative au polysilicium. Les métaux les plus utilisés sont le platine (Pt), le tungstène (W) et le nitrure de titane (NiT). Afin de faciliter l'adhérence du métal à la membrane, il est nécessaire d'y ajouter une couche métallique telle que du chrome (Cr), de l'aluminium (Al) ou du titane (Ti) [50]. Les matériaux en silicium dopé sont déposés en phase vapeur et les métaux sont déposés par évaporation ou par pulvérisation.

D. Couche de passivation

Elle permet d'isoler la résistance chauffante de la couche sensible et d'assurer une meilleure stabilité à haute température. Les matériaux utilisés pour l'isolation sont proches de ceux utilisés pour la réalisation de la membrane (SiO_2 , SiN_x) [51].

E. Électrodes sensibles

Ces électrodes permettent d'effectuer la mesure de la résistance de la couche sensible et d'évaluer la variation conductométrique induite par un changement d'ambiance gazeuse. Elles sont en général constituées de deux parties symétriques discontinues, sur lesquelles on vient déposer la couche sensible qui vient ainsi réaliser la continuité électrique. Les matériaux employés pour la conception de celles-ci sont les mêmes que pour la résistance chauffante, étant donné qu'ils vont être exposés à des températures élevées similaires [52]. On retrouve ainsi le polysilicium ou des métaux tels que le platine, l'or et le chrome. Il existe une grande diversité de formes pour la géométrie des électrodes, mais les deux géométries récurrentes sont les électrodes parallèles [53] et interdigitées [54].

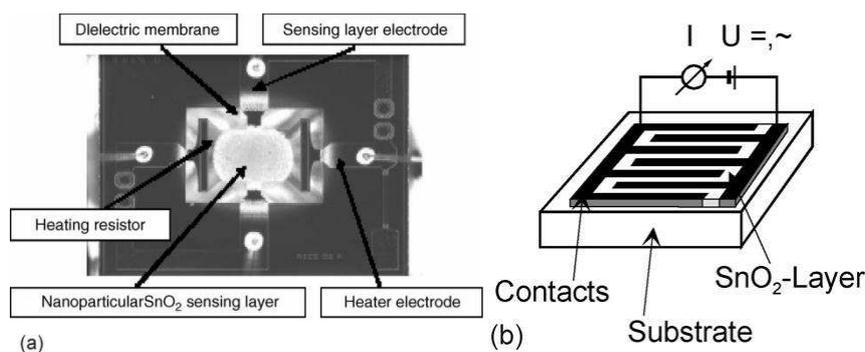


Figure 8. Exemples d'électrodes parallèles (a) et interdigitées (b) [53,54]

I.2.2. Améliorations technologiques

La réduction de la puissance consommée par un système embarqué est une des problématiques centrales pour l'ensemble de ces composants. En effet, les micro-plateformes ont besoin d'être chauffées localement à des températures supérieures à 500°C, afin d'effectuer une désorption complète du matériau sensible. Un autre paramètre important, plus spécifique à ces structures, est la nécessité d'avoir la meilleure uniformité possible du chauffage au niveau de la couche sensible, cela dans le but d'engendrer les phénomènes produits par une température élevée sur l'ensemble du matériau sensible. Les deux principales sources d'améliorations de ces paramètres sont les matériaux employés pour la fabrication des plateformes chauffantes et la réalisation de simulations thermiques permettant de les optimiser. Une autre voie étudiée permettant à la fois de réduire la puissance consommée et la taille des composants est la mise au point de structures constituées de plusieurs plateformes chauffantes sur une même puce. Nous allons donc détailler ces trois points faisant l'objet de diverses recherches.

A. Matériaux

Comme nous avons pu le voir au cours du paragraphe précédent (cf. §1.2.1), la membrane se trouve au cœur des plateformes chauffantes, et sa constitution déterminera la qualité de leurs propriétés électrothermiques. La membrane de type bicouche $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ est la plus couramment répandue dans la littérature [55]. L'utilisation de deux matériaux superposés permet d'établir un compromis visant à réduire au maximum la contrainte mécanique globale de la structure. Il est également nécessaire de conserver ces faibles contraintes lors de la montée en température du composant afin de préserver l'intégrité de la couche sensible, et ainsi accroître la stabilité et la durée de vie du capteur. Des études ont été menées dans le but de concevoir une membrane monocouche faiblement contrainte à base de SiO_xN_y par CVD [56-57].

Concernant maintenant les matériaux des électrodes chauffantes et de mesures, ils doivent, eux aussi, être capables de supporter une très grande quantité de montées et de descentes rapides en température, tout en conservant leur structuration. La problématique est d'autant plus complexe qu'il est indispensable que ces matériaux soient insensibles aux attaques chimiques et physiques réalisées au cours du procédé technologique. Des métallisations multicouches, telles que le Al/Ti-W/Pt, ont présenté de bonnes caractéristiques

[58]. Mais ces mélanges peuvent s'avérer complexes et coûteux à reproduire. Un autre matériau étudié durant ces dernières années est l'ITO (Indium-Tin Oxide) [59]. Il s'agit d'un oxyde métallique semi-conducteur possédant une faible résistivité ($\approx 10^{-4} \Omega \text{cm}$), proche de celle du platine ($\approx 10^{-5} \Omega \text{cm}$). Cet oxyde métallique présente également l'avantage d'être transparent et ouvre ainsi la voie de la fabrication de capteurs de gaz transparents si on l'utilise avec un substrat tel que le verre. Il a également été montré que ce matériau permettait d'améliorer l'amplitude des réponses sous gaz vis-à-vis de capteurs conçus de façon similaire avec des électrodes en platine [60]. La figure ci-dessous illustre cette observation.

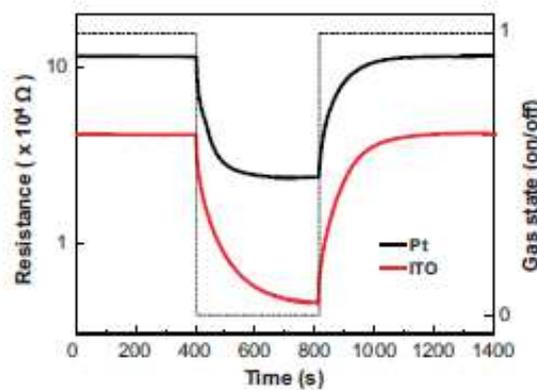


Figure 9. Courbes de réponses d'un capteur SnO_2 avec des électrodes Pt et ITO à 50 ppm de CO [60]

B. Simulations thermiques

Les logiciels informatiques de simulations multiphysiques sont de plus en plus répandus et utilisés dans la recherche et l'industrie afin de réduire les délais et les coûts de réalisation et d'optimisation d'un nouveau produit. Les possibilités d'études et de calculs de ces logiciels sont en constante augmentation. Parmi les leaders de ce domaine, on trouve notamment trois logiciels : ANSYS [61], COMSOL [62] et CATIA [63]. Les fonctionnalités offertes par ces trois logiciels sont assez similaires et permettent notamment d'effectuer des études électrothermiques des plateformes chauffantes. On peut ainsi estimer la puissance consommée par une structure et étudier la distribution de la température au niveau de la membrane. Pour cela, il est possible de réaliser plusieurs géométries d'électrodes et observer leurs influences sur ces paramètres [64]. Il est aussi envisageable de regarder les différences entre une structure classique et une structure suspendue [65], ou bien celles entre une structure plane et une structure en « stack » [66].

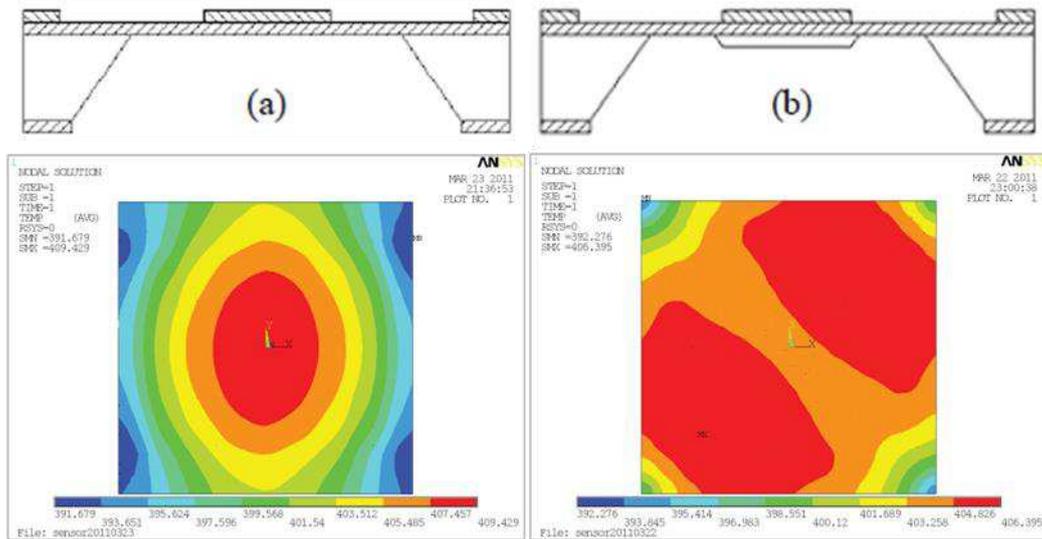


Figure 10. Exemples de simulations électrothermiques pour une structure planaire (a) et en « stack » (b) [66]

C. Microstructures à plateformes multiples

Dans le domaine de l'AQS automobile, il est important que les systèmes de détections soient peu coûteux et compacts. C'est dans cette optique que des composants possédant plusieurs plateformes chauffantes ont été élaborés. Cela permet ainsi de regrouper plusieurs capteurs dans un même boîtier et de simplifier le procédé technologique, et donc de réduire l'encombrement et les coûts, comme on peut le voir sur la figure suivante [67].

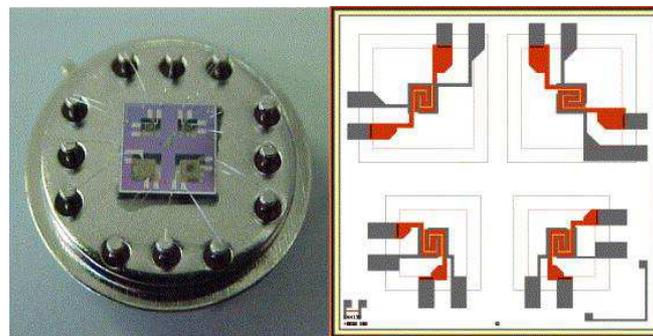


Figure 11. Exemple de microstructure avec 4 plateformes chauffantes [67]

Tout comme les réseaux de capteurs constitués de plusieurs monocapteurs [68-70], ces structures peuvent être utilisées comme composant de base d'un nez électronique, dans le but de détecter sélectivement un certain nombre de gaz ciblés, tout en conservant leurs avantages cités précédemment. Pour cela, il suffit de jouer sur les types de matériaux sensibles et les modes de fonctionnement de chaque plateforme chauffante, comme nous allons le présenter dans les paragraphes suivants.

I.3. Élaboration des couches sensibles pour la détection des gaz liés à l'AQS

Dans un capteur de gaz MOX, le matériau chimiquement sensible interagit avec les gaz en présence, et l'électrode de mesure permet de relever les variations conductimétriques, qui sont des images de modifications de l'ambiance gazeuse. La capacité à détecter ces changements dépend donc de la structure moléculaire de la couche. La méthode de dépôt et la nature de cette dernière sont d'autres éléments qui détermineront la sensibilité et la sélectivité d'un capteur. Nous allons maintenant présenter les principales méthodes de dépôts et les oxydes métalliques les plus employés dans l'AQS.

I.3.1. Différentes méthodes de dépôts

A. Dépôts en couches dites « minces » (< 300 nm)

a) Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le principe de la technique des dépôts PVD repose sur la projection sous vide d'un gaz métallique sur un substrat. On distingue deux techniques principales : l'évaporation et la pulvérisation cathodique.

Dans le cas de l'évaporation, le matériau est placé dans un creuset qui est chauffé afin de fournir l'énergie suffisante pour l'amener à cet état de matière. Celui-ci se déposera sur le substrat par condensation. Il existe différentes méthodes pour chauffer le creuset, comme par exemples, par effet joule [71], par faisceau d'électrons [72], ou par arc électrique [73].

Pour la pulvérisation cathodique, le matériau est disposé sur une cible qui est bombardée par des particules énergétiques, souvent des ions argon, permettant d'arracher les atomes superficiels et de les projeter sur le substrat. Dans le cas des oxydes métalliques semi-conducteurs, la pulvérisation radiofréquence (RF) est couramment utilisée [74] ; la pulvérisation continue est utilisée pour déposer des matériaux conducteurs. La réaction peut être assistée d'un magnétron permettant d'engendrer un fort champ magnétique et ainsi réduire la température et augmenter la vitesse de dépôt [75].

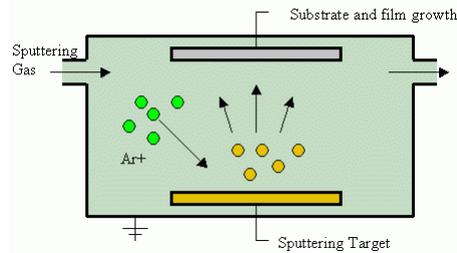


Figure 12. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Il existe également des techniques innovantes telles que les dépôts par couches atomiques (ALD – Atomic Layer Deposition), permettant de déposer les oxydes métalliques couche atomique par couche atomique [76].

b) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les dépôts d'oxydes métalliques par CVD sont réalisés dans une enceinte montée à haute température (aux alentours de 1000°C) et dans laquelle on injecte une série de gaz réactifs. La réaction peut être assistée par un plasma et réduire ainsi la température nécessaire, on parle alors de PECVD (Plasma Enhanced CVD) [77]. Il est aussi possible d'assister la réaction avec un aérosol (AACVD – Aerosol Assisted CVD) qui transporte le précurseur jusqu'au substrat [78].

B. Dépôts en couches dites « épaisses » ($300 \text{ nm} < e < \text{qq } 10 \text{ }\mu\text{m}$)

a) Jet d'encre ($300 \text{ nm} < e < 2 \text{ }\mu\text{m}$)

Dans le cas des dépôts par jet d'encre, il est nécessaire de mettre les oxydes métalliques en solution dans un solvant. L'encre est déposée à l'aide d'une pointe piézo-électrique, puis le solvant est évaporé par recuit. Les paramètres de formation des gouttes sont contrôlés à l'aide d'un système stroboscopique.

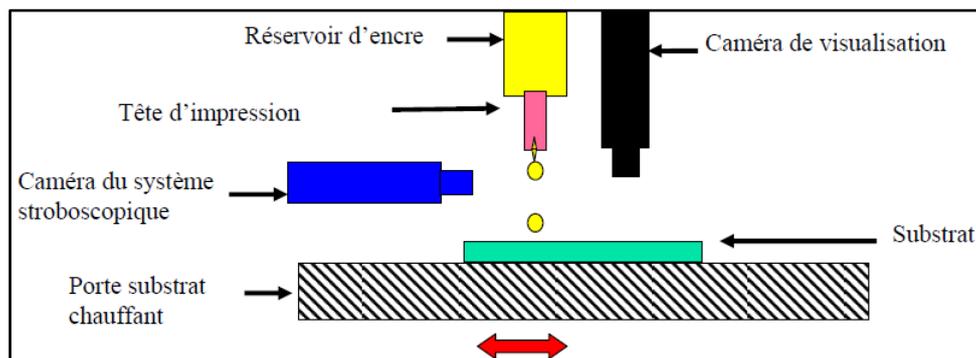


Figure 13. Schéma de principe du jet d'encre

Le dépôt par jet d'encre est une technique faible coût utilisée par l'industrie et la recherche [79-80]. Les couches obtenues avec cette méthode sont de l'ordre du micromètre.

b) Sérigraphie ($> 5 \mu\text{m}$)

La technique de sérigraphie consiste à déposer une pâte sur un masque contenant des motifs à l'aide d'une raclette, comme le présente l'image suivante.

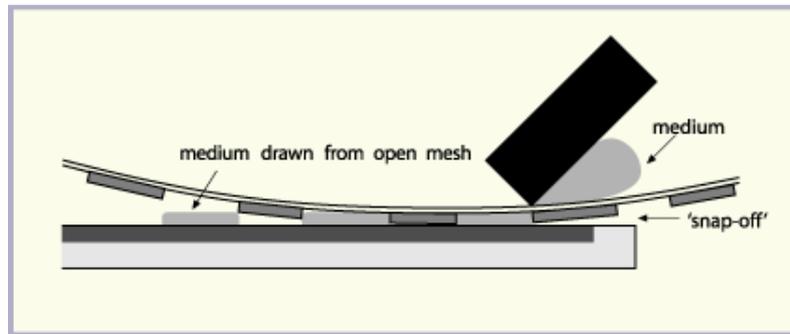


Figure 14. Schéma de principe de la sérigraphie

La pâte est constituée de 3 éléments principaux : le matériau à déposer, des liants minéraux et/ou organiques, et un solvant. Un compromis entre ces constituants doit être établi afin d'obtenir une pâte ayant une consistance permettant de l'étaler et contenant suffisamment d'oxydes métalliques. Un recuit est nécessaire après la réalisation du dépôt dans le but d'évaporer les solvants et les liants organiques. Cette technique est couramment utilisée dans la recherche et l'industrie [81-82]. Les épaisseurs obtenues à ce jour sont globalement supérieures à $10 \mu\text{m}$.

I.3.2. Principaux oxydes métalliques utilisés pour l'AQS

Il existe une très grande variété d'oxydes métalliques permettant de détecter les gaz associés à l'AQS. Parmi ces oxydes, trois sont très récurrents : le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le trioxyde de tungstène (WO_3). Au cours de ce paragraphe, nous ferons une petite présentation de chacun de ces oxydes en expliquant la raison de cette récurrence et nous donnerons des exemples de structures de couches et de gaz détectés liés à notre application. Nous terminerons en abordant brièvement les mélanges d'oxydes métalliques, qui sont de plus en plus étudiés, car ils permettent notamment de jouer sur des combinaisons de sensibilités différentes, ce qui peut apporter une sélectivité plus intéressante que celle obtenue avec un seul oxyde.

A. Dioxyde d'étain (SnO₂)

Historiquement, les capteurs à base de SnO₂ ont été les premiers capteurs commercialisés [23]. Cet oxyde métallique connaît un fort engouement depuis de nombreuses décennies car il a la capacité de détecter une très grande variété de gaz [83]. Mais cela est aussi un défaut car il n'est nativement sélectif à aucun gaz. Pour pallier ce manque de sélectivité, il est possible de doper le capteur en y introduisant une petite quantité de métaux. Les dopants les plus utilisés sont le platine [84] et l'or [85]. Les modèles de conduction de cet oxyde ont été très largement développés [86].

Depuis quelques années, nous assistons au développement exponentiel de nano-objets, tels que les nanoparticules, les nanofils, les nanobâtonnets [87]. Ces structures sont nommées Q1D (Quasi-1-Dimensional). Avec ces objets, les effets de surface dominant en raison de l'augmentation de leur surface spécifique, ce qui conduit à la mise en valeur des propriétés liées à la surface, comme l'activité catalytique ou adsorption de surface. Il devient donc possible de travailler à plus basse température, voire à température ambiante. Mais ces structures ultra-miniaturisées sont encore au stade expérimental et les sensibilités aux gaz restent très faibles en comparaison aux structures plus conventionnelles. En revanche, la nanostructuration des couches d'oxydes métalliques est très étudiée car elle augmente significativement les performances du capteur.

Il existe de nombreux exemples de SnO₂ nanostructuré pour la qualité de l'air [87-88] ; les températures de fonctionnement se situent généralement entre 200 et 400°C ; les gaz ciblés sont le CO, le NO₂ et le NH₃.

B. Oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO fait également partie des premiers matériaux à avoir été étudiés pour la détection des gaz. Il est très largement employé et étudié dans le domaine des capteurs de gaz, mais ses propriétés font qu'il intéresse également des domaines comme l'optoélectronique [89] ou la fabrication de supercapacités [90]. Cette pluridisciplinarité a favorisé l'élaboration de modèles de conduction [91]. De plus, le ZnO est photosensible et de nombreuses études présentent des variations de sensibilité et de sélectivité lors de la présence d'ultraviolets (UV) [92-93]. On peut également relever qu'il est possible de détecter les gaz à température ambiante lorsqu'on utilise des structures Q1D [87].

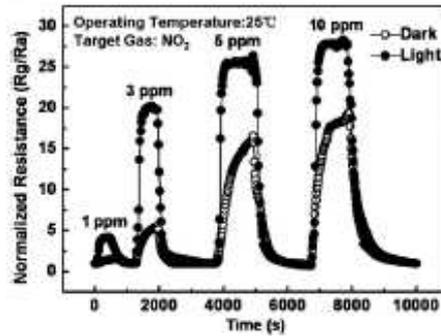


Figure 15. Sensibilité de nanobâtonnets verticaux de ZnO au NO₂ avec et sans UV à température ambiante [93]

C. Trioxyde de tungstène (WO₃)

Le WO₃ et le SnO₂ sont les deux seuls matériaux à avoir été utilisés dans la production en série de capteurs commerciaux [94]. Ce matériau présente l'avantage d'être nativement fortement sensible au NO₂ et peu sensible au CO, ce qui en fait un très bon candidat pour la détection sélective des gaz automobiles. Il possède l'autre qualité d'avoir une température de fonctionnement inférieure à celles du SnO₂ ou ZnO, ce qui signifie une réduction de la puissance consommée. Il est également capable de détecter de très faibles quantités de NH₃ (0.5 ppm) [95] et de H₂S (20 ppb) [96].

D. Mélanges d'oxydes

Dans le domaine des matériaux composites contenant des oxydes métalliques, les études de recherche se sont focalisées dans les années 2000 sur l'intégration des nanotubes de carbone (NTC). Même si cette voie d'étude reste d'actualité [97], des nouvelles voies d'études semblent s'ouvrir avec l'utilisation du graphène [98] et les mélanges de deux ou plusieurs oxydes métalliques.

On trouve dans la littérature récente une grande quantité de mélanges associés à du SnO₂. Un mélange récurrent est le SnO₂/CuO utilisé pour la détection sélective d'une faible quantité de H₂S vis-à-vis des autres gaz tels que le NH₃ ou le CH₄ [99]. D'autres mélanges ont été réalisés, comme le SnO₂/WO₃ qui permet d'obtenir une réponse très élevée et très rapide à une faible concentration de NO₂ [100], ou encore le SnO₂/TiO₂ qui, après un traitement plasma, est capable de désorber les gaz par simple illumination UV [101]. Voici, sur la figure suivante, le principe de ce nettoyage photocatalytique.

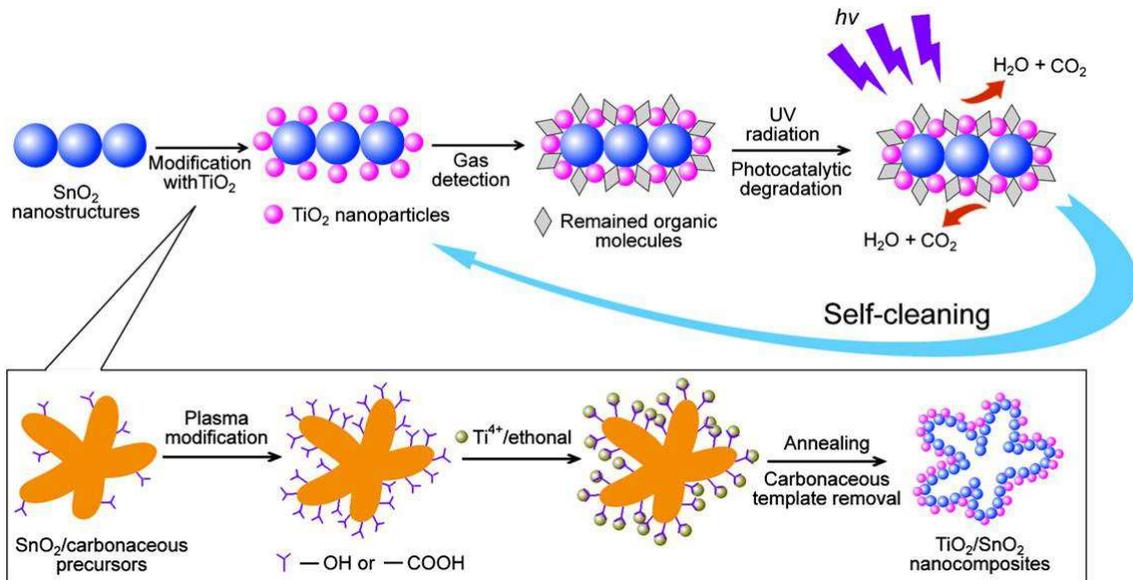


Figure 16. Illustration du procédé de fabrication et du principe de fonctionnement de l'auto-nettoyage du SnO₂/TiO₂ [101]

Pour terminer, nous avons vu au cours du paragraphe sur les matériaux constituant les résistances des capteurs (cf. §I.2.2.A) qu'il existait l'ITO qui est un mélange de SnO₂ et d'indium. Ce mélange de matériaux est également utilisé pour jouer la fonction de couche sensible [102-103]. Il permet la détection de NO₂ à assez basse température (50°C). Mais toutes ces études de recherche ne sont toujours pas suffisamment matures pour aboutir à un capteur commercial.

Au cours de cette première partie, nous avons pu découvrir les procédés de fabrication des capteurs de gaz à oxydes métalliques et nous avons plus particulièrement détaillé les techniques spécifiques à notre objet d'étude. Il apparaît qu'il existe une grande variété de méthodes et de matériaux pour détecter les gaz de ce domaine, mais la difficulté réside dans la détection sélective. Nous allons voir comment y remédier dans la seconde partie.

II. Contrôle physique de l'interaction gaz/couche sensible

Maintenant que nous avons détaillé les technologies des capteurs MOX dédiés à la qualité de l'air, et que nous avons pu constater que ces capteurs étaient capables de détecter l'ensemble des gaz spécifiques à ce domaine, mais globalement de façon non-sélective, nous allons nous intéresser aux effets que peuvent avoir les variations de la conduction électrique des résistances chauffantes et sensibles sur la sensibilité et par voie de conséquence sur la sélectivité.

Au niveau du heater, la puissance appliquée fournit une image de la température de la structure. Or, l'amplitude de la réponse d'un matériau sensible à un gaz varie en fonction de la température de détection et de la nature du gaz [104]. Il s'agit d'un phénomène bien connu dans la littérature. Nous étudierons donc au cours de cette partie les différents modes de fonctionnement existant pour alimenter la résistance chauffante et nous observerons l'influence qu'ils ont sur la sensibilité aux gaz et donc sur la sélectivité.

Concernant l'influence de l'alimentation de la couche sensible sur la réponse aux gaz, nous verrons qu'il s'agit d'un phénomène moins étudié et très complexe à interpréter, mais qui semble pouvoir apporter une nouvelle dimension à l'amélioration de la sélectivité des capteurs MOX [105].

II.1. Modes de fonctionnement de la résistance chauffante

On distingue deux principaux modes d'alimentation de la résistance chauffante d'un capteur MOX :

1. Le mode dit « isotherme » pour lequel on fixe une température de fonctionnement par l'intermédiaire d'une puissance constante appliquée aux bornes de la résistance et on observe le comportement du capteur lorsqu'on le soumet à différentes ambiances gazeuses ;

2. Le mode dit « modulation de températures » qui consiste à faire varier régulièrement la puissance aux bornes du heater. Avec le développement de la microélectronique et des plateformes chauffantes sur membranes, les temps de transitions entre deux températures ont été fortement réduits (quelques millisecondes), et il est ainsi possible d'effectuer des variations très rapides (de l'ordre de la seconde, voire en-dessous).

II.1.1. Mode de fonctionnement isotherme

Il s'agit du mode de fonctionnement le plus simple à mettre en œuvre étant donné qu'il suffit de connaître la température correspondant à une puissance donnée et conserver cette valeur constante tout au long du test. Pour être sûr d'être stable en puissance et donc en température, il convient d'appliquer une commande en tension ou en courant et de mesurer l'autre valeur (un courant ou une tension respectivement).

Selon la nature et le type de dépôt de la couche sensible, et selon le gaz étudié, il existe une température où la réponse du capteur sera maximale, mais qui sera différente en fonction de ces paramètres [106-107].

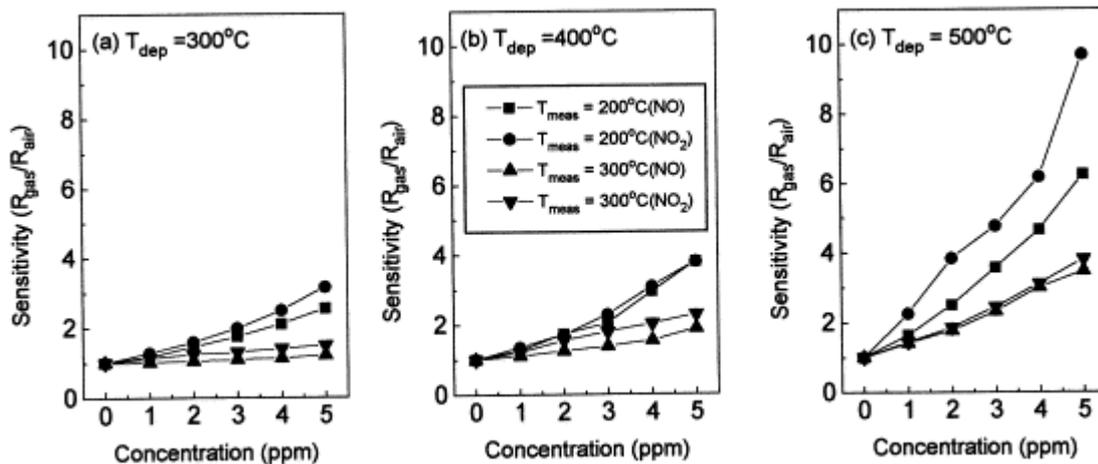


Figure 17. Exemple de variations de sensibilité au NO et NO₂ pour une couche de WO₃ en fonction de la température de dépôt de la couche sensible, de la température de fonctionnement du capteur et de la concentration des gaz [107]

Il est donc possible d'améliorer l'amplitude de la réponse d'un capteur à un gaz donné en se plaçant à la température où la réponse à ce gaz est maximale. De plus, si la température optimale de deux gaz est différente, cela peut permettre d'augmenter la sélectivité du capteur. Si l'on dispose plusieurs capteurs ayant des couches sensibles différentes et/ou fonctionnant à des températures différentes, on obtient un réseau de capteurs permettant de détecter sélectivement une certaine quantité de gaz ciblés. Ce procédé a été très largement étudié avec

des capteurs MOX développés par des équipes de recherche [108-109] et aussi avec des matrices de capteurs commerciaux de type « Figaro » [68-110-111].



Figure 18. Exemple de nez électronique de laboratoire constitué d'une matrice de capteurs commerciaux [68]

Mais l'utilisation de ce type de réseaux de capteurs en mode de fonctionnement isotherme présente deux gros désavantages :

1. Un encombrement important étant donné qu'il faut mettre côte à côte plusieurs boîtiers électroniques. Mais pour faire face à cela, nous avons vu dans un paragraphe précédent (cf. §I.2.2.C) qu'il était possible de concevoir des puces micro-usinées constituées de plusieurs zones sensibles ;
2. La nécessité d'employer une assez grande quantité de capteurs (entre 6 et 12) si l'on veut classifier plusieurs gaz car chaque capteur ne fonctionne qu'à une température donnée.

Il existe des nez électroniques commerciaux basés sur cette approche d'intégration de différents capteurs dans une matrice (Alpha Mos FOX 4000).

II.1.2. Mode de fonctionnement en modulation de températures

Contrairement au mode de fonctionnement isotherme où la température du capteur est maintenue constante sous différentes ambiances gazeuses, le mode de fonctionnement en modulation de températures consiste à appliquer un profil dynamique de températures tout au long du test et à faire varier les ambiances gazeuses en parallèle. Cela revient à avoir un seul capteur équivalent à plusieurs capteurs fonctionnant à différentes températures. Nous distinguerons les profils dynamiques lents, avec des paliers de l'ordre de quelques minutes, et

les profils rapides, avec des paliers de l'ordre de quelques secondes, étant donné que les phénomènes mis en évidence ne seront pas les mêmes dans les deux cas.

1. Variations de températures lentes

Ce mode de fonctionnement par variations lentes de températures permet d'observer des phénomènes tels que les mécanismes de diffusion ; l'analyse d'un seul capteur à différentes températures sous différentes ambiances gazeuses permet d'obtenir de nombreuses informations amenant à la classification de celles-ci. Malgré cela, la durée d'un test complet, constitué de paliers de températures de plusieurs minutes, peut atteindre rapidement plusieurs heures, et il est nécessaire d'attendre la fin d'un cycle complet de paliers de températures pour traiter les données. Ce type de profils ne sera donc pas adapté pour la réalisation d'un système embarqué temps réel, mais il permettra d'évaluer les caractéristiques génériques d'un capteur et pourra être utilisé pour des applications ne nécessitant pas d'analyses rapides.

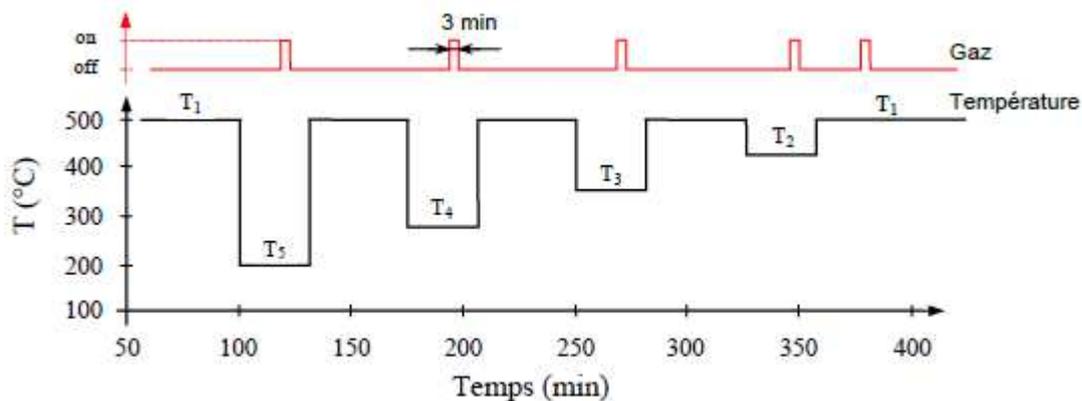


Figure 19. Exemple de profil de températures avec des variations lentes [68]

2. Variations de températures rapides

Nous venons de montrer que le mode de fonctionnement isotherme et que les profils avec variations de températures lentes n'étaient pas adaptés à une analyse temps réel, étant donné la nécessité d'attendre plusieurs minutes, voire plusieurs heures, avant la fin d'un cycle. L'utilisation de profils dynamiques de températures s'avère donc indispensable pour ce type de système. Dans ces conditions de tests, ce sont les transitoires chimiques qui sont observés et qui seront différents selon le gradient de températures appliqué et selon les gaz en présence. Cette problématique a été très largement étudiée et les profils dynamiques appliqués à la résistance chauffante peuvent être de natures et de formes très différentes, comme par

exemples : signaux triangulaires [68], rectangulaires [112], sinusoïdaux [113], impulsions [114], loi exponentielle [115].

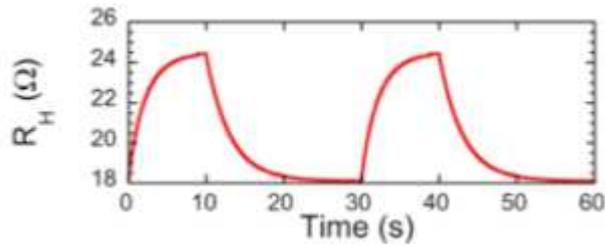


Figure 20. Exemple de profil dynamique de températures selon une loi exponentielle [115]

Malgré les nombreuses études sur ce sujet, aucun profil ne peut être appliqué à l'ensemble des capteurs MOX. Il convient d'élaborer un profil spécifique à chaque technologie, étant donné que cela dépend de l'inertie thermique de chaque système.

L'utilisation d'un profil dynamique engendre l'accumulation importante d'une grande quantité de données en un laps de temps court, et il s'avère donc nécessaire de mettre en place des outils permettant de traiter efficacement et rapidement ces mesures, toujours dans l'objectif de classifier les différentes ambiances. Nous étudierons les différentes méthodes d'analyses existantes au cours de la troisième partie de ce chapitre.

II.2. Alimentation de la couche sensible

Le contrôle de la résistance de mesure d'un capteur MOX se fait de façon générale à l'aide d'un circuit permettant de relever de grands changements de résistances (qui peuvent être de plusieurs décades). En effet, les réactions sous gaz peuvent être très marquées, comme par exemple avec des gaz oxydants, tels que le NO_2 , venant interagir avec des couches sensibles très réactives à ces gaz, telles que le WO_3 [116].

Nous verrons donc dans un premier temps les différentes méthodes utilisées pour polariser la couche sensible, puis, dans un second temps, nous nous intéresserons aux effets que peut avoir cette alimentation sur la sensibilité des capteurs aux gaz.

II.2.1. Circuits de mesure de la résistance sensible

Le montage électrique le plus simple permettant de mesurer la résistance sensible avec une bonne résolution est le pont diviseur de tension. Avec ce montage, il suffit de mettre en série, avec la résistance sensible, une résistance de charge de valeur connue et du même ordre de grandeur que celle-ci, d'appliquer une tension connue aux bornes des deux résistances, et de relever la tension aux bornes de la résistance de charge. On en déduit la résistance sensible avec l'équation :

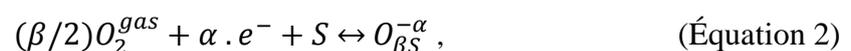
$$R_{sens} = R_{load} / (V_{load} - 1). \quad (\text{Équation 1})$$

C'est avec ce type de montage que sont alimentés les capteurs commerciaux [22, 49]. Il est également possible d'utiliser des montages électriques à base de pont de Wheatstone, mais ils sont moins adaptés nativement à la mesure de plusieurs décades [117], ou à base d'amplificateurs opérationnels [118]. Dans certains autres cas, la résistance sensible n'est pas alimentée en tension continue, mais à l'aide d'un signal périodique (le plus souvent sinusoïdal), et le paramètre fixé est la fréquence de celui-ci [119].

Dans tous ces exemples, la puissance polarisant la couche sensible est un paramètre intrinsèque, étant donné que la mesure de la résistance sensible est effectuée de manière indirecte. Il peut donc sembler intéressant de regarder le comportement des matériaux sensibles lorsqu'on les polarise directement, à l'aide d'instruments de mesures de type SMU (Source Measurement Unit), constitués d'une source de tension et de courant, et d'un multimètre.

II.2.2. Influence de l'alimentation sur la sensibilité aux gaz

Les phénomènes mis en jeu lors de l'alimentation de la couche sensible sont très complexes à décrire étant donné que les différents paramètres intervenant lors de la réaction sont très souvent des variables dépendantes. La réaction principale se produisant à la surface d'un film mince MOX est l'ionisation de l'oxygène adsorbé, créant ainsi une couche de déplétion au niveau des joints de grains [120]. Entre 100 et 500°C, l'interaction de l'oxygène avec la couche sensible entraîne son ionosorption sous forme atomique ou moléculaire, comme le décrit l'équation suivante :



où O_2^{gas} est une molécule d'oxygène, e^- est un électron, S est un site de chimisorption non-occupé, $O_{\beta S}^{-\alpha}$ sont les espèces oxygénées chimisorbées, et α et β valent 1 ou 2 pour une forme ionisée simple ou double et pour une forme atomique ou moléculaire respectivement.

Le mécanisme de détection de ces couches minces est basé sur la modulation des barrières de Schottky liée à la réaction avec un gaz, changeant ainsi la résistivité de ces couches [121]. Le modèle couramment employé pour schématiser ces couches constituées de nanoparticules est une chaîne de grains où la conduction est limitée par les barrières de tensions situées aux joints de grains [122].

La conductance peut s'exprimer par :

$$G = gq\mu_s N_d \exp(-qV_s/kT), \quad (\text{Équation 3})$$

où G est la conductance, g est une constante déterminée par la géométrie, q est la charge élémentaire, μ_s est la mobilité des électrons, N_d est la densité des donneurs et V_s est la barrière de potentiel.

Si l'on considère tous les joints de grains, alors les caractéristiques courant-tension (I/V) des couches MOX présentent un comportement non-linéaire, ce qui signifie que leur résistance dépend de l'alimentation [123]. En effet, tant que la mobilité des espèces adsorbées est inférieure à celle des porteurs de charge libres et/ou que le courant de désorption est relativement faible, une région à haute valeur ohmique est formée dans la structure du film mince. Pour des tensions d'alimentation plus élevées, la variation de résistance de cette structure est inférieure à celle à faibles tensions.

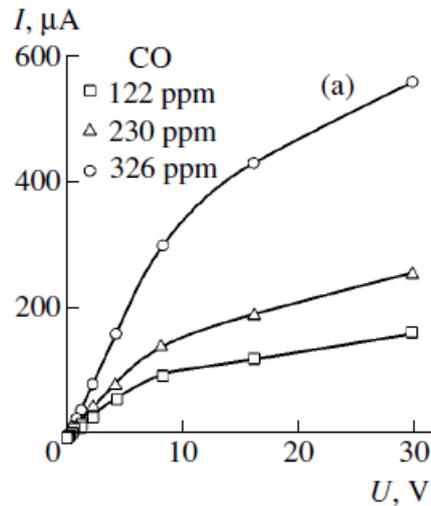


Figure 21. Caractéristique courant-tension d'une couche de SnO₂ exposée à différentes concentrations de CO [123]

L'effet de l'alimentation sur la variation de la résistance sensible diffère selon les caractéristiques de la couche : la nature de l'oxyde métallique, la méthode de dépôt, l'épaisseur du dépôt,... mais aussi selon le gaz en présence [124]. Par exemple, la réponse au monoxyde de carbone peut augmenter lorsque la tension d'alimentation augmente avec une couche SnO₂ dopée CeO₂ [125], ou alors un comportement plus complexe (passage par un minimum de sensibilité) peut être observé avec une couche de HfO₂ pour ce même gaz [126].

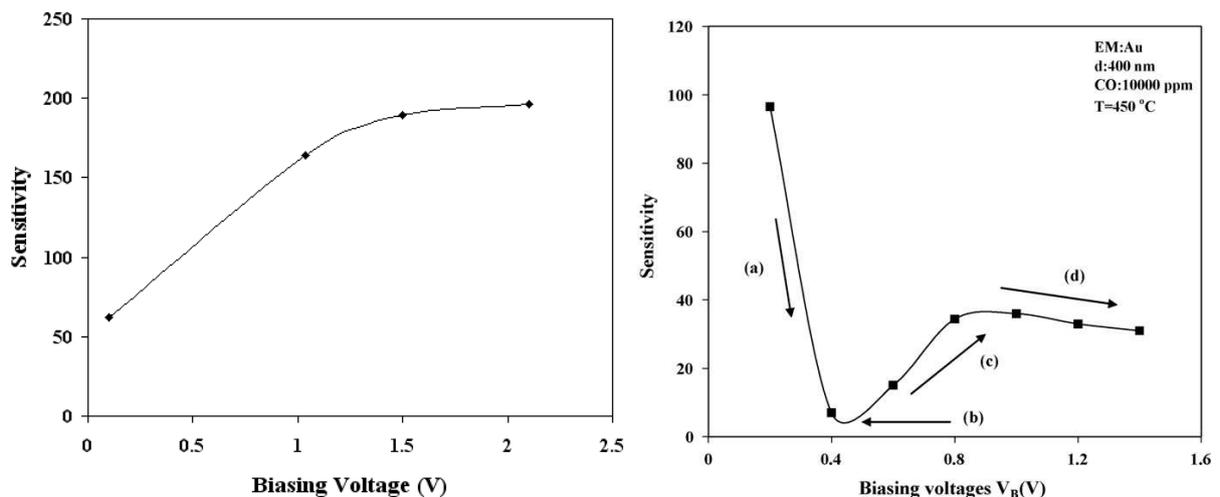


Figure 22. Réponse d'une couche de SnO₂ dopée CeO₂ (à gauche) [125] et de HfO₂ (à droite) [126] au CO

Ces exemples permettent de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'alimentation de la couche sensible et ainsi d'en conclure qu'il est impossible de définir un modèle généralisé prédictif de la sensibilité d'un capteur en fonction de l'alimentation. En

revanche, il apparaît clairement que l'alimentation a un effet sur l'amplitude de la réponse d'un capteur à un gaz donné et que faire varier ce paramètre peut accroître la sélectivité vis-à-vis d'un gaz.

Nous venons donc de voir, au cours de cette partie, que faire varier l'alimentation des résistances chauffantes et sensibles engendrait une variation de la sensibilité des capteurs aux gaz. Ces phénomènes sont dépendants de la nature du gaz pour ce qui est de l'alimentation de la résistance chauffante. Quant à l'alimentation de la couche sensible, ils dépendent de la nature et du type de matériau sensible, et de la nature du gaz.

Nous avons également constaté que l'utilisation de profils dynamiques de températures permettait d'obtenir rapidement une grande quantité d'informations sur la nature des gaz, et que cela offrait une possibilité de classification. Nous allons donc étudier, dans la troisième partie, les outils mathématiques qui permettent de réaliser cela.

III. Systèmes décisionnels

Avant de pouvoir classifier les gaz de façon qualitative ou quantitative, il est nécessaire de réaliser une analyse mathématique des valeurs mesurées. Il existe une grande quantité d'outils permettant de réaliser cela et nous présenterons, durant cette partie, ceux qui sont les plus utilisés dans le domaine de l'AQS. Au préalable à l'analyse, il est important de choisir la grandeur physique qui sera mesurée, et si celle-ci sera utilisée directement ou si elle subira un traitement mathématique, tel qu'une normalisation. Voici, sur la figure ci-dessous, un schéma présentant les différentes étapes d'un système décisionnel.

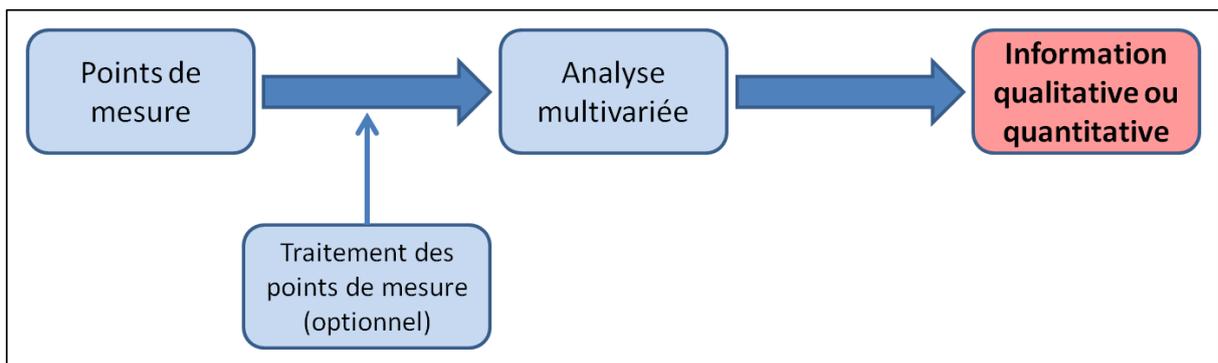


Figure 23. Schéma de principe d'un système décisionnel

III.1. Choix des grandeurs mesurées

De façon générale, la mesure de la réponse d'un capteur MOX à un changement d'ambiance gazeuse consiste à observer l'influence que va avoir cette variation d'ambiance sur la résistance de la couche sensible. Nous allons voir au cours de ce paragraphe qu'il existe plusieurs grandeurs physiques utilisées pour caractériser ce phénomène, ainsi que différentes possibilités pour comparer les facteurs d'influence (gaz, température, humidité relative, ...) engendrant ces variations.

III.1.1. Variations de grandeurs physiques

Pour caractériser les réponses des capteurs MOX, il est courant d'utiliser une des deux variations de grandeurs physiques suivantes : la plus utilisée étant la résistance, et la seconde étant le temps.

1. Variation de résistance

La variation d'un facteur d'influence de la couche sensible provoque une modification de la conductivité électrique du matériau et engendre donc une variation de la résistance de celui-ci. Comme nous l'avons étudié dans la partie précédente (cf. §II.2.1), il existe des circuits électriques simples pour relever ces variations. Il est ainsi aisé de comparer la valeur de la résistance stabilisée avant et après la variation d'un facteur d'influence, comme sur les exemples de la figure suivante.

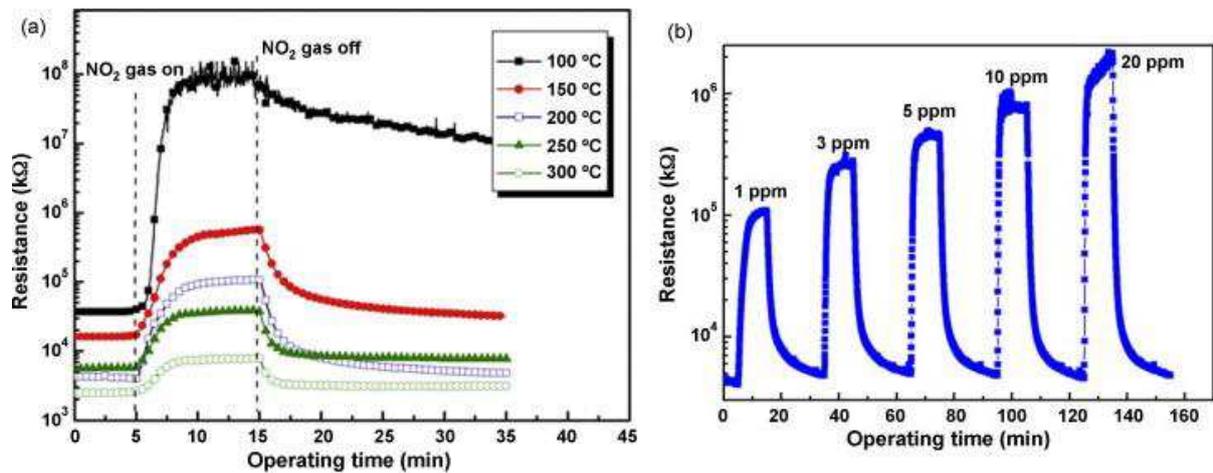


Figure 24. Exemple de réponses d'un capteur de gaz avec une couche de WO₃ à 1 ppm de NO₂ pour différentes températures (a) et à 200 °C pour différentes concentrations de NO₂ (b) [127]

2. Temps de réponse et de recouvrement

Le temps de réponse correspond au temps nécessaire au capteur pour passer d'un état stable à un autre état stable lors de la variation d'un des facteurs d'influence. Le temps de recouvrement correspond au temps mis pour retourner à l'état initial.

Selon le facteur d'influence qui fera l'objet du changement, le temps de réponse ne correspondra pas à la stabilisation du même élément. Par exemple, si l'on fait varier la température, le temps de réponse sera celui de la stabilisation du capteur, tandis que si l'on fait varier le gaz, il correspondra au temps de stabilisation de l'ambiance gazeuse dans l'enceinte. Il a ainsi été montré que les cinétiques des réactions des gaz avec les matériaux sensibles variaient selon les gaz en présence et selon la nature de la couche sensible [128-129].

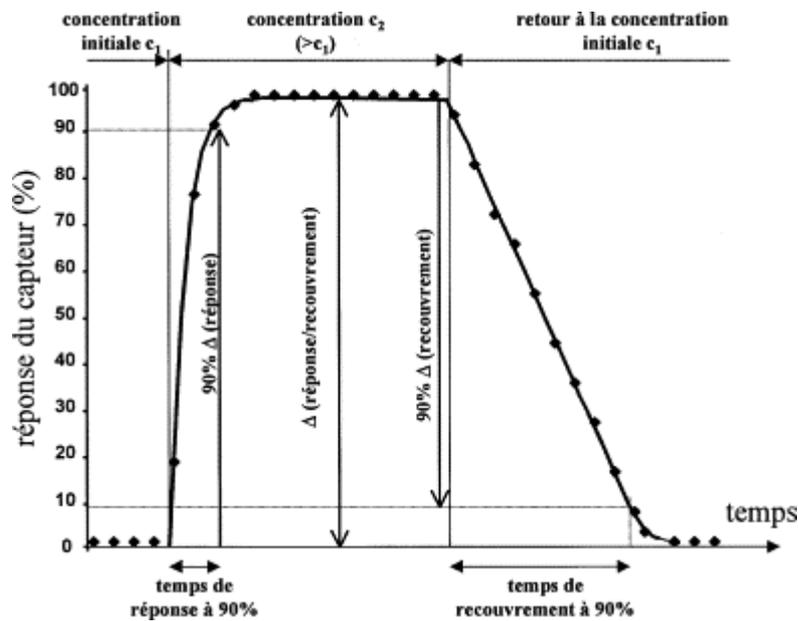


Figure 25. Temps de réponse et de recouvrement [130]

III.1.2. Comparaisons des facteurs d'influence

Les principaux facteurs d'influence pour les capteurs MOX, impliquant une variation significative de la conductivité électrique, sont : le changement de gaz ou de concentration de gaz, la température du capteur, l'alimentation de la couche sensible, et l'humidité relative.

Dans le cas de tests en mode de fonctionnement isotherme, la température du capteur et l'alimentation du matériau sensible sont constantes, seuls les gaz et l'humidité relative varient. Un gaz vecteur (habituellement de l'air synthétique ou de l'azote) et une valeur d'humidité relative sont choisis. Le capteur est conservé dans cette ambiance jusqu'à la stabilisation de la valeur de la résistance, puis un paramètre est changé, comme l'introduction d'un nouveau gaz ou une variation de l'humidité relative. Il est ainsi possible d'enchaîner des séquences d'ambiances gazeuses qui donneront des valeurs de résistances qui pourront être comparées aux valeurs des séquences avec les conditions initiales.

En revanche, si l'on utilise un profil de températures modulées, il est possible de comparer les variations de plus d'éléments, étant donné que l'on fait varier l'alimentation des résistances, en plus des gaz et de l'humidité relative. On peut par exemple comparer la variation de la résistance lors d'un changement de gaz pour une température donnée, puis regarder les variations pour d'autres gaz ou d'autres températures. La quantité d'informations recueillie est donc décuplée et il devient indispensable d'analyser les mesures.

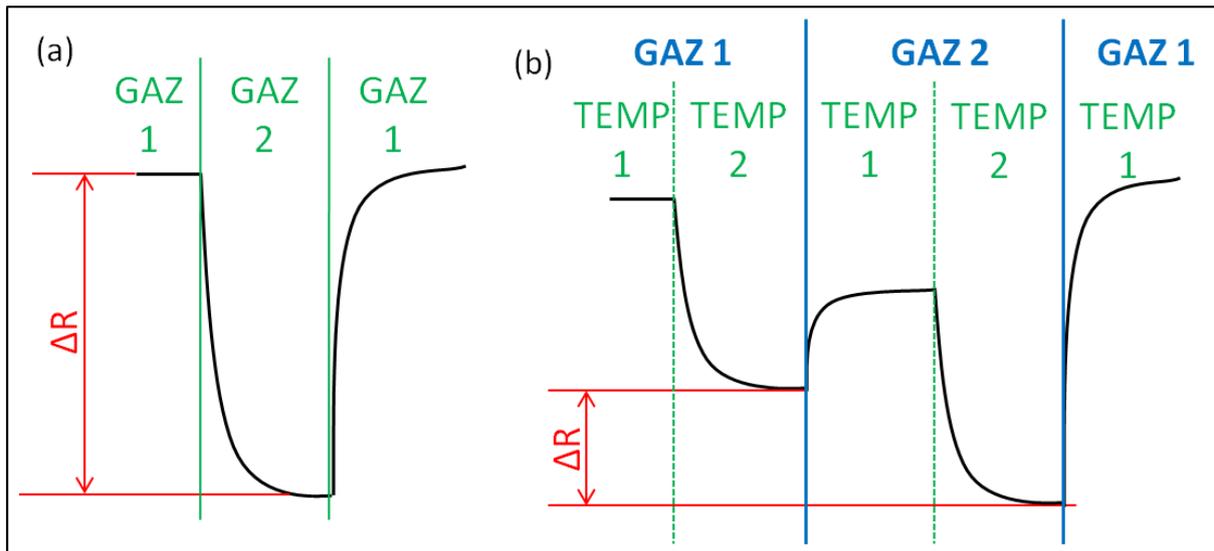


Figure 26. Exemples de variations de résistances engendrées par un changement de gaz à température constante (a) et avec un profil dynamique (b)

III.2. Traitement des points de mesure

Après avoir effectué les mesures de la résistance sensible et avant de réaliser l'analyse statistique, il peut être pertinent dans certains cas, de traiter ces données. On peut distinguer les données dites brutes, normalisées et modélisées.

III.2.1. Données brutes

Il s'agit des données mesurées non-modifiées qui seront directement exploitées. Dans ce cas, aucun traitement n'est nécessaire et les valeurs de la résistance sensible pourront être analysées. Mais ce cas de figure est difficilement réalisable et rarement utilisé car cela implique une parfaite stabilité du capteur, c'est-à-dire une résistance qui ne varie pas au cours du temps, après stabilisation, dans une condition donnée. Dans le cas des capteurs MOX, et malgré les travaux réalisés, il existe toujours une légère dérive temporelle de la résistance sensible [131-132].

III.2.2. Données normalisées

Il existe de multiples façons de normaliser les données obtenues. Les normalisations les plus utilisées sont les calculs des réponses relatives (Equation 4) et différentielles relatives (Equation 5) du capteur [133-134], de la forme :

$$R_{norm} = \frac{R_{ref}}{R_{gaz}}, \text{ ou } R_{norm} = \frac{R_{gaz}}{R_{ref}}, \quad (\text{Equation 4})$$

$$R_{norm} = \frac{R_{ref}-R_{gaz}}{R_{ref}}, \text{ ou } R_{norm} = \frac{R_{ref}-R_{gaz}}{R_{gaz}}. \quad (\text{Equation 5})$$

L'utilisation de ces équations sur les données brutes permet de s'affranchir de la valeur brute de la résistance sensible d'un capteur. On peut ainsi réaliser la comparaison et l'analyse de capteurs différents.

D'autres normalisations sont couramment employées, comme le calcul de la dérivée première ou seconde. Cela permet d'obtenir des informations rapides sur les transitoires [135]. Une loi exponentielle peut également être utilisée pour discriminer de très faibles concentrations de gaz [136].

III.2.3. Données modélisées

La modélisation des données consiste à associer une équation mathématique à la variation de la résistance sensible. Cette équation peut décrire un phénomène physique (loi d'adsorption) électrochimique (lié à la transduction physico-chimique) ou de manière plus globale multiphysique ou comportementale. Malheureusement, il n'existe pas une seule modélisation « universelle ».

Il est possible de ne modéliser qu'une partie de la réponse temporelle, notamment lorsqu'on travaille en modulation de températures et que l'on souhaite observer, par exemple, le comportement de la réponse lors d'un changement de température pour différentes ambiances gazeuses, comme sur la figure ci-après [133]. La modélisation de l'ensemble de la réponse d'un profil dynamique s'avère être un exercice complexe, de par sa non-linéarité, mais cela a tout de même déjà été réalisé de façon assez fidèle [137]. Nous reviendrons sur ce point au cours de cette partie.

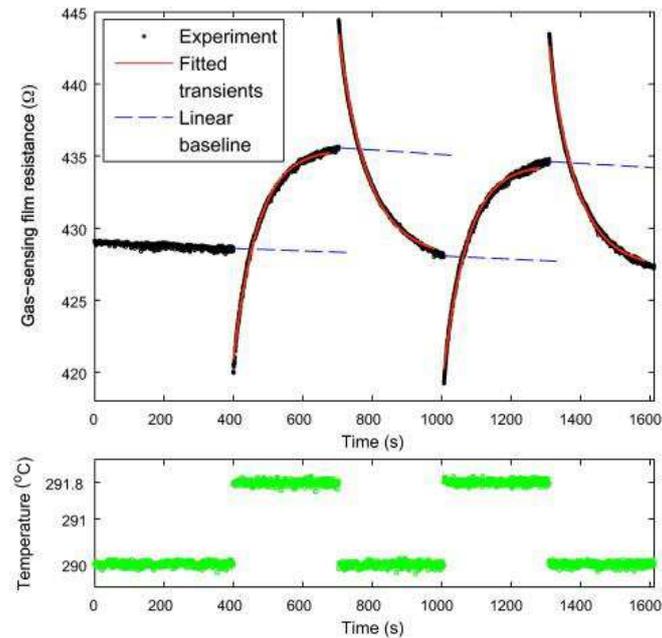


Figure 27. Exemple de modélisation de courbes de réponses à un gradient de température [133]

Tout comme pour la normalisation des données, il est possible de modéliser une courbe de réponses de diverses façons. Un type de modélisation couramment utilisé pour l'AQS est la transformée de Fourier rapide (FFT – Fast Fourier Transform) ; elle consiste à transformer les mesures discrètes du domaine temporel en signal du domaine fréquentiel [138]. Cette analyse permet de détecter les changements d'ambiances gazeuses à partir des variations d'amplitudes du signal.

Parmi les autres exemples de modélisations mathématiques très usitées, on trouve les réseaux de neurones artificiels (ANN – Artificial Neuron Networks) qui permettent de normaliser les points de mesures de la résistance sensible [139], donc de s'affranchir de la dérive temporelle des capteurs [140]. Ce type d'outils peut également servir à analyser les données, mais nous détaillerons cela dans le paragraphe suivant (cf. III.3.).

Une approche originale pour modéliser les données consiste à utiliser un modèle fractionnaire appelé « représentation diffusive », habituellement utilisé dans le domaine de l'automatique [141], mais adapté ici aux capteurs de gaz [137]. Cette technique permet la formulation d'un opérateur à l'aide de représentations d'état, c'est-à-dire un système matriciel dynamique d'entrées/sorties utilisant des variables d'état. L'équation de l'opérateur dans le domaine de Laplace est la suivante :

$$H(p) = \int_0^{+\infty} \frac{\mu(\xi)}{p+\xi} d\xi, \quad (\text{Equation 6})$$

où H est l'opérateur, p la variable de Laplace, μ la fonction de la représentation diffusive, et ξ la variable fréquentielle.

Les résultats obtenus avec ce système permettent de modéliser très fidèlement le comportement de la résistance sensible d'un capteur auquel on applique une modulation de températures rapide. Cette technique permet de modéliser des grandes variations de résistances rapidement suivies de faibles variations lentes. D'autre part, elle permet aussi de réduire grandement la quantité de variables à analyser.

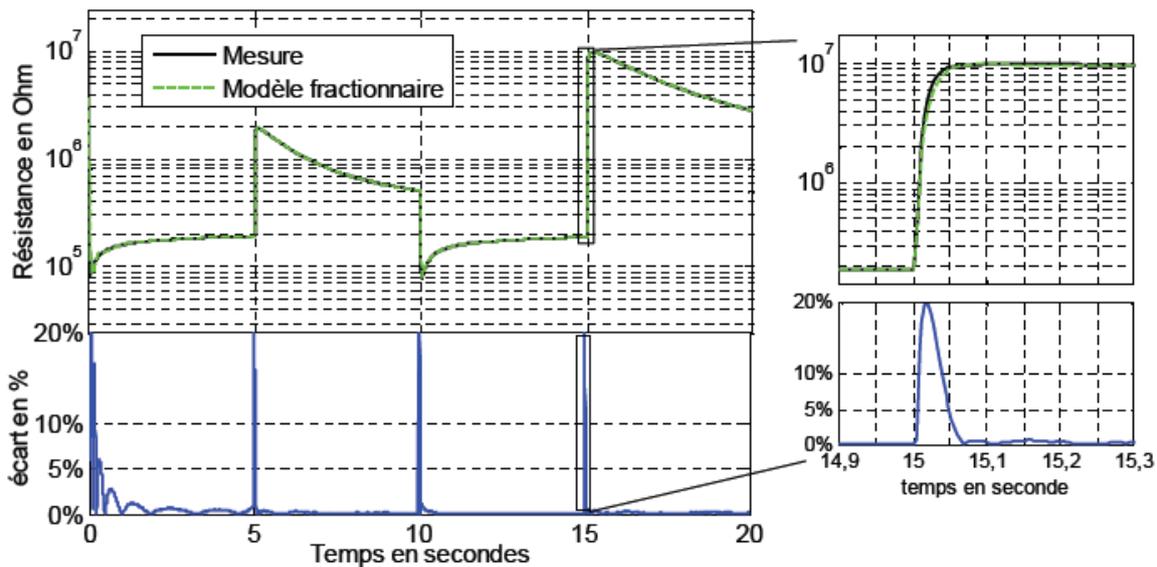


Figure 28. Comparaison entre les valeurs mesurées et celles obtenues avec le modèle fractionnaire [137]

III.3. Analyses statistiques multivariées

Avant de débiter voici quelques éléments de vocabulaire utilisés en statistiques :

1. Population : ensemble d'éléments à étudier ayant des propriétés communes ;
2. Individu : élément de la population étudiée ;
3. Variable : propriété commune aux individus. On distingue deux types de variables : les variables qualitatives, comme par exemple le type de gaz, et les variables quantitatives qui sont des variables numériques, comme par exemple la concentration

d'un gaz. Ces deux types de variables sont très souvent utilisés pour les analyses des résultats des capteurs de gaz.

On parle de statistique multivariée lorsqu'on observe au moins deux variables pour les individus d'une population. Sinon on parle de statistique univariée. Dans le cas des capteurs MOX, les observations porteront quasiment toujours sur deux variables au minimum ; cela sera d'autant plus vrai en modulation de températures.

On distingue deux types d'analyses statistiques multivariées : les analyses descriptives qui ont pour but de représenter au mieux les données disponibles, et les analyses inférentielles qui utilisent la théorie des probabilités et pour lesquelles on considère que les données disponibles font partie d'une population infinie. Nous présenterons au cours de ce paragraphe les analyses statistiques les plus utilisées pour l'AQS pour ces deux catégories.

La méthodologie employée pour la plupart de ces analyses est la même et le traitement se déroule en deux étapes [142] :

1. La première étape est l'apprentissage. Elle consiste à mettre en place le modèle de prédiction. Pour cela, on définit les grandeurs physiques à déterminer indépendamment de la réponse des capteurs. Parmi les méthodes d'apprentissage, on distingue deux catégories :
 1. L'apprentissage supervisé qui consiste à obtenir une fonction mathématique (F) dépendant d'une part de la réponse des capteurs (A) et d'autre part des grandeurs physiques à déterminer (B), de la forme $A=F(B)+\Delta$, avec Δ l'erreur de mesure.
 2. L'apprentissage non-supervisé qui consiste à créer des groupes de données homogènes à partir de similitudes observées entre certaines données.
2. La seconde étape est la prédiction. Ici, on mesure la réponse des capteurs et on détermine les grandeurs physiques à l'aide de l'étape d'apprentissage.

III.3.1. Analyses descriptives

Les analyses descriptives peuvent se classer en deux catégories : les analyses par réduction de dimensions qui permettent de représenter de façon significative en deux ou trois dimensions les données, et les analyses par classification où l'on constitue des classes dans lesquelles on viendra placer les données.

Pour l'AQS, l'analyse par réduction de dimensions la plus utilisée est l'Analyse en Composantes Principales (ACP ou PCA en anglais) [70-114-143]. Il s'agit d'une analyse non-supervisée qui transforme des variables corrélées en variables décorrélées appelées composantes principales, permettant ainsi de réduire le nombre de variables. Ces composantes peuvent donc être tracées dans un espace bidimensionnel ou tridimensionnel, comme sur l'exemple de la figure suivante.

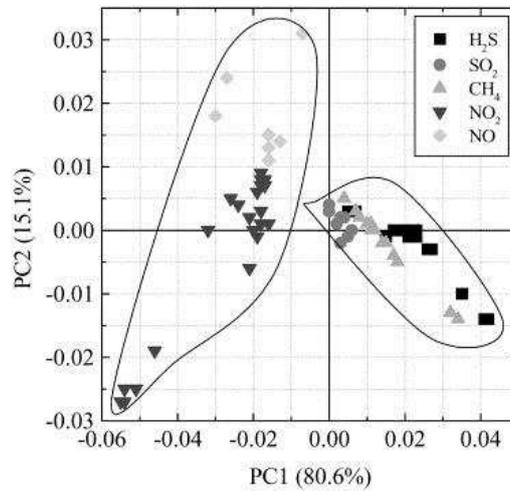


Figure 29. Exemple d'analyse en composantes principales [143]

Concernant les analyses par classification, les plus employées dans ce domaine sont les Analyses Factorielles Discriminantes (AFD ou FDA en anglais) [144-145]. Les AFD sont proches des ACP, il s'agit en fait d'ACP que l'on effectue sur les barycentres de classes d'individus. Il s'agit d'une analyse supervisée. La méthode de calcul la plus utilisée dans notre domaine consiste à séparer les données en différentes classes homogènes en utilisant la distance de Mahalanobis pour évaluer leur similarité [110, 146]. Cette distance est définie par l'équation :

$$D_M(x) = \sqrt{(x - \mu)^T \Sigma^{-1}(x - \mu)}, \quad (\text{Equation 7})$$

où $\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_p)^T$ est une série de valeurs de moyenne et possédant une matrice de covariance Σ pour un vecteur à plusieurs variables $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_p)^T$.

Cette approche permet une très bonne classification de différents gaz de façon relativement simple et assez rapidement.

III.3.2. Analyses inférentielles

Ce type d'analyses, basé sur une théorie probabilistique, est moins utilisé pour des systèmes embarqués car il nécessite des moyens de calculs plus importants pour sa mise en œuvre. Malgré tout, on trouve des applications utilisant des réseaux de neurones artificiels pour analyser les données [69, 147, 148]. Il existe une très grande quantité d'ANN différents qui peuvent être supervisés ou non-supervisés. Un réseau est constitué des couches successives dans lesquelles les entrées d'une couche sont les sorties de la précédente. La couche d'entrée est constituée des données mesurées, la couche de sortie des données classées par catégories et les couches intermédiaires sont différentes selon le type d'ANN et sont d'appelées « couches cachées ».

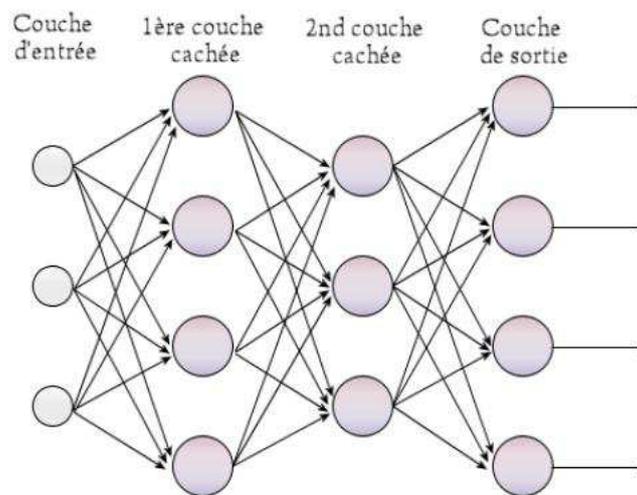


Figure 30. Exemple de réseau de neurone artificiel : le perceptron multicouche

Pour terminer, certaines études utilisent une analyse de variance multivariée (MANOVA – Multivariate Analysis Of Variance) qui vise à déterminer si des facteurs qualitatifs ont des effets significatifs sur plusieurs variables dépendantes quantitatives prises collectivement [149]. Cette approche présente des bons résultats au niveau qualitatif mais n'est pas bien adaptée au niveau quantitatif. Tout comme les réseaux de neurones, cette technique est coûteuse en termes de temps de calcul informatique.

Le tableau suivant résume l'ensemble des avantages et des inconvénients des différentes approches présentées dans ce paragraphe.

Tableau 5. Comparaison des caractéristiques des différentes analyses multivariées

Paramètres	Type d'analyse			
	ACP	AFD	Réseau de neurones	MANOVA
Qualité de la classification	+	++	++	+
Simplicité d'interprétation	++	+	-	--
Temps de calcul informatique	++	+	--	-
Facilité d'implémentation	++	+	-	--

Au cours de la troisième partie de ce chapitre, nous avons détaillé le cheminement à réaliser pour mettre en place un système décisionnel efficace et nous avons présenté les systèmes couramment utilisés dans notre domaine d'application. Pour cela, nous avons vu les choix à notre disposition pour les données mesurées, l'éventuel traitement de celles-ci et les méthodes d'analyses pour classifier les informations. Il existe de multiples choix dans chacune de ces catégories et cette étude nous a permis de les évaluer.

Après avoir fait un vaste tour d'horizon de tous les éléments liés aux capteurs de gaz MOX pour l'AQS, nous allons maintenant mettre en place, dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre, le cahier des charges du projet.

IV. Cahier des charges

Pour terminer ce premier chapitre, nous allons établir le cahier des charges du système à mettre au point. Dans un premier temps, nous montrerons pour quelles raisons le contrôle de la qualité de l'air de l'habitacle est un enjeu majeur ; pour cela nous nous appuyerons sur des rapports récents menés par les organismes de surveillance de la qualité de l'air. Puis nous présenterons les systèmes AQS existants en utilisant les brevets et les fiches techniques, tout en soulignant les limites de ces systèmes. Nous détaillerons enfin les caractéristiques que devra posséder le système à élaborer.

IV.1. Enjeux du contrôle de la qualité de l'air de l'habitacle automobile

La pollution à l'intérieur de l'habitacle automobile est un sujet marquant et récurrent de l'actualité depuis plusieurs années. De nombreuses études ont été menées par les associations d'automobilistes et de la surveillance de la qualité de l'air.

Par exemple, en 2009, l'association Airparif a établi un rapport sur la qualité de l'air en voiture lors des trajets quotidiens domicile-travail [150]. Cette étude s'intéresse à la quantité de dioxyde d'azote et de particules vue par les passagers au cours de ces déplacements. Elle met en évidence que les automobilistes parisiens et de banlieue parisienne sont exposés chaque jour à des niveaux de polluants égaux ou supérieurs aux limitations fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Ainsi, pour le NO₂, la limite se situe à 200 µg/m³ pour une heure ; la moyenne pour les trajets mesurés se situe à 143 µg/m³ pour 43 minutes. Pour 3% des trajets la moyenne est supérieure à cette limitation et le maximum relevé est de 292 µg/m³ pour une 1h02.

Plus récemment, en 2013, une enquête de l'Association Santé Environnement France (ASEF) a évalué que la quantité de polluants présents dans un véhicule récent (construit entre 2010 et 2012) était aussi élevé que dans un véhicule plus ancien (construit entre 1996 et 2005) [151]. Les substances détectées sont le NO₂, le benzène et les particules fines. Toutes les mesures effectuées sont très nettement supérieures aux limitations fixées par l'Union Européenne ou l'OMS.

Face à cette problématique, les fabricants automobiles sont en train de mettre en œuvre des solutions visant à protéger l'utilisateur. Deux voies principales sont apparues : l'ajout d'un filtre à charbon actif et la mise en recyclage (fermeture des volets) lors de la détection par un capteur d'un pic de pollution. Une étude réalisée par Airparif en 2007 met en valeur l'intérêt d'utiliser de tels systèmes [152]. La quantité de polluants (benzène et NO₂) présents dans l'habitacle d'un véhicule non équipé de ces systèmes est 2 fois supérieure à un véhicule équipé d'un filtre à charbon actif, et 3 fois supérieure à un véhicule en mode recyclage. La mise au point d'un capteur capable de détecter rapidement de faibles quantités de gaz est donc un enjeu majeur pour le contrôle de la qualité de l'air de l'habitacle automobile.

IV.2. Systèmes actuels et leurs limites

IV.2.1. Systèmes brevetés contenant des capteurs MOX pour l'AQS

La classification internationale des brevets (CIB) permet d'ordonner les brevets en sections, classes et sous-classes. Notre capteur se situera dans le système de climatisation d'un véhicule automobile, donc nous avons effectué nos recherches dans la section B : « Techniques industrielles ; transports », dans la classe 60 : « Véhicules en général », et dans la sous-classe H : « Aménagements ou adaptations des dispositifs de chauffage, de réfrigération, de ventilation ou d'autres traitements de l'air, spécialement pour les parties de véhicule affectées aux passagers ou aux marchandises ».

Dans la catégorie B60H, une partie des brevets est basée sur les systèmes complets de ventilation (incluant souvent le chauffage et la climatisation), et à l'intérieur des revendications on trouve parfois la présence d'un ou plusieurs capteur(s) de gaz MOX. Il est à noter que les brevets avec des systèmes complets sont quasi-exclusivement des demandes pour les Etats-Unis. Ces brevets se limitent à citer la présence d'un capteur de gaz dans le système mais ne donne pas de détail sur la technologie employée ni sur les gaz détectés ; c'est le cas pour [153-155].

Concernant les brevets centrés sur des systèmes basés uniquement sur le contrôle de la ventilation à partir d'un ou plusieurs capteur(s) de gaz, on peut distinguer 3 catégories de brevets. La première catégorie, qui représente une grande majorité, est constituée de brevets décrivant uniquement le fonctionnement global du système [156-159]. Le fonctionnement du

Le système est souvent illustré à l'aide d'organigrammes [156-157]. Dans cette catégorie, les gaz ne sont pas cités ou sont parfois donnés à titre d'exemple, comme dans [158] où l'on nomme les gaz réducteurs (CO, HC, NO, H₂S, CH₄) et oxydants (NO₂, SO₂, O₃) principalement détectés par chacun des deux capteurs, ou dans [159] où l'on cite la détection possible de NO_x ou HC.

La seconde catégorie décrit des systèmes d'aération associés à un ou des gaz précis. Un premier exemple présente un système associant la détection du CO à l'aide d'un capteur MOX au niveau de l'entrée d'air de l'habitacle à la détection du CO₂ à l'intérieur de l'habitacle, permettant ainsi de contrôler de façon élaborée le volet de recyclage [160]. D'autres exemples illustrent un ou des capteur(s) de gaz détectant le CO et les NO_x et contrôlant le volet d'aération [161-162]. Ces deux gaz sont couramment utilisés comme traceurs à l'échappement pour les moteurs à essence et diesel, respectivement. Un dernier exemple s'intéresse à la détection des NO_x en présence d'hydrocarbures interférents [163].

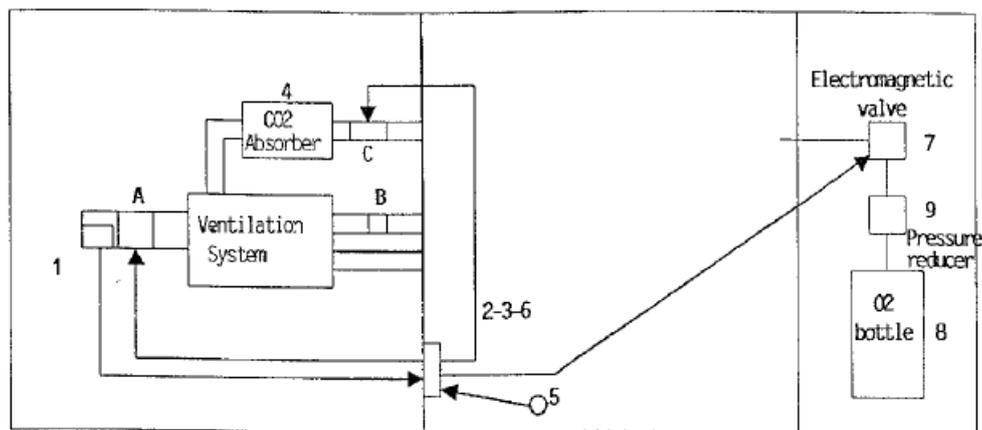


Figure 31. Système de détection du CO et du CO₂ dans un habitacle [160]

La troisième et dernière catégorie présente de façon détaillée les dispositifs utilisés pour la détection des gaz. Tout d'abord, on trouve la description d'un boîtier contenant un capteur de gaz MOX ayant une couche sensible de ZnO et qui est adapté aux systèmes de ventilation des véhicules [164]. Ensuite, certains brevets s'intéressent plus particulièrement aux circuits électroniques associés aux capteurs et permettant de contrôler les volets d'aération [165-166]. Ainsi, on trouve dans [165] un capteur WO₃ destiné à la détection des NO_x et dans [166] un capteur WO₃ pour les moteurs diesel et un capteur SnO₂ pour les moteurs à essence. Enfin, quelques rares brevets détaillent précisément la constitution de capteurs MOX destinés à la détection des gaz traversant le système d'aération [167-168]. Dans [167], un capteur de type tubulaire est présenté ; deux types de couches sensibles sont

déposés : SnO_2 pour l'essence et WO_3 pour le diesel ; le mode de fonctionnement est également détaillé. Dans [168], le brevet porte sur une puce micro-usinée sur membrane constituée d'un heater et d'une résistance sensible et s'attarde sur une méthode pour prendre en compte la variation de l'humidité relative lors de la détection des gaz afin de s'en affranchir. Pour cela, un offset est calculé pour différentes gammes d'humidité et appliqué à la mesure en fonction de la température ambiante.

IV.2.2. Capteurs MOX commercialisés pour l'AQS

Un certain nombre de capteurs MOX ont été commercialisés pour une application AQS automobile. On trouve notamment des capteurs du fabricant e2v [49], avec le Mics-4514 qui possède deux puces, une étant dédiée au CO et l'autre au NO_2 , ou encore le Mics-5914 pour la détection du NH_3 . Il existe aussi le EGAS-A de la société NGK Spark Plug Co. pour détecter le CO, le NO_2 et les odeurs [169], ou encore l'ACM (Air Classification Module) d'Applied Sensor pour le CO et le NO_2 [170]. Pour cette application, tous ces capteurs sont fournis avec un packaging contenant le capteur, un circuit électronique de contrôle du capteur, un boîtier de protection et des connecteurs de sortie. Le package complet sera monté dans la boîte du HVAC (Heating, Ventilation and Air-Conditioning) et le capteur sera exposé au flux d'air qui va pénétrer dans l'habitacle automobile.

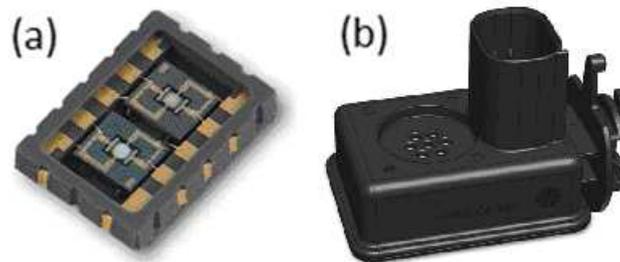


Figure 32. Exemple d'un capteur MOX pour l'AQS du fabricant e2v (Mics-4514) (a) [49] et d'un package complet d'Applied Sensor (b) [170]

La principale limite de ces capteurs est la quantité réduite de gaz détectés, qui se résume principalement au CO et au NO_2 , avec parfois l'ajout d'odeurs, notamment du NH_3 . De plus, la plupart des résultats fournis par ces capteurs sont donnés sous forme d'échelle de qualité de l'air, indiquant une bonne à une mauvaise qualité de l'air sur plusieurs niveaux. Seul le capteur d'Applied Sensor [170] peut fournir en sortie la classification des gaz et la gamme de concentration en ppm.

IV.3. Caractéristiques d'un nouveau système

IV.3.1. Composés cible à détecter

Le capteur doit permettre de détecter les composés listés ci-dessous et être sensible aux niveaux de concentrations associés :

Tableau 6. Liste des gaz à détecter et gammes à mesurer

Priorité	Composés	Seuil de perception olfactive (ppm)	Seuil d'effets réversibles (ppm)
1	Monoxyde de carbone (CO)	inodore	800 ppm pendant 1 heure
2	Dioxyde d'azote (NO ₂)	0,3 ppm	40 ppm pendant 1 heure
3	Ammoniac (NH ₃)	20 ppm	80 ppm pendant 1 heure
4	Acétaldéhyde (C ₂ H ₄ O)	0,05 ppm	50 ppm pendant 15 min
5	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	0,02 ppm	200 ppm pendant 1 heure

Les seuils de détection des capteurs doivent être bien en deçà des seuils de perception olfactive et effets réversibles.

IV.3.2. Typologie et performances attendues du nouveau capteur

Le capteur sera composé d'un réseau multicapteur de gaz à détection conductimétrique sur une puce micro-usinée en silicium comprenant plusieurs couches sensibles différentes dopées ou non, superposées ou non par des couches filtrantes.

Les différents composés cibles et leurs concentrations sont décrits dans le paragraphe précédent.

Les informations en sortie du capteur doivent être des concentrations en ppm (ou équivalent) en valeur absolue. En effet, les données d'entrée attendues par le calculateur de climatisation doivent correspondre à un signal en tension (V) ou à une concentration en valeur absolue (ex : ppm).

Le capteur doit être compatible pour une installation et utilisation au sein d'un HVAC automobile.

Les plages de fonctionnement du capteur seront les suivantes : pour une température environnante jusqu'à 40°C et pour une humidité relative de 5 à 95%.

Conclusion du chapitre 1

Durant le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons fait un tour d'horizon des capteurs chimiques de gaz MOX et plus précisément de ceux utilisés dans les systèmes de contrôle de la qualité de l'air dans l'habitacle automobile. Nous avons d'abord établi quelques généralités sur ce type de capteurs, en soulignant notamment le fait qu'ils sont sensibles à de nombreux gaz, qu'ils sont faibles coûts et facilement miniaturisables, mais qu'à l'inverse ils sont sensibles aux variations d'humidité relative et peu sélectifs. C'est pourquoi, face à ce dernier constat, nous avons orienté nos recherches sur les améliorations possibles pour pallier ce manque.

Nous avons ainsi étudié les structures des plateformes chauffantes développées, en regardant les différents matériaux et géométries employées, et en cherchant les améliorations récentes, qui sont principalement consacrées aux optimisations des matériaux les constituant, à la réalisation de simulations multiphysiques permettant d'effectuer les meilleurs choix, et enfin à la mise au point de microstructures à plateformes multiples dans le but de réduire l'encombrement et augmenter la sélectivité. Le même type de recherches a été réalisé pour les couches sensibles MOX, avec l'étude des différents dépôts et matériaux utilisés dans ce secteur. Au niveau des types de dépôts, la technique par PVD est couramment employée pour sa robustesse, mais les performances sont globalement médiocres. Concernant les matériaux récurrents, on trouve principalement le SnO_2 , le ZnO et le WO_3 .

Ensuite, nous nous sommes attardés sur les différents modes de contrôle de la température des plateformes chauffantes, en les présentant de façon détaillée. Le mode de fonctionnement en modulations de températures, en comparaison au mode isotherme, présente l'avantage de fournir, dans des délais courts (quelques secondes à quelques minutes), une grande quantité d'informations sur les réponses des capteurs à différentes températures, ce qui permet d'établir une meilleure classification des gaz. Nous avons aussi regardé l'effet de la variation de l'alimentation de la couche sensible aux réponses sous gaz, et constaté une influence dépendante de la nature des matériaux et des gaz en interaction. Cette approche a très peu été étudiée et n'a pas été exploitée industriellement dans les systèmes actuels.

Puis, dans le but de pouvoir exploiter les mesures que fournissent des capteurs alimentés par les différents modes de fonctionnement, nous avons recherché les traitements

existants. Nous avons ainsi présenté les systèmes décisionnels, en précisant les différents types de facteurs d'influences, les traitements de données possibles, et les différentes analyses employées pour classifier les gaz. Ces systèmes dépendent de la complexité du mode de fonctionnement des capteurs (température constante ou variable).

Enfin, nous avons établi le cahier des charges de ce projet. Le capteur, dédié à une application AQS, devra posséder toutes caractéristiques présentées précédemment, en étant notamment reproductible et sélectif vis-à-vis des gaz ciblés. Il devra aussi être bas coût à grande échelle puisqu'il sera utilisé dans le secteur automobile et de taille millimétrique car il sera placé dans un HVAC. Il nous appartient donc d'effectuer des choix pertinents au sein de toutes les technologies et méthodes étudiées au cours de nos travaux, afin de respecter au mieux ce cahier des charges.

**CHAPITRE 2 – CONCEPTION ET
RÉALISATION DE STRUCTURES
MULTICAPTEURS OPTIMISÉES
POUR L'AQS**

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

I. Elaboration et conception multiphysique 3D d'un nouveau design	65
I.1. Amélioration du design en vue d'une application AQS	66
I.2. Mise en place de l'étude multiphysique	67
I.3. Comparaison des deux designs avec une étude «Effet Joule» stationnaire	72
I.4. Etude du monocapteur optimisé	74
I.4.1. Comparaison de la modélisation avec des mesures physiques	75
I.4.2. Observation des transitoires temporels	76
I.4.3. Etude de la thermodilatation	77
I.4.4. Effets de l'ajout d'une couche sensible	78
I.5. Modélisation du multicapteur	80
II. Fabrication des structures en centrale technologique	82
II.1. Choix technologiques et procédés de fabrication	82
II.2. Intégration du dépôt des couches sensibles par jet d'encre	90
II.2.1. Présentation du système	90
II.2.2. Travaux préliminaires réalisés à partir de nanoparticules de ZnO commercial : choix des caractéristiques des dépôts	91
A. Caractérisations électriques sur wafer	93
B. Caractérisations physiques	99
C. Choix des paramètres de dépôt	102
II.2.3. Dépôts de différents oxydes métalliques sur les structures finales	103
A. Présentation et observation des oxydes métalliques déposés	103
B. Comportements électriques des couches sensibles utilisées	105
Conclusion du chapitre 2	109

I. Elaboration et conception multiphysique 3D d'un nouveau design

Le point de départ de notre étude est le capteur de gaz développé au sein de la centrale technologique du LAAS-CNRS lors d'une précédente thèse [171]. La plateforme conçue est une structure générique pouvant s'adapter à différentes techniques de dépôts de couches sensibles, comme la pulvérisation cathodique ou l'impression par jet d'encre. Cette plateforme présente la capacité de monter jusqu'à 550°C, pour une puissance consommée correspondante de seulement 60 mW. Les figures suivantes présentent ce capteur.

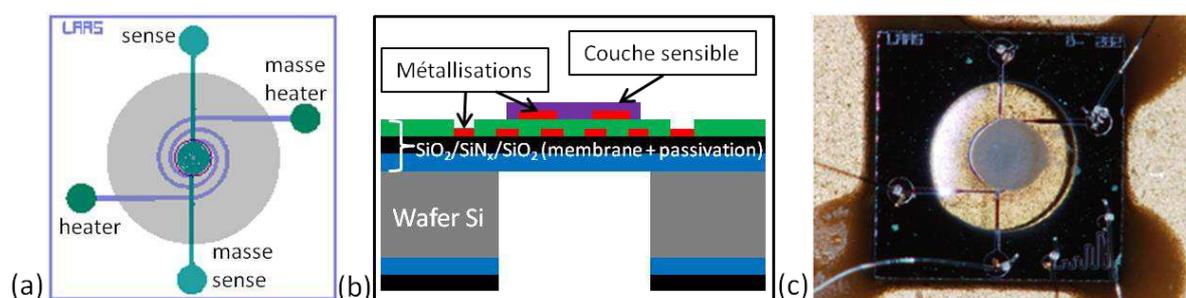


Figure 33. Vue de dessus (a), vue en coupe (b) et photographie (c) d'un capteur réalisé au LAAS [171]

Il convient donc d'utiliser les briques technologiques à notre disposition comme base et d'optimiser le design existant afin de l'adapter à notre étude spécifique concernant un capteur AQS automobile.

La conception du nouveau design a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics [62]. Dans un premier temps, nous avons recherché les éléments à modifier pour effectuer cette adaptation. Puis, dans un second temps, nous avons élaboré le modèle numérique des deux designs (précédent et nouveau), que nous avons pu comparer. Enfin, dans un troisième et dernier temps, nous avons pu exécuter diverses simulations paramétriques électrothermiques et électromécaniques sur le nouveau design, tel que le comportement du capteur lors de transitoires temporels ou encore la déformation mécanique de la membrane selon la température. Pour terminer, nous avons modélisé un multicapteur à 4 cellules, afin de valider son fonctionnement, qui doit être similaire au monocapteur dupliqué plusieurs fois.

I.1. Amélioration du design en vue d'une application AQS

Compte tenu du cahier des charges présenté précédemment, nous avons focalisé nos modifications sur un design simplifié, robuste et compatible avec un dépôt de couche sensible par jet d'encre. Ce nouveau design du capteur s'est donc appuyé sur trois principaux éléments :

3. Sur l'ancien design, l'apparition ponctuelle et aléatoire de courants de fuites entre la résistance chauffante et la résistance sensible, due à leur superposition et à la faible épaisseur du matériau isolant (500 nm). Ces fuites apparaissent aux croisements des deux résistances (en violet et turquoise sur la figure précédente). Pour pallier ce problème, il a été décidé de modifier le design en intercalant l'électrode sensible autour de la résistance chauffante et ainsi réaliser toutes les métallisations lors d'une même étape technologique. Ce changement présente donc aussi l'avantage de réduire le coût de fabrication ;
4. La nécessité de mettre en place une méthode de dépôts reproductible et à bas coût. Avant le début de cette thèse, les dépôts étaient généralement réalisés au LCC de Toulouse à l'aide d'un micro-injecteur piézoélectrique manuel déposant des gouttes de nanoparticules mises dans une solution à base d'anisole, mais la suspension n'était pas stable et les dépôts non-reproductibles. L'évolution évidente était de passer sur un système d'impression automatique par jet d'encre, disponible au laboratoire, répondant à nos besoins spécifiques. En effet, cette technique permet de déposer différents matériaux de manière reproductible. Afin de rendre les dépôts reproductibles, les surfaces d'ouverture des contacts et les zones de dépôts ont été étudiées comme paramètre d'optimisation et fixés ;
5. Enfin, la solution choisie pour augmenter la sélectivité du capteur a été de concevoir une structure à plateformes multiples. Ainsi, le coût de fabrication sera le même car le nombre d'étapes technologiques sera inchangé, et il sera possible de déposer différentes couches sensibles sur chacune des plateformes sans avoir à enchaîner plusieurs étapes de photolithographie.

En prenant en compte tous ces éléments d'optimisations, nous avons obtenu les nouveaux designs mono et multicapteur, comme illustré sur les figures ci-dessous.

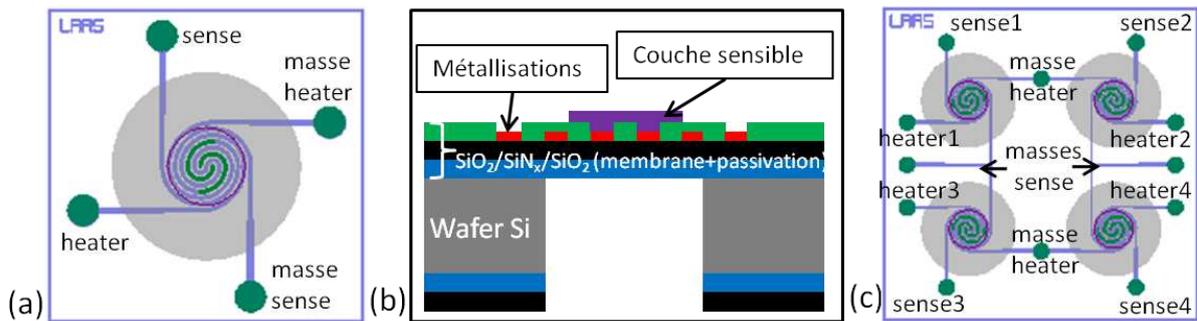


Figure 34. Design du nouveau monocapteur en vue de dessus (a), en vue de coupe (b) et du multicapteur (c)

I.2. Mise en place de l'étude multiphysique

Le logiciel COMSOL est un logiciel de simulation multiphysique. La version utilisée pour réaliser nos simulations est la version 4.2. Chaque physique est représentée par un module et chaque module peut interagir avec les autres. Les principaux éléments de chaque physique sont prédéfinis mais ils sont entièrement personnalisables. Il est possible d'importer des dessins issus de logiciels de CAO. La fenêtre du logiciel est constituée de quatre parties comme l'indique la capture d'écran suivante.

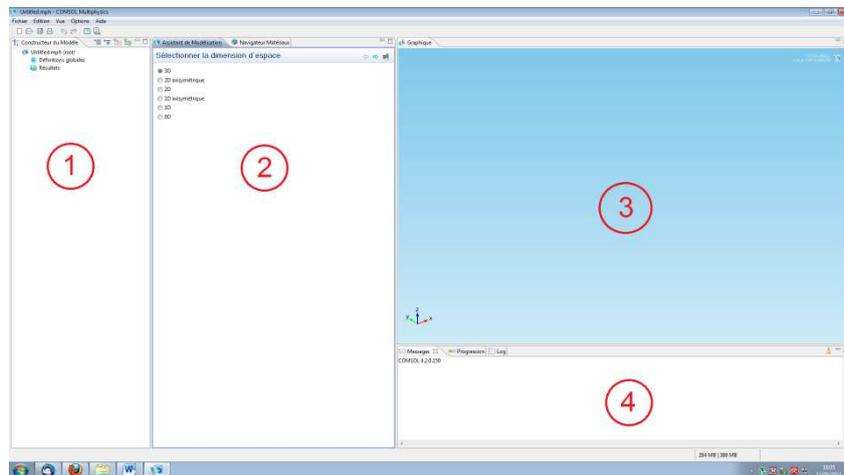


Figure 35. Découpage de la fenêtre de travail de COMSOL

La première partie est l'arborescence de la simulation dans laquelle on trouve tous les éléments la constituant (les physiques employées, les éléments de géométrie, les études choisies, les résultats obtenus, ...). La seconde partie est l'interface qui permet de saisir les données nécessaires à la réalisation de la simulation (taille des objets, caractéristiques des

matériaux, équations, ...). La troisième partie est l'interface graphique sur laquelle apparaît la géométrie dessinée, le maillage choisi, les courbes obtenues,... La quatrième partie est l'indicateur d'évènements ; elle indique le pourcentage d'avancement d'une simulation, les erreurs ou avertissements rencontrés, ...

Une étude complète à l'aide de COMSOL se réalise en 7 étapes successives. Nous allons présenter ces différentes étapes, et pour chacune d'elles nous préciserons les choix réalisés pour notre propre étude.

1. 1^{ère} étape : Définition de l'étude

La première étape se déroule en quatre temps : le choix du nombre de dimensions (1, 2 ou 3 dimensions), des physiques utilisées, des études, et des définitions globales (paramètres généraux, variables et fonctions globales). Les choix réalisés peuvent être modifiés à tout moment de l'étude (hormis le nombre de dimensions de l'étude).

Dans notre cas, nous avons choisi un environnement en trois dimensions. Nous avons sélectionné le module « Chauffage par Effet Joule et Thermodilatation » qui regroupe trois physiques : le « Mode DC » pour l'alimentation du capteur en tension, le « Transfert de Chaleur », et la mécanique avec la « Thermomécanique ». Puis nous avons choisi deux études : une étude stationnaire et une étude temporelle. Enfin, nous avons défini trois paramètres : T_{amb} qui correspond à la température ambiante (fixée à 293.15 K par défaut), V_h qui correspond à la tension appliquée à l'électrode sensible (fixée à 5 V par défaut), et V_s qui correspond à la tension appliquée à l'électrode sensible (fixée à 1 mV par défaut) ; les valeurs de ces paramètres pourront être changées dans le cas d'études paramétriques, comme nous le verrons pour certaines simulations. Puis nous avons introduit deux fonctions « Step » qui permettent d'appliquer un échelon à un instant donné, donc pour nous $StepV_h$ est un échelon où nous appliquons à $t=0s$ une tension qui passe de 0 à 5 V, et $StepV_s$ est un échelon où nous appliquons à $t=0s$ une tension qui passe de 0 à 1 mV. Ainsi, V_h et V_s seront uniquement employés en mode stationnaire et $StepV_h$ et $StepV_s$ en mode temporel.

2. 2^{ème} étape : Réalisation de la géométrie

Cette étape est la reproduction numérique du composant réel existant. Le logiciel propose une grande quantité de formes différentes (pour la 3D : cubes, cylindres, cônes, sphères,...). Il est également possible de dessiner un plan de travail 2D (lorsqu'on travaille en 3D) et de l'extruder ensuite. On peut aussi réaliser des opérations booléennes (union,

intersection, différence) ou des transformations (déplacement, miroir, mise à l'échelle,...). Et dans le cas de dessins plus complexes, il est possible d'importer un dessin ou une partie d'un dessin à partir d'un logiciel de CAO classique.

Pour notre application, nous avons tracé trois cubes : un pour le wafer et deux pour les couches de la membrane. Puis nous avons importé les résistances chauffante et sensible. Un autre cube a été créé pour la couche de passivation. L'ouverture des contacts a été faite en important le design des deux cylindres puis par une opération booléenne de différence entre la couche de passivation et ces deux cylindres. Et pour finir, l'ouverture face arrière est un cylindre soustrait au wafer. La figure suivante présente le modèle établi.

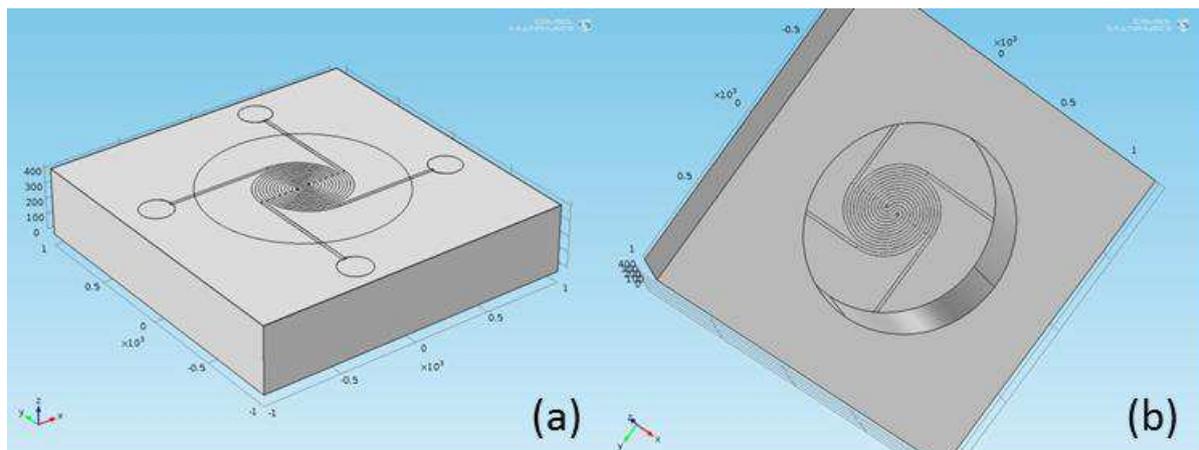


Figure 36. Géométrie de la plateforme chauffante : vue en perspective de dessus (a) et de dessous (b)

3. 3^{ème} étape : Choix des matériaux

Il existe au sein de COMSOL une bibliothèque des matériaux. Il est toutefois possible de définir soi-même un matériau qui ne se trouve pas dans la bibliothèque. Selon les physiques choisies, les caractéristiques nécessaires au calcul de la simulation ne seront pas toutes les mêmes.

Dans le cas de notre étude, les caractéristiques des matériaux utilisés sont spécifiques aux machines utilisées au laboratoire. Il faut donc saisir manuellement les propriétés de chaque matériau employé (Si, SiO₂, SiNx, Ti/Pt). La plupart de ces propriétés sont présentes dans la thèse précédent cette étude [171].

4. 4^{ème} étape : Choix des caractéristiques associées aux physiques choisies

Il s'agit de définir, dans cette étape, l'ensemble des propriétés physiques agissant sur notre structure. Une série de propriétés est définie par défaut pour chaque physique. Il convient donc de vérifier si les équations par défaut conviennent à notre application et s'il ne manque pas des propriétés. Il faut ensuite sélectionner les éléments de la géométrie qui sont concernés par ces propriétés.

Concernant la physique « Chauffage par Effet Joule et Thermodilatation », sept propriétés de bases sont définies par défaut : l'élastique linéaire dépendant de la température (qui nécessite le Module de Young, le Coefficient de Poisson, la masse volumique, et le coefficient de dilatation thermique des matériaux), le modèle effet joule (qui nécessite la conductivité électrique et thermique, et la permittivité relative des matériaux), les sources de chaleurs électromagnétiques, les valeurs initiales, les isolations électriques et thermiques, et enfin les éléments libres de mouvement. Par défaut, tous les éléments du dessin peuvent être sélectionnés pour toutes ces propriétés, car lors de l'ajout de propriétés spécifiques, les éléments concernés sont automatiquement modifiés. Pour ce qui est des valeurs initiales, nous laissons les caractéristiques par défaut (potentiel électrique nul, champ de déplacement nul et température à 293.15K).

Les propriétés que nous ajoutons sont les suivantes : la conservation du courant pour les deux électrodes, un transfert de chaleur dans les solides pour tous les éléments, les deux potentiels électriques pour les deux électrodes, les deux masses électriques. On définit ensuite la face arrière du wafer comme élément de référence donc en ajoutant une température de 293.15K et un encastrement mécanique.

5. 5^{ème} étape : Maillage

Avant de pouvoir lancer le calcul, il reste à définir le maillage. Il s'agit d'une étape importante car c'est elle qui va définir la précision des résultats que l'on obtiendra. Le logiciel propose différentes formes de maillage selon la forme de la structure dessinée (tétraèdre, quadrangle, structuré,...). Il propose également des tailles de mailles prédéfinies (fines, normales, grossières, ...) qui sont personnalisables.

Après plusieurs tests sur notre géométrie, nous en avons conclu qu'un maillage tétraédrique de taille fine était un bon choix étant donné qu'un maillage normal ne donnait pas des résultats précis (températures trop élevées) et qu'un maillage très fin n'apportait pas plus

de précision mais rendait le calcul nettement plus long (temps de calcul multiplié par 3). Nous avons utilisé deux tailles de tétraèdres différentes pour le maillage, étant donné la différence de proportions entre les dimensions du wafer et celles du reste de la structure. Le wafer a donc été maillé avec des tétraèdres ayant la même échelle dans les trois dimensions (échelle 1 selon les trois axes x (longueur), y (largeur) et z (hauteur)). Le reste de la structure étant disproportionnée (la hauteur est très petite comparée à la longueur et à la largeur), nous avons modifié les échelles (0.01 en x, 0.01 en y et 1 en z). Voici le maillage obtenu (constitué de 32000 éléments).

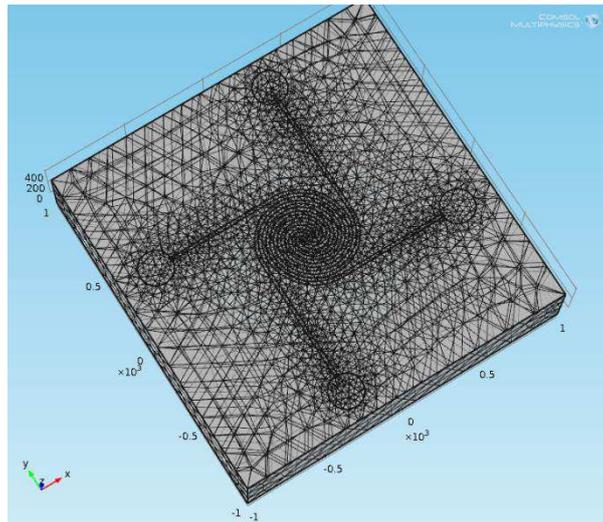


Figure 37. Maillage de la structure

6. 6^{ème} étape : Calcul

Une fois que tous les éléments ont été mis en place, que toutes les propriétés ont été définies et que toutes les équations ont été choisies, on peut passer au calcul de la simulation. Chaque solveur est configuré par défaut mais peut être modifié. On peut ainsi choisir la tolérance relative souhaitée, la linéarité, le type de solveur utilisé,...

Pour notre étude, nous avons utilisé deux types de solveur : un solveur stationnaire et un solveur temporel. Dans les deux cas, le solveur utilisé est un GMRES (Généralisation de la Méthode de Minimisation du Résidu) qui est une méthode itérative servant à déterminer une solution numérique d'un système d'équations linéaires. Nous n'avons pas apporté de modifications aux paramètres du solveur.

7. 7^{ème} étape : Exploitation des résultats

Une fois le calcul terminé, il est possible de réaliser une grande quantité d'opérations sur les résultats. On peut ainsi tracer des courbes en une, deux ou trois dimensions de toutes les propriétés des physiques étudiées, des courbes polaires. Il est également possible d'exporter ces courbes et même des animations temporelles.

Dans notre cas, nous avons principalement étudié la température et la déformation à la surface du capteur, mais il est possible de tracer de nombreuses courbes, comme les exemples ci-dessous.

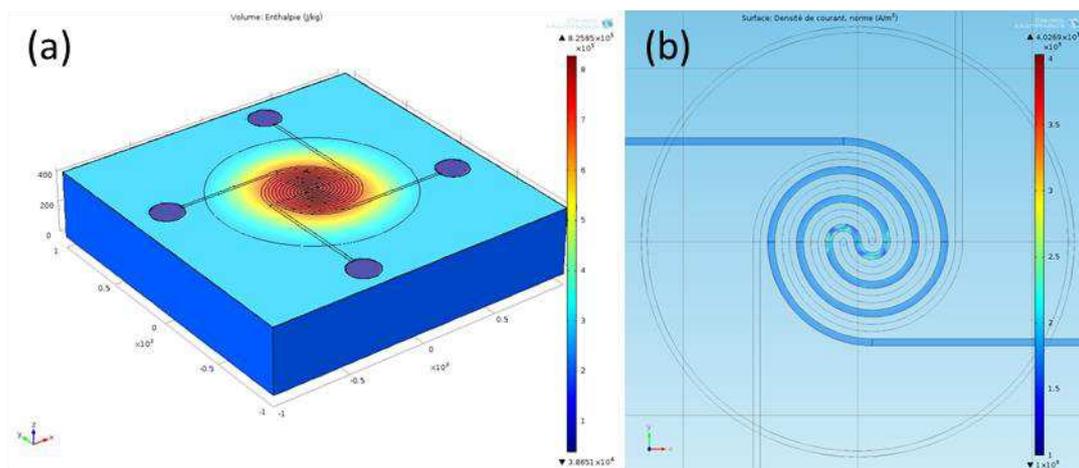


Figure 38. Enthalpie (a) et densité de courant (b) dans le capteur

I.3. Comparaison des deux designs avec une étude «Effet Joule» stationnaire

Pour commencer, nous avons choisi de comparer les deux designs du capteur. Ainsi, nous avons réalisé une étude stationnaire, c'est-à-dire une étude indépendante du temps dans laquelle le système est dans un état stabilisé. Dans les deux cas, nous avons utilisé les mêmes paramètres d'étude, la seule différence étant le design. La tension appliquée aux bornes de la résistance chauffante est de 5V et celle de l'électrode sensible de 1mV. L'objectif de cette simulation est d'observer la répartition de la température à la surface des plateformes chauffantes et de relever les points communs et les différences. La représentation des résultats en 3D va nous permettre d'avoir un point de vue global de la répartition et des graphiques à deux axes nous aiderons à avoir des informations plus précises.

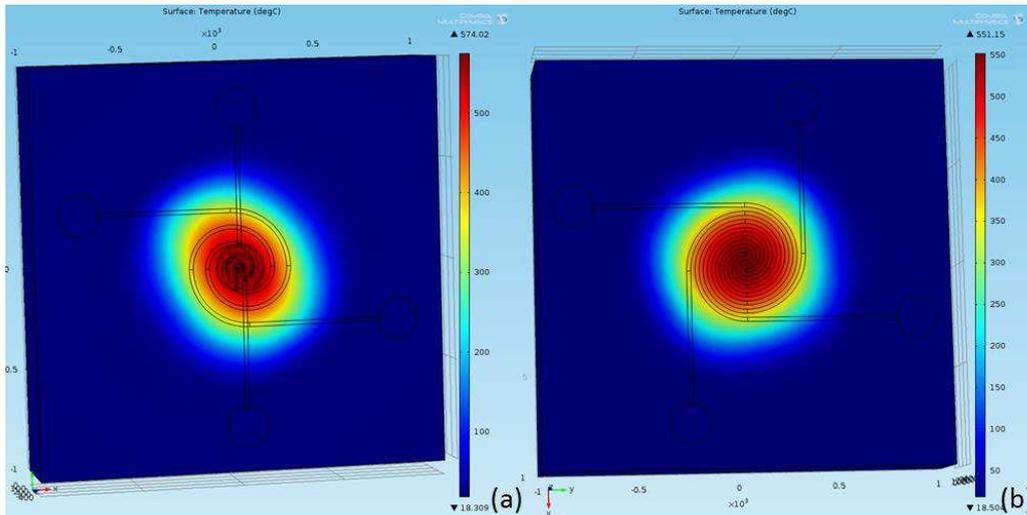


Figure 39. Variation de la température à la surface de la plateforme chauffante pour $V_h = 5V$ pour l'ancien design (a) et le nouveau design (b)

La représentation 3D de la température à la surface du capteur nous montre une répartition plus circulaire avec le nouveau design, ce qui est un point positif pour l'uniformité de la température dans la couche sensible qui sera déposée au-dessus. Dans le cas de l'ancien design, la répartition de la température se fait de façon plus ovoïde. Cette différence peut s'expliquer par la modification de la géométrie de l'électrode sensible : la réalisation de la métallisation de cette dernière au même niveau que la résistance chauffante et le fait qu'elle soit intercalée autour de celui-ci permettent cette symétrisation.

Quant à la température maximale, elle est de $570^{\circ}C$ pour l'ancien design et de $550^{\circ}C$ pour le nouveau. Cet écart est également dû à la modification du design de l'électrode sensible, qui, dans le cas de la nouvelle géométrie, est plus importante en termes de surface totale.

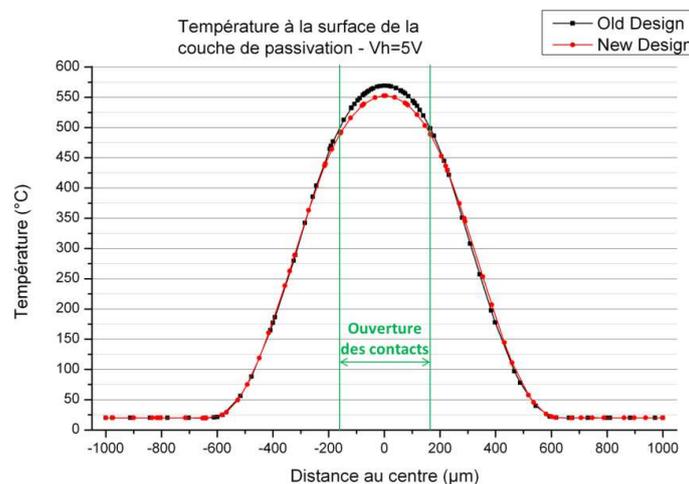


Figure 40. Variation de la température à la surface de la plateforme chauffante pour $V_h = 5V$

Pour tracer le graphique précédent, nous avons utilisé une ligne de coupe à la surface de la plateforme chauffante qui passe par le centre. On constate que les courbes de la variation de la température pour les deux designs sont quasiment superposées. La seule différence se situe au centre du capteur, où l'on trouve la température maximale ; avec l'ancien design la température atteignait 570°C, tandis qu'elle n'est que de 550°C pour le nouveau, comme nous l'avons déjà constaté sur la représentation 3D.

D'autre part, il est intéressant de relever le gradient de température de la zone où sera effectué le dépôt de la couche sensible. En effet, plus la température du matériau sensible sera uniforme, plus la mesure de la résistance sera stable et reproductible [172]. Nous avons donc ajouté, sur le graphique ci-dessus, la largeur de l'ouverture maximale des contacts, qui est de 340µm. La température au bord de cette zone est d'environ 500°C pour les deux designs. Le gradient de température entre le centre et le bord est donc de 70°C pour l'ancienne géométrie et de 50°C pour la nouvelle. Ce nouveau design améliore donc de 20°C l'homogénéité de la température sur la zone dite « active ».

La comparaison de la répartition de la température à la surface de ces deux designs de plateformes chauffantes nous a donc permis de constater qu'en plus des simplifications et améliorations purement technologiques, la nouvelle géométrie offre de meilleures propriétés thermiques. Il va donc être intéressant d'étudier son comportement de manière approfondie à l'aide de différentes simulations, présentées dans le paragraphe suivant.

I.4. Etude du monocapteur optimisé

Maintenant que nous avons observé en parallèle l'ancienne et la nouvelle géométrie, et que nous avons pu confirmer et renforcer le caractère mélioratif de la nouvelle génération de plateformes chauffantes, nous allons tenter d'éprouver son comportement en le comparant à des mesures physiques. Nous réaliserons également une étude temporelle afin de voir le temps nécessaire à la stabilisation en température du capteur, puis nous observerons la thermodilatation associée à la tension appliquée, et enfin nous simulerons l'ajout d'une couche sensible à la surface.

Pour ces différentes simulations, nous avons choisi d'utiliser un design monocapteur afin de réduire les temps de calcul. Le comportement attendu de chacune des quatre

plateformes du multicapteur devrait être quasi-identique à celui du monocapteur. Nous vérifierons cela durant un prochain paragraphe (cf. I.5.)

I.4.1. Comparaison de la modélisation avec des mesures physiques

Afin de valider les valeurs obtenues lors de nos simulations, nous avons effectué une série de mesures sur un capteur sous une caméra infrarouge. Nous avons relevé la valeur de la température au centre du capteur pour différentes puissances appliquées aux bornes du heater. Nous avons ensuite pris les mêmes valeurs de puissances et lancé les simulations. Pour simplifier et réduire les temps de calcul, une étude paramétrique a été ajoutée à l'intérieur de l'étude stationnaire. Cela consiste à utiliser un paramètre créé au cours de la définition de l'étude et à le faire varier pour des valeurs choisies. Dans notre cas, nous allons utiliser le paramètre Vh . Les résultats que donnent les deux méthodes sont présentés dans le graphique suivant.

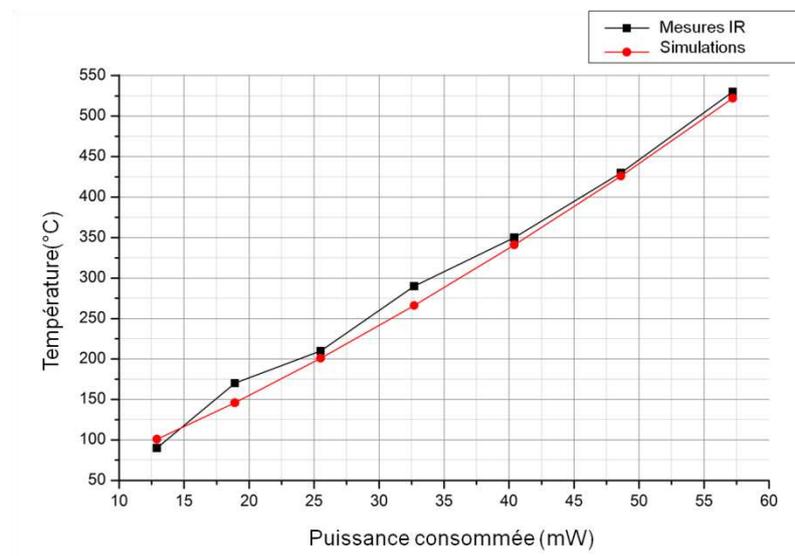


Figure 41. Comparaison entre les simulations et les mesures IR de la température maximale à la surface du capteur en fonction de la puissance consommée

On constate, sur cette comparaison entre les valeurs modélisées et mesurées, une très bonne corrélation des courbes sur toute la gamme des puissances évaluées ; cela est d'autant plus vrai pour les plus hautes températures, allant de 350°C jusqu'à 500°C. On a ainsi une température de 200°C à la surface de la plateforme chauffante lorsqu'on applique une puissance de 25 mW aux bornes du heater, et on arrive à 500°C avec une puissance de 55

mW. On augmente donc la température d'environ 100°C lorsqu'on augmente la puissance de 10 mW entre 25 et 55 mW.

Grâce à ces valeurs, nous pouvons dire que notre modèle est fidèle à la réalité et il pourra donc nous servir de support de base pour étudier d'avantage de phénomènes physiques, comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants. Ces courbes nous permettent également de connaître la puissance à appliquer au heater pour avoir une valeur de température voulue à la surface de la plateforme.

I.4.2. Observation des transitoires temporels

Nous allons maintenant passer d'une étude stationnaire à une étude temporelle. Cela implique l'utilisation d'un paramètre dépendant du temps. Nous avons donc introduit une marche de tension passant de 0 à 5 V à l'instant $t=0$ du calcul, comme nous l'avons présenté dans le paragraphe de la mise en place de l'étude (cf. §I.2.). Il est également nécessaire de définir la durée et l'échantillonnage du calcul ; nous avons choisi de réaliser une étude d'une durée de 100 ms par pas de 10 ms. Suite au calcul, nous avons tracé la température le long de la ligne de coupe à la surface de la plateforme, pour toutes les valeurs temporelles.

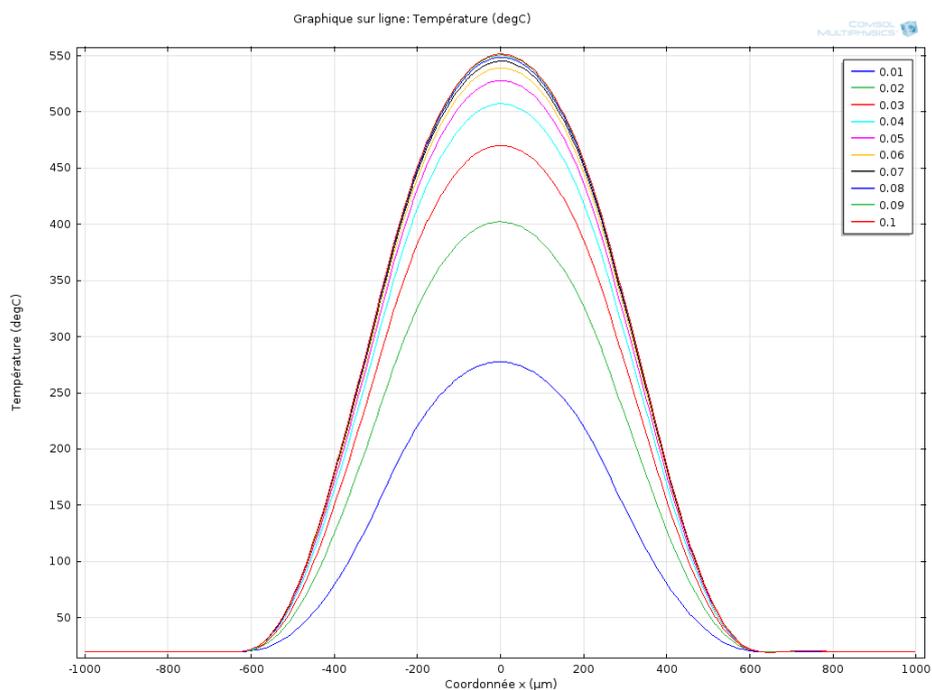


Figure 42. Variation temporelle de la température le long de l'axe des abscisses à la surface de la plateforme chauffante

On observe qu'après 10 ms la température maximale au centre du capteur est déjà de 250°C. Elle dépasse 500°C au bout de 40 ms. On peut considérer que la température est stabilisée autour de 550°C après 70 ms. Cette dernière valeur est importante car elle constitue la barrière entre la prépondérance des effets thermiques (de 0 à 70 ms) et celle des effets chimiques (après 70 ms). On peut donc fixer à 100 ms la valeur minimale d'échantillonnage nécessaire pour observer les phénomènes chimiques se produisant au niveau de la couche sensible.

I.4.3. Etude de la thermodilatation

Nous nous sommes également intéressés à la déformation engendrée par l'effet de la température sur la membrane de notre structure. Pour cela, nous allons regarder le champ de déformation selon l'axe Z. L'étude stationnaire est identique à celle de la comparaison de deux designs (cf. §I.3.) : nous appliquons 5 V aux bornes du heater et 1 mV à l'électrode sensible. Il est possible de représenter en 3D la thermodilatation, comme l'illustre la figure ci-dessous.

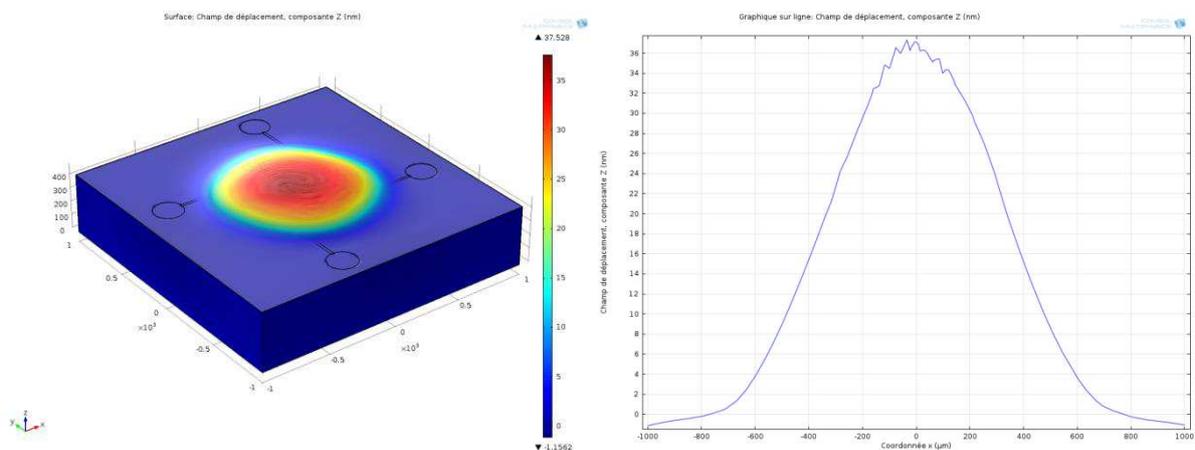


Figure 43. Variation du champ de déformation selon Z à la surface de la plateforme chauffante pour $V_h = 5V$

Lorsqu'on regarde la représentation 3D du champ de déplacement depuis le dessus du capteur, on observe une déformation convexe. Le gradient de déplacement est comparable à celui de la température. La déformation maximale est d'environ 37 nm et elle se situe au centre de la surface de la plateforme. Même si tout semblait correct (coefficients de dilations et conditions limites), cette valeur de déformation maximale nous paraît faible. Malheureusement, il n'y a pas de moyen expérimental pour le vérifier.

On peut également voir un profil en dents de scie au sommet de la courbe de la ligne de coupe, qui pourrait s'expliquer par la présence des métallisations à cet endroit.

I.4.4. Effets de l'ajout d'une couche sensible

Au cours des paragraphes précédents, nous avons présenté plusieurs caractéristiques de la plateforme chauffante, telles que la répartition de la température à sa surface ou la déformation induite par celle-ci. Mais, pour réaliser un capteur de gaz complet, il manque la couche sensible. Nous l'avons donc modélisée à l'aide d'un cylindre de 500 μm de diamètre et de différentes épaisseurs (0.5 et 1 μm). Le matériau utilisé pour définir le cylindre est du ZnO dont les caractéristiques sont prédéfinies dans la bibliothèque des matériaux du logiciel.

Nous avons relancé un calcul précédent, dans lequel on faisait varier le paramètre de la tension appliquée aux bornes du heater, en tenant compte de la couche sensible. Nous avons ainsi pu obtenir des informations sur la température et la déformation de la membrane en fonction de la puissance consommée, selon l'épaisseur de ZnO.

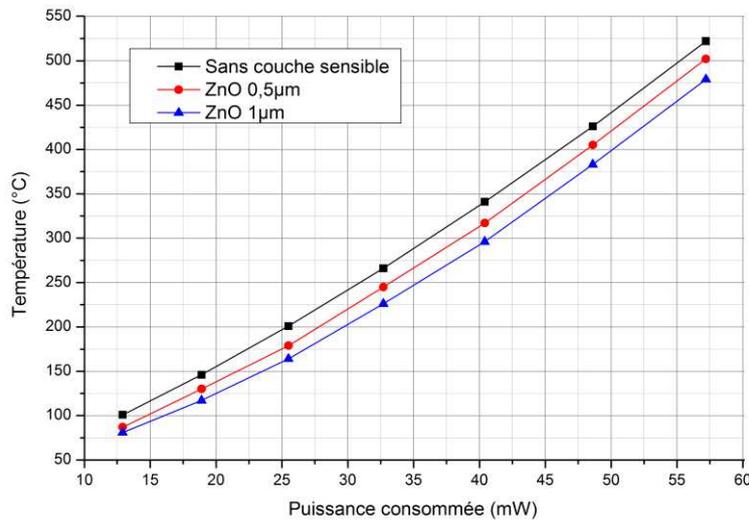


Figure 44. Variation de la température maximale en fonction de la puissance appliquée aux bornes du heater pour différentes épaisseurs de couche sensible

Globalement, la diminution de température introduite par la présence d'un oxyde métallique à la surface de la plateforme chauffante augmente légèrement avec la hausse de la puissance. Mais, pour des puissances comprises entre 35 et 55 mW, l'écart varie peu et la diminution de la température est d'environ 20°C entre la plateforme seule et avec 0.5 μm de

ZnO. La température est réduite de 20°C supplémentaires pour une couche de ZnO de 1 μ m d'épaisseur.

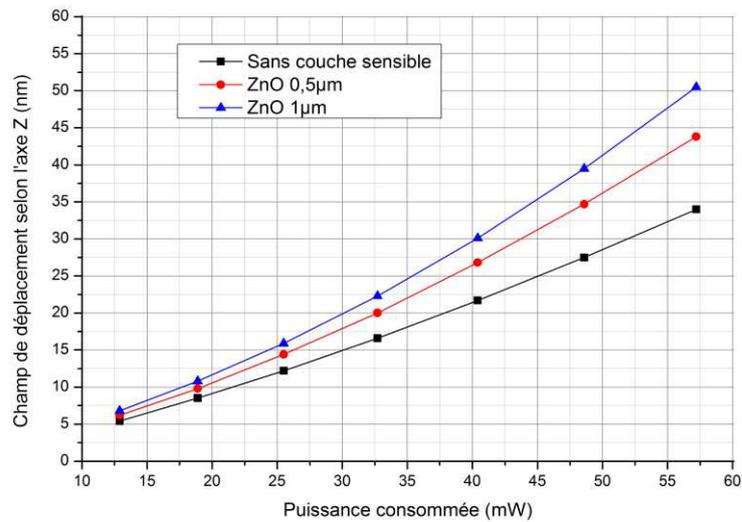


Figure 45. Variation de la déformation maximale en fonction de la puissance appliquée aux bornes du heater pour différentes épaisseurs de couche sensible

Tout comme pour la variation de la température, l'écart entre la déformation sans couche sensible et avec du ZnO augmente avec la hausse de la puissance consommée, mais de manière plus conséquente. De plus, l'ajout de la couche augmente la déformation, contrairement à la température qui diminuait. En dessous de 20 mW, il n'y a pratiquement pas d'écart entre les trois cas étudiés ; le champ de déplacement selon l'axe Z est d'environ 10 nm pour 20 mW. À 55 mW, cette déformation est de 32 nm sans couche sensible, 41 nm pour 0.5 μ m de ZnO, et 48 nm pour 1 μ m de ZnO.

Le rapport entre l'épaisseur totale des trois couches constituant la membrane (environ 2 μ m) et la déformation maximale à la surface de la plateforme chauffante se situe autour de 100 pour 35 mW et 50 pour 55 mW.

Au cours de cette étude, nous avons mis en œuvre une simulation thermoélectrique qui s'est révélée en bonne adéquation avec les expériences mises en œuvre. En revanche, la partie thermomécanique est incomplète et des recherches complémentaires seront nécessaires pour valider les résultats obtenus.

I.5. Modélisation du multicapteur

Nous venons de présenter une série de résultats obtenus à l'aide de calculs sur le nouveau design de notre plateforme chauffante. Afin de vérifier que le comportement du multicapteur imaginé est similaire à celui du monocapteur, nous avons modifié la géométrie de celui-ci en important la métallisation des quatre puces associées et en prenant en compte les modifications liées (ouvertures des contacts différentes et ajout de trois cylindres supplémentaires pour la libération de la membrane). Nous réalisons une étude stationnaire dans laquelle on conserve les mêmes paramètres qu'auparavant ($V_h = 5 \text{ V}$ et $V_s = 1 \text{ mV}$).

Nous pouvons ainsi observer la répartition de la température à la surface du multicapteur sur un graphique en 3D.

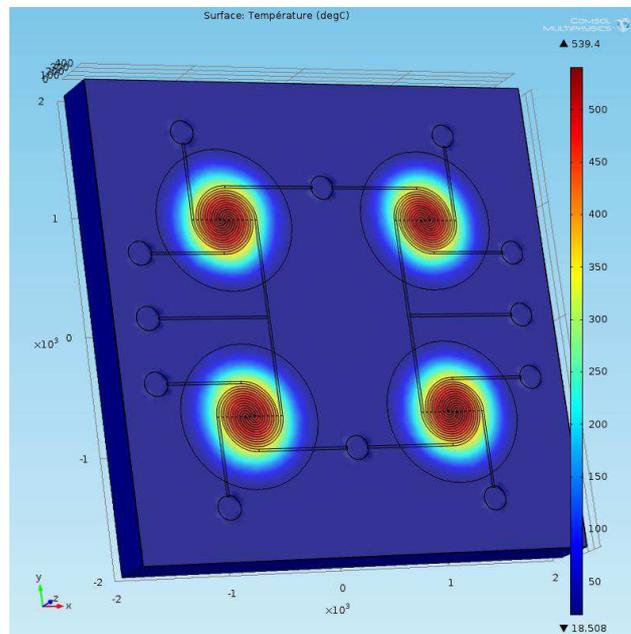


Figure 46. Variation de la température à la surface du multicapteur pour $V_h = 5\text{V}$

La température maximale à la surface du multicapteur est d'environ 540°C , soit 10°C en moins par rapport au monocapteur. Ce faible écart peut s'expliquer par une légère augmentation de la longueur de la résistance chauffante, réalisée dans le but de connecter les masses deux à deux. Il a ainsi été nécessaire d'ajouter une longueur de $140 \mu\text{m}$ de métal pour effectuer cette connexion. Cette valeur maximale et la répartition globale de la température sont cohérentes avec les résultats obtenus précédemment.

Nous pouvons maintenant vérifier, à l'aide d'une ligne de coupe à la surface de la structure, si la température et la déformation sont identiques pour toutes les puces.

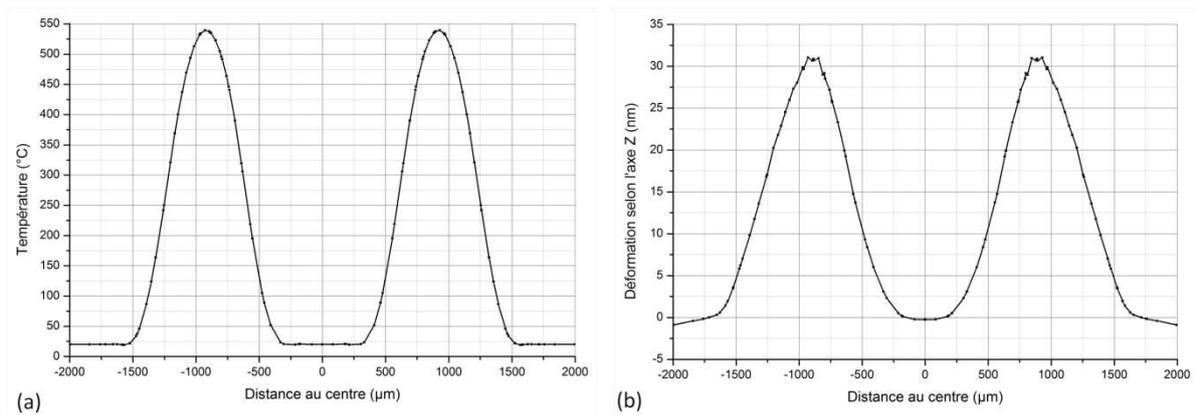


Figure 47. Variation de la température (a) et du champ de déformation selon l'axe Z (b) à la surface du multicapteur pour $V_h = 5V$

On observe sur les courbes ci-dessus que les répartitions de la température et du champ de déplacement sont identiques pour les différentes puces du multicapteur. Cette similitude a été vérifiée pour les 4 puces (axes x et y). Tout comme pour la température qui est légèrement plus faible, la déformation est elle aussi inférieure aux résultats du monocapteur (environ 32 nm au lieu de 37 nm), ce qui est logique à la vue des résultats précédents. Ces résultats permettent donc de confirmer le bon comportement de notre design et une bonne symétrie des systèmes de chauffages localisés.

La première partie de ce second chapitre était consacré à la réalisation de la conception du multicapteur dédié à notre étude. Nous avons ainsi pu mettre en évidence certains avantages de ce nouveau design, tels que la meilleure répartition de la chaleur à la surface de la plateforme chauffante ou encore la réduction du gradient de température au niveau de l'ouverture des contacts. Ce modèle a également été confronté à des mesures physiques et sa robustesse a été démontrée. Nous pouvons ainsi envisager de passer à l'étape suivante de ce projet, qui est la mise au point du procédé technologique de ce multicapteur en salle blanche.

II. Fabrication des structures en centrale technologique

Au cours de la première partie de ce chapitre, nous avons réalisé l'optimisation et la modélisation de notre capteur de gaz dédié à l'AQS grâce à un logiciel de simulations multiphysiques. Une structure simplifiée et adaptée à notre application a ainsi pu être développée. Durant cette seconde partie, nous allons présenter en détail la technologie utilisée pour fabriquer cette plateforme chauffante ; puis nous nous intéresserons à l'intégration dans le procédé des dépôts par jet d'encre des couches sensibles.

Le laboratoire LAAS-CNRS de Toulouse possède une centrale de micro et nanotechnologies, appartenant au réseau RENATECH (Réseau National de grandes centrales Technologiques), de 1500 m² de classes 100 et 10000. L'ensemble de nos étapes technologiques sont réalisées au sein de cette structure.

II.1. Choix technologiques et procédés de fabrication

Comme nous avons pu le voir au début de la première partie de ce chapitre, de nombreuses briques technologiques ont déjà été mises en place au préalable à cette étude, notamment durant une thèse dédiée à l'amélioration du composant [171]. Mais étant donnée l'évolution permanente des appareils et des techniques, il a été nécessaire de reprendre chaque étape du procédé afin de l'adapter aux nouveaux paramètres. Dans notre cas, il a fallu insérer dans le procédé les étapes liées à l'intégration de matériaux sensibles par jet d'encre sur un multicapteur. Le procédé de fabrication de notre structure optimisée possède sept étapes technologiques, dont quatre nécessitant une photolithographie. Le synoptique global est présenté sur la prochaine figure.

Le principe de base de la microélectronique réside dans le fait de réaliser et de reproduire des motifs à la surface d'un substrat, appelé wafer, permettant ainsi la fabrication d'une grande quantité de composants en une seule fois. Les substrats les plus couramment utilisés sont le silicium, le verre et la céramique.

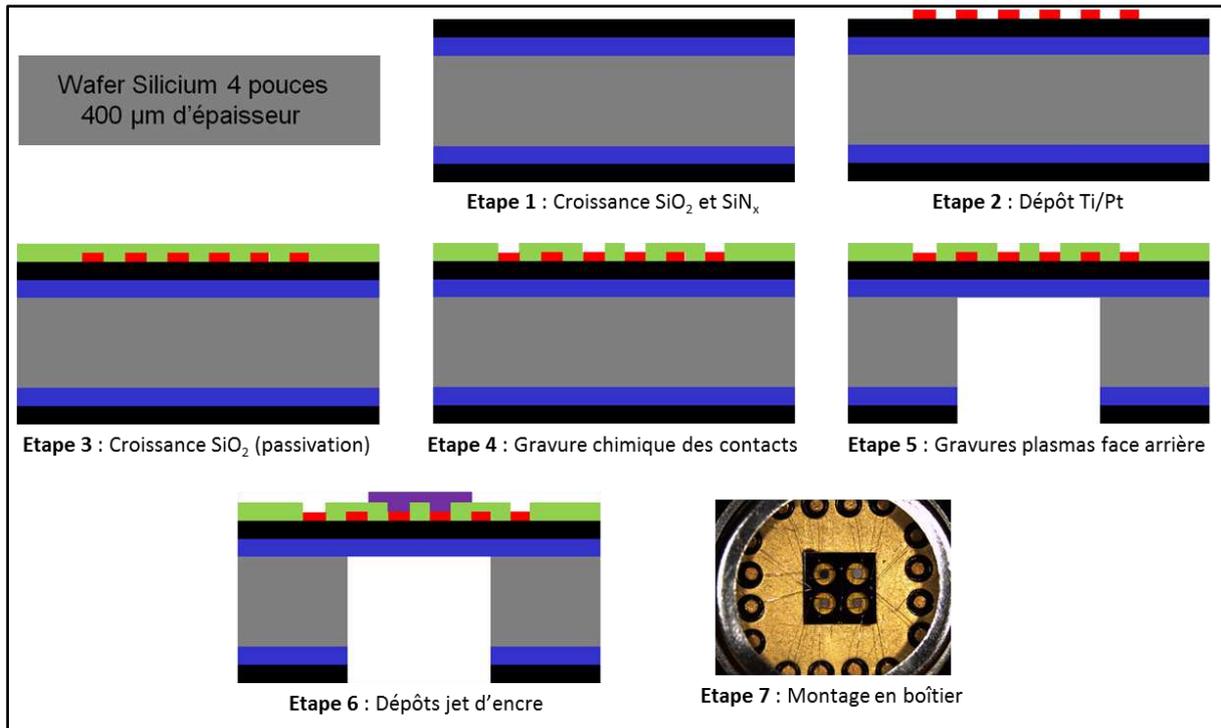


Figure 48. Synoptique global du procédé de fabrication du multicapteur

Pour notre application, le wafer est utilisé uniquement comme support pour le dépôt d'autres couches. Mais il doit tout de même être facilement gravable sur toute son épaisseur (cf. étape 5). Nous avons donc choisi un support en silicium, car il s'agit d'un substrat faible coût qui possède des techniques de gravures connues, d'une taille de quatre pouces, car c'est la taille standard dans notre salle blanche, et d'une épaisseur de 400 μm qui constitue un bon compromis entre résistance mécanique et épaisseur à graver.

Avant chaque étape, il est nécessaire de nettoyer correctement le wafer pour avoir un bon état de surface lors de la croissance d'un matériau ou d'un dépôt de résine. Un nettoyage efficace est d'autant plus important au début du procédé car le substrat a pu être exposé à différentes contaminations. Nous réalisons donc, avant la première étape, un nettoyage par oxydation appelé « nettoyage piranha ». Cela consiste à plonger d'abord le wafer dans un mélange de 50% d'eau oxygénée (concentration à 30%) et de 50% d'acide sulfurique (concentration à 95%) pendant 2 minutes, afin de créer un oxyde qui va capturer les impuretés. Puis on le plonge dans de l'acide fluorhydrique (HF) à 50% de concentration pendant 30 secondes, dans le but de retirer la couche d'oxyde et obtenir ainsi une surface propre. On rince abondamment à l'eau désionisée et on sèche le wafer. Le substrat est maintenant prêt à être utilisé.

8. 1^{ère} étape : Croissance de l'oxyde et du nitrure de silicium

La première étape consiste à faire croître à la surface de notre wafer des matériaux qui constitueront la membrane de notre plateforme chauffante. Pour cela, une bicouche de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ (cf. chapitre 1 §I.2.1.B) a été développée au LAAS afin d'obtenir une membrane possédant de bonnes propriétés thermiques et la moins contrainte possible. La réalisation de la croissance de ces matériaux se déroule en deux étapes : premièrement, une oxydation thermique de SiO_2 d'une épaisseur de $0.8 \mu\text{m}$; et deuxièmement, la croissance de SiN_x (avec $x=1.2$) par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) de $0.6 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ces épaisseurs optimales avaient été déterminées lors des études précédentes [47].

Il est important de mesurer la courbure du wafer, sur un profilomètre mécanique par exemple, avant et après croissances, afin de calculer le stress engendré et ainsi contrôler la faible valeur de la contrainte globale. Cette contrainte résiduelle est inférieure à 100 MPa (en légère compression).

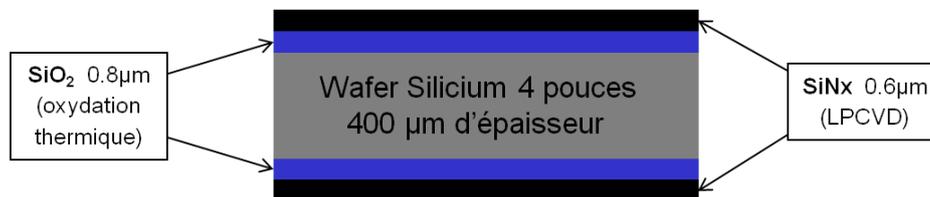


Figure 49. Schéma de coupe du capteur à la fin de l'étape 1

9. 2^{ème} étape : Dépôt des métallisations (Photolithographie 1)

À présent que les dépôts des matériaux servant de support mécanique et isolant thermique ont été réalisés, il est possible de déposer les métallisations des résistances chauffantes et des électrodes sensibles. Le nettoyage préliminaire à cette étape du wafer se fait par plasma O_2 à une puissance de 800W pendant 15 minutes. Ensuite, on dépose de l'hexaméthylsilazane (HMDS) qui est un promoteur d'adhérence de résine photosensible.

Nous pouvons maintenant réaliser la photolithographie de nos motifs. Une photolithographie se déroule en trois temps : tout d'abord on réalise un dépôt de résine photosensible sur l'ensemble du wafer, puis une insolation de celle-ci avec un masque permettant de dessiner les motifs désirés, et enfin la révélation permettant d'enlever la résine aux endroits où l'on ne souhaite plus en avoir.

La technique utilisée pour réaliser nos métallisations est le « lift-off ». Cette technique consiste à enduire le substrat d'une couche de résine sacrificielle, puis à déposer le métal sur l'ensemble de la surface, et enfin à retirer la résine et ainsi ne laisser que le métal directement déposé sur le wafer.

Quant à la méthode de dépôt, il s'agit d'un dépôt physique en phase vapeur (PVD) par évaporation. Le bâti utilisé est un Alcatel EVA600, dans lequel le creuset est chauffé par un canon à électrons. Nous déposons d'abord 15 nm de titane (Ti) utilisé comme couche d'accroche, puis 150 nm de platine (Pt). Ces épaisseurs ont elles aussi été fixées pendant les précédentes recherches. Les motifs ainsi obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

Un recuit après le lift-off doit être effectué afin de figer la structure des métaux. Ce recuit se fait à 550°C pendant deux heures dans une ambiance de diazote (N_2). Des mesures de profils sont effectuées avant et après recuit afin de vérifier l'épaisseur et l'uniformité des métaux.

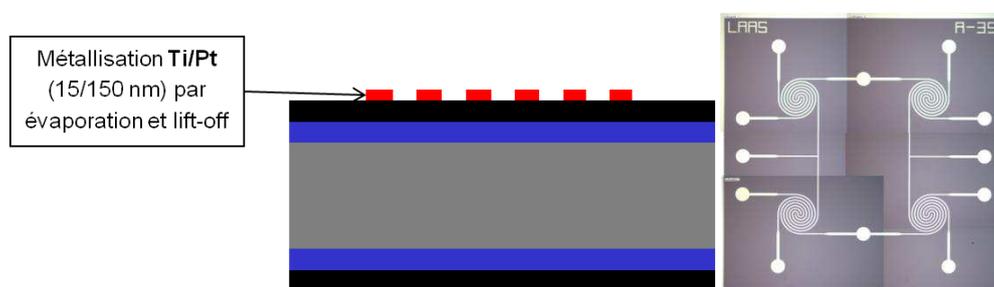


Figure 50. Schéma de coupe et photographie du capteur à la fin de l'étape 2

Durant l'étude bibliographique (cf. chapitre §I.2.2.A.), nous avons vu que l'ITO présentait de bonnes caractéristiques pour améliorer les performances des métallisations. Malheureusement, il n'a pas été possible de le tester au cours de cette thèse, mais ce matériau constitue une perspective d'étude très intéressante.

10. 3^{ème} étape : Croissance de la couche de passivation

L'isolation des métallisations permet une meilleure stabilité de la structure lorsqu'on monte en température ; ainsi ces dernières n'interagiront pas directement avec l'air. L'utilisation d'un oxyde de silicium est couramment répandue (cf. chapitre 1 §I.2.1.D). Mais

il est nécessaire de faire croître celui-ci à une température inférieure à celle du recuit des métaux (550°C), si l'on ne veut pas remodifier la structure. Nous avons donc utilisé un bâti IC-PECVD (Inductively Coupled – Plasma Enhanced CVD) permettant une croissance uniforme de SiO₂ à 200°C. L'épaisseur de cette passivation est de 500 nm, ce qui permet d'obtenir une isolation électrique suffisante et reproductible.

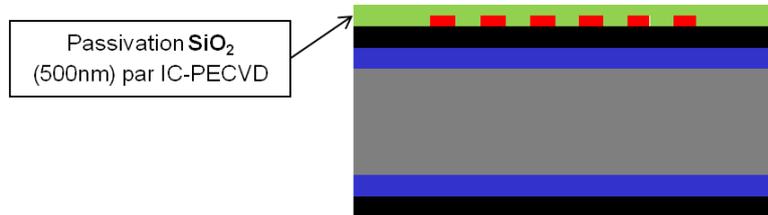


Figure 51. Schéma de coupe du capteur à la fin de l'étape 3

11. 4^{ème} étape : Ouverture des contacts électriques (Photolithographie 2)

Nous allons, au cours de cette étape, graver une partie de l'oxyde que nous avons déposé précédemment, afin de récupérer les contacts électriques des résistances chauffantes et des électrodes sensibles. Pour cela, nous devons effectuer une étape de photolithographie pour protéger avec une résine les parties qui ne seront pas gravées.

La gravure est une gravure humide que l'on réalise avec du « buffer HF » ou BOE (Buffered Oxide Etch) constitué de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique, avec un ratio 7:1 pour les deux produits respectivement. On libère ainsi tous les « pads » électriques qui sont connectés par des fils aux boîtiers et la zone centrale sur laquelle on dépose la couche sensible. On peut voir ces zones en blanc sur la photographie suivante. La résine restante est enlevée par trempage dans de l'acétone et par rinçage à l'eau désionisée. Suite à cela, on peut vérifier l'épaisseur de l'oxyde et mesurer les résistances électriques.

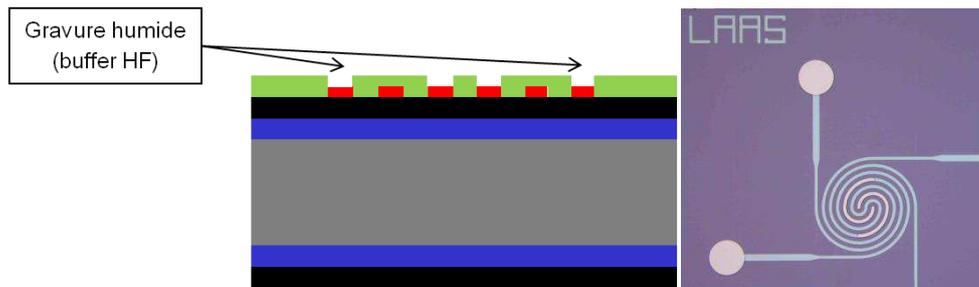


Figure 52. Schéma de coupe et photographie du capteur à la fin de l'étape 4

12. 5^{ème} étape : Libération de la membrane (Photolithographie 3)

Tout comme pour la gravure des contacts électriques, il est nécessaire de réaliser une étape de photolithographie pour protéger les zones qui ne sont pas gravées durant la libération de la membrane. La gravure de la face arrière du wafer se déroule en deux temps, dans deux réacteurs plasmas différents.

Il faut d'abord graver les deux couches diélectriques ($\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$). Pour cela, nous effectuons une gravure sèche (plasma) par voie ionique réactive (RIE – Reactive Ion Etching) en bombardant du tétrafluorure de carbone (CF_4). Nous utilisons un bâti Aviza Technology Omega 201.

Ensuite, nous réalisons une seconde gravure plasma dans un cluster Multiplex Alcatel AMS 4200, afin d'enlever l'intégralité du silicium ($400\ \mu\text{m}$). Ce bâti permet d'obtenir des gravures anisotropes et à fort rapport d'aspect ou facteur de forme, avec des vitesses de gravure importantes. Il s'agit d'une gravure ionique réactive profonde (DRIE – Deep RIE) utilisant un procédé Bosch. Le principe de ce procédé consiste à alterner une phase de gravure du silicium avec de l'hexafluorure de soufre (SF_6) et une phase de passivation des flancs avec du perfluorobutène (C_4F_8) afin de conserver l'anisotropie.

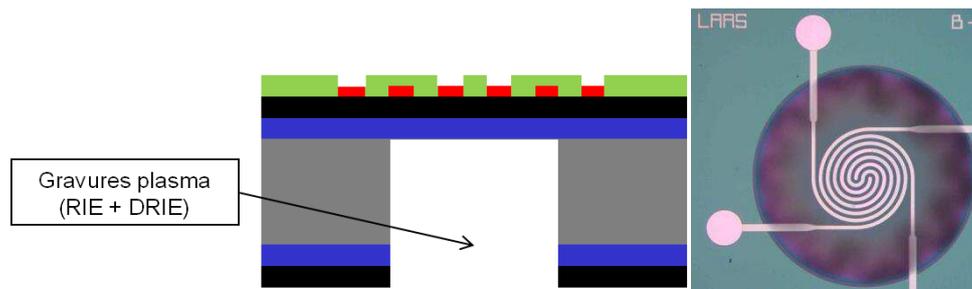


Figure 53. Schéma de coupe et photographie du capteur à la fin de l'étape 5

13. 6^{ème} étape : Dépôt de la couche sensible par jet d'encre (Photolithographie 4)

Cette étape consistant à réaliser des dépôts de couches sensibles reproductibles et bas coûts représentait un verrou technologique pour cette étude car seuls quelques travaux préliminaires sur la méthode jet d'encre avaient été réalisés au préalable [171]. Nous présenterons dans cette partie uniquement le détail de la réalisation cette étape technologique ; les différentes caractérisations effectuées et choix des caractéristiques seront détaillées dans le paragraphe suivant (cf. §II.2).

Nous avons pu constater que les liaisons entre l'oxyde de surface et les nanoparticules déposées par jet d'encre sont faibles, contrairement aux couches déposées par PVD par exemple. Il est donc nécessaire d'effectuer un maximum d'étapes avant les dépôts. De plus, un traitement de surface est essentiel pour obtenir une bonne définition de la forme de ceux-ci. Ce traitement consiste à rendre hydrophobe les parties de la surface du wafer non concernées par les dépôts et nécessite donc une photolithographie afin de protéger les zones de dépôts avec de la résine. Il faut également prendre en compte la découpe des puces, qui ne peut être réalisée après le dépôt sans arracher les couches. Voici donc l'imbrication optimale des étapes pour cette partie :

1. Premièrement, nous réalisons la photolithographie (dépôt de résine – insolation – révélation) pour protéger les zones de dépôts ;
2. Deuxièmement, nous faisons le traitement de surface en plongeant le wafer dans un bain de xylène et d'octadecyltrichlorosilane (OTS) pour rendre sa surface hydrophobe ;
3. Troisièmement, nous effectuons une pré-découpe des puces à l'aide d'une scie diamantée sur la moitié de l'épaisseur du wafer ;
4. Quatrièmement, nous retirons la résine et nettoyons le wafer (acétone et éthanol) ;
5. Cinquièmement, nous déposons les encres. Un exemple de dépôt est présenté sur la photographie suivante.

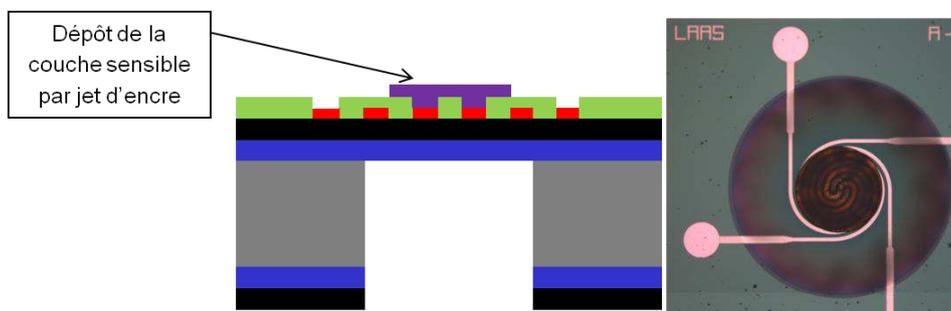


Figure 54. Schéma de coupe et photographie du capteur à la fin de l'étape 6

6. 7^{ème} étape : Assemblage des puces

Au cours de l'étape précédente, le wafer a été prédécoupé sur la moitié de son épaisseur. Il ne reste donc plus qu'à cliver les puces sur le reste de la hauteur. Nous réalisons ce clivage manuellement. Pour terminer, nous les montons en boîtiers. Pour cela, nous collons la puce dans un boîtier (TO8-16 broches) avec de l'époxy, puis nous soudons les fils entre le boîtier et la puce à l'aide d'une micro-soudeuse (par wedge bonding). Le capteur ainsi obtenu est illustré sur la photographie ci-dessous.



Figure 55. Photographies du multicapteur assemblé

II.2. Intégration du dépôt des couches sensibles par jet d'encre

Durant la partie précédente, nous avons détaillé le procédé permettant de réaliser les dépôts jet d'encre et l'ordre des étapes pour mener à bien la plateforme chauffante avec sa couche sensible intègre jusqu'au montage en boîtier. Nous allons à présent nous intéresser aux caractéristiques des dépôts jets d'encre afin d'optimiser la reproductibilité des mesures. Pour cela, nous avons étudié différents paramètres liés aux dépôts, tels que la géométrie de la zone accueillant les encres, la quantité de gouttes, ou encore la résistance électrique de la couche sensible à différentes températures de fonctionnement.

II.2.1. Présentation du système

La centrale technologique du LAAS-CNRS possède une machine jet d'encre Altadrop de la société Altatech permettant de réaliser des procédés d'impression sans contact. Le principe du jet d'encre est basé sur la projection par des buses de gouttes d'encre de l'ordre du picolitre sur le support à imprimer. Le système complet peut se décomposer en quatre parties principales :

1. Un réservoir contenant l'encre à déposer et une buse. Cette tête est un actionneur piézoélectrique par serrage, excité par une forme d'onde particulière ;
2. Un bras robotisé et un chuck permettant de manipuler les wafers sur lesquels les dépôts vont être effectués. Le chuck peut se déplacer dans toutes les directions et peut être chauffé jusqu'à 150°C ;
3. Une caméra servant à réaliser l'alignement entre la buse et le wafer et à contrôler les écritures ;
4. Un système stroboscopique utilisé pour visualiser la formation, la vitesse et le diamètre des gouttes.

L'ensemble de ce système est relié à un poste informatique pouvant contrôler l'ensemble des paramètres et des réglages. Tous ces éléments sont présentés sur la figure suivante.

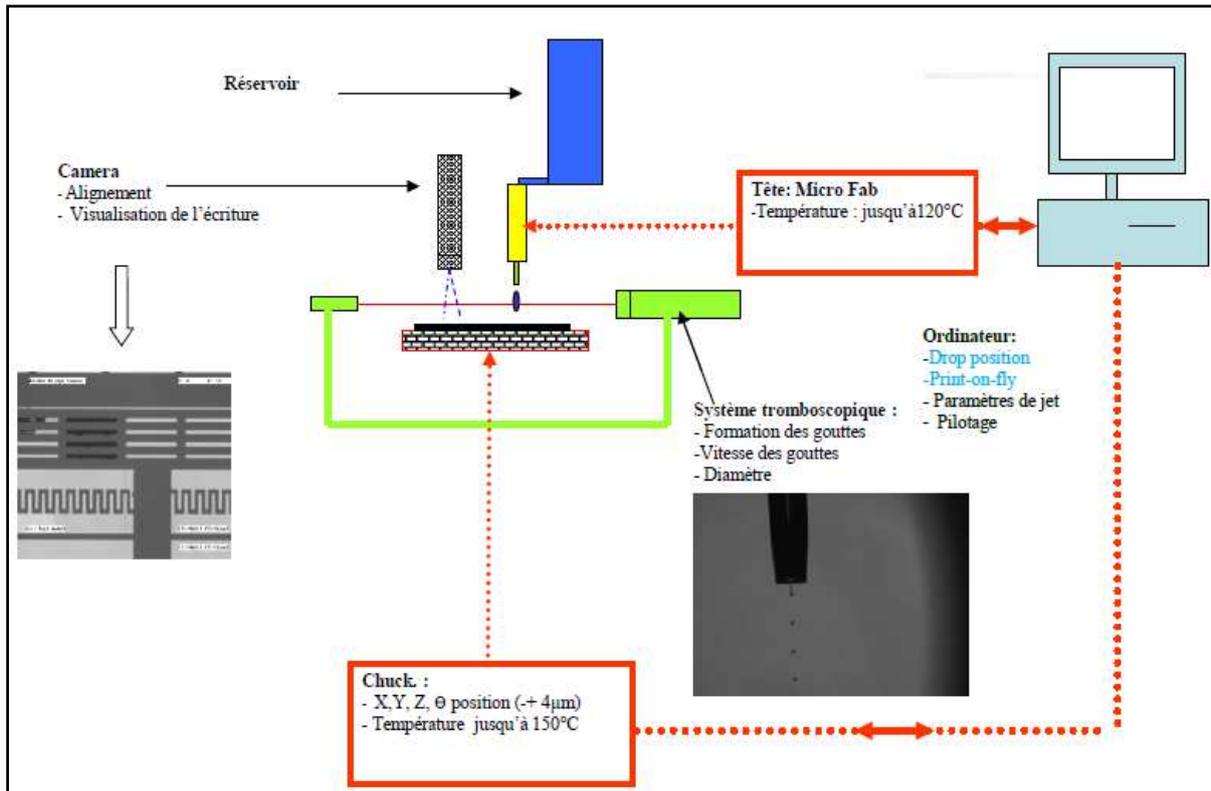


Figure 56. Schéma du système jet d'encre Altadrop

II.2.2. Travaux préliminaires réalisés à partir de nanoparticules de ZnO commercial : choix des caractéristiques des dépôts

Comme nous l'avons présenté durant le paragraphe I.1., la dimension de la zone des contacts électriques pour la couche sensible a été agrandie afin de mieux correspondre aux besoins de la technologie du jet d'encre. Ainsi, l'ancien design possédait un peigne interdigité dont le diamètre extérieur était de 220 μm . Le nouveau design possède une ouverture de contact dont le diamètre extérieur maximal est de 340 μm . Ce nouveau design nous permet donc d'étudier différentes géométries et différentes méthodes de dépôts par jet d'encre. Au niveau de la géométrie, le diamètre extérieur de la zone de contact électrique étant de 340 μm , nous avons choisi des éléments de 400 et 500 μm de côté afin de tenir compte de l'effet de bord (surépaisseur sur le contour extérieur) lié à cette méthode de dépôt. Nous avons également souhaité étudier deux formes de géométries : carrée et circulaire. Nous avons donc observé des dépôts sur quatre géométries différentes, représentées sur la figure suivante.

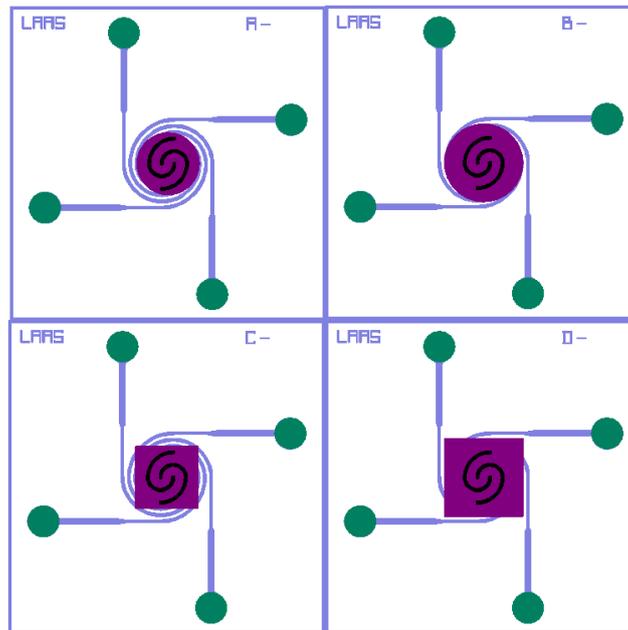


Figure 57. Différentes formes et tailles des zones de dépôts

Les dépôts réalisés au cours de cette étude préliminaire ont été faits sur des puces sans gravure de la face arrière (puces dites « sur substrat »), afin de pouvoir étudier l'ensemble des caractéristiques de ceux-ci (notamment les profils mécaniques).

La machine à notre disposition peut effectuer les dépôts à l'aide de deux méthodes différentes :

1. La méthode DOP (Drop On Position), qui consiste à déposer la totalité des gouttes dans la zone définie pour une puce, puis à se déplacer sur une autre puce et à recommencer le processus ;
2. La méthode OTF (On The Fly), pour laquelle on dépose une goutte dans chaque zone d'une même ligne ou d'une matrice de puces en se déplaçant à chaque fois, et l'on répète l'opération jusqu'à obtenir la quantité de gouttes désirées.

Ces deux méthodes ont été testées au cours de notre étude. Étant donné la grande quantité de paramètres à étudier, nous avons réutilisé certains éléments déjà défini, et notamment la composition de l'encre. Ainsi, l'encre sera composée à 5% de nanoparticules de ZnO, 2.5% de diéthylène-glycol, et le restant étant de l'éthylène-glycol. La poudre utilisée est une poudre commerciale achetée chez Sigma-Aldrich constituée de nanoparticules de ZnO de 100 nm et d'une pureté de 99.8%. Durant l'étude préliminaire, les dépôts étaient réalisés avec un chuck à une température de 55°C, mais nous avons voulu aussi tester des dépôts à

température ambiante pour anticiper sur les dépôts sur les wafers avec la gravure face arrière déjà effectuée. Voici un tableau des différents dépôts réalisés avec les différentes techniques utilisées et le nombre de gouttes déposé :

Tableau 7. Caractéristiques des différents dépôts de ZnO

Méthode de dépôt	DOP		OTF	
	25°C	55°C	25°C	55°C
Partie B (cercles 500µm)	45 à 90 gouttes	25 à 120 gouttes	X	X
Partie C (carrés 400µm)	X	80 gouttes	48-64-80 gouttes	64-80 gouttes
Partie D (carrés 500µm)	X	80-96-112 gouttes	48-64-80-96 gouttes	96-112 gouttes

Il est à noter que nous n'avons pas pu étudier les cercles de 400µm de diamètre étant donné que les dépôts ne se répartissaient pas suffisamment bien dans la zone hydrophile.

Après les dépôts et avant les caractérisations, un recuit permettant d'évaporer les solvants est réalisé dans un four qui est amené à 500°C par une rampe de 10°C par minute. La température maximale est maintenue pendant 20 minutes.

Tous les résultats présentés au cours des caractérisations suivantes (électriques et physiques) sont les valeurs moyennes d'une série de plusieurs mesures (entre 2 et 5 selon le cas).

A. Caractérisations électriques sur wafer

Nous disposons au laboratoire d'une station sous pointes permettant d'effectuer des mesures faibles courants (jusqu'au pico-ampère) directement sur des wafers complets. Cette station est constituée d'une enceinte contenant un chuck pouvant être chauffé jusqu'à 300°C et de quatre pointes réalisant le contact sur l'échantillon. Ces pointes sont reliées à des micromanipulateurs et elles sont placées à l'aide d'un microscope. Ces micromanipulateurs sont connectés à quatre SMU d'un testeur Keithley S4200, et deux d'entre eux sont munis d'un préamplificateur, permettant la mesure de très faibles courants. L'ensemble du système est présenté sur la figure ci-dessous.

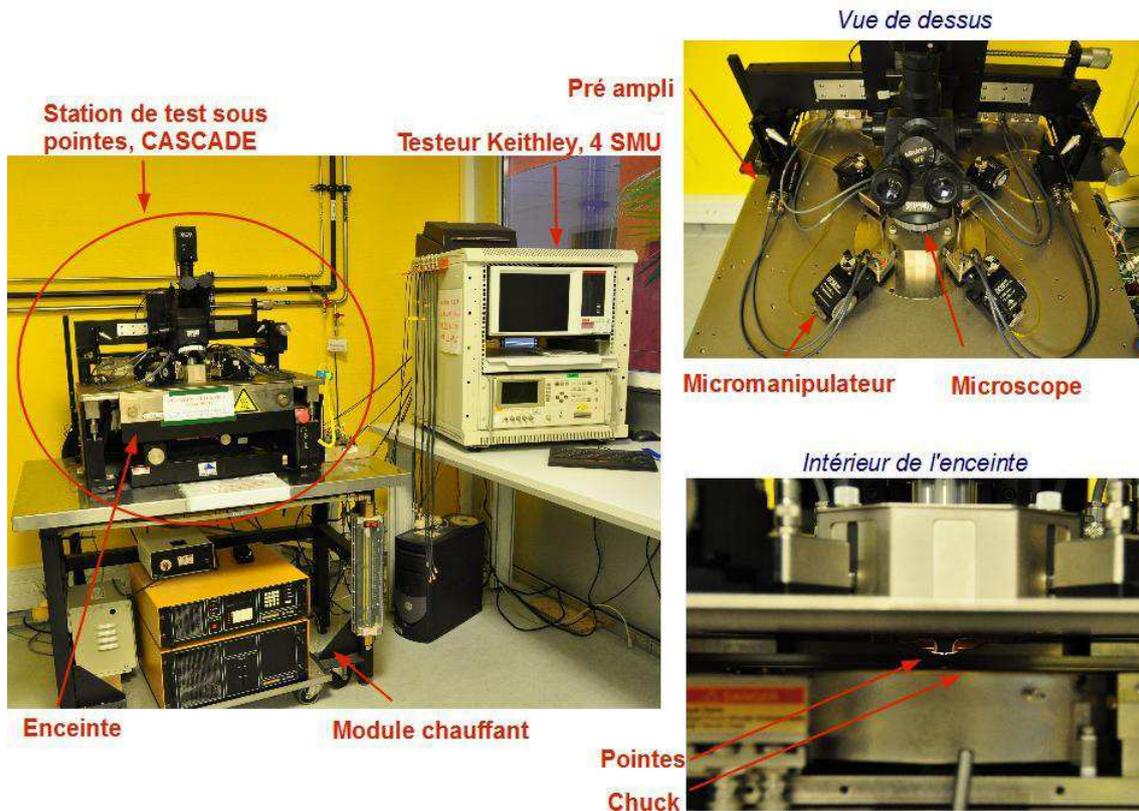


Figure 58. Photographies de la station sous pointes

Pour chacune des puces testées sous pointes, nous avons réalisé trois mesures différentes à deux températures (150 et 300°C) :

1. La mesure de la résistance du heater, lorsqu'on applique des tensions de 0.5 à 5 V à ses bornes, afin de contrôler la continuité et la bonne métallisation de l'électrode chauffante (les valeurs mesurées doivent être de quelques centaines d'ohms et l'écart entre les puces inférieur à 5%) ;
2. La mesure de la résistance sensible, lorsqu'on applique des tensions de 0.5 à 5 V à ses bornes, afin de caractériser le dépôt réalisé (valeur de résistance et stabilité en fonction de la puissance appliquée) ;
3. La mesure de la résistance de passivation entre un contact électrique de la résistance du heater et un contact électrique de la résistance sensible, lorsqu'on applique des tensions de 0.5 à 5 V à ses bornes, afin de contrôler l'isolation entre les deux électrodes.

Dans cette étude, nous ne présenterons que les résultats des mesures de la résistance sensible car il s'agit de la seule mesure significative pour l'étude des dépôts ; mais nous avons vérifié toutes les valeurs de résistances de heater et de passivation afin d'être certain que les puces étudiées étaient fonctionnelles. Ainsi, les heater possèdent une résistance moyenne de 280 Ω , à plus ou moins 5%. Les valeurs des résistances de passivation sont toutes de l'ordre de la dizaine de G Ω .

1. Etude de la partie B (cercles de 500 μm de diamètre)

Nous allons commencer par étudier le comportement des couches sensibles de la partie B lorsque le substrat est à une température de 150°C.

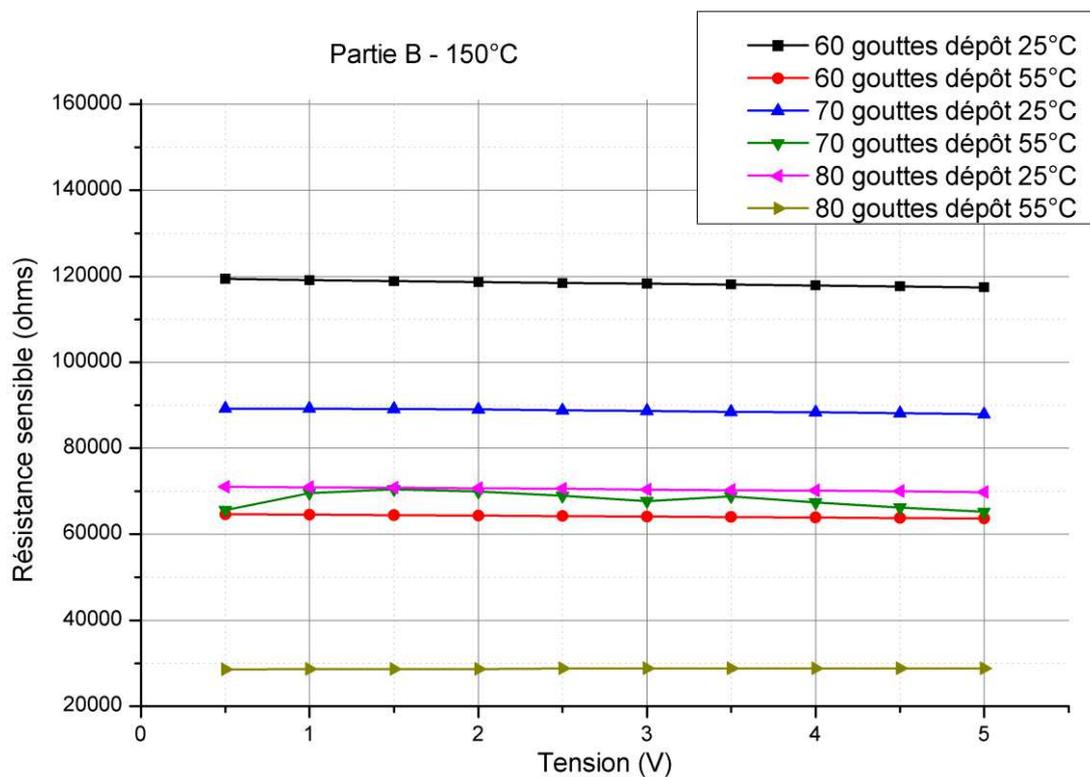


Figure 59. $R_s=f(V_s)$ de la partie B à 150°C

Pour cette température, les valeurs des résistances ne dépendent quasiment pas de la tension d'alimentation et elles sont toutes comprises entre 20 et 120 k Ω . Le dépôt ayant la résistance la plus faible est un dépôt de 80 gouttes réalisé à 55°C.

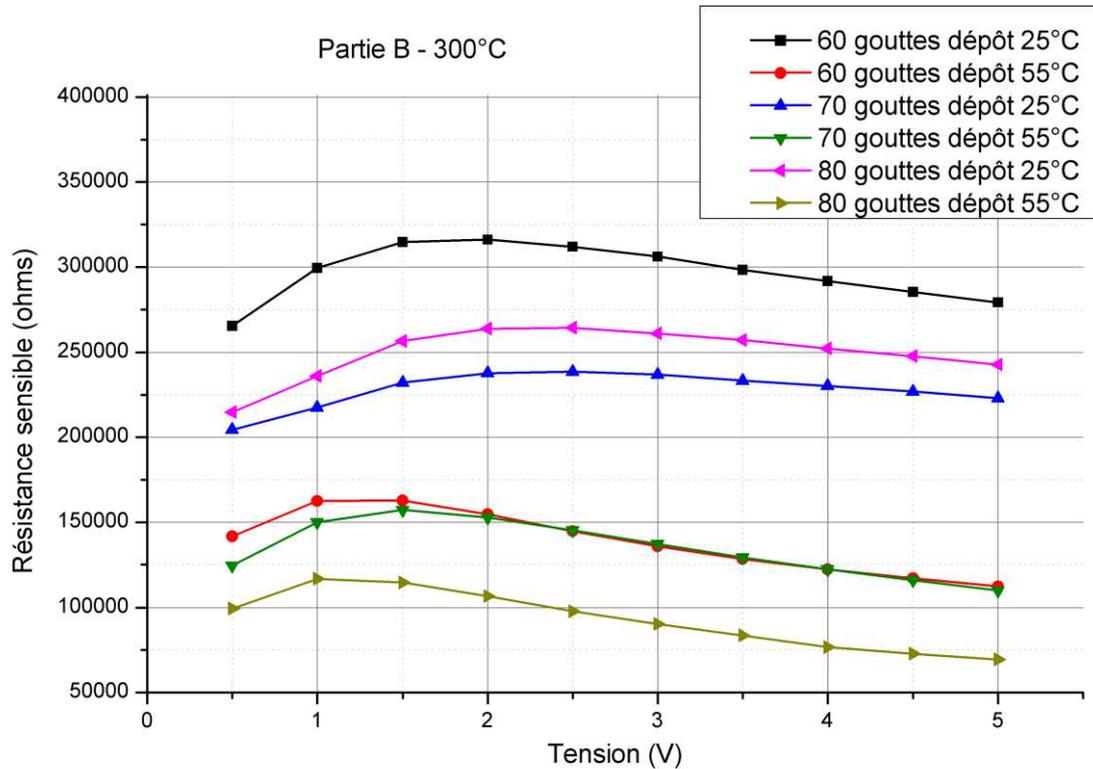


Figure 60. $R_s=f(V_s)$ de la partie B à 300°C

À 300°C, la tension d'alimentation influence davantage la valeur de la résistance qu'à 150°C, mais ces variations restent faibles. Par contre, contrairement aux mesures réalisées à une température de 25°C, les dépôts réalisés à 55°C sont globalement moins résistifs que ceux réalisés à 25°C. Mais l'écart entre ces deux méthodes, pour un nombre équivalent de gouttes, est de l'ordre de la centaine d'ohms, ce qui est faible. Le meilleur dépôt est le même qu'à 150°C ; il s'agit du dépôt de 80 gouttes réalisé à 55°C.

Pour conclure sur cette partie de wafer, nous pouvons dire qu'il n'y a pas une grande différence entre tous les dépôts compris dans la fourchette de 60 à 80 gouttes, et que tous ces dépôts semblent être de bons candidats pour nos capteurs, étant données que les résistances mesurées à 150 et 300°C sont de l'ordre de la centaine de kΩ, ce qui est une valeur très acceptable pour nos futurs tests sous gaz.

2. Etude de la partie C (carré de 400 μm de côté)

Pour la partie C, nous allons comparer, en plus de la température de dépôt, la méthode de dépôt (DOP ou OTF). Voici les courbes $R=f(V)$ pour un substrat à 150°C.

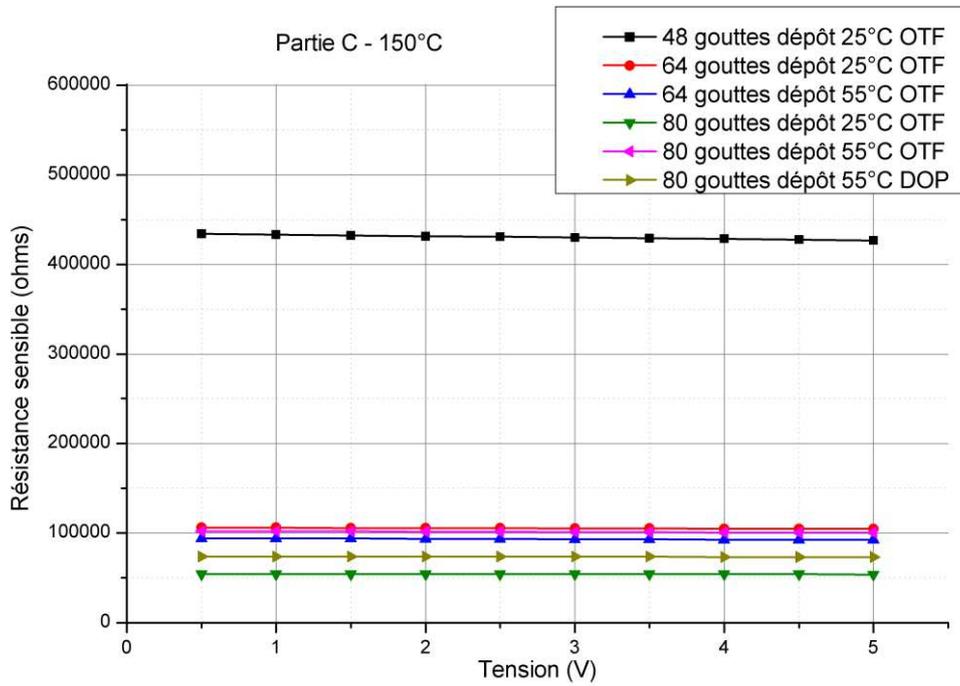


Figure 61. $R_s=f(V_s)$ de la partie C à 150°C

À 150°C, tous les dépôts, à l'exception du dépôt de 48 gouttes, ont des résistances comprises entre 50 et 100 kΩ. Toutes ces résistances sont quasi-indépendantes de la tension d'alimentation. Le dépôt ayant la résistance la plus faible est celui de 80 gouttes OTF déposés à 25°C ; sa valeur de résistance est de 50 kΩ.

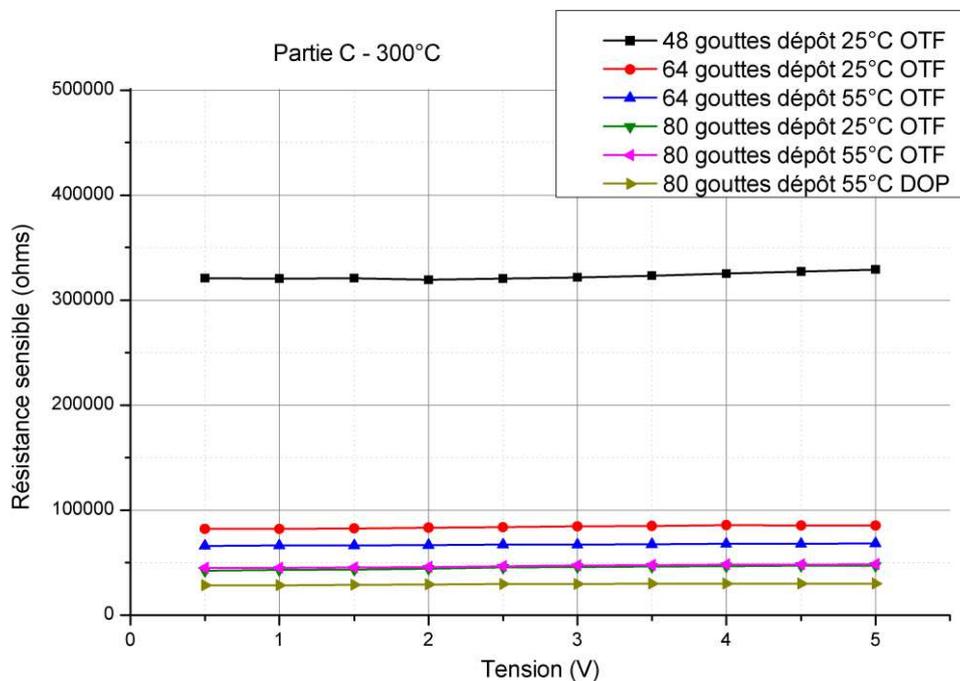


Figure 62. $R_s=f(V_s)$ de la partie C à 300°C

Tout comme à 150°C, seul le dépôt de 48 gouttes possède une résistance plus élevée que les autres à 300°C. Les résistances des dépôts de 64 et 80 gouttes se situent entre 30 et 90 kΩ, et la tension d'alimentation n'influence pas ces valeurs. Le dépôt ayant la résistance la plus faible est le dépôt de 80 gouttes DOP réalisé à 55°C (30 kΩ). Mais les deux autres dépôts de 80 gouttes sont très proches en résistance (environ 45 kΩ).

En conclusion de l'étude de cette partie C, nous avons observé que les dépôts de 80 gouttes possédaient les caractéristiques les plus intéressantes pour notre étude. La méthode de dépôt semble peu influencer les résultats obtenus.

3. Etude de la partie D (carrés de 500 μm de côté)

Nous allons étudier les mêmes méthodes de dépôts que la partie précédente pour des dépôts de 80, 96 et 112 gouttes.

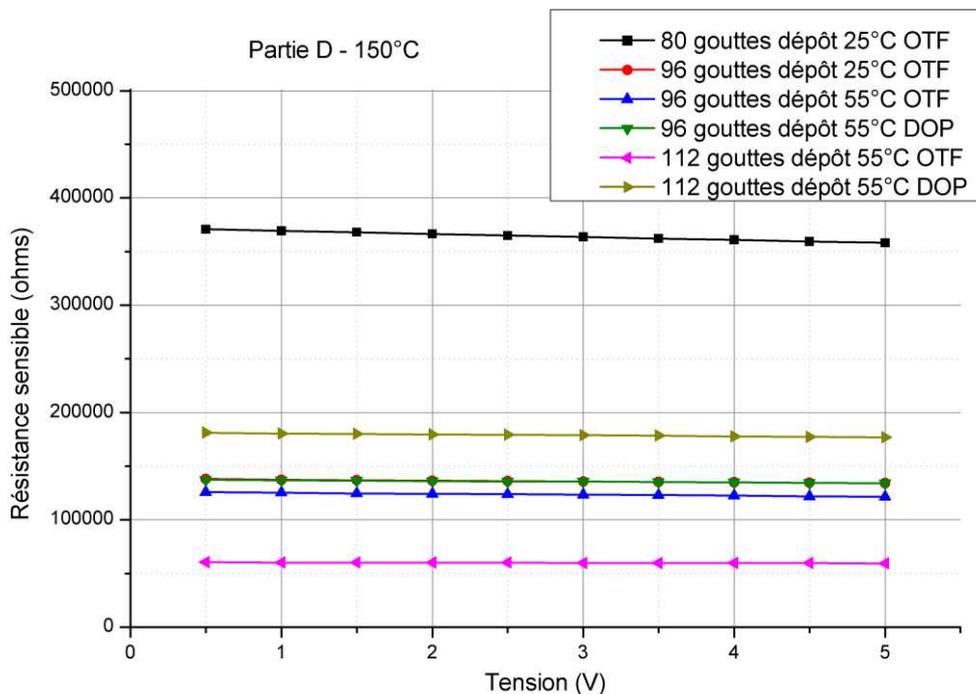


Figure 63. $R_s=f(V_s)$ de la partie D à 150°C

Les résistances sensibles à 150°C sont peu influencées par la tension d'alimentation et ont des valeurs comprises entre 50 et 200 kΩ pour les dépôts de 96 et 112 gouttes. Le dépôt de 80 gouttes possède une résistance plus élevée (environ 370 kΩ). Le dépôt ayant la plus faible résistance est le dépôt de 112 gouttes OTF 55°C avec une valeur d'environ 60 kΩ.

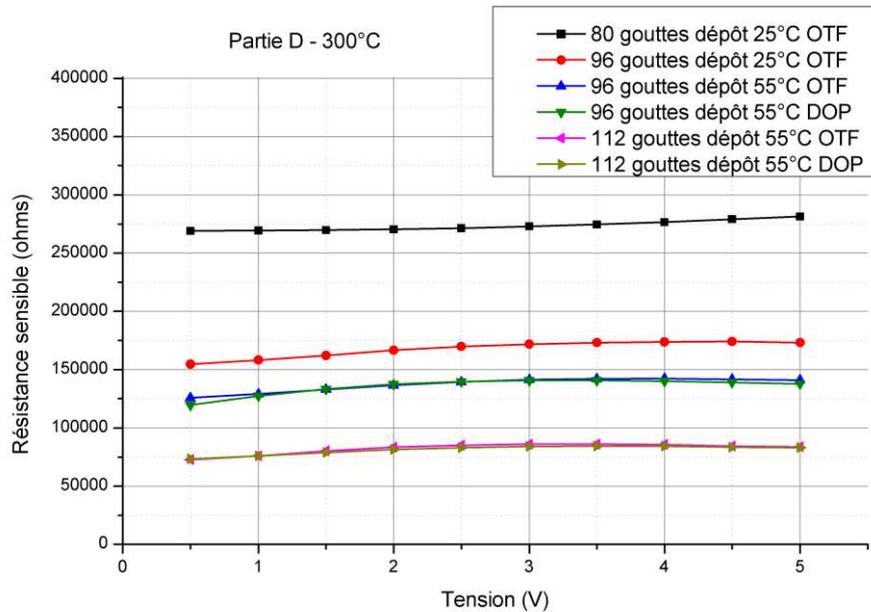


Figure 64. $R_s=f(V_s)$ de la partie D à 300°C

De même, à 300°C, la résistance sensible diminue lorsque le nombre de gouttes diminue. Ainsi, les dépôts de 112 gouttes sont donc ceux qui ont une résistance plus faible et les deux méthodes de dépôts (OTF et DOP) donnent ici exactement la même résistance (environ 80 kΩ).

En résumé de la partie D, nous pouvons dire que les dépôts de 112 gouttes (à 55°C) sont les plus intéressants pour notre étude et que, comme pour la partie C, la méthode de dépôt semble n'avoir que peu d'influence sur la résistance mesurée.

B. Caractérisations physiques

Maintenant que nous avons étudié le comportement électrique des résistances sensibles sous air à différentes températures pour les différents dépôts, nous allons observer les profils d'épaisseurs de ces différents dépôts afin de connaître deux caractéristiques :

1. L'uniformité et l'épaisseur moyenne du dépôt ;
2. Les caractéristiques des bords du dépôts (hauteur et largeur) et si cet effet de bord déborde ou non sur l'ouverture des contacts.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre mécanique Tencor et un exemple de profil est présenté sur l'image suivante.

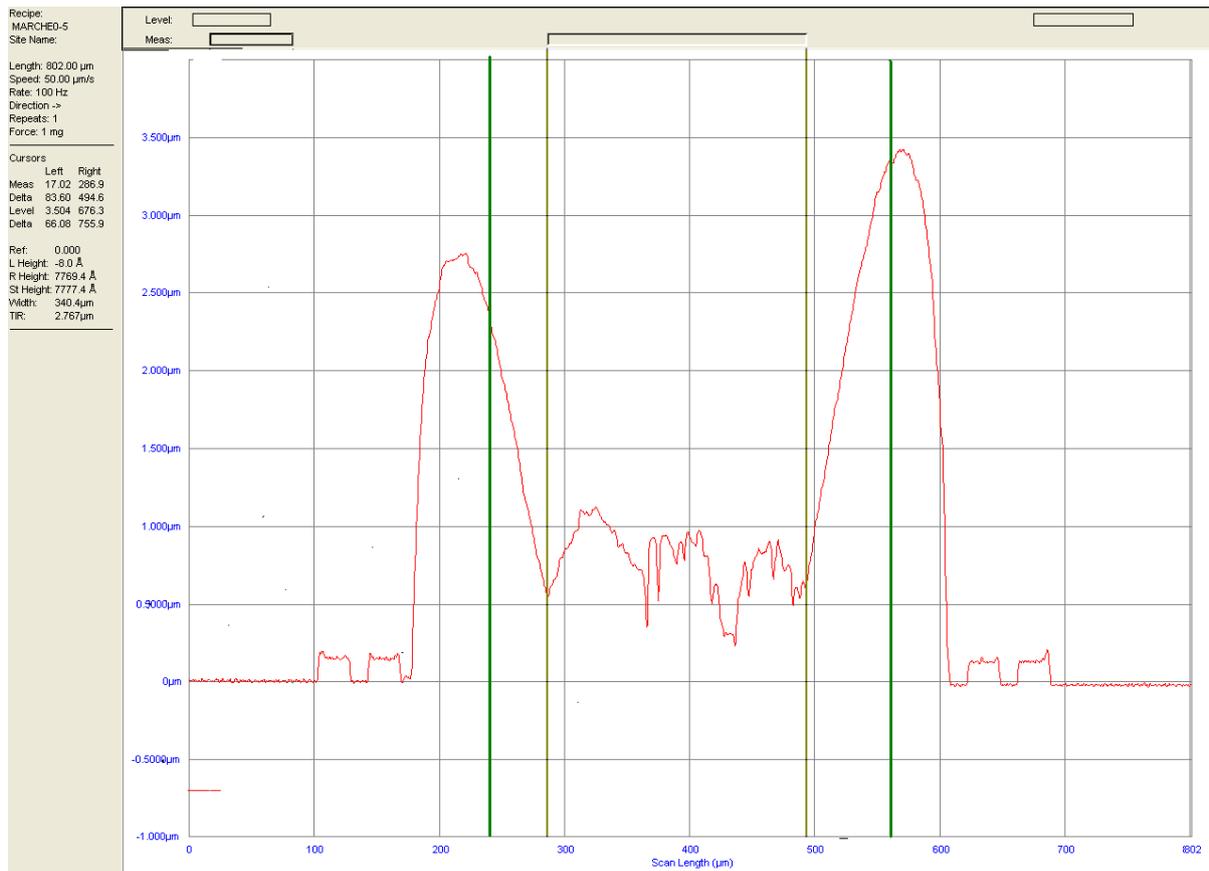


Figure 65. Exemple de profil obtenu au profilomètre mécanique

Les deux traits jaunes indiquent la limite de la surépaisseur du dépôt et les deux traits verts la limite de l'ouverture des contacts. Dans cet exemple, la surépaisseur s'étend au-delà du début de l'ouverture des contacts. Il ne s'agit donc pas d'un bon choix de dépôt.

L'étude de la partie B (cercles de 500µm de diamètre) nous a permis de constater que le bord dépasse sur l'ouverture des contacts à partir de 80 gouttes. L'étude des profils des dépôts de la partie C (carrés de 400 µm de côté) a permis de mettre en évidence que tous ces dépôts possèdent des bords qui débordent sur l'ouverture des contacts. Cette forme géométrique n'est donc pas adaptée à notre application. Pour la partie D (carrés de 500 µm de côté), seuls les dépôts de 48 et 64 gouttes ont un profil où le bord ne dépasse pas sur l'ouverture des contacts. Tous ces résultats sont regroupés dans le graphique ci-dessous.

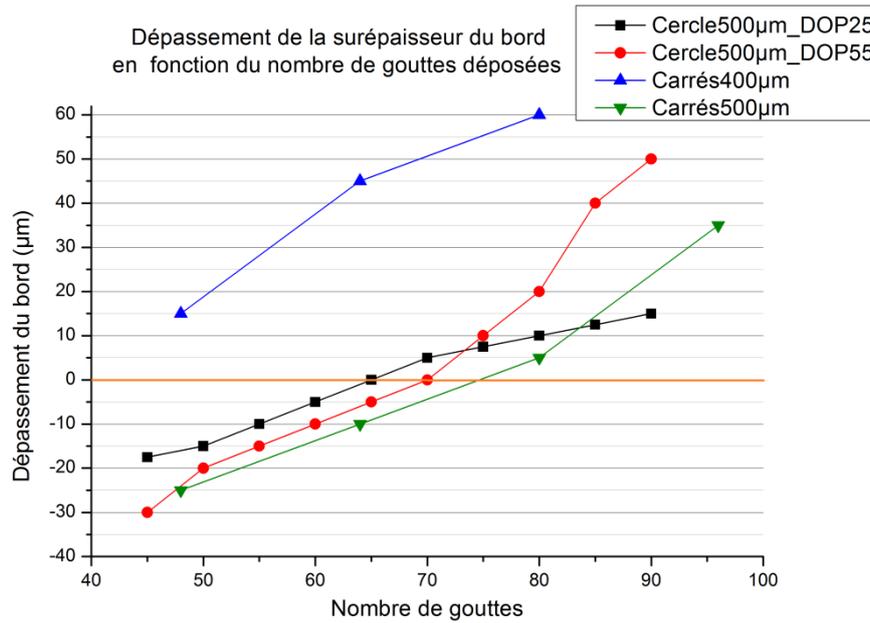


Figure 66. Dépassement de la surépaisseur des dépôts sur l'ouverture des contacts selon le nombre de gouttes déposées et selon le type de géométrie et de dépôt

Enfin, concernant l'épaisseur moyenne des dépôts, voici les résultats obtenus en fonction de la quantité de gouttes déposées et de la température de dépôt, pour la partie B (cercles de 500µm de diamètre).

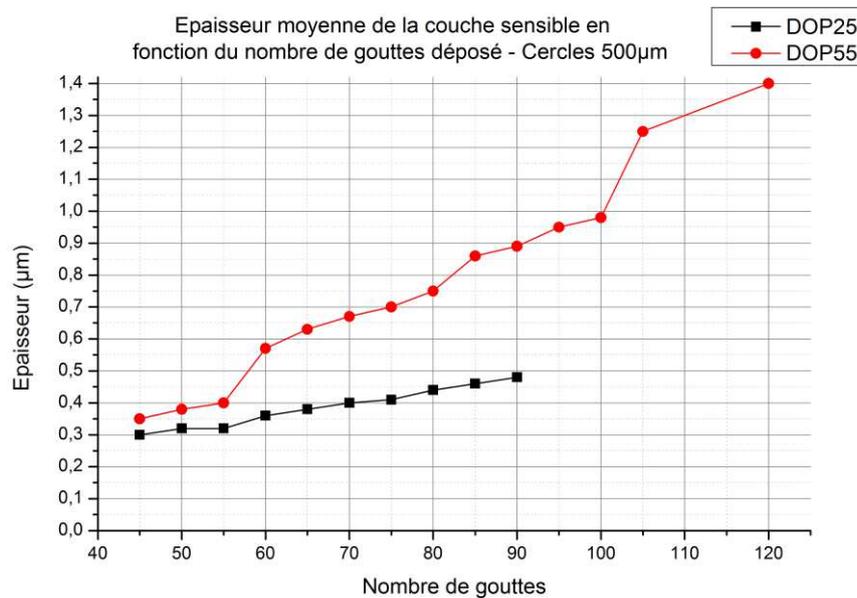


Figure 67. Epaisseur des dépôts en fonction du nombre de gouttes déposées

On constate, pour cette partie, que l'épaisseur des dépôts réalisés à 25°C est moins dépendante de la quantité de gouttes que ceux à 55°C. L'épaisseur moyenne est comprise

entre 0.3 et 0.5 μm pour les premiers et elle varie entre 0.35 μm (pour 45 gouttes) et 1.4 μm (pour 120 gouttes) pour les seconds.

Pour les autres parties étudiées (carrés de 400 et 500 μm de côté), toutes les épaisseurs moyennes sont comprises entre 0.3 et 0.5 μm ; elles sont donc peu influencées par la quantité de gouttes déposées.

C. Choix des paramètres de dépôt

Pour conclure sur cette partie des dépôts par jet d'encre de ZnO sur substrat, nous allons comparer les mesures électriques et les mesures de profils réalisées et voir s'il existe une corrélation entre les meilleurs résultats pour chacune des parties étudiées.

Pour la partie B (cercles de 500 μm de diamètre), les meilleurs résultats des mesures électriques se situaient entre 60 et 80 gouttes, et pour les mesures de profils la limite maximale de gouttes était d'environ 70 gouttes. La fourchette 60 à 80 gouttes semble donc être la quantité optimale de gouttes déposées pour ce type de géométrie.

Concernant la partie C (carrés de 400 μm de côté), les mesures électriques montraient que les dépôts de 80 gouttes présentaient les meilleures réponses, mais l'étude à l'aide du profilomètre a montré que l'ensemble des bords des dépôts débordaient sur les ouvertures des contacts. Ce type de géométrie ne semble donc pas adapté à notre étude.

Enfin pour la partie D (carrés de 400 μm de côté), les dépôts de 112 gouttes étaient les meilleurs électriquement, mais la limite maximale pour les mesures de profils était de 64 gouttes. Il n'y a donc pas de fourchette commune aux deux types mesures. Ce type de géométrie ne semble donc pas adapté pour notre application.

Nous avons donc pu constater, au cours de ces tests, que les dépôts de formes géométrique carrée n'étaient pas un bon choix pour déposer ce type d'encre, mais que les dépôts circulaires de 500 μm de diamètre étaient prometteurs (fourchette 60 à 80 gouttes).

Pour terminer, nous avons testé deux méthodes de dépôts (DOP et OTF) avec deux températures de chuck différentes (25 et 55°C). Au niveau électrique, aucune différence significative n'a été relevée ; par contre, l'épaisseur moyenne des dépôts augmente plus rapidement lorsque le chuck se trouve à 55°C. Nous avons donc décidé que les encres seraient déposées par la technique DOP avec un chuck à 25°C.

II.2.3. Dépôts de différents oxydes métalliques sur les structures finales

Suite à cette étude préliminaire approfondie et en accord avec l'étude bibliographique de ce manuscrit (cf. chapitre 1 §I.3.), nos choix des oxydes métalliques pour les dépôts jets d'encre se sont arrêtés sur le ZnO, le SnO₂, le WO₃ et le CuO. Concernant le SnO₂, nous avons à notre disposition deux types de nanoparticules : une poudre commerciale et une poudre préparée par le LCC de Toulouse pour cette étude spécifique. Ces deux préparations seront testées et leurs performances seront comparées dans la suite de notre étude.

La mise au point de la synthèse du SnO₂ LCC a fait l'objet d'une étude préalable à ces travaux de recherche au sein de ce laboratoire et en collaboration avec Renault S.A.S. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons détailler plus précisément ces résultats ici.

La mise en suspension des nanoparticules de WO₃ s'est révélée être plus complexe que pour les autres poudres. En effet, malgré de nombreux tests effectués en modifiant certains paramètres de l'encre, il a été impossible d'obtenir une solution homogène et stable suffisamment longtemps pour réaliser des dépôts. Nous disposons donc de quatre types de couches sensibles pour notre multicapteur : ZnO, CuO, SnO₂ commercial et SnO₂ LCC.

Le passage de la réalisation des dépôts sur des puces sans gravure face arrière aux dépôts sur les structures finales avec la membrane libérée n'a pas nécessité d'ajustement particulier au niveau de la technique de dépôt. Nous allons donc maintenant présenter ces dépôts, ainsi que leurs comportements électriques sous pointes.

A. Présentation et observation des oxydes métalliques déposés

Pour chaque type d'encre déposée, nous allons présenter une photographie et une observation au microscope électronique à balayage (MEB), chaque prise de vue étant réalisée au même grossissement.

Pour commencer, nous avons regardé le ZnO qui a fait l'objet de l'étude préliminaire approfondie pour le dépôt jet d'encre. L'image du microscope nous permet de constater que le dépôt s'effectue de façon semblable aux premiers tests, au vue de la couleur plus sombre du dépôt sur les bords correspondant à la surépaisseur mesurée au profilomètre mécanique. Il est impossible de reproduire cette mesure au profilomètre mécanique avec les composants

achevés sans casser la membrane. L'observation MEB met en évidence une répartition peu uniforme des particules, pouvant engendrer des dérives et des discontinuités électriques lors du vieillissement du matériau. La taille des particules semble être de l'ordre de la centaine de nanomètres.

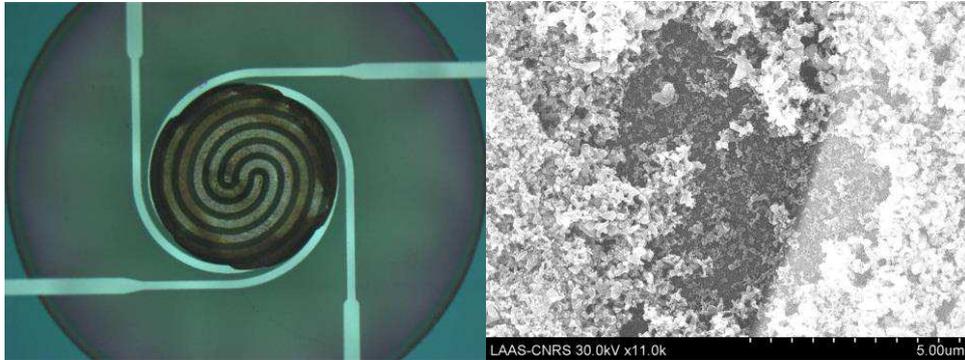


Figure 68. Photographies microscope et MEB du ZnO

Concernant le CuO, la teinte du matériau est très foncée. La répartition semble assez uniforme, avec une petite surépaisseur sur le bord, mais moins marquée que pour le ZnO. L'image MEB confirme cette bonne répartition des particules, contrairement au ZnO. En revanche, la taille des particules semblent être de l'ordre du micromètre.

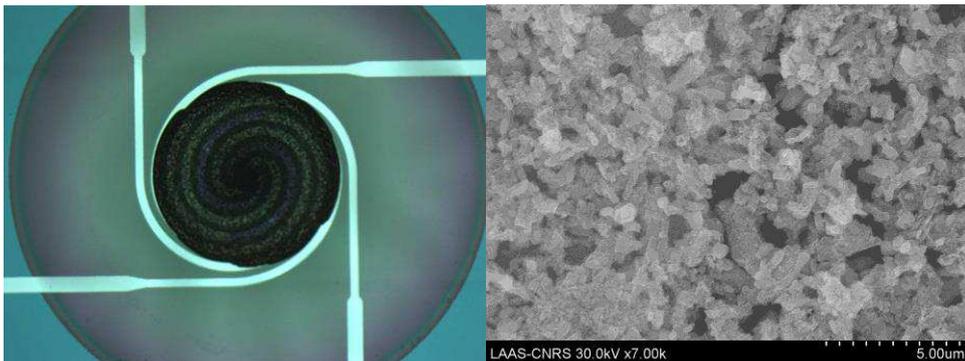


Figure 69. Photographies microscope et MEB du CuO

Le SnO₂ commercial est, quant à lui, quasiment transparent. Les points noirs de la photographie sont de très gros amas des particules. Les particules sont extrêmement petites, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La répartition semble assez uniforme, mais il est difficile de conclure étant donnée la très petite taille des particules.

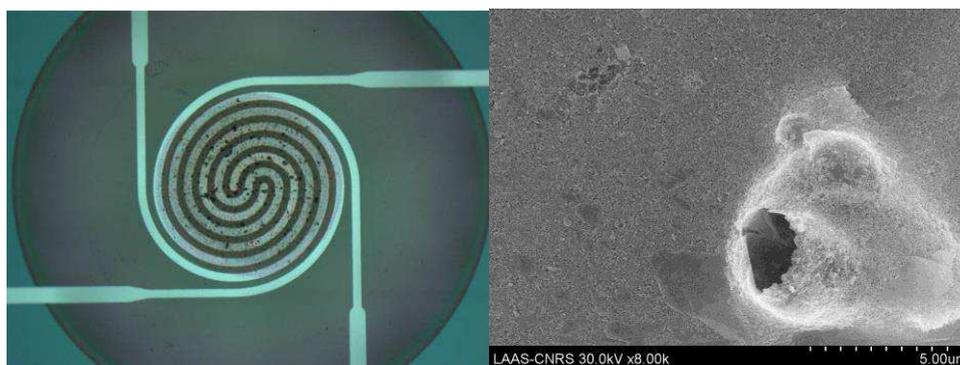


Figure 70. Photographies microscope et MEB du SnO₂ commercial

Enfin, le SnO₂ LCC est lui aussi, tout comme le SnO₂ commercial, quasi-transparent (teinte rosée). La photographie semble présenter une répartition assez uniforme du matériau. Mais l'image MEB met en évidence une répartition des particules par amas. Cette répartition pourrait s'avérer problématique au niveau électrique à long terme.

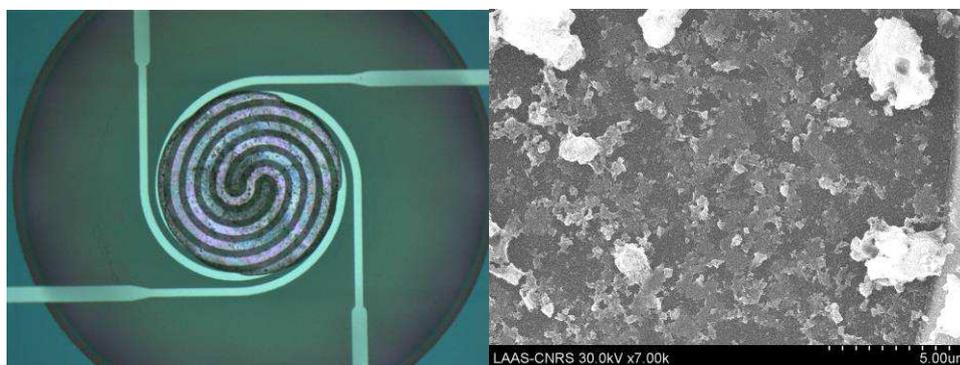


Figure 71. Photographies microscope et MEB du SnO₂ LCC

B. Comportements électriques des couches sensibles utilisées

Pour terminer cette partie, nous avons effectué des mesures électriques de ces différents dépôts sur la station sous pointes utilisée lors de l'étude préliminaire. Nous avons établi un protocole de mesures : l'échauffement de la structure est réalisé par l'augmentation de la puissance appliquée au heater ; nous fixons la température du capteur à 400°C ; le chuck n'est pas chauffé ; nous réalisons un balayage de 1nW à 100μW aux bornes de la résistance sensible (pendant que la température est maintenue constante). Voici, pour débiter, les courbes obtenues pour les dépôts jets d'encre à base de ZnO.

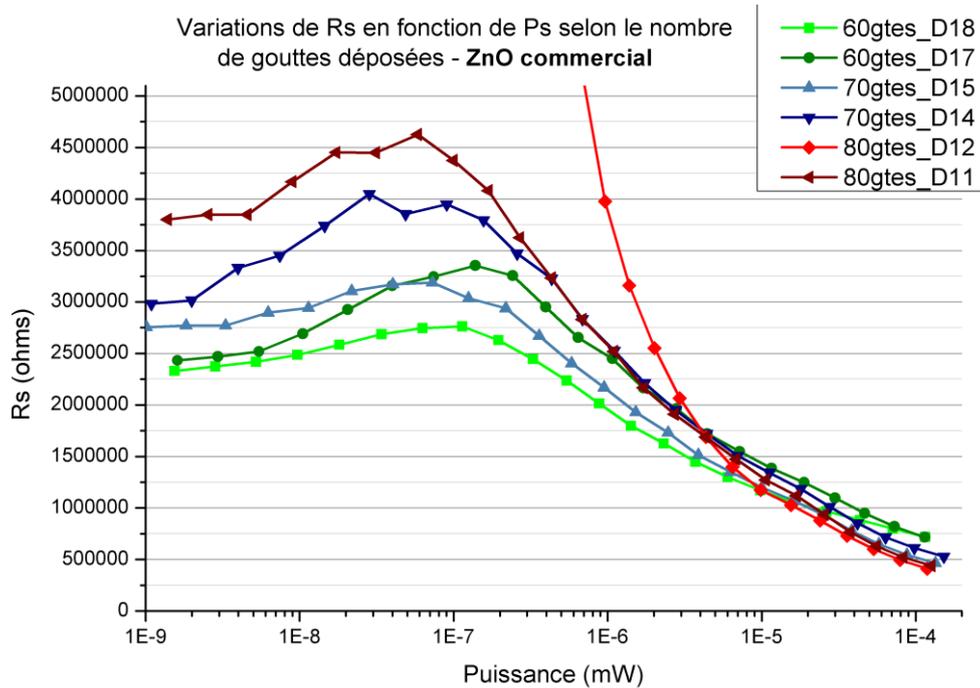


Figure 72. $R_s=f(P_s)$ pour le ZnO

Tout d'abord, pour les dépôts de ZnO, toutes les puces, exceptée la D12, ont globalement le même comportement : la résistance augmente légèrement entre 1 nW et 100 nW (augmentation comprise entre 500 kΩ et 1 MΩ), puis elle décroît plus fortement entre 100 nW et 100 μW. Les résistances à 1 nW sont d'environ 2,5 MΩ pour 60 gouttes (D17, D18), 3 MΩ pour 70 gouttes (D14, D15) et 3,8 MΩ pour D11 (80 gouttes) ; donc plus le nombre de gouttes augmente, plus la résistance est élevée pour cette gamme de puissances (entre 1 nW et 100 nW). Entre 10 μW et 100 μW, toutes les puces ont le même comportement et ont quasiment la même valeur de résistance (1,25 MΩ à 10 μW et 500 kΩ à 100 μW).

Donc, exceptée la puce D12 dans la gamme allant de 1 nW à 1 μW, toutes les puces ont un comportement similaire (légère hausse entre 1 nW et 100 nW puis diminution plus forte entre 100 nW et 100 μW) et une résistance proche (entre 2 MΩ et 4,5 MΩ pour des puissances comprises entre 1 nW et 1 μW).

À la vue de ces résultats, on peut penser que la variation de l'alimentation de la couche sensible pour ce matériau aura une influence sur la sensibilité aux gaz, d'après les éléments présentés au cours du chapitre précédent (cf. chapitre 1 §II.2.).

Les dépôts de CuO présentent un comportement électrique très différent du ZnO : la variation de l'alimentation de la couche sensible n'a pas d'influence sur la valeur de la résistance. La valeur de la résistance sensible est donc quasi-constante pour toutes les valeurs

d'alimentation, et cette valeur diminue avec l'augmentation de la quantité de gouttes déposées, avec une tendance à tendre vers une valeur minimale proche de 30 kΩ.

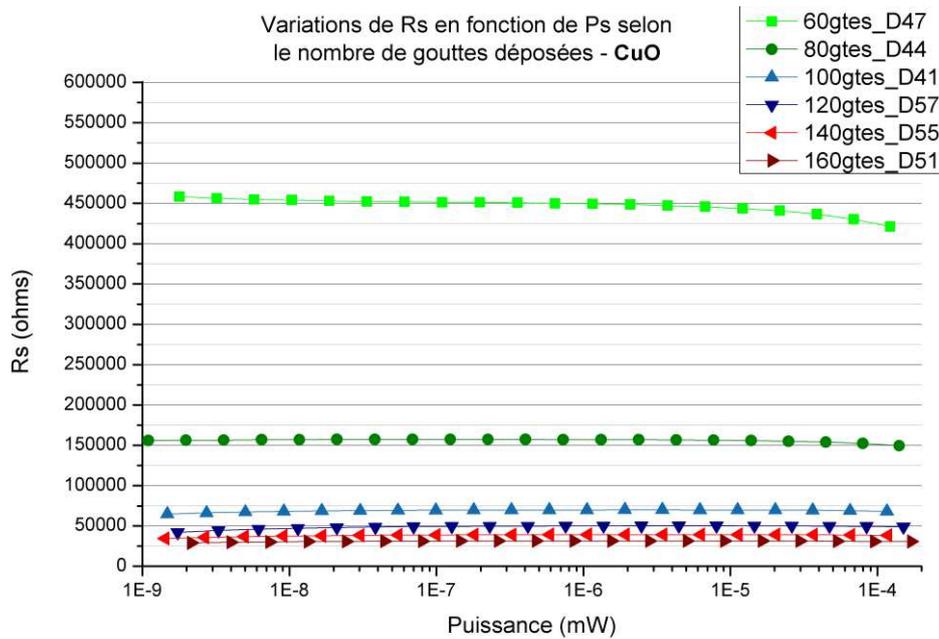


Figure 73. $R_s=f(P_s)$ pour le CuO

Globalement, les dépôts de SnO₂ commercial ont une même tendance : une résistance stable entre 1 nW et 50 nW, puis une forte hausse entre 50 nW et 10 μW, et enfin une forte diminution entre 10 μW et 100 μW pour retrouver la valeur de départ à basse puissance. Les valeurs de départ (entre 1 nW et 50 nW) sont comprises entre 1 MΩ et 2 MΩ.

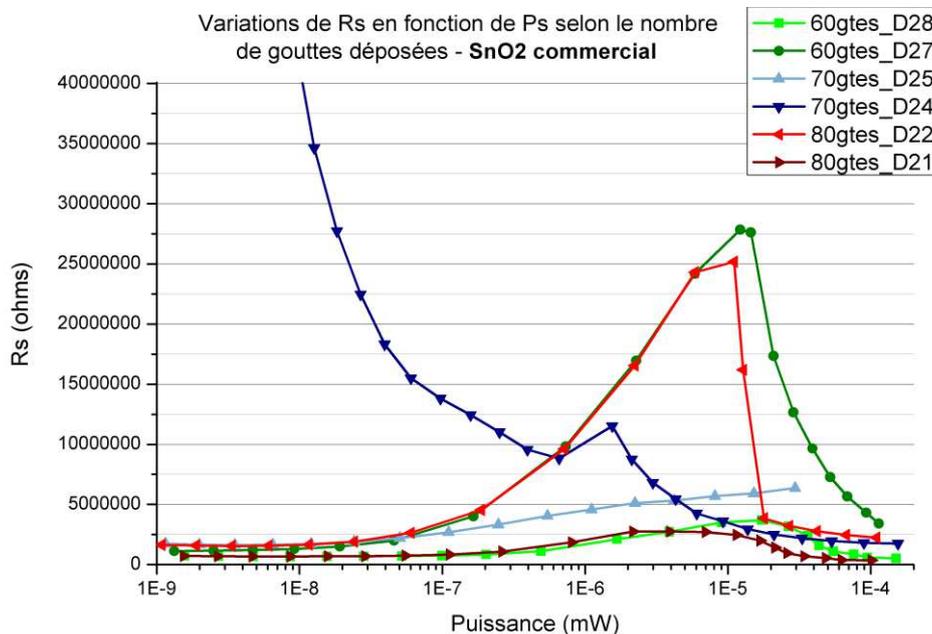


Figure 74. $R_s=f(P_s)$ pour le SnO₂ commercial

Enfin, tout comme pour le CuO, les dépôts de SnO₂ LCC ne varient pas avec la variation d'alimentation de la couche. En revanche, l'augmentation de la quantité de gouttes déposées engendre une hausse de la résistance sensible, à l'inverse du CuO.

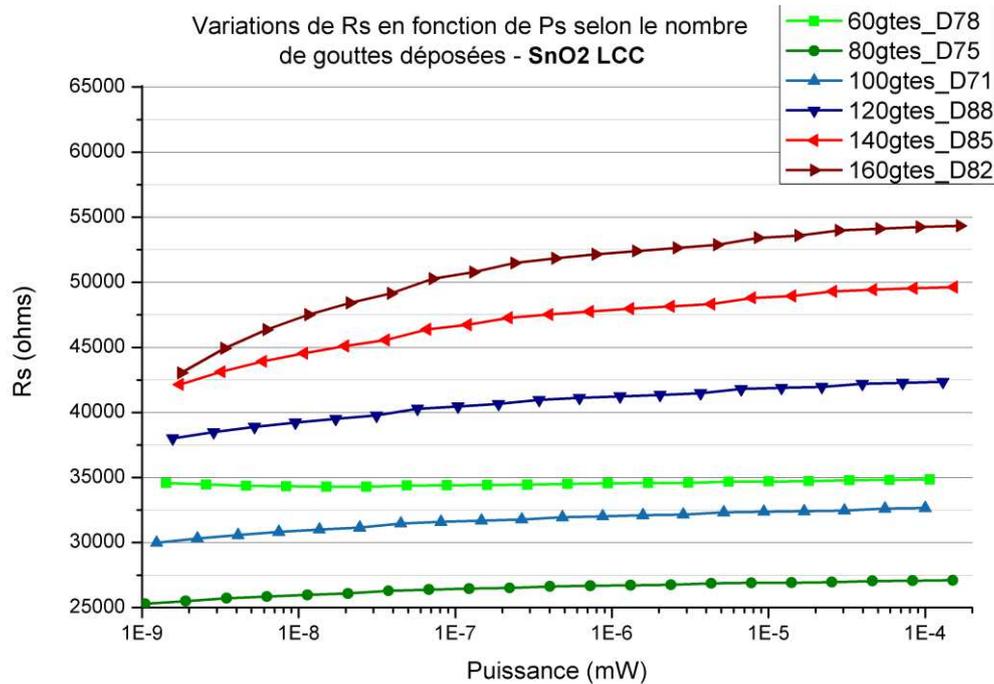


Figure 75. $R_s=f(P_s)$ pour le SnO₂ LCC

Pour résumer, dans ces conditions de test, les couches de ZnO commercial et de SnO₂ commercial sont sensibles à l'alimentation, et les couches de CuO et de SnO₂ LCC ne le sont pas. Ces deux premières couches ont des résistances de quelques MΩ et les deux dernières de quelques dizaines de kΩ. Ces ordres de grandeurs sont adaptés aux mesures avec une instrumentation classique (tels que des SMU). Il convient donc maintenant de tester ces couches sensibles dans un environnement contrôlé, c'est-à-dire dans un banc de dilution gazeux, afin d'étudier leurs comportements en présence des différents gaz ciblés. Ces travaux seront l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit.

Conclusion du chapitre 2

Ce second chapitre a été consacré à la mise au point d'un capteur de gaz MOX spécifique à une application AQS. Pour se faire, nous avons procédé en deux temps : d'abord une étape de conception consistant à optimiser et simuler la nouvelle structure, puis une étape de fabrication en centrale technologique.

Nous avons donc, dans un premier temps, utilisé comme point de départ les éléments déjà réalisés au sein du laboratoire, et notamment une plateforme chauffante générique conçue lors de précédentes études. Partant de cela, nous avons imaginé une structure optimisée pour notre étude spécifique. Un certain nombre de caractéristiques ont été modifiées, telles que les dimensions des zones où sont effectués les dépôts de couches sensibles ou encore la géométrie des électrodes sensibles. Ce nouveau design a été modélisé à l'aide du logiciel de simulation multiphysique COMSOL et comparé à l'ancien design. Nous avons ainsi pu étudier l'effet Joule et la thermodilatation. La source de chaleur et de déformation est donc la tension que l'on applique aux bornes de notre résistance chauffante. Le nouveau modèle présente une amélioration des caractéristiques de notre capteur, avec par exemple, une réduction du gradient de température au niveau de l'ouverture des contacts. Le modèle thermique a pu être éprouvé par comparaison à des mesures infrarouges ; une très bonne corrélation a été obtenue entre les deux séries de valeurs.

Notre nouvelle structure ayant été modélisée et validée, nous avons pu, dans un second temps, la fabriquer en salle blanche. Pour cela, nous avons adapté le procédé technologique existant à nos modifications, ainsi qu'aux évolutions perpétuelles du lieu de travail (comme par exemple de nouvelles machines ou de nouvelles réglementations interdisant certains produits chimiques couramment utilisés). Le verrou technologique concernant ce procédé se situait au niveau de l'intégration de la couche sensible déposée par une méthode bas coût et reproductible. Notre choix s'est arrêté sur la technique par jet d'encre. Une étude complète a ainsi été réalisée et nous avons pu mettre au point une plateforme chauffante dédiée à l'AQS constituée de quatre puces avec des nanoparticules d'oxydes métalliques différents. Ces matériaux sont le ZnO, le CuO, et deux types de SnO₂ (commercial et synthétisé par le LCC).

Ces deux étapes de conception et de fabrication nous ont donc permis d'élaborer un capteur de gaz optimisé et adapté à l'AQS. En s'appuyant sur l'étude bibliographique du

premier chapitre, il possède de nombreuses caractéristiques prometteuses pour la détection des gaz ciblés. La prochaine étape consiste donc à placer ce multicapteur dans un environnement contrôlé dans lequel sont introduits les gaz synthétiques ciblés et à étudier son comportement selon l'ambiance en présence. Il convient de mettre au point un mode opératoire permettant un contrôle optimal de celui-ci, visant à détecter sélectivement ces gaz.

**CHAPITRE 3 – NOUVELLE
APPROCHE POUR AMÉLIORER
LA DÉTECTION SÉLECTIVE DE
MÉLANGES GAZEUX**

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

I. Mise en place du système de mesures	115
I.1. Présentation du banc de dilution existant	115
I.1.1. Partie matérielle	115
I.1.2. Partie logicielle	117
I.2. Modifications du banc réalisées pour notre étude spécifique	119
I.2.1. Choix des bouteilles de gaz	119
I.2.2. Modifications de l'instrumentation	120
I.2.3. Adaptation du logiciel d'acquisition	121
I.2.4. Réalisation d'un logiciel de traitement des données acquises	122
II. Élaboration du protocole de fonctionnement	124
II.1. Protocole de test	125
II.1.1. Recuit des couches sensibles	125
II.1.2. Méthodologie de caractérisation	126
II.2. Étude statique	127
II.3. Profil dynamique de températures	129
II.3.1. Rapport cyclique	129
II.3.2. Durée des paliers	130
II.3.3. Choix du profil optimal à appliquer à la résistance chauffante	131
II.4. Étude de l'influence de l'alimentation de la couche sensible	133
II.4.1. Méthode d'alimentation	133
II.4.2. Première étude sur les couches du LCC	134
II.4.3. Effets sur les capteurs commerciaux	135
II.4.4. Effets sur les couches sensibles de WO ₃ déposées par PVD	136
III. Détection sélective du multicapteur aux gaz ciblés	140
III.1. Choix des matériaux sensibles	140
III.2. Profil des ambiances gazeuses	141
III.3. Réponses du multicapteur avec les différents protocoles d'alimentation	142
III.3.1. Multicapteur en mode isotherme et dynamique	142
III.3.2. Comportement du multicapteur avec un profil dynamique de températures et d'alimentation de la couche sensible	143

III.4. Analyses multivariées dans les conditions optimisées de fonctionnement	145
III.5. Bilan de la classification des gaz ciblés et choix du multicateur optimal	148
Conclusion du chapitre 3	151

I. Mise en place du système de mesures

Après avoir réalisé la conception et la fabrication de nos multicapteurs de gaz, il convient de les caractériser dans des conditions optimales afin d'élaborer un protocole de mesures adapté à nos besoins. Pour ce faire, il est d'usage courant d'utiliser un banc de dilution, dans lequel l'ensemble des paramètres est connu et maîtrisé [173]. On peut ainsi contrôler de façon précise l'ambiance gazeuse dans laquelle va être placé le capteur (flux total, humidité relative, concentration de chaque gaz), mais aussi la température de la plateforme chauffante et/ou de l'enceinte, par exemple.

Le LAAS-CNRS possède, depuis environ cinq ans, un banc de test permettant de réunir ces conditions et de caractériser jusqu'à quatre puces simultanément. Nous présenterons ce dernier au cours du paragraphe suivant, puis nous détaillerons l'ensemble des modifications apportées à celui-ci afin de l'adapter à notre étude.

I.1. Présentation du banc de dilution existant

Le banc de test de notre laboratoire a été développé au cours d'une précédente thèse [136]. Le cahier des charges consistait à élaborer un banc permettant de tester différents types de capteurs (mono et multicapteurs, avec des couches sensibles possédant des résistances allant de quelques $k\Omega$ à plusieurs $M\Omega$), et de réaliser des mesures très rapides (échantillonnage de quelques millisecondes) sur de longues périodes (plusieurs heures) en mode isotherme et dynamique.

Voici le détail des parties matérielles et logicielles de ce dernier, répondant aux besoins de cette étude antérieure. Ce système possède un grand nombre d'éléments génériques pouvant être réutilisés pour notre application.

I.1.1. Partie matérielle

Le circuit fluide du banc de dilution est constitué de cinq éléments principaux :

1. 7 voies de gaz dont 4 lignes de gaz dilués en bouteille (*Air Product*), une ligne d'air synthétique pur en bouteille (*Air Product*) qui alimente aussi la ligne d'air humidifié

- par barbotage dans de l'eau thermostatée, et une voie d'azote branchée sur le réseau interne du laboratoire ;
- 7 débitmètres massiques (*Brooks Instrument*) permettant de réguler le débit de chaque voie ;
 - 7 vannes pneumatiques servant à ouvrir ou fermer la voie de gaz ;
 - Une enceinte en verre (*fabrication artisanale*) dans laquelle on vient placer les différents capteurs ;
 - Un débitmètre en sortie (*Brooks Instrument*) utilisé pour vérifier le flux total et détecter d'éventuelles fuites.

L'ensemble de la tuyauterie composant le circuit est en inox. À ces éléments viennent s'ajouter les modules d'acquisition réalisant le contrôle des capteurs, et un poste informatique gérant tous les éléments électroniques.

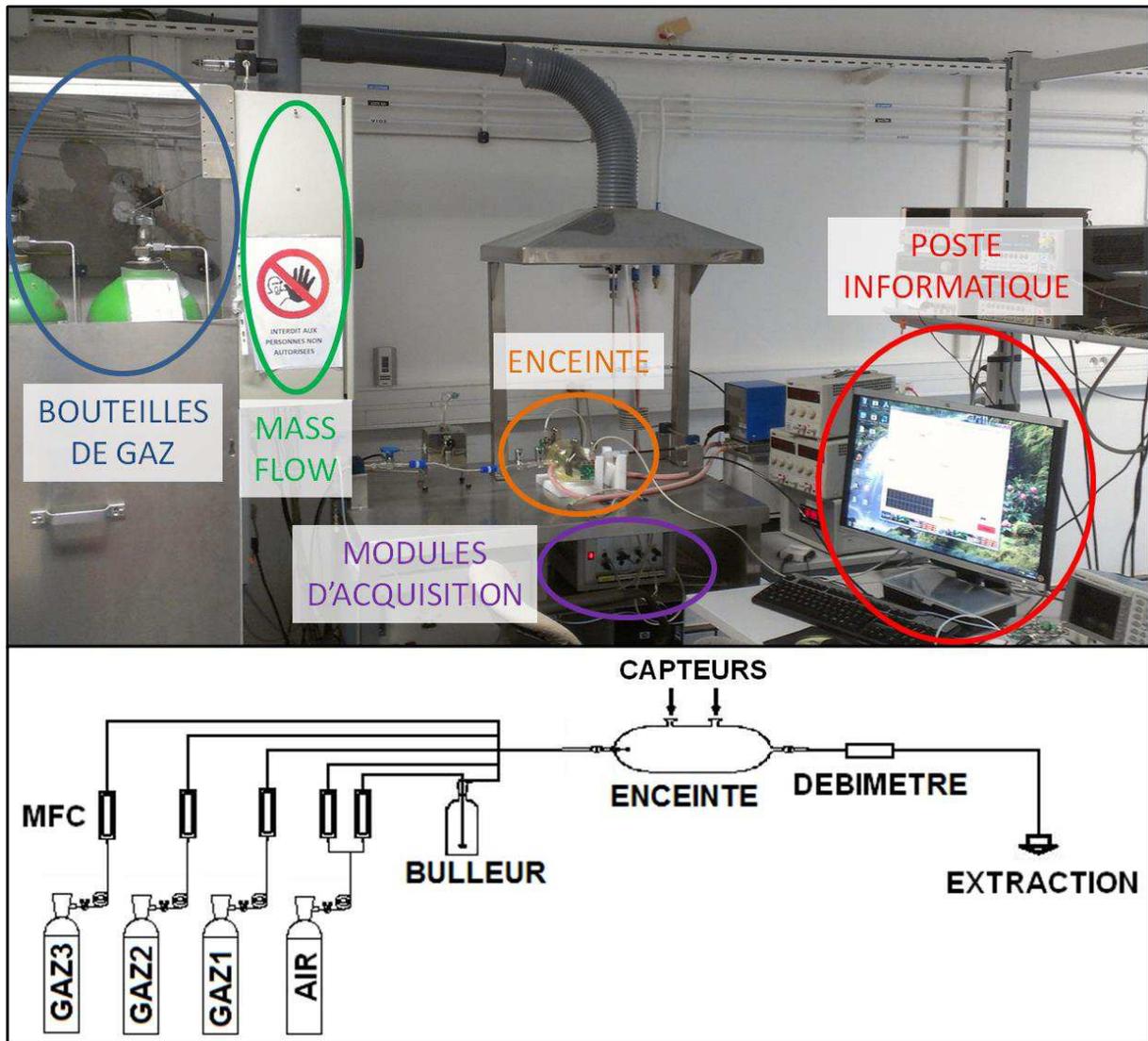


Figure 76. Photographie et schéma du banc de test du LAAS-CNRS

La fenêtre principale du logiciel (à gauche sur l'image précédente) est constituée d'un synopsis du banc de dilution et d'un menu servant à définir les tests automatisés. À partir du synopsis, il est possible de contrôler le banc manuellement en modifiant les valeurs du débit total et de chaque ligne de gaz. Ce schéma indique également la température, l'humidité et le débit total réel mesuré par le débitmètre de sortie, tout cela en temps réel lorsqu'il y a un débit gazeux. C'est également sur ce synopsis que l'on définit les concentrations de chaque gaz dilué dans l'air pour chaque bouteille, afin que le logiciel convertisse directement les valeurs des concentrations demandées en débit en tension aux bornes des débitmètres massiques.

L'automatisation des mesures s'est révélée importante, étant donné que la plupart des tests effectués durent plusieurs heures. Un protocole précis a été mis en place pour définir tous les tests réalisés. Un test est constitué d'une série de séquences. Chaque séquence est composée d'une seule ambiance gazeuse. On change donc de séquence à chaque fois que l'on veut changer de gaz. Une séquence comporte plusieurs cycles et chaque cycle contient un profil de températures. Chaque température est appelée palier. Dans le cas d'un test en mode isotherme, le cycle est constitué d'un seul palier que l'on maintient constant tout au long du test. En mode dynamique, on définit les différents paliers de températures, qui constituent un cycle, et que l'on répète sans cesse au cours du test. Une sauvegarde des mesures est réalisée à la fin de chaque séquence afin d'éviter la perte de toutes les données en cas de coupure de courant.

La mesure de la résistance sensible est effectuée à l'aide d'un pont diviseur. Le logiciel propose donc une gamme de résistances de charge à associer aux capteurs, selon la résistance sous air de chacun.

Enfin, un logiciel de traitement des données recueillies a été développé au cours d'une étude précédente, mais nous ne nous attarderons pas sur celui-ci car il a été nécessaire de tout reprendre pour l'adapter aux nouveaux formats de mesures. Malgré cela, les fonctions réalisées par les deux logiciels sont similaires : tracé des courbes mesurées, normalisation des données, analyses multivariées, ...

I.2. Modifications du banc réalisées pour notre étude spécifique

Comme nous avons pu le voir durant le premier paragraphe de cette partie, le banc de test à notre disposition pour réaliser nos mesures possède certains éléments génériques (voies de gaz, débitmètres massiques,...) et d'autres plus spécifiques à une application donnée (cartes d'acquisition, logiciel de traitement des données). Il a donc été nécessaire d'effectuer une série d'adaptations afin de répondre correctement à nos besoins.

Nous avons ainsi, au cours de cette thèse, installé différentes bouteilles de gaz d'après le cahier des charges de Renault et mis en place un nouveau système d'acquisition des mesures. De ce dernier changement a découlé la nécessité d'adapter les logiciels de récupération et de traitement de données.

I.2.1. Choix des bouteilles de gaz

Dans le cahier des charges (cf. chapitre 1 §IV.3.1.), nous avons défini cinq composés cible à détecter par ordre de priorité (CO, NO₂, NH₃, C₂H₄O et H₂S).

Comme nous l'avons indiqué dans la partie matérielle de la présentation du banc de test (cf. §I.1.1.), la tuyauterie est en inox. Il est donc impossible d'utiliser ce type de conduits avec des gaz soufrés et de l'humidité, étant donné que ces gaz sont corrosifs avec ce matériau. Il n'a pas été possible de mettre en place un autre système durant cette étude ; le sulfure d'hydrogène n'a donc pas pu être testé.

Concernant les autres gaz, nous avons utilisé des bouteilles de mélanges gazeux à base d'air synthétique N₂+O₂ et de gaz cible à une concentration donnée très précise (cf. **Tableau 8**).

L'utilisation des débitmètres massiques nous permet de diluer à nouveau les gaz présents dans chaque bouteille. D'après les données du constructeur et nos propres mesures, nous pouvons injecter de 5% à 100% de la concentration de base. Le tableau ci-après détaille, pour chaque bouteille utilisée, la gamme de concentrations testables pour 0% d'humidité relative. En effet, comme nous travaillons à débit constant, si on augmente l'humidité relative, la concentration maximale que l'on peut obtenir diminue en fonction de ce pourcentage

puisque nous ne pouvons diluer qu’avec l’air sec. Par exemple, si l’on réalise un test avec 30% d’humidité relative, la concentration maximale de chaque bouteille sera à 70% de la valeur de base (si l’on injecte un seul gaz à la fois).

Tableau 8. Liste des bouteilles de gaz installées sur le banc de dilution et concentrations associées

Gaz	Concentration de la bouteille	Gamme testable (pour 0% HR)
CO	2000 ppm	100 – 1000 ppm
CO	50 ppm	2.5 – 50 ppm
NO ₂	100 ppm	5 – 200 ppm
NO ₂	1 ppm	0.05 – 1 ppm
NH ₃	10 ppm	0.5 – 10 ppm
C ₂ H ₄ O	10 ppm	0.5 – 10 ppm

I.2.2. Modifications de l’instrumentation

Les cartes d’acquisition disponibles au début de cette thèse répondaient à des besoins spécifiques : obtenir des points de mesures avec une période d’échantillonnage très courte pour différentes gammes de résistances parfaitement prédéfinies. Cette configuration permettait notamment d’étudier des réponses transitoires très rapides avec un point toutes les 4 ms [41]. Dans notre étude, nous avons fait le choix d’étudier des résistances très variables (de quelques kΩ à quelques GΩ) avec des cinétiques de l’ordre de la seconde [137], autrement dit d’avoir un système d’acquisition plus flexible, capable de mesurer une large gamme de résistances, même s’il est un peu moins rapide.

Nous avons donc recherché un appareil capable d’alimenter la résistance chauffante (en tension ou en courant) et de relever dans le même temps l’autre grandeur, afin de calculer et de connaître la puissance appliquée à ses bornes. Les Unités de Source et de Mesure (SMU – Source Measure Units) sont parfaitement adaptées pour cette application.

Quant à la mesure des couches sensibles, nous avons décidé d’utiliser un second SMU pour pouvoir à la fois alimenter et mesurer leur résistance. Cela nous permet d’avoir également une lisibilité complète sur le type et la valeur de l’alimentation, ainsi que sur la gamme de la mesure.

Il est donc nécessaire d'utiliser 2 SMU pour chaque puce que l'on souhaite alimenter et mesurer. Un multicapteur étant constitué de 4 puces, le système complet de mesure doit donc être composé de 8 SMU. Pour cela, nous avons fait l'acquisition de plateformes PXI (PCI eXtensions for Instrumentation) modulables, dans lesquelles on peut disposer 2 cartes constituées de 4 SMU. Le châssis fournit les alimentations des cartes et des bus de communication. Un schéma du nouveau système d'instrumentation est présenté sur la figure suivante.

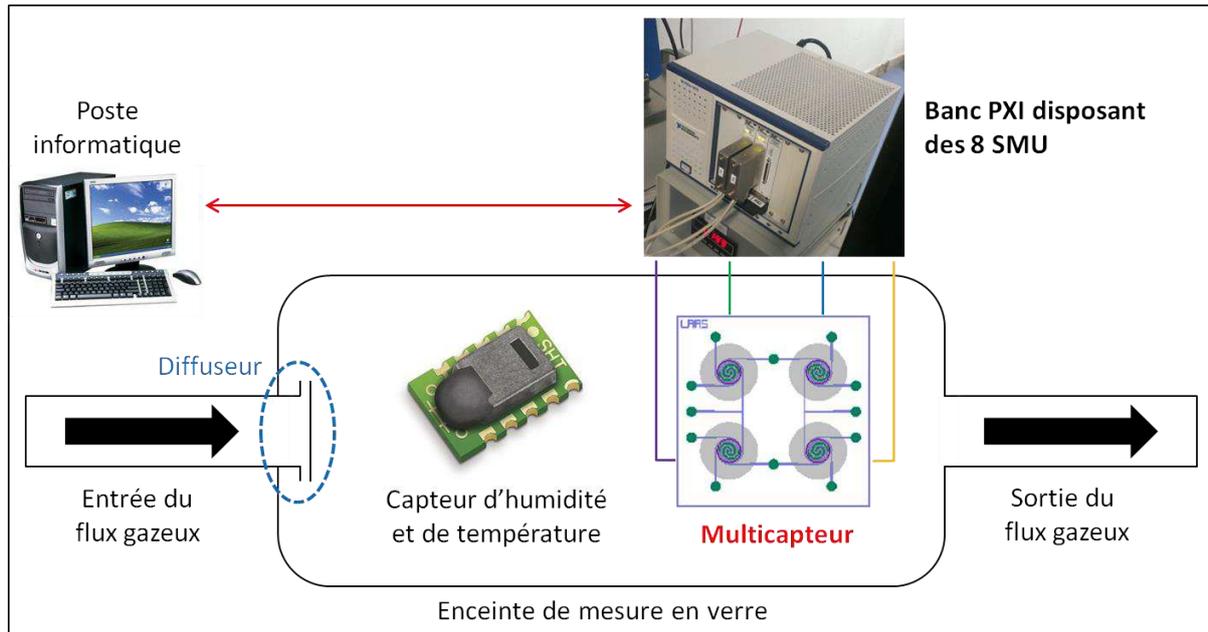


Figure 78. Schéma de fonctionnement de la nouvelle instrumentation

1.2.3. Adaptation du logiciel d'acquisition

Les instruments effectuant le contrôle des résistances chauffantes et sensibles ayant été modifiés, il a été nécessaire d'adapter le logiciel d'acquisition. Ce travail a été réalisé en collaboration avec les services techniques du laboratoire. La partie manuelle (synopsis des bouteilles avec la possibilité de choisir manuellement le débit de chacune) n'a pas été changée étant donné que le système d'acquisition n'intervient pas dans celle-ci.

Dans la partie automatique de l'interface graphique, une option supplémentaire a été ajoutée au menu pour pouvoir choisir parmi les quatre puces lesquelles sont à alimenter. Au niveau de l'interface de l'édition des tests, nous avons également ajouté la possibilité de choisir la période d'échantillonnage (de 100 millisecondes à 1 seconde). Chaque puce peut

être contrôlée individuellement avec un profil de températures particulier pour chaque résistance chauffante et une alimentation particulière pour chaque couche sensible durant un cycle de températures. Nous détaillerons l'intérêt de ce dernier paramètre au cours d'un paragraphe ultérieur. La majeure partie du travail consistait donc à adapter les communications entre le poste informatique et le nouveau banc PXI.

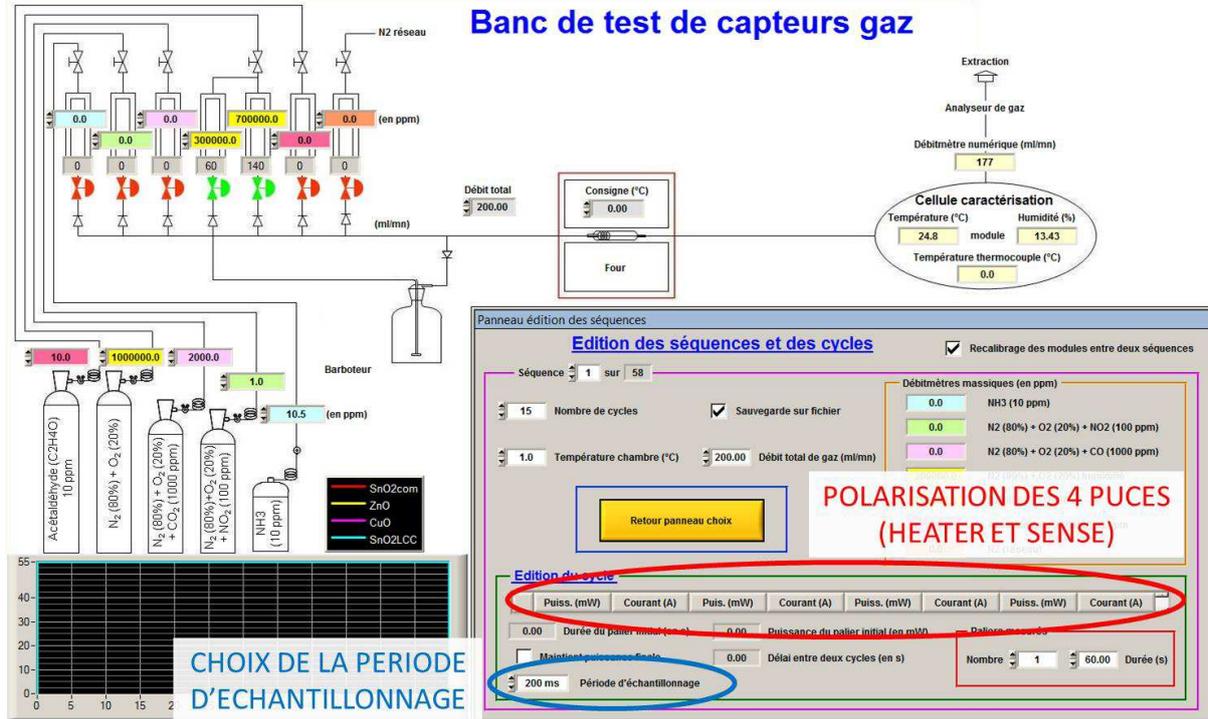


Figure 79. Nouvelle interface graphique développée pour le banc PXI

1.2.4. Réalisation d'un logiciel de traitement des données acquises

Tout comme pour le logiciel d'acquisition, la modification de l'instrumentation a engendré la nécessité de repenser le logiciel de traitement des données. La philosophie globale de son fonctionnement a été inspirée par le précédent logiciel [136], mais le code a été totalement réécrit. Il a été développé par moi-même sous Matlab.

À la fin d'un test sous gaz, nous obtenons deux fichiers du logiciel d'acquisition : un premier contenant toutes les données mesurées, et un second avec tous les paramètres (température et humidité relative de l'enceinte, valeurs d'alimentations des résistances chauffantes et sensibles, ambiances gazeuses de chaque séquence).

L'ensemble de ces données sont traitées en arrière-plan du programme lors du premier lancement d'un nouveau dossier. Elles sont ensuite sauvegardées à l'intérieur du dossier traité pour ne pas répéter l'opération à chaque lancement. Le menu principal présente une partie des caractéristiques du test comme la durée et la quantité de paliers, cycles, séquences. Il est aussi possible de choisir l'opération à réaliser à partir de ce menu. L'utilisateur peut ainsi tracer les courbes de tous les paramètres du test (température, humidité, alimentations, ambiances gazeuses). Il peut aussi représenter les courbes brutes des points de chaque palier, cycle et séquence qu'il désire. Il est également possible de normaliser les données avant de les tracer. Enfin, une analyse multivariée peut être effectuée sur une série de mesures. Parmi ces analyses, on peut notamment réaliser une ACP ou une modélisation par réseau de neurones. La figure suivante présente quelques exemples de ces courbes. Toutes les valeurs des courbes tracées peuvent être exportées pour être traitées avec des logiciels tels qu'Excel ou Origin.

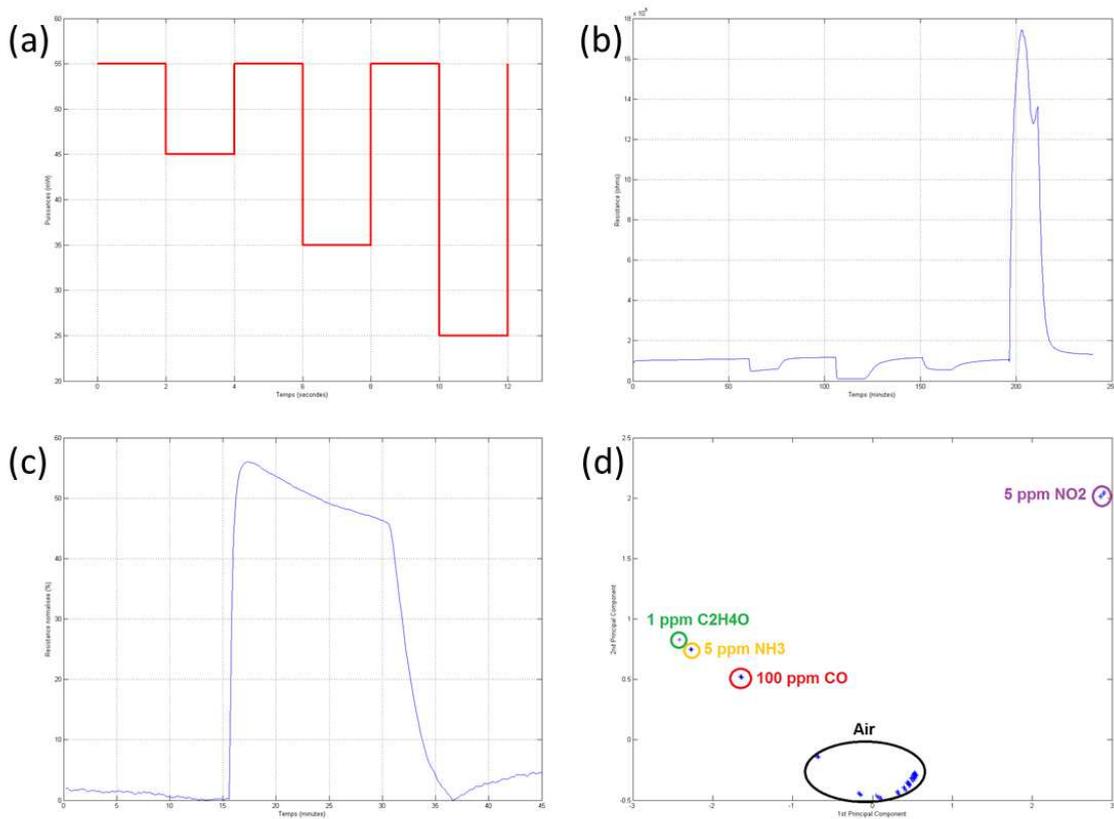


Figure 80. Exemples de courbes fournies par le logiciel de traitement des données : profils des puissances appliquées à la résistance chauffante (a), réponses brutes (b) et normalisée (c), analyse en composantes principales (d)

II. Élaboration du protocole de fonctionnement

La recherche d'un mode de fonctionnement optimal pour notre multicapteur a nécessité l'exploration de très nombreuses pistes d'études. Nous présenterons au cours de la seconde partie de ce chapitre les résultats qui ont permis d'arriver à cette cible.

La première étape menant à cet objectif est la mise au point d'un protocole de test. Cette étape est indispensable si l'on souhaite réaliser des mesures exploitables et comparables. Pour se faire, il convient de figer la structuration de la couche sensible avant la première utilisation des capteurs sous gaz. Cela se traduit par la réalisation d'un traitement thermique lent. Nous pouvons ainsi par la suite effectuer des tests sous gaz, mais une méthodologie précise doit être utilisée pour caractériser les différentes variables du système. Ces éléments seront présentés au cours du premier paragraphe de cette partie.

La caractérisation sous gaz des capteurs en fonctionnement isotherme vient dans un second temps. Cette étude permet d'évaluer les caractéristiques des matériaux sensibles avec pour seule variable les ambiances gazeuses. On observe ainsi les réactions chimiques intrinsèques à chaque couche. Pour illustrer cela, nous présenterons l'étude statique de couches sensibles commerciales et de SnO₂ LCC.

Nous pouvons ensuite étudier le comportement des capteurs en mode dynamique de températures. Nous présenterons durant de cette partie les ajustements réalisés pour concevoir un profil optimal. La base de nos résultats s'est appuyée sur de précédents travaux [41, 137], auxquels nous avons comparés les résultats finaux.

Pour terminer, nous avons ajouté une variable dans notre protocole de fonctionnement, qui est l'alimentation de la couche sensible. Partant uniquement de quelques éléments bibliographiques, nous avons effectué une étude des différentes méthodes d'alimentation et nous avons comparé le comportement de différentes couches sensibles.

II.1. Protocole de test

II.1.1. Recuit des couches sensibles

Après avoir déposé les couches sensibles et avant de pouvoir les tester sous gaz, il est très important d'effectuer un bon recuit, dans le but d'évaporer l'ensemble des solvants présents dans l'encre utilisée et figer la structure des nanoparticules. Pour cela, nous avons choisi de réaliser le recuit des puces des capteurs après le montage en boîtier. Celui-ci est réalisé sur le banc de dilution, le boîtier étant disposé sur un support à l'air libre. Le profil appliqué aux bornes des puces est présenté ci-dessous.

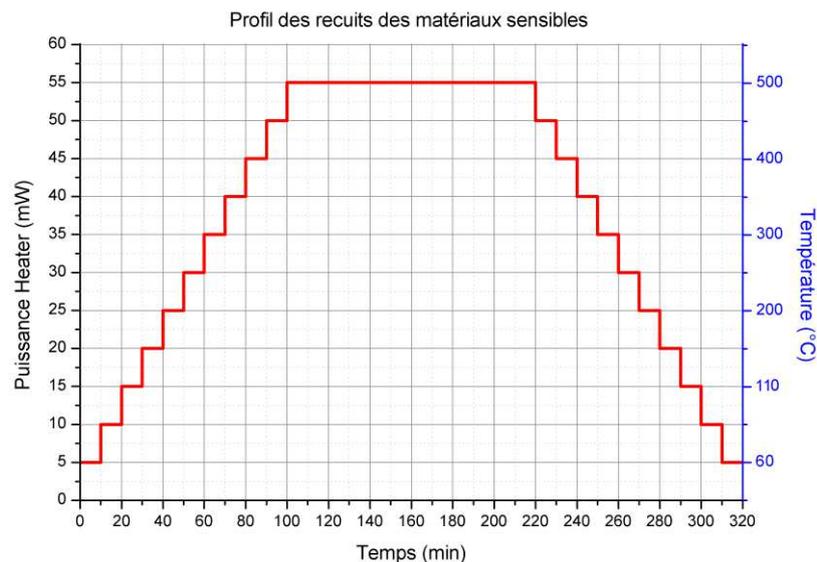


Figure 81. Profil de recuit appliqué aux différentes couches sensibles

Chaque palier dure 10 minutes lors de la montée et de la descente. On augmente la puissance de 5 mW en 5 mW, jusqu'à atteindre 55 mW (soit 500°C). On reste au palier haut pendant deux heures avant de redescendre progressivement.

Ce recuit étant réalisé à l'aide du logiciel d'acquisition des données, il est possible de sauvegarder les valeurs de résistances mesurées et d'avoir ainsi une estimation de l'ordre de grandeur de celles-ci.

II.1.2. Méthodologie de caractérisation

L'utilisation du banc de gaz nécessite une bonne connaissance de toutes les variables mises en jeu lors d'un test et il est important de connaître précisément quels changements sont effectués à tous les instants des mesures. Afin de limiter la quantité d'inconnues, nous ne faisons varier qu'un seul paramètre à la fois durant un test (nous ne prenons pas en compte ici le débit de gaz maintenu toujours constant à 200 ml/min et l'alimentation des résistances chauffantes qui sont des profils périodiques répétés tout au long du test).

Au début de chaque test, une période de stabilisation comprise généralement entre 1 et 2 heures est réalisée sous air synthétique pour amener la valeur de la résistance sensible à une valeur quasi-stable. La température et l'humidité relative de l'enceinte sont fixées à une valeur constante. Suite à cette période de stabilisation, une première injection de gaz est réalisée durant 10 à 15 minutes, afin de relever une mesure stabilisée de la résistance sensible. Il peut s'agir d'un gaz seul ou d'un mélange de gaz. Nous arrêtons ensuite l'injection du gaz et effectuons une « purge » sous air synthétique pendant 30 à 60 minutes. Nous pouvons ainsi à nouveau injecter le (ou les) même(s) gaz ou d'autres gaz. À la fin de cette série d'injections, il est possible de changer la valeur de la température ou de l'humidité de l'enceinte. Suivront donc une nouvelle période de stabilisation et une nouvelle série d'injections. Voici ci-dessous un schéma résumant ce procédé expérimental.

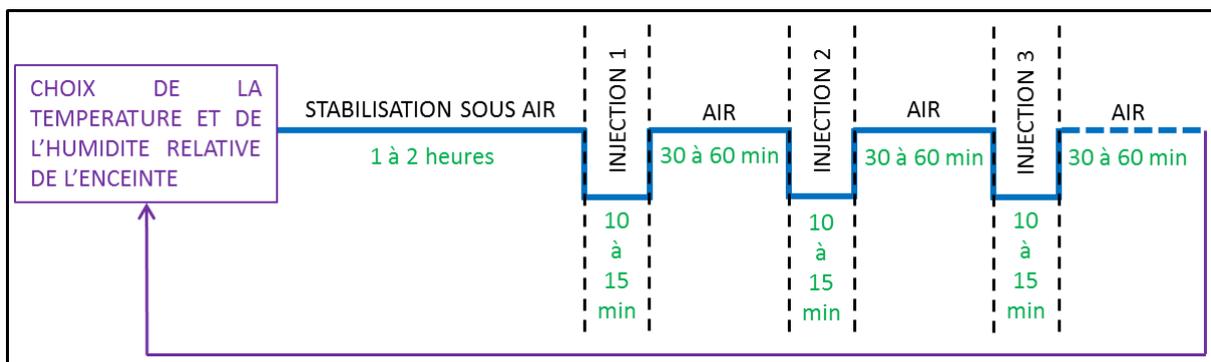


Figure 82. Schéma du procédé expérimental utilisé sur le banc de dilution

II.2. Étude statique

Le fonctionnement en mode isotherme d'un capteur de gaz permet d'évaluer ses capacités de détection. Il peut être utilisé pour comparer facilement les réponses de différents capteurs. C'est ce que nous avons fait durant cette partie pour deux types de capteurs : d'un côté nos plateformes chauffantes associées aux couches sensibles de SnO₂ LCC, de l'autre des capteurs commerciaux de la société e2v [49]. Il s'agit de capteurs Mics-4514 possédant deux puces (une appelée « puce CO » et une autre « puce NO_x » conçues pour détecter CO et NO_x respectivement) et dédiés à la détection du CO et des NO_x pour l'habitacle automobile. Ces capteurs équipent actuellement certains modèles de véhicules Renault.

Afin de simplifier la représentation et la compréhension des résultats obtenus au cours des différents tests sous gaz, la plupart des réponses aux gaz ont été normalisées. Tous les résultats normalisés présentés dans la suite de ce manuscrit sont les valeurs moyennes des réponses d'une même série de capteurs, dont toutes les conditions de test (température, gaz,...) ont été répétées au minimum 2 fois. Chaque capteur a également été testé à plusieurs reprises dans chacune des conditions.

La normalisation que nous utilisons est basée sur l'équation 5 du chapitre 1 (cf. §III.2.2.), que nous avons adaptée de la manière suivante :

$$R_{S\ norm}(\%) = \left| \frac{R_{S\ air} - R_{S\ gaz}}{R_{S\ air}} \right| \times 100. \quad (\text{Equation 5b})$$

Une étude détaillée du comportement sous gaz des capteurs commerciaux est fournie en **Annexe 1**.

Pour comparer les réponses aux gaz des deux types de capteurs, nous avons injecté successivement 100 ppm de CO et 5 ppm de NO₂. La température de fonctionnement était celle fournie par le fabricant pour les deux puces des Mics-4514 (340°C pour la puce CO et 220°C pour la puce NO_x). Pour le SnO₂ LCC, nous nous sommes placés aux températures pour laquelle la réponse est maximale pour chaque gaz, c'est-à-dire 400°C pour le CO et 200°C pour le NO₂. Le diagramme suivant présente les réponses normalisées de ces capteurs.

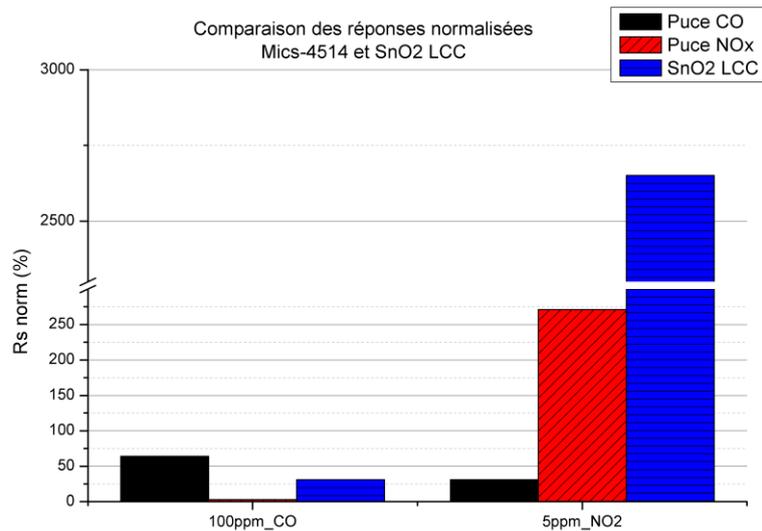


Figure 83. Comparaison des réponses normalisées des puces du capteur Mics-4514 et du SnO₂ LCC

On constate que la puce CO du Mics-4514 réagit fortement au CO et très faiblement au NO₂. La puce NO_x réagit de façon opposée (très faiblement au CO et fortement au NO₂). Ces deux puces détectent donc sélectivement chaque gaz auquel elles ont été dédiées. Quant au SnO₂ LCC, il réagit moyennement au CO et très fortement au NO₂. Il n'a donc pas un comportement sélectif vis-à-vis de ces deux gaz mais il détecte bien les deux gaz.

Cette étude nous a permis de conclure sur plusieurs points : les tests statiques sous gaz des couches sensibles de SnO₂ LCC ont mis en valeur de bonnes réponses à deux gaz cibles (CO et NO₂) ; l'amélioration de la sélectivité des capteurs peut se faire en augmentant le nombre de couches sensibles constituées de différents matériaux.

Maintenant que nous avons observé le comportement des capteurs SnO₂ LCC en mode isotherme, et que nous avons constaté qu'ils étaient réactifs aux gaz de notre étude, nous pouvons mettre en œuvre un profil dynamique de températures et relever les modifications que cela engendre au niveau de la sensibilité et de la sélectivité.

II.3. Profil dynamique de températures

L'utilisation d'un profil dynamique de températures pour alimenter la résistance chauffante d'un capteur de gaz MOX permet d'accroître sa sélectivité, notamment par l'intermédiaire de l'utilisation d'analyses multivariées. Nous avons eu l'occasion de trouver de nombreuses références bibliographiques sur des travaux de ce type (cf. chapitre 1 §II.1.2.) et une étude a déjà été menée au sein de notre laboratoire [137].

Partant de tous ces éléments, nous avons effectué des choix sur deux paramètres du profil : le rapport cyclique et la durée des paliers. Les deux éléments que nous avons pris en compte pour évaluer la qualité du profil sont la vitesse de stabilisation des capteurs (plus elle est rapide, meilleur est le profil) et l'amplitude des réponses aux gaz (plus elle est grande, meilleur est le profil). Nous avons testé la série des capteurs SnO₂ LCC. Nous avons fait varier chaque paramètre et relevé la vitesse de stabilisation sous air, ainsi que l'amplitude des réponses à 100 ppm de CO.

Les structures utilisées dans cette étude ne sont pas les structures finales. Il convient donc de ne pas tenir compte des valeurs brutes obtenues (temps de stabilisation et réponses aux gaz).

II.3.1. Rapport cyclique

Afin d'évaluer l'influence du rapport cyclique sur la stabilisation et la réponse aux gaz des capteurs, nous avons testé 3 profils différents ($\alpha=1/3$, $2/3$ et $1/2$), présentés ci-dessous.

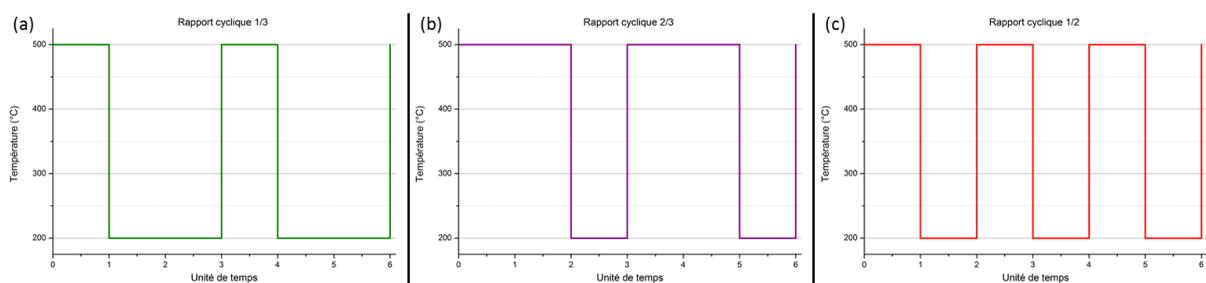


Figure 84. Différents profils utilisés pour tester l'influence du rapport cyclique : (a) $\alpha=1/3$; (b) $\alpha=2/3$; (c) $\alpha=1/2$

Pour tous les profils, la température du palier haut est de 500°C et celle du palier bas de 200°C. Au cours des tests, les profils de températures sont répétés continuellement et les ambiances gazeuses suivent le même protocole que pour les mesures précédentes. Ainsi, nous

avons stabilisé chaque capteur pendant deux heures sous air synthétique, puis nous avons injecté 100 ppm de CO pendant 15 minutes à plusieurs reprises, avec des séquences d'air entre chaque injection. Pour comparer les différents tests, nous avons tracé les courbes brutes des deux heures de stabilisation et les courbes normalisées des réponses moyennes au CO. Cela permet de voir quel profil permet la stabilisation la plus rapide et la réponse la plus élevée au gaz.

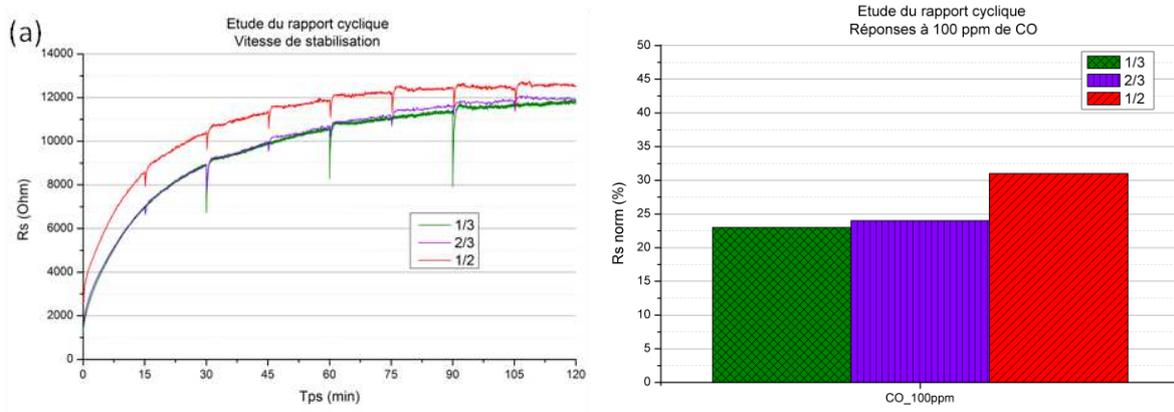


Figure 85. Vitesse de stabilisation (a) et réponse normalisée à 100 ppm de CO (b) pour les différents rapports cycliques

On constate que les capteurs se stabilisent plus rapidement avec un rapport cyclique de 1/2, et que la réponse au CO est également maximale pour ce même rapport. Il semble donc s'agir du meilleur choix pour notre étude. Avec un rapport cyclique de 1/2, les capteurs arrivent à 90% de la valeur stabilisée au bout de 45 minutes environ. Il faut plus de 75 minutes pour atteindre cette valeur avec des rapports de 1/3 ou 2/3. La réponse à 100 ppm de CO est augmentée de quasiment 10% avec le meilleur rapport cyclique. Nous pouvons maintenant regarder la durée des paliers.

II.3.2. Durée des paliers

Tout comme pour l'étude du rapport cyclique, nous avons comparé plusieurs durées de paliers et regardé la vitesse de stabilisation des capteurs et leurs réponses à 100 ppm de CO. Nous avons choisi des durées de paliers de 1, 2 et 5 secondes. La durée où le temps de stabilisation est le plus court et la réponse au CO maximale est de 2 secondes, comme l'illustre la figure ci-après. Ce résultat est cohérent avec les études précédentes [41].

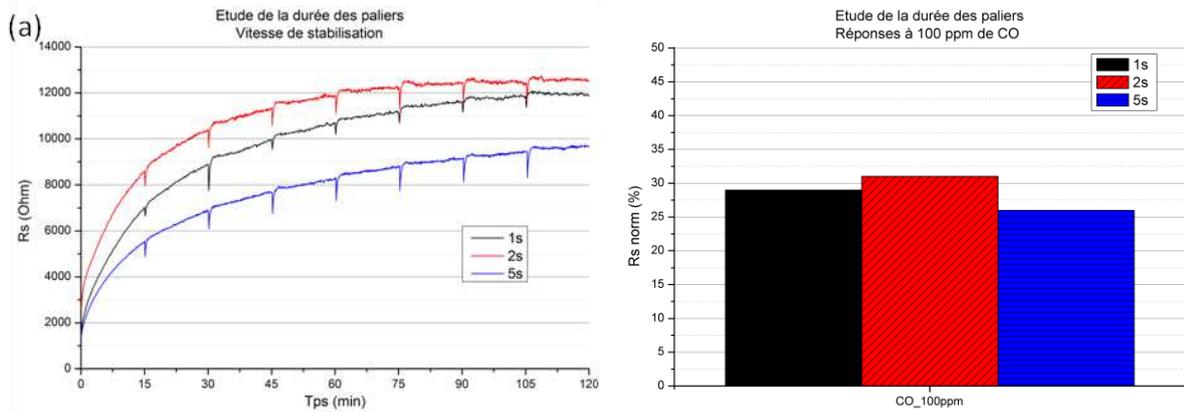


Figure 86. Vitesse de stabilisation (a) et réponse normalisée à 100 ppm de CO (b) pour les différentes durées de paliers

II.3.3. Choix du profil optimal à appliquer à la résistance chauffante

Suite aux tests visant à déterminer le meilleur rapport cyclique (1/2) et la durée optimale des paliers (2 secondes), quelques mesures complémentaires ont été effectuées afin d'évaluer la quantité et les températures des paliers intermédiaires.

Nous avons ainsi fait varier les températures entre 100°C et 550°C. La première observation que nous avons faite est que les performances sont fortement dégradées (temps de stabilisation et réponses aux gaz) si l'on travaille en dessous de 200°C. La seconde est que monter le capteur à 550°C n'apporte pas d'amélioration en comparaison avec 500°C. Le profil recherché doit donc posséder des paliers de températures compris entre 200 et 500°C.

Deux profils entre ces deux températures ont été évalués : le premier alterne en permanence ces températures, et le second passe de 500 à 400°C, puis de 500 à 300°C et enfin de 500 à 200°C. Voici les résultats obtenus.

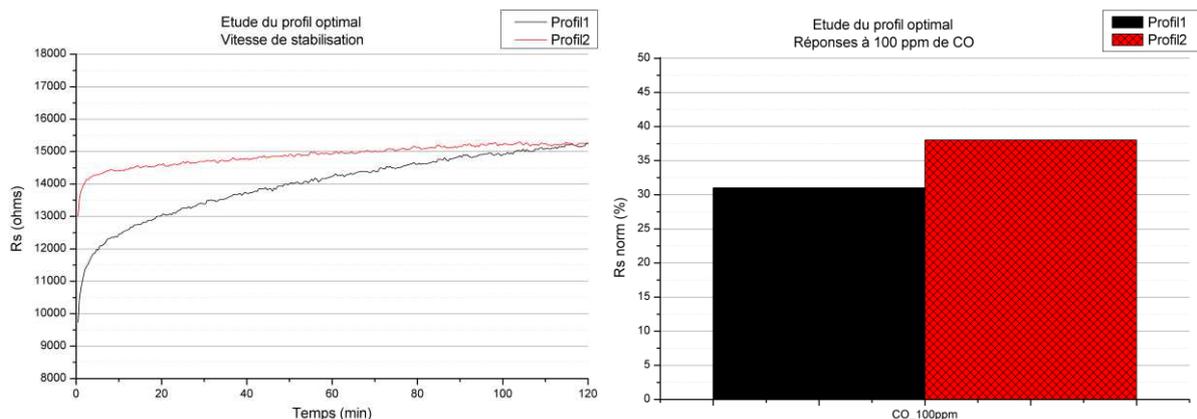


Figure 87. Vitesse de stabilisation (a) et réponse normalisée à 100 ppm de CO (b) pour les deux profils de températures

Le second profil présente de meilleures performances que le premier : le temps de stabilisation est plus court et sa réponse au CO est plus importante.

Le profil optimal complet est donc constitué de 6 paliers de 2 secondes avec 3 paliers à 500°C auxquels on intercale un palier à 400, 300 et 200°C, comme le présente la figure suivante.

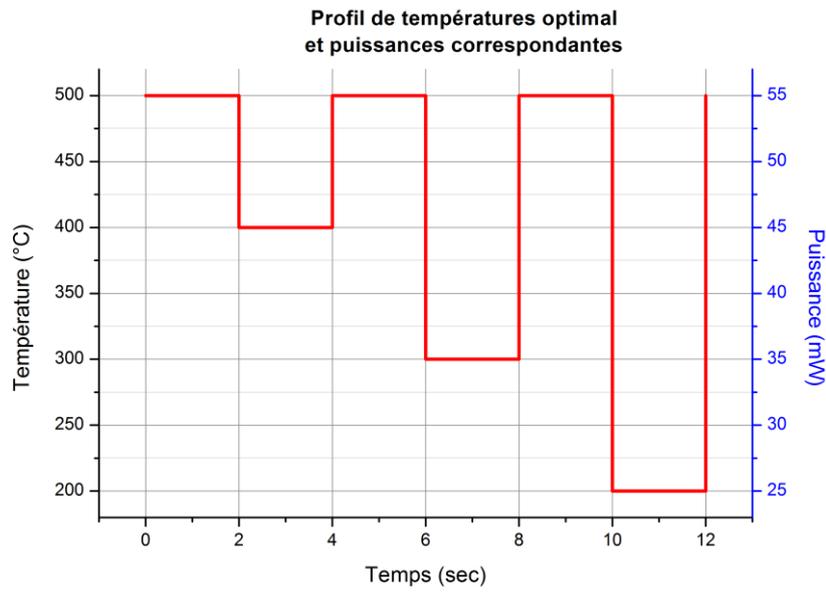


Figure 88. Profil de températures optimal

On peut dire que ce profil est optimal étant donné qu'il permet la stabilisation la plus rapide des capteurs, que les réponses aux gaz sont maximales, et que les résultats obtenus sont reproductibles. Ces résultats confirment ceux de la thèse de C. Tropis [137].

De plus, une étude complémentaire a été réalisée à l'aide d'analyses en composantes principales afin de valider la pertinence de l'utilisation de ce profil de températures. Celui-ci a été associé aux différents matériaux sensibles sélectionnés (ZnO, CuO, SnO₂). Nous avons effectué la classification de ces variables pour les différents gaz ciblés. Cette étude est détaillée en **Annexe 2** de ce document. Les résultats obtenus confirment l'utilité des différentes couches sensibles et des différents paliers de température pour la classification des gaz.

II.4. Étude de l'influence de l'alimentation de la couche sensible

Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous allons aborder une partie de notre étude qui s'appuie sur des phénomènes assez peu étudiés dans la littérature, comme nous le présentions au cours du premier chapitre (cf. chapitre 1 §II.2.2.). Les informations issues de la bibliographie mettaient en évidence le fait que l'influence de l'alimentation dépendait de la nature et du type des couches sensibles et des gaz. Nous avons donc souhaité étudier différents types de matériaux sensibles et différentes méthodes de dépôts. Nous avons ainsi pu tester le comportement des couches de SnO₂ du LCC déposées par micro-injecteur, celui des couches des capteurs commerciaux Mics-4514 déposées par sérigraphie, et enfin celui de couches de WO₃ déposées par Reactive Magnetron Sputtering (RMS) par l'IM2NP de Marseille sur nos plateformes chauffantes [174]. Les gaz utilisés sont les gaz de notre étude.

II.4.1. Méthode d'alimentation

Avant d'étudier de façon détaillée l'influence de l'alimentation sur différentes couches sensibles, nous avons voulu vérifier que la méthode de contrôle de celle-ci n'avait pas d'influence sur les mesures. Nous avons principalement voulu vérifier deux paramètres : l'utilisation d'une source de tension ou de courant, le protocole de test. Pour le protocole, nous avons comparé deux techniques : avec la première, nous stabilisons le capteur sous air à une certaine puissance, ensuite nous injectons le gaz, puis nous revenons sous air et changeons la valeur de la puissance et stabilisons à nouveau le capteur avant d'injecter à nouveau le gaz ; avec la seconde, nous faisons varier lentement la puissance sous air (toutes les 10 minutes environ), puis nous injectons le gaz et faisons aussi varier lentement la puissance. La seconde technique présente l'avantage de réduire la durée des tests.

Nous avons donc testé toutes les méthodes, soit 4 séries de mesures. Le gaz choisi est le NO₂ à une concentration de 10 ppm. Pour simplifier la lecture des résultats, nous avons normalisé les réponses au gaz par rapport au premier point de mesure, d'après l'équation suivante :

$$R_i norm = \pm \left[1 - \left(\frac{(R_{100nA} - R_i)}{R_{100nA}} \right) \right]. \quad (\text{Equation 8})$$

Le signe du résultat (le \pm devant l'équation) dépend du type de réaction observée : positif s'il s'agit d'une oxydation et négatif pour une réduction. La valeur de référence est donc 1 ou -1, et dans les deux cas si l'on se rapproche de 0, cela signifie que la réponse diminue, et elle augmente si l'on s'en éloigne.

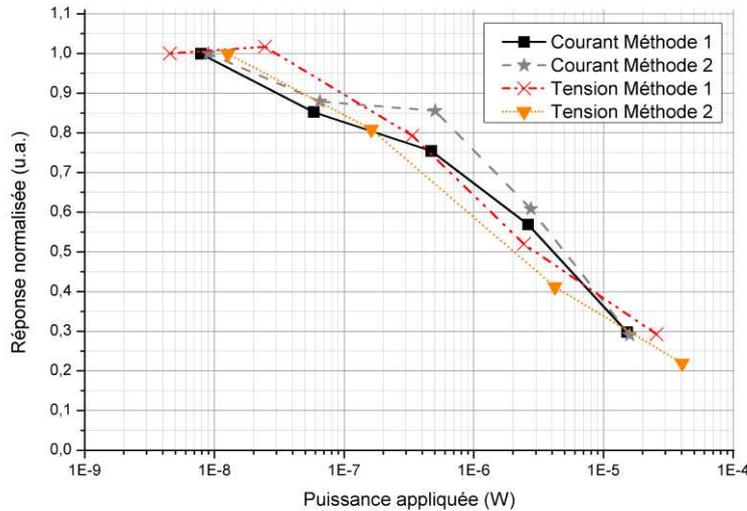


Figure 89. Réponses normalisées à 10 ppm de NO_2 en fonction de la puissance appliquée aux bornes de la couche sensible pour différentes méthodes d'alimentation

Grâce à cette façon de normaliser les données, nous voyons directement que le type de source d'alimentation de la couche sensible et le protocole de test n'ont pas d'influence sur la variation de la réponse au gaz aux différentes valeurs de puissances. Nous pouvons donc utiliser indifféremment n'importe quelle méthode de mesures et ainsi utiliser notre instrumentation de façon automatisée.

II.4.2. Première étude sur les couches du LCC

Les premières couches testées pour observer l'influence de l'alimentation aux gaz sont les matériaux à base de SnO_2 du LCC. Le protocole de test utilisé est donc celui où l'on fait varier la puissance sous air puis sous gaz. Nous avons regardé la variation de réponse des 3 séries de capteurs pour 100 ppm de CO. La puissance appliquée à la résistance sensible est comprise entre 1 nW et 100 μW . Nous utilisons des gammes faibles de puissance afin d'être sûr de ne pas créer d'auto-échauffement des couches. La puissance appliquée à la résistance chauffante est constante et égale à 45 mW, correspondant à une température de 400°C. Tout comme pour les mesures du paragraphe précédent, nous avons normalisé les courbes à partir

du premier point de mesure, pour plus de lisibilité. Nous avons aussi utilisé une échelle logarithmique sur l'axe des abscisses pour représenter au mieux les mesures effectuées.

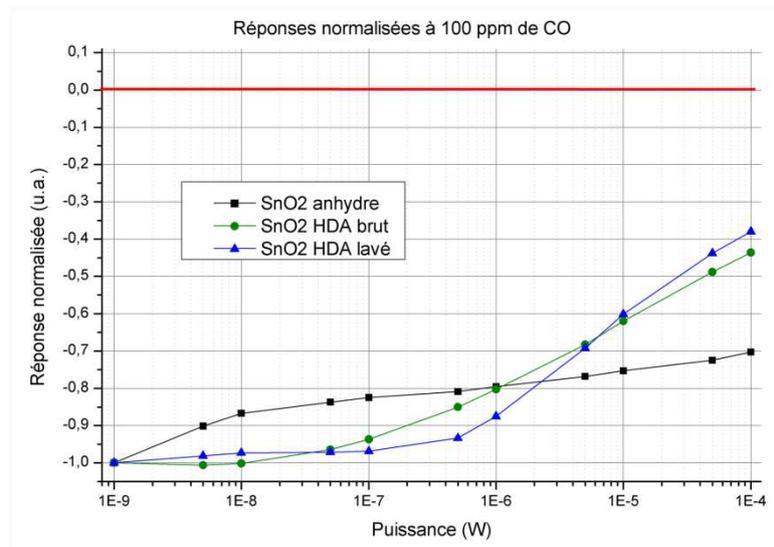


Figure 90. Comparaison de l'amplitude des réponses des couches sensibles SnO₂ du LCC en fonction de la valeur de la puissance

Pour les 3 types de couches sensibles, on observe une diminution de la réponse au gaz avec l'augmentation de la puissance. Dans le cas du SnO₂ anhydre, cette diminution est assez régulière. Pour le SnO₂ HDA brut et lavé, la réponse au CO est quasiment inchangée entre 1 et 100 nW, puis elle décroît très fortement jusqu'à 100 μ A. A 50 nW, la réponse est diminuée de plus de 50% par rapport à la réponse à 1 nW. On peut donc conclure que pour ces couches sensibles, l'augmentation de la puissance de celles-ci entraîne une diminution de la réponse au CO. Nous allons donc maintenant voir avec d'autres matériaux et d'autres gaz si l'augmentation de la puissance apparaît aussi comme un facteur limitant ou si d'autres phénomènes se présentent.

II.4.3. Effets sur les capteurs commerciaux

Au cours de la partie précédente sur les résultats des tests sous gaz des capteurs commerciaux en statique (cf. §II.2.), nous avons vu que les deux puces étaient très sélectives vis-à-vis des gaz ciblés. Si nous reprenons la puce CO, dans les conditions de tests préconisées par le fabricant, le capteur réagissait assez fortement au CO (60%) et très peu au NO₂ (30%). Toujours dans ces conditions, le courant appliqué aux bornes de la résistance sensible était de 10 μ A. Nous avons donc effectué le même test avec un courant de 100 nA.

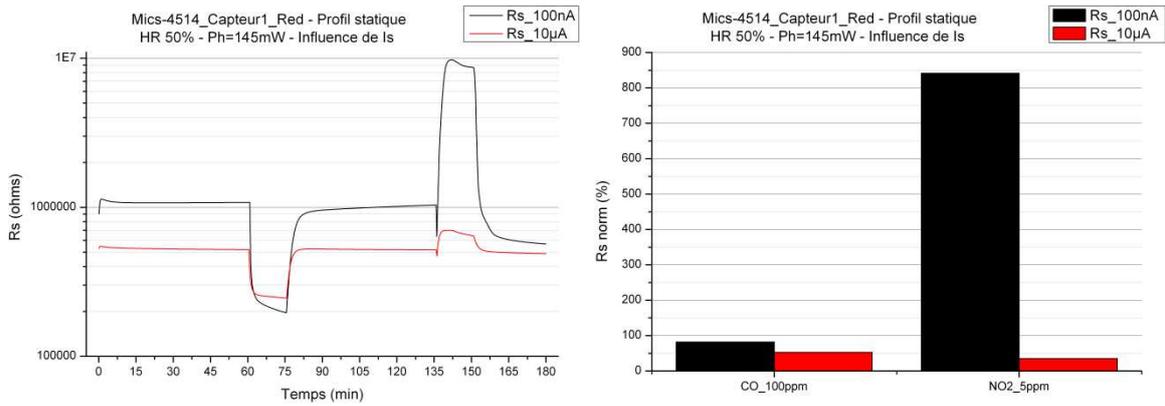


Figure 91. Réponses brutes et normalisées au CO et au NO₂ pour différentes valeurs du courant d'alimentation

Les mesures recueillies avec la nouvelle puissance (en noir) sont très différentes des premières (en rouge) : la réponse au CO est plus élevée (90%), mais la réponse au NO₂ est décuplée (850%). A cette puissance, le capteur a changé de sélectivité puisqu'il réagit très fortement aux deux gaz. Tout comme pour les couches SnO₂ du LCC, le fait d'augmenter l'alimentation diminue la réponse aux gaz. L'étude de ce cas nous permet de voir que cette diminution ne doit pas forcément être vue comme un facteur limitant puisqu'elle permet au capteur d'être sélectif. La maîtrise de ce paramètre pourrait donc ajouter une dimension pour la classification des gaz. Nous avons étendu cette étude avec des capteurs différents, notamment déposés par pulvérisation cathodique, avec d'autres gaz.

II.4.4. Effets sur les couches sensibles de WO₃ déposées par PVD

Nous avons regardé l'influence de différents gaz d'abord à températures constantes, puis à partir d'un profil dynamique de puissance (de température) appliqué sur la résistance chauffante et sensible.

Dans un premier temps, nous avons donc relevé les réponses des capteurs WO₃ (déposé par RMS) pour 3 gaz : 200 ppm de CO, 10 ppm de NH₃ et 10 ppm de NO₂. La température de fonctionnement a été fixée à 500°C. Différents courants ont été appliqués aux bornes de la résistance sensible : 0.1, 1 et 10 µA. Voici ci-après les réponses normalisées avec l'équation 8.

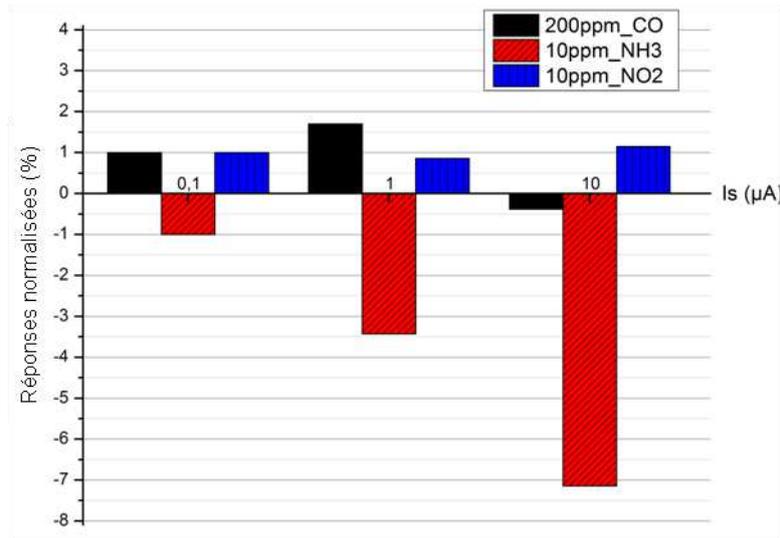


Figure 92. Réponses normalisées des capteurs WO₃ à différents gaz en fonction du courant d'alimentation de la couche sensible à 500°C

Le comportement de ces capteurs est totalement différent selon l'ambiance gazeuse en présence. Dans le cas du NO₂, la variation de l'alimentation n'influence quasiment pas la réponse. Pour le NH₃, la réponse est décuplée lorsque la puissance augmente ; la réponse à 10 μA est 7 fois plus importante qu'à 0.1 μA. Enfin pour le CO, on observe une inversion du type de réponse : à 0.1 et 1 μA, on a une oxydation et à 10 μA on a une réduction. Il aurait été intéressant de continuer à augmenter l'alimentation pour confirmer ces tendances, mais l'instrumentation sature pour des valeurs de courants supérieurs à 10 μA.

A la différence des précédents résultats sur les autres matériaux sensibles, l'augmentation de la puissance n'est pas systématiquement synonyme de diminution de la réponse (capteurs LCC et commerciaux). Elle est même très fortement augmentée dans le cas du NH₃. Ces mesures permettent de confirmer que les phénomènes mis en jeu sont très complexes et qu'ils dépendent bien de la nature des matériaux sensibles et des gaz. Il n'est donc pas possible de généraliser sur ces phénomènes observés.

Suite à ces résultats, nous avons voulu observer, dans un second temps, l'influence du couplage de la température à ces variations d'alimentation de la résistance sensible. Pour ce faire, nous avons mesuré les réponses des capteurs WO₃ à 10 ppm de NH₃ à 2 températures (200 et 300°C) pour différents courants d'alimentation compris entre 0.1 et 10 μA.

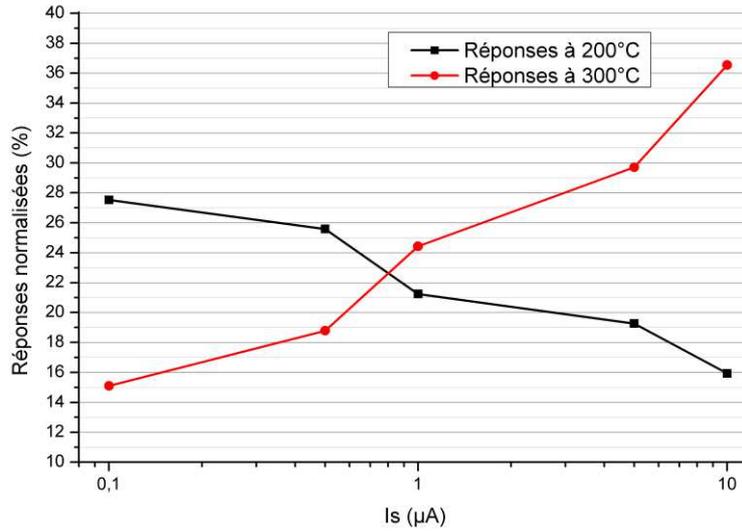


Figure 93. Réponses normalisées des capteurs WO_3 à 10 ppm de NH_3 en fonction du courant d'alimentation de la couche sensible pour différentes températures

À 200°C, la réponse des capteurs à 10 ppm de NH_3 est réduite avec l'augmentation du courant. Elle est divisée par 2 entre 0.1 et 10 μA . À 300°C, un phénomène inverse se produit et la réponse est plus que doublée entre les 2 valeurs extrêmes des courants. Il paraît donc intéressant de coupler les variations des deux puissances.

C'est pourquoi, dans un troisième et dernier temps, nous avons associé notre profil dynamique de températures à des variations de courant de la résistance sensible. Nous avons donc élaboré un protocole de test permettant de coupler ces éléments. Nous avons également souhaité tester plusieurs gaz, ainsi que des mélanges de ces gaz pour tous nos capteurs. Voici le protocole mis en place.

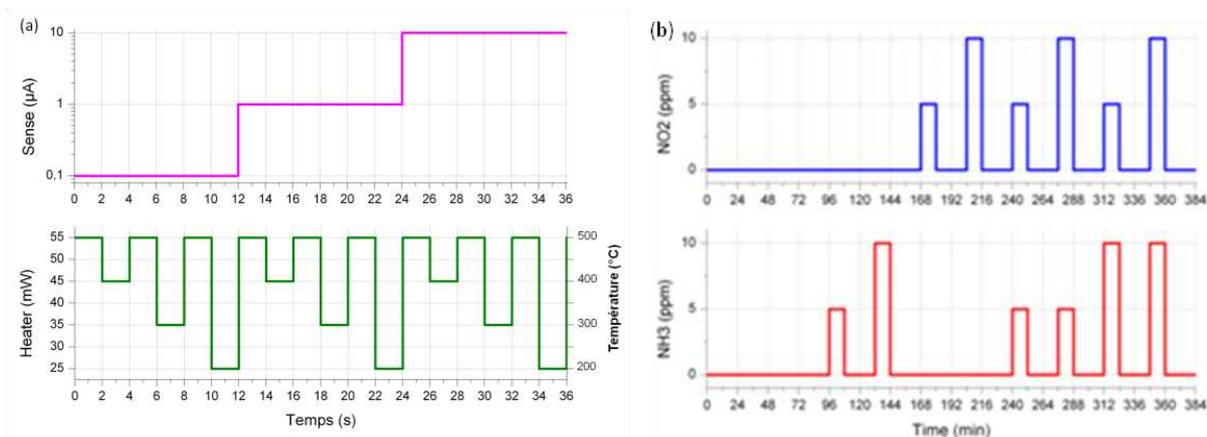


Figure 94. Profils des puissances appliquées aux résistances (a) et des gaz injectés au cours du test (b)

Le profil de températures choisi est le profil optimal détaillé précédemment (cf. **Figure 94a**). Le courant appliqué varie à la fin de chaque cycle de températures. On utilise 3 valeurs : 0.1, 1 et 10 μA . Concernant les gaz, nous avons injecté du NO_2 et du NH_3 à 5 et 10 ppm, seuls et mélangés. La quantité de données et d'informations recueillies à l'issue des tests étant très élevée, nous avons décidé d'appliquer une analyse multivariée sur ces résultats plutôt que d'étudier les réponses brutes ou normalisées. L'analyse effectuée est une analyse en composantes principales (ACP) sur l'ensemble des paliers des 5 derniers cycles de chaque séquence.

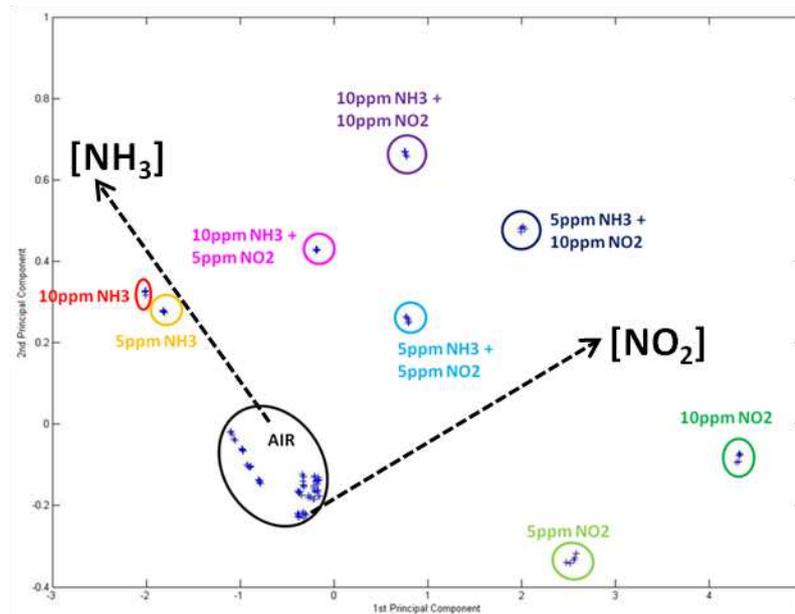


Figure 95. Analyse en composantes principales des données recueillies

L'ACP présentée ci-dessus permet la classification de l'ensemble des ambiances gazeuses testées. L'air pur se trouve autour des coordonnées (0,0). Les 2 gaz seuls (NO_2 et NH_3) forment deux vecteurs qui partent de l'air et vont dans des directions différentes. Plus on s'éloigne de l'origine de ces vecteurs, plus la concentration du gaz est élevée (5 et 10 ppm). Dans le plan constitué par ces deux vecteurs, on trouve l'ensemble des mélanges des 2 gaz. Leur disposition spatiale suit la tendance des 2 vecteurs. On a donc une classification simple et organisée de façon logique, grâce à ce profil et cette analyse.

Tous les éléments recueillis au cours de cette partie vont nous permettre d'appréhender plus facilement le contrôle des résistances du multicapteur. De nombreuses pistes visant à accroître la sélectivité ont été explorées. Il convient donc maintenant de faire une synthèse de tout cela pour optimiser le fonctionnement du multicapteur.

III. Détection sélective du multicapteur aux gaz ciblés

Au cours de cette dernière partie, nous avons rassemblé l'ensemble des informations recueillies tout au long de nos diverses études afin de faire fonctionner notre multicapteur dans des conditions optimales ; l'objectif étant de le rendre sensible et sélectif à un maximum de gaz ciblés.

III.1. Choix des matériaux sensibles

Nos choix sur les matériaux sensibles se sont arrêtés sur du ZnO, du CuO, du SnO₂ et éventuellement du WO₃. Malheureusement, le WO₃ n'a pu être mis en solution de manière stable, c'est pourquoi nous avons utilisé deux sortes de SnO₂ (commercial et LCC). Les dépôts de ces couches ont été effectués par jet d'encre avec des ajustements sur la quantité de matière déposée pour améliorer la qualité et rendre la valeur de résistance mesurable (cf. chapitre 2 §II.2.3.B.). En effet, les résistances de couches sensibles se sont avérées plus résistives dans ces nouvelles conditions. Cet écart peut s'expliquer par un changement d'instrumentation, par la présence d'un flux d'air constant dans l'enceinte, ou encore par une variation de l'humidité relative. Après plusieurs essais, nous sommes parvenus à améliorer les signaux et dans le même temps les réponses aux gaz. Voici les compositions des encres testées dans cette partie :

Tableau 9. Présentation des couches sensibles testées

Matériau sensible	Pourcentage de matière dans l'encre
ZnO	5%
CuO	5%
SnO ₂ commercial	10%
SnO ₂ LCC	10%

Malgré ces réglages, les signaux des couches de SnO₂ commercial sont restés très bruités et il n'a pas été possible de les interpréter. Nous avons donc choisi de ne pas présenter les résultats de ces puces et nous montrerons une alternative envisageable pour celle-ci.

III.2. Profil des ambiances gazeuses

Pour simplifier le traitement des données, nous avons élaboré un protocole standard des gaz injectés que nous avons appliqué à l'ensemble des capteurs testés. La figure suivante illustre ces différentes séquences.

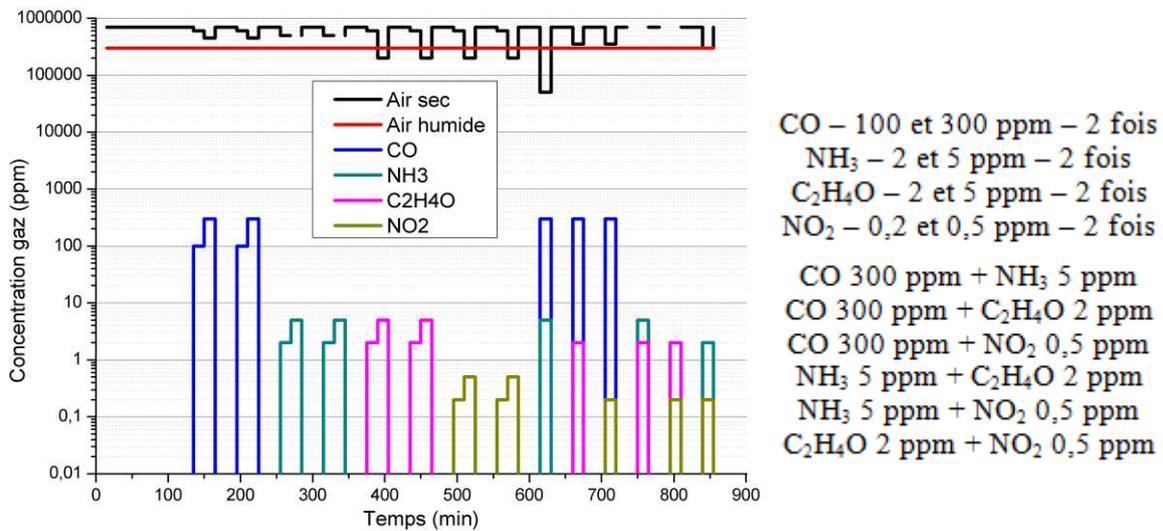


Figure 96. Profil des séquences gazeuses et résumé chronologique des gaz injectés

Un test complet est constitué d'une période de stabilisation de 2 heures ; les gaz seuls sont ensuite injectés successivement à deux concentrations différentes et à deux reprises ; les gaz mélangés deux à deux sont ensuite introduits dans l'enceinte. Chaque injection de gaz dure 15 minutes et une période d'air de 30 minutes est intercalée.

L'humidité relative a été fixée à 30%. Les concentrations des gaz ont été choisies de manière à pouvoir injecter tous les gaz deux à deux en tenant compte de la concentration de base de chaque bouteille et de l'humidité relative (limitation haute), et de la différence de pression minimale aux bornes des débitmètres massiques (limitation basse).

Les résultats présentés dans la suite de cette partie sont les valeurs moyennes de toutes les injections d'une même concentration de gaz pour plusieurs couches sensibles de même nature ayant des résistances comparables (écart maximal de la valeur de base de 20%).

III.3. Réponses du multicapteur avec les différents protocoles d'alimentation

Ce paragraphe sera consacré à l'étude du comportement du multicapteur sous gaz. Pour tous les tests nous appliquerons le profil gazeux de la figure précédente. Nous comparerons d'abord les réponses des puces en statique et en dynamique, puis nous détaillerons les effets du profil dynamique sur celles-ci.

III.3.1. Multicapteur en mode isotherme et dynamique

Nous avons observé ici l'influence du mode d'alimentation de la résistance chauffante sur l'amplitude des réponses de capteurs. Pour cela, nous avons comparé les réponses normalisées des différentes puces en statique et en dynamique. La puissance appliquée aux bornes de la résistance chauffante était de 55 mW, soit une température de 500°C, dans le premier cas. Pour le second cas, nous avons relevé les mesures des paliers à cette même température ; le profil appliqué était celui de la **Figure 94a** auquel nous avons ajusté les courants d'alimentation des couches sensibles à 10 nA, 100 nA et 1 µA, afin de correspondre aux gammes de résistances étudiées.

Pour les 3 types de matériaux testés, les résultats obtenus sont similaires : les réponses sont légèrement meilleures avec un profil dynamique, comme le présente les courbes du SnO₂ LCC ci-dessous.

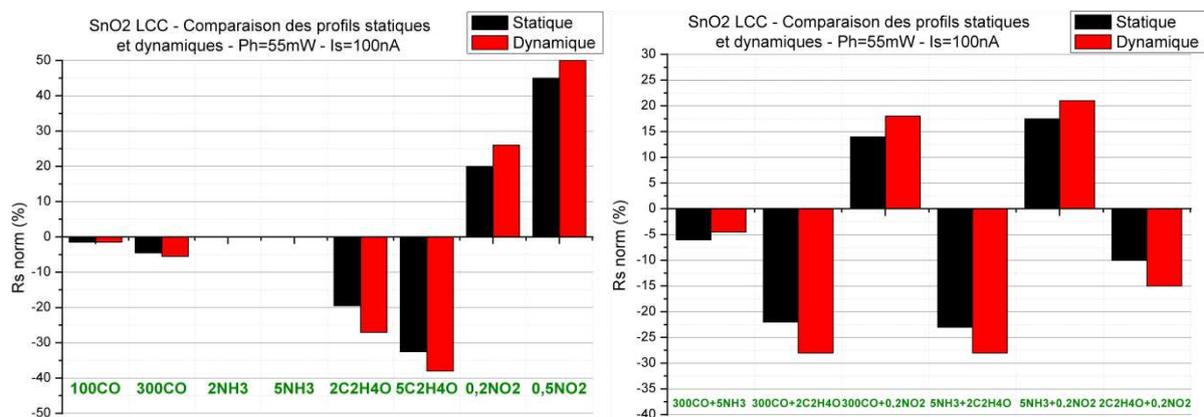


Figure 97. Réponses normalisées du SnO₂ LCC en mode statique et dynamique

Globalement, la réponse du SnO₂ LCC augmente d'environ 5% en profil dynamique de températures. Il en est de même pour le ZnO et le CuO. Nous détaillerons les réponses de chaque capteur aux différents gaz et mélanges de gaz lors d'un prochain paragraphe.

III.3.2. Comportement du multicapteur avec un profil dynamique de températures et d'alimentation de la couche sensible

Le profil dynamique appliqué aux différentes puces est donc le même que précédemment : la puissance de la résistance chauffante varie entre 55 à 25 mW et le courant de la résistance sensible (I_s) est de 10 nA, 100 nA et 1 μ A successivement.

Pour le ZnO, les capteurs sont saturés (résistance trop élevée) à 25 mW (200°C) pour toutes les valeurs d'alimentation de la couche sensible. On a donc comparé l'amplitude des réponses aux gaz à 55 mW pour les 3 courants.

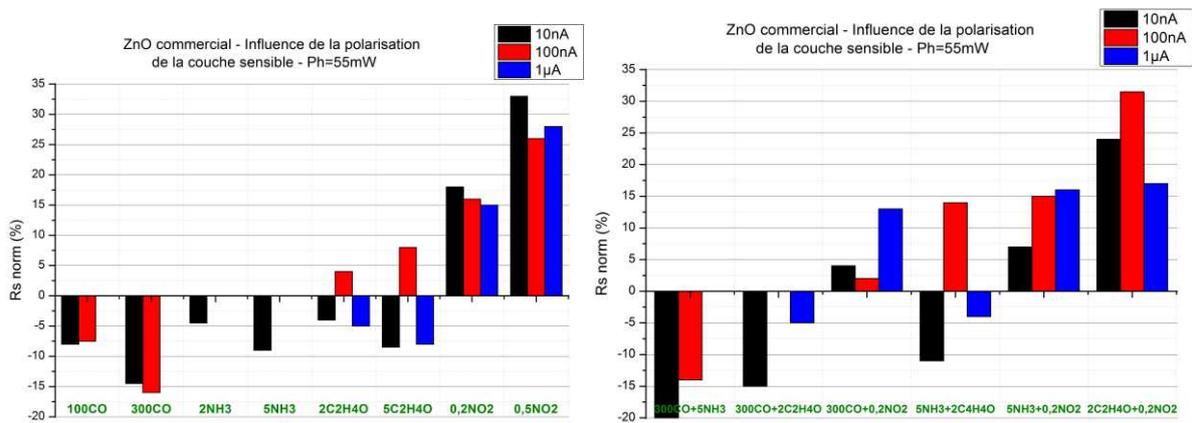


Figure 98. Réponses normalisées du ZnO aux différents gaz pour différents I_s .

La première chose que l'on constate sur les courbes précédentes est que la quantité d'ambiances gazeuses détectées diminue lorsque le courant augmente. Ainsi, à la plus faible valeur, on détecte l'ensemble des gaz et mélanges de gaz (soit 14 ambiances) ; ce chiffre est réduit à 11 ambiances pour 100 nA, et à 9 pour 1 μ A.

De plus, on observe ci-dessus une inversion du type de réponse à 100 nA pour le C_2H_4O pur et lorsqu'il est mélangé au NH_3 (diminution de R_s à 10 nA et 1 μ A, augmentation à 100 nA). La réponse lorsqu'il est associé au CO s'annule à cette valeur (100 nA). Pour cette même valeur de courant, on constate une forte augmentation de la résistance sous air, qui est triplée en moyenne ; celle-ci redescend pour 1 μ A autour de la valeur initiale, mais les réponses sont affaiblies. Ce même phénomène a été observé sur l'ensemble des échantillons

testés, et introduit donc l'importance de l'alimentation de la couche sensible pour des matériaux déposés par jet d'encre.

Concernant maintenant le CuO, nous avons pu voir une diminution de la réponse des capteurs dans deux cas : à 55 mW pour un courant de 10 nA, et à 25 mW pour un courant de 1 μ A. La résistance sous air de ces puces à 55mW étant relativement basse (quelques dizaines de k Ω), la tension mesurée pour un courant de 10 nA est faible (quelques dizaines de μ V), ce qui peut expliquer le premier cas. À 25 mW, l'augmentation du courant peut engendrer une perte de la sensibilité, ce qui explique le second cas. La seule alimentation optimale pour le CuO est donc 100 nA.

Enfin, pour le SnO₂ LCC, les variations de courant n'ont pas d'influence sur l'amplitude des réponses, ni sur la valeur de la résistance sous air. Les valeurs des résistances sous air étant situées autour de 500 k Ω à 500°C (55 mW) et autour de 1 M Ω à 200°C (25 mW), nous avons choisi de fixer le courant à 100 nA ; les tensions seront ainsi de l'ordre de la dizaine de millivolts. Nous avons également observé l'influence de la température sur les réponses de ces puces.

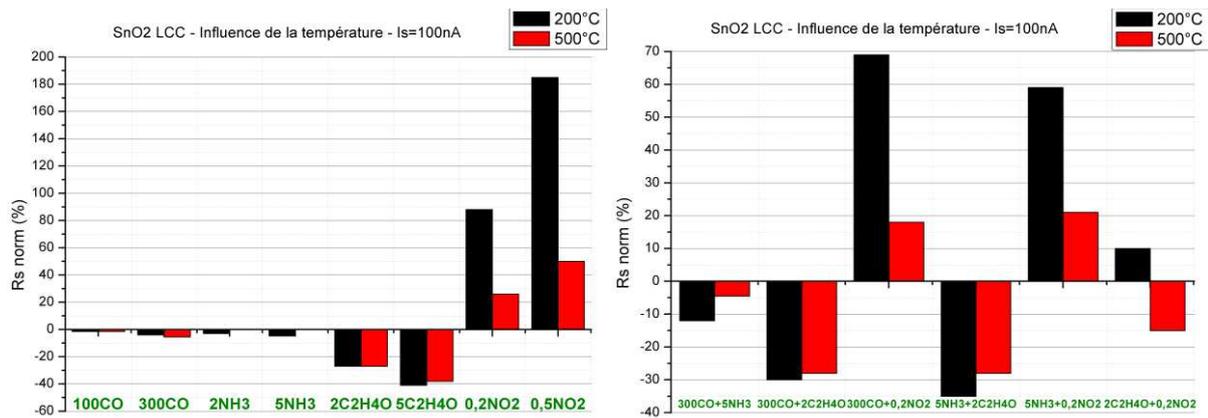


Figure 99. Réponses normalisées du SnO₂ LCC à 200 et 500°C

On constate que la réponse est plus élevée pour la quasi-totalité des mélanges gazeux à 200°C sauf pour le CO. L'augmentation des autres gaz réducteurs (NH₃ et C₂H₄O) que celle du gaz oxydant (NO₂). Mais on observe une faible réponse au NH₃, qui n'existait pas à 500°C. Ces résultats confirment l'importance de travailler en mode dynamique pour la classification rapide des gaz.

Maintenant que nous avons établi les conditions optimales de tests pour chaque matériau sensible, nous pouvons passer à l'analyse approfondie des données recueillies.

III.4. Analyses multivariées dans les conditions optimisées de fonctionnement

Afin de représenter le plus clairement possible l'ensemble des informations fournies par nos mesures, nous avons choisi d'utiliser à nouveau les analyses en composantes principales. Etant donné que pour tous les tests, le plan principal fournit plus de 99% des informations, nous avons choisi de représenter les résultats en 2 dimensions (2 premières composantes principales).

D'autre part, nous avons observé les classifications obtenues uniquement avec les gaz seuls aux deux concentrations, puis les gaz seuls et en mélanges binaires à une seule concentration. Aucune différence entre ces deux méthodes n'a été constatée. Nous avons donc choisi de détailler successivement les résultats de chaque matériau sensible avec l'ensemble des ambiances gazeuses injectées.

Nous avons commencé cette étude avec le ZnO.

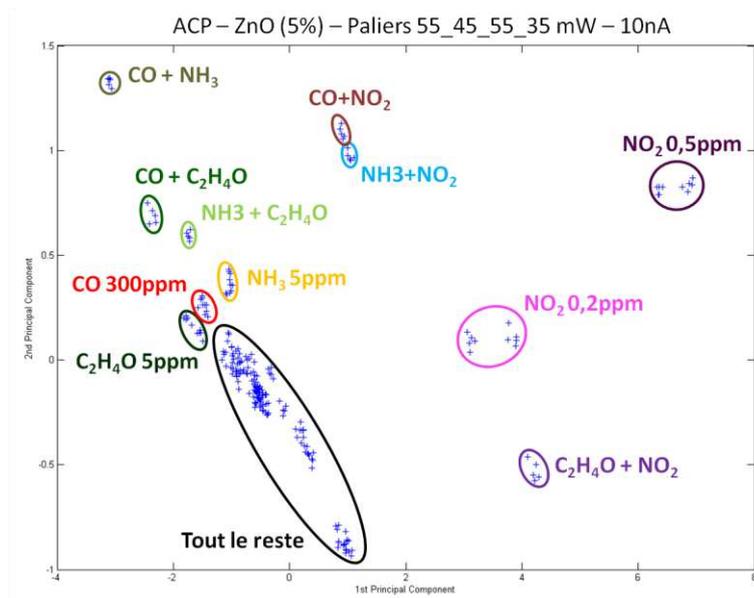


Figure 100. Analyse en composantes principales du ZnO

L'ACP est réalisée sur les derniers points des paliers des 5 derniers cycles de chaque ambiance gazeuse (cf. **Figure 98**). Les paliers retenus sont ceux allant de 35 mW à 55 mW et le courant de 10 nA. Dans ces conditions, l'analyse permet de classer 11 des 14 ambiances

gazeuses. Il manque les plus faibles concentrations des gaz réducteurs purs (CO 100 ppm, NH₃ 2 ppm et C₂H₄O 2 ppm). La frontière entre les plus fortes concentrations des gaz réducteurs purs est très proche. Il en est de même pour les mélanges de C₂H₄O ou de NO₂ avec du CO ou du NH₃. On peut donc considérer qu'il y a 8 familles. Parmi celles-ci, 4 familles ne sont constituées que d'un gaz ou mélange de gaz (NO₂ 0,2 et 0,5 ppm, C₂H₄O+NO₂, et CO+NH₃).

Nous avons ensuite réalisé l'analyse du CuO (figure ci-dessous).

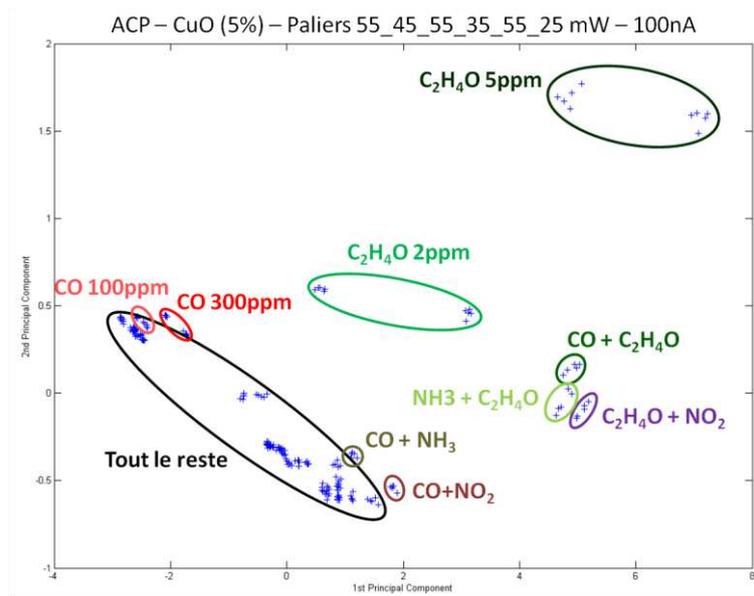


Figure 101. Analyse en composantes principales du CuO

Dans le cas du CuO, le gaz le plus réactif est le C₂H₄O. Cette réaction est tellement forte que chaque injection contenant ce gaz entraîne une augmentation irréversible de la résistance sensible sous air. Le CO seul et mélangé est légèrement détecté. Le NH₃ et le NO₂ seuls ne sont pas détectés. On peut donc classer en 6 familles les ambiances détectées par le CuO : 2 pour le C₂H₄O seuls aux 2 concentrations, 1 pour le C₂H₄O mélangé avec les 3 autres gaz, 1 pour le CO seul aux 2 concentrations, 1 pour le CO mélangé aux autres gaz excepté le C₂H₄O, et 1 pour tout le reste.

Cette seconde puce permet donc d'ajouter, aux familles constituées d'un seul gaz ou un seul mélange, le C₂H₄O 2 et 5 ppm. De plus, si l'on compare les résultats des deux puces, on peut ajouter la classification du mélange CO+NO₂, étant donné qu'il est associé à des

mélanges différents dans les deux cas. Cela porte donc le nombre d’ambiances gazeuses détectées sélectivement à 7.

Nous avons terminé cette l’étude par SnO₂ LCC.

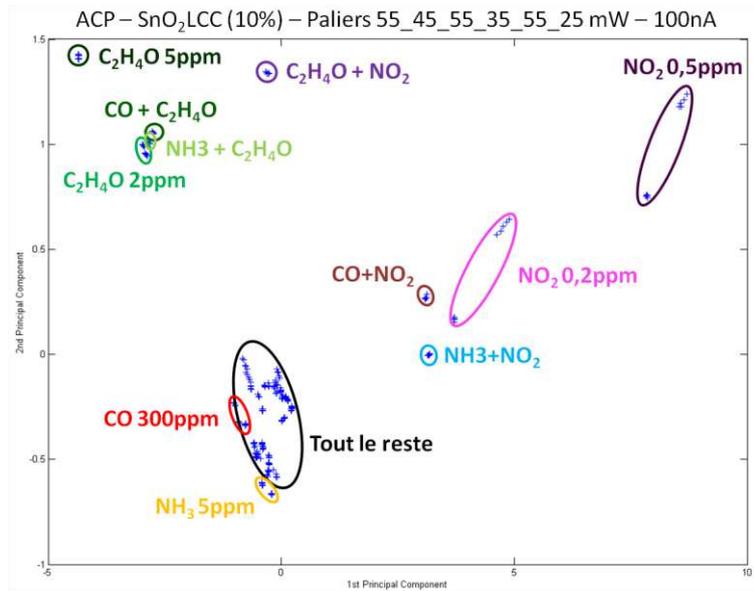


Figure 102. Analyse en composantes principales du SnO₂ LCC

Les résultats de l’ACP du SnO₂ LCC sont un mélange de ceux du ZnO et du CuO, avec quelques différences intéressantes. On observe 5 familles qui se distinguent nettement du bloc principal : 3 d’entre-elles sont constituées d’une seule ambiance gazeuse (C₂H₄O 5 ppm, NO₂ 0,5 ppm, et C₂H₄O+NO₂), et les 2 autres de plusieurs ambiances (C₂H₄O 2 ppm, C₂H₄O+CO, et C₂H₄O+NH₃ pour la première ; NO₂ 0,2 ppm, NO₂+CO, NO₂+NH₃ pour la seconde). Deux autres gaz se distinguent très légèrement : CO 300 ppm et NH₃ 5 ppm. Si l’on combine les résultats des analyses des 3 puces, il sera alors possible de classifier ces deux derniers gaz. La quantité d’ambiances gazeuses détectées sélectivement s’élève donc à 9.

Au final, ce sont 5 ambiances gazeuses qui ne sont pas classifiées. Pour 3 d’entre-elles, elles ne sont jamais (ou pas suffisamment) séparées de l’air synthétique ; il s’agit du CO 100 ppm, du NH₃ 2 ppm et du mélange de ces deux gaz. Il reste 2 ambiances qui sont détectées mais pas de façon distincte ; il s’agit du C₂H₄O associé au NH₃ ou au CO. Il est tout de même possible de récupérer une information concernant la détection de ces dernières.

III.5. Bilan de la classification des gaz ciblés et choix du multicapteur optimal

Cette partie a été consacrée à la mise au point d'un procédé permettant de classier un maximum d'ambiances gazeuses ciblées. Pour résumer clairement l'ensemble des résultats obtenus, nous avons réalisé un tableau regroupant ces données.

Tableau 10. Résumé des ambiances gazeuses détectées par les différents matériaux sensibles

Matériau sensible	Températures utilisées pour l'ACP	Courant utilisé pour l'ACP	Ambiances détectées sélectivement	Ambiances détectées non-sélectivement	Ambiances classifiées par association des résultats
ZnO	500/400/300°C	10 nA	NO ₂ 0,2 ppm	100CO;5NH ₃ ; 5C ₂ H ₄ O	
			NO ₂ 0,5 ppm		
			C ₂ H ₄ O+NO ₂	C ₂ H ₄ O+NH ₃ /C O	
			CO+NH ₃		
CuO	500/400/300/ 200°C	100 nA	C ₂ H ₄ O 2 ppm	2C ₂ H ₄ O;C ₂ H ₄ O+CO/NH ₃	CO+NO ₂
			C ₂ H ₄ O 5 ppm	0,2NO ₂ ; NO ₂ +CO/NH ₃	
SnO₂ LCC	500/400/300/ 200°C	100 nA	C ₂ H ₄ O 5 ppm	2C ₂ H ₄ O;C ₂ H ₄ O+CO/NH ₃	CO 300 ppm
			NO ₂ 0,5 ppm		
			C ₂ H ₄ O+NO ₂	0,2NO ₂ ; NO ₂ +CO/NH ₃	NH ₃ 5 ppm

Les températures et courants optimaux ont été déterminés pour chaque matériau sensible évalué. Seul le SnO₂ commercial n'a pas fourni de résultats exploitables. L'association des résultats des 3 couches sensibles opérationnelles permettent la classification de 9 des 14 ambiances testées ; et 2 autres ambiances sont détectées mais pas classifiées.

Deux idées principales peuvent être évoquées pour améliorer ce multicapteur. La première consisterait à augmenter la quantité de matière de ZnO dans la solution, passant de 5 à 10%, comme cela a été fait pour le SnO₂. En effet, cette couche sensible est très résistive (quelques dizaines de MΩ) en comparaison aux deux autres (quelques dizaines ou centaines de kΩ), de ce fait le signal est davantage bruité et les réponses peuvent en être altérées. La seconde idée concerne la puce de SnO₂ commercial qui n'est pas fonctionnelle : on peut envisager soit d'augmenter encore la concentration de matière (à 15 ou 20%), soit de la

remplacer par un autre matériau déjà utilisé, sensible à tout, et d'alimenter celui-ci en mode isotherme. Cela permettrait notamment de calculer la dérivée du signal en temps réel et d'obtenir ainsi rapidement une information supplémentaire sur l'évolution globale de l'ambiance gazeuse. Le meilleur candidat est le SnO₂ LCC : il est le plus stable et le moins bruyé, comme l'illustre la figure suivante.

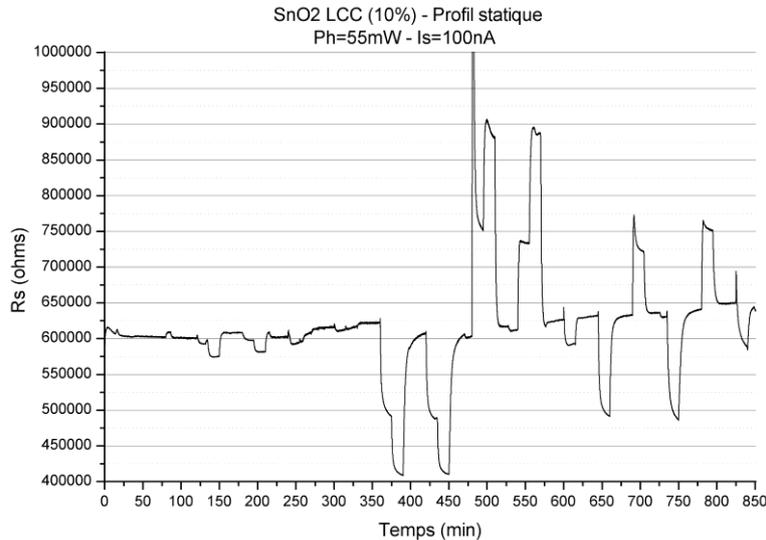


Figure 103. Réponse brute du SnO₂ LCC à 55 mW (500°C)

On constate que le capteur réagit à la quasi-totalité des injections. La seule réponse très faible est celle au NH₃. La valeur stabilisée sous air (600 kΩ) est atteinte en moins d'une minute. Il faut tout de même noter que le calibrage a lieu avant le lancement des mesures, et que celui-ci contribue à une stabilisation plus rapide.

Le multicapteur serait donc constitué d'une puce (SnO₂ LCC) qui donnerait une information rapide sur un évènement en train de se produire (pic de pollution ou retour à une atmosphère plus pure), et de trois puces (ZnO, CuO et SnO₂ LCC) qui donneraient des informations qualitatives et quantitatives, en permettant la reconnaissance des gaz et en fournissant la gamme de concentrations.

Le capteur ainsi amélioré est présenté ci-dessous. Les conditions des dépôts sont indiquées en vert et le protocole de fonctionnement en bleu.

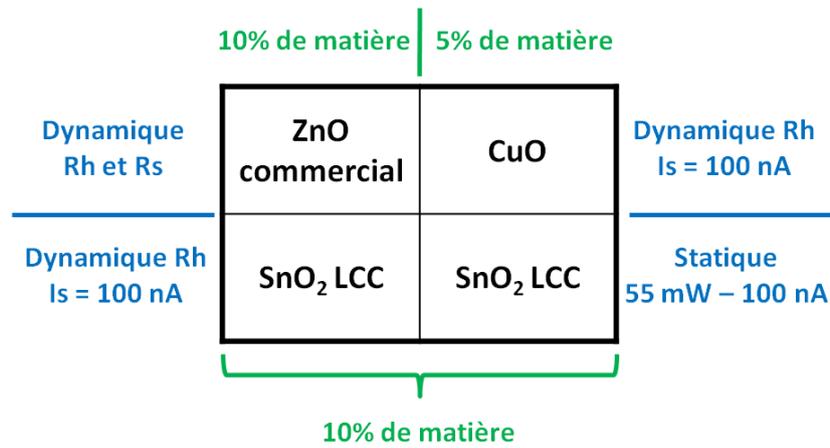


Figure 104. Proposition de multicapteur amélioré

Conclusion du chapitre 3

L'objet du troisième et dernier chapitre de ce manuscrit était la validation du fonctionnement du multicapteur et l'évaluation de ses performances.

Pour se faire, nous avons dû adapter le banc de dilution existant au laboratoire pour qu'il soit compatible avec les évolutions proposées. Nous avons ainsi changé la partie matérielle permettant l'acquisition de données, en remplaçant les cartes électroniques conçues spécialement pour une ancienne application par des instruments ayant un champ d'utilisation plus vaste (SMU). Par conséquent, nous avons également dû actualiser la partie logicielle, notamment en adaptant les programmes d'acquisition et de traitement des données à la nouvelle instrumentation.

Nous avons ainsi pu tester divers capteurs possédant des couches sensibles de natures très différentes : SnO_2 déposé par micro-injecteur, capteurs commerciaux avec des couches déposées par sérigraphie, ou encore du WO_3 déposé par PVD. Cette diversité nous a permis d'explorer différents phénomènes se produisant avec les capteurs MOX. Parmi les caractéristiques étudiées, deux d'entre-elles ont retenu notre attention : l'influence de la température et de l'alimentation de la couche sensible. La première est couramment présentée dans la littérature. Nous avons donc cherché à optimiser le profil spécifique appliqué à nos plateformes. La seconde, moins explorée, s'est révélée également très importante et sa maîtrise permet d'améliorer la sélectivité des capteurs. Un profil dynamique optimal a ainsi été élaboré (cf. **Figure 94a**).

La fin de l'étude a donc consisté à appliquer le profil aux différentes puces du multicapteur sous différentes ambiances gazeuses dans le banc de dilution. L'analyse des données à l'aide d'ACP sur chaque puce a permis la détection de 11 ambiances gazeuses sur 14 et la classification de 9 d'entre-elles. Le SnO_2 commercial n'a pas donné de résultat (résistance sensible trop élevée), et nous avons proposé de le remplacer par du SnO_2 LCC qui serait alimenté en mode isotherme afin d'augmenter les informations fournies par notre système.

À terme, toutes les données fournies par le multicapteur pourront être exploitées par un circuit de traitement (microcontrôleur) pour remonter l'information pertinente (présence d'un gaz et sa gamme de concentration).

Au final, nous proposons la composition d'un multicapteur amélioré, avec les paramètres de fonctionnement associés, qui pourront satisfaire presque entièrement au cahier des charges initial délivré par Renault.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La détection rapide de gaz polluants pénétrant dans un habitacle automobile est un enjeu majeur pour la santé et le confort des passagers. Cela nécessite la capacité de relever la présence de faibles quantités de ces composés. Les principaux polluants présents dans la circulation automobile sont : le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, l'ammoniac, les aldéhydes, les hydrocarbures et les gaz soufrés. Tous ces gaz ou catégories de gaz sont cancérigènes et/ou nauséabonds. À cette liste s'ajoutent les particules fines qui engendrent des problèmes pulmonaires. Il existe à ce jour deux solutions pour réduire la quantité introduite de ces composés dans l'habitacle : l'ajout d'un filtre à charbon actif et l'utilisation de capteurs de gaz associés à la fermeture des volets de recyclage. La première solution permet de réduire significativement la pénétration de certains éléments (divisée de moitié), mais le CO, le NO₂ et les particules très fines ne sont pas arrêtées. C'est pourquoi il est préférable de l'associer avec la seconde solution qui est actuellement en cours de développement chez de nombreux constructeurs. Lorsque le volet de recyclage est fermé, la quantité de polluants est divisée par trois. Un capteur sensible et rapide est donc nécessaire. Les capteurs semi-conducteurs possèdent ces qualités. Ils ont aussi l'avantage d'être produits à partir de procédés de microélectronique et donc d'avoir des coûts de fabrication faibles en gros volume (quelques euros). Les capteurs actuels fonctionnent en « relatif », c'est-à-dire que la dérivée de la courbe de mesure est calculée et qu'une variation de sa valeur indique un changement d'ambiance gazeuse. Le principal défaut de cette méthode est qu'il n'y a aucun repère pour l'ambiance initiale et donc pour la suite des mesures. Une alternative à cela consiste à travailler en « absolu », c'est-à-dire que l'information fournie en sortie du système est la concentration (ou la gamme) des composés détectés. Cela sous-entend que le capteur est capable de discriminer les différents gaz. Or il s'agit du principal point faible des capteurs semi-conducteurs. Les travaux de recherche menés au cours de cette étude ont donc été dans ce sens : mettre au point un système capable de détecter rapidement et sélectivement de faibles quantités de gaz.

Prenant comme point de départ les travaux présents dans la littérature et les recherches antérieures réalisées au sein de notre laboratoire, nous avons conçu et fabriqué un multicapteur de gaz à oxydes métalliques dédié à notre application. Ces structures sont constituées de deux éléments : une plateforme chauffante et une couche sensible à base d'oxydes métalliques. Le premier élément permet le contrôle physico-chimique du second par la température.

L'étape d'optimisation du composant a été effectuée à l'aide d'un logiciel de simulations multiphysiques (COMSOL). Différents designs ont été implémentés, ce qui a permis d'obtenir un design et une structure améliorée avec un nombre d'étapes du procédé

technologique diminué et des performances thermiques améliorées. La première amélioration a consisté à réaliser les métallisations des résistances chauffantes et sensibles sur un même niveau lors d'une même étape technologique. Cette modification présente tout d'abord l'avantage de réduire les coûts de fabrication. L'imbrication des résistances sur un même niveau a nécessité un ajustement de leurs géométries. Ces changements ont été effectués de manière à obtenir une meilleure répartition thermique et à réduire le gradient de température de la couche sensible. Celui-ci a été diminué de 20°C, passant de 70 à 50°C. Cette étude thermoélectrique a été validée par comparaison à des mesures physiques sous caméra infrarouge. Nous avons obtenu une bonne corrélation entre les deux méthodes. Une étude thermomécanique a été par la suite menée, mais des améliorations restent à faire pour obtenir un modèle robuste et proche de la réalité. Enfin, ce design a supprimé les problèmes de court-circuit parfois observé sur les structures précédentes.

La fabrication du multicapteur a été réalisée sur la base de ces évolutions et en associant 4 cellules sur une même puce. Ces cellules constituent 4 capteurs indépendants contrôlables séparément même si les bornes de références ont été reliées. Différentes couches sensibles ont été sélectionnées pour être déposées sur ces cellules par jet d'encre. Une étude spécifique a été menée pour optimiser l'intégration des dépôts par cette technique dans l'ensemble du procédé. Différents matériaux ont été testés et nous sommes parvenus à obtenir des signaux électriques exploitables pour trois poudres : ZnO, CuO et SnO₂ LCC. D'autres préparations n'ont pas pu être éprouvées : la mise en suspension de WO₃ n'a pas pu être faite et la résistance électrique du SnO₂ commercial s'est révélée trop élevée. Les couches testées ont présenté d'autres défauts : un manque d'adhérence à la surface de la plateforme (notamment le CuO) et une dérive temporelle de la résistance qui engendre une dérive de sensibilité. La résolution de ces problèmes est une voie d'étude obligatoire pour l'industrialisation de ces multicapteurs.

Les tests sous gaz du multicapteur ont été exécutés sur un banc de dilution développé au laboratoire et adapté dans le cadre de ces travaux de thèse. Une étude approfondie du mode de fonctionnement des puces a été menée en vue d'établir un protocole optimisé. Nous avons mis en évidence la nécessité de travailler avec un profil dynamique de températures qui permet d'accroître la sensibilité et la sélectivité des capteurs. À cette approche couramment étudiée dans la littérature, nous avons associé la variation d'un paramètre plus méconnu : l'alimentation de la couche sensible. Il s'est avéré que son contrôle peut significativement améliorer les caractéristiques de détection, étant donné que son influence est différente selon la nature de la couche sensible. Ainsi, les réponses du ZnO sont différentes selon la valeur du courant et une inversion du sens des réponses à l'acétaldéhyde a été observée pour une des

valeurs ; à l'inverse, la variation du courant n'a aucune influence sur les réponses du SnO₂ LCC. L'analyse multivariée (ACP) des mesures réalisées dans des conditions contrôlées et stabilisées a permis la détection et la classification de la plupart des gaz ciblés. Chaque type d'oxyde métallique a présenté un comportement particulier aux différentes ambiances. Par exemple, le CuO ne réagit qu'en présence d'acétaldéhyde, ce qui permet une bonne classification de ce gaz. Les ACP ont été effectuées sur chaque puce pour les différentes températures pour un courant optimal choisi ; il serait intéressant de mettre en œuvre une analyse sur l'ensemble des courants afin de voir si ces informations supplémentaires permettraient d'améliorer encore la classification ; cela n'a pas pu être fait par manque de temps. Notre système nous a permis de classer 11 mélanges sur 14 et de différencier de faibles valeurs de concentrations (0,2 ppm de NO₂, 2 ppm de C₂H₄O, 100 ppm de CO). En revanche, le NH₃ n'est que difficilement détectable. Pour améliorer cela, il pourrait être intéressant d'introduire des dopants en petite quantité (tels que des métaux nobles comme le platine, le palladium ou l'or) dans les matériaux sensibles, afin d'améliorer la sensibilité et/ou la sélectivité. L'ajout d'une puce contrôlée en mode isotherme peut aussi ajouter une information supplémentaire au système (variations de la résistance brute).

Afin de valider le fonctionnement de notre multicapteur en conditions réelles d'utilisation, un roulage est prévu prochainement. La structure sera installée à l'emplacement du capteur actuel (dans le HVAC). Il sera ainsi possible d'analyser et de comparer les données entre les gaz réels et synthétiques. Nous pourrions aussi en déduire les performances actuelles de notre multicapteur et évaluer les améliorations à effectuer.

Un autre axe d'étude à appréhender pour compléter ces travaux est la mise au point d'un système « temps réel », c'est-à-dire une analyse des données au fur et à mesure du test, et non *a posteriori* tel que nous le faisons actuellement. Il s'agit de l'aboutissement de la mise au point de ce système embarqué. Une solution envisagée est l'automatisation des ACP de chaque capteur à la fin de chaque cycle du profil dynamique. Les informations fournies peuvent être traitées à l'aide d'arbres de décisions et représentées graphiquement sur un afficheur de type « radar » (ou « compas ») qui indiquerait les substances détectées. Pour compléter la portabilité du système, il serait nécessaire de remplacer les SMU utilisés pour alimenter les puces par des composants électroniques standards. Cette simplification est envisageable étant donné que le protocole d'alimentation du multicapteur a été élaboré. Il reste tout de même à figer les gammes de grandeur des résistances sensibles et à essayer de les uniformiser si l'on souhaite simplifier au maximum l'électronique embarquée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

- [1] **81/462/CEE: Décision du Conseil, du 11 juin 1981, concernant la conclusion de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance**
Journal officiel n° L 171 du 27/06/1981 p. 0011 – 0024
- [2] **93/361/CEE: Décision du Conseil du 17 mai 1993 concernant l'adhésion de la Communauté au protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de 1979 relatif à la lutte contre les émissions d'oxydes d'azote ou leurs flux transfrontières**
Journal officiel n° L 149 du 21/06/1993 p. 0014 – 0015
- [3] **2001/379/CE: Décision du Conseil du 4 avril 2001 relative à l'approbation, au nom de la Communauté européenne, du protocole à la convention de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance relatif aux métaux lourds**
Journal officiel n° L 134 du 17/05/2001 p. 0040 – 0040
- [4] **2003/507/CE: Décision du Conseil du 13 juin 2003 portant approbation de l'adhésion de la Communauté européenne au protocole à la Convention de 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique**
Journal officiel n° L 179 du 17/07/2003 p. 0001 – 0002
- [5] **"Environnement 2010 : notre avenir, notre choix"**
Sixième programme d'action pour l'environnement
- [6] **2006/507/CE: Décision du Conseil du 14 octobre 2004 concernant la conclusion, au nom de la Communauté européenne, de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants**
Journal officiel n° L 209 du 31/07/2006 p. 0001 – 0002
- [7] **Règlement (CE) n° 1005/2009 du Parlement européen et du Conseil du 16 septembre 2009 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE**
Journal officiel n° L 286 du 31/10/2009 p. 0001 – 0030
- [8] **Règlement (CE) n° 715/2007 du Parlement européen et du Conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 5 et Euro 6) et aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE**
Journal officiel n° L 171 du 29/06/2007 p. 0001 – 0016
- [9] **L. Selles, « Emissions des véhicules dans l'Union Européenne et dans le monde »**
Audition publique à l'Assemblée Nationale du 18/10/2005
- [10] **Règlement (CE) n° 443/2009 du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009 établissant des normes de performance en matière d'émissions pour les voitures particulières neuves dans le cadre de l'approche intégrée de la Communauté visant à réduire les émissions de CO₂ des véhicules légers Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE**
Journal officiel n° L 140 du 05/06/2009 p. 0001 – 0015
- [11] **Directive 1999/94/CE du Parlement européen et du Conseil, du 13 décembre 1999, concernant la disponibilité d'informations sur la consommation de carburant et les émissions de CO₂ à l'intention des consommateurs lors de la commercialisation des voitures particulières neuves**
Journal officiel n° L 012 du 18/01/2000 p. 0016 – 0023
- [12] **Directive 2006/40/CE du Parlement européen et du Conseil du 17 mai 2006 concernant les émissions provenant des systèmes de climatisation des véhicules à moteur et modifiant la directive 70/156/CEE du Conseil (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)**
Journal officiel n° L 161 du 14/06/2006 p. 0012 – 0018
- [13] **J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann, "Exhaust gas sensors for automotive emission control"**
Solid State Ionics 152– 153 (2002)
- [14] **Ralf Moos, "Catalysts as Sensors—A Promising Novel Approach in Automotive Exhaust Gas Aftertreatment"**
Sensors 10 (2010)
- [15] **J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann, Exhaust gas sensors for automotive emission control**
Solid State Ionics 152–153 (2002)

- [16] **Jim Mulrooney, John Clifford, Colin Fitzpatrick, Paul Chambers, Elfed Lewis, “A mid-infrared optical fibre sensor for the detection of carbon monoxide exhaust emissions”**
Sensors and Actuators A 144 (2008)
- [17] **G. Korotcenkov, “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?”**
Materials Science and Engineering B 139 (2007)
- [18] **N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, “Metal oxide-based gas sensor research: How to?”**
Sensors and Actuators B 121 (2007)
- [19] **« Air Quality Sensor: Volkswagen»**
<http://www.volkswagen.co.uk/technology/glossary/air-quality-sensor>
- [20] **T. Tille, “Automotive suitability of air quality gas sensors”**
Sensors and Actuators B 170 (2012)
- [21] **“Qualité de l’air dans l’habitable”**
http://www.renault.com/fr/Innovation/eco-technologies/Documents_Without_Moderation/qualit%C3%A9%20air%20habitable.pdf

Chapitre 1

- [22] **A. Bielanski, J. Deren, J. Haber, “Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts”**
Nature, 179 (1957)
- [23] **Figaro Engineering Inc.**
<http://www.figaro.co.jp/en/top.html>
- [24] **Science Direct**
<http://www.sciencedirect.com/>
- [25] **V. Demarne, “Réalisation d’un capteur de gaz intégré sur silicium, étude des mécanismes physicochimiques liés au fonctionnement de ces capteurs, dans le cas de couches minces de dioxydes d’étain pur et dopé”**
Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1991)
- [26] **H. Geistlinger, “Electron Theory of Thin-Film Gas Sensors”**
Sensors and Actuators B 17 (1993)
- [27] **N. Yamazoe, “Chemical Sensor Technology”**
Kodansha LTD, Elsevier (1991)
- [28] **D.E. Williams, S.R. Aliwell, K.F.E. Pratt, D.J. Caruana, R.L. Jones, R.A. Cox, G.M. Hansford, J. Halsall, “Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone”**
Measurement Science and Technology 13 (2002)
- [29] **P.T. Moseley, J. Norris, D.E. Williams, “Techniques and Mechanisms in Gas Sensing”**
Adam Hilger (1991)
- [30] **G. Williams, G.S.V. Coles, “A study of tin-dioxide gas-sensors thermo-chemistry under conditions of varying oxygen partial pressure”**
Sensors and Actuators B 24 (1995)
- [31] **V. Golovanov, J.L. Solis, V. Lantto, S. Leppavuori, “Different thick-film methods in printing of one-electrode semiconductor gas sensors”**
Sensors and Actuators B 34 (1996)
- [32] **G. Korotcenkov, “Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report”**
Sensors and Actuators B 121 (2007)
- [33] **B. Bhooloka Rao, “Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour”**
Sensors and Actuators B 64 (2000)

- [34] **G. Yan, Z. Tang, P.C.H. Chan, J.K.O. Sin, I. Hsing, Y. Wang, “An experimental study on high-temperature metallization for micro-hotplate-based integrated gas sensors”**
Sensors and Actuators B 86 (2002)
- [35] **S.M. Lee, Y.S. Lee, C.H. Shim, N.J. Choi, B.S. Joo, Kap-Duk Song, J.S. Huh, D.D. Lee, “Three electrodes gas sensor based on ITO thin film”**
Sensors and Actuators B 93 (2003)
- [36] **D.S. Lee, G.H. Rue, J.S. Huh, S.D. Choi, D.D. Lee, “Sensing characteristics of epitaxially-grown tin oxide gas sensor on sapphire substrate”**
Sensors and Actuators B 77 (2001)
- [37] **I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar, “Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance”**
Sensors and Actuators B 73 (2001)
- [38] **V. Aroutiounian, “Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells”**
International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007)
- [39] **S.H. Wang, T.C. Chou, C.C. Liu, “Nano-crystalline tungsten oxide NO₂ sensor”**
Sensors and Actuators B 94 (2003)
- [40] **B. Timmer, W. Olthuis, A. van den Berg, “Ammonia sensors and their applications – a review”**
Sensors and Actuators B 107 (2005)
- [41] **F. Parret, “Méthode d’analyse sélective et quantitative d’un mélange gazeux à partir d’un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire”**
Thèse de l’Institut National Polytechnique de Toulouse (2006)
- [42] **J. Wang, P. Zhang, J.Q. Qi, P.J. Yao, “Silicon-based micro-gas sensors for detecting formaldehyde”**
Sensors and Actuators B 136 (2009)
- [43] **D. Vincenzi, M. A. Butturi, V. Guidi, M. C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, F. Giacomozzi, M. Zen, G. U. Pignatelli, A. A. Vasiliev, A. V. Pisliakov, “Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate”**
Sensors and Actuators B 77 (2001)
- [44] **A. Tischner, T. Maier, C. Stepper, A. Köck, “Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide”**
Sensors and Actuators B 134 (2008)
- [45] **D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello, “Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors”**
Sensors and Actuators B 141 (2009)
- [46] **T. Lalinsky, “GaAs based micromachined thermal converter for gas sensors”**
Sensors and Actuators A 142 (2008)
- [47] **C. Rossi, P. Temple-Boyer et D. Estève, “Realization and performance of thin SiO₂/SiN_x membrane for microheater applications”**
Sensors and Actuators A 64 (1998)
- [48] **C. Dücsö, É. Vázsonyi, M. Ádám, I. Szabó, I. Bársony, J.G.E. Gardeniers, A. van den Berg, “Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation”**
Sensors and Actuators A 60 (1997)
- [49] **e2v, “Gas sensors”**
<http://www.e2v.com/>
- [50] **C. Alépée, “Technologies for High Temperature Silicon Microreactors”**
Thèse de l’Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2001)
- [51] **D.S. Lee, J.W. Lim, S.M. Lee, J.S. Huh, D.D. Lee, “Fabrication and characterization of micro-gas sensor for nitrogen oxides gas detection”**
Sensors and Actuators B 64 (2000)

- [52] W.H. Tao, C.H. Tsai, “H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabrication by micromachining”
Sensors and Actuators B 81 (2002)
- [53] F. Parret, P. Menini, A. Martinez, K. Soulantica, A. Maisonnat, B. Chaudret, “Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode”
Sensors and Actuators B 118 (2006)
- [54] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, “Metal oxide-based gas sensor research: How to?”
Sensors and Actuators B 121 (2007)
- [55] H. Ni, H.J. Lee, A.G. Ramirez, “A robust two-step etching process for large-scale microfabricated SiO₂ and Si₃N₄ MEMS membranes”
Sensors and Actuators A 119 (2005)
- [56] M. Józwik, C. Gorecki, A. Sabac, P. Delobellet, M. Kujawińska, “Evaluation of micromechanical properties of buckled SiO_xNy-loaded membranes by combining the Twyman–Green interferometry with nanoindentation and point-wise deflection technique”
Optics and Lasers in Engineering 41 (2004)
- [57] R.Mahamadi, L.Saci, F.Mansour, C.Molliet, P.Temple Boyer, E.Scheid, “Physico-chemical properties of SiO_xNy thin films”
International Journal of Nano and Biomaterials 2 (2009)
- [58] G. Yan, Z. Tang, P.C.H. Chan, J.K.O. Sin, I-M. Hsing, Y. Wang, “An experimental study on high-temperature metallization for micro-hotplate-based integrated gas sensors”
Sensors and Actuators B 86 (2002)
- [59] Y. Sakurai, H.S. Jung, T. Shimanouchi, T. Inoguchi, S. Morita, R. Kuboi, K. Natsukawa, “Novel array-type gas sensors using conducting polymers, and their performance for gas identification”
Sensors and Actuators B 83 (2002)
- [60] Y.S. Shim, H.G. Moon, D.H. Kim, H.W. Jang, C.Y. Kang, Y.S. Yoon, S.J. Yoon, “Transparent conducting oxide electrodes for novel metal oxide gas sensors”
Sensors and Actuators B 160 (2011)
- [61] ANSYS
<http://www.ansys.com/>
- [62] COMSOL
<http://www.comsol.com/>
- [63] CATIA
<http://www.3ds.com/products-services/catia/>
- [64] G. Velmathi, N. Ramshanker, S. Mohan, “2D Simulations and Electro-Thermal Analysis of Micro-Heater Designs Using COMSOL for Gas Sensor Applications”
COMSOL Conference 2010 India
- [65] V. Bansal, A. Gurjar, D. Kumar, B. Prasad, “3-D Design, Electro-Thermal Simulation and Geometrical Optimization of spiral Platinum Micro-heaters for Low Power Gas sensing applications using COMSOL”
COMSOL Conference 2011 Bangalore
- [66] Z. Zhang, C. Yina, C. Tao, B. Zhu, N. Dong, “Design and optimization of planar structure micro-hotplate”
SREE Conference on Engineering Modeling and Simulation 2011
- [67] A. Vergara, E. Llobet, J. Brezmes, P. Ivanov, C. Cane, I. Gracia, X. Vilanova, X. Correig, “Quantitative gas mixture analysis using temperature-modulated micro-hotplate gas sensors: Selection and validation of the optimal modulating frequencies”
Sensors and Actuators B 123 (2007)
- [68] K. An Ngo, “Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz”
Thèse de l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III (2006)
- [69] S. De Vito, M. Piga, L. Martinotto, G. Di Francia, “CO, NO₂ and NO_x urban pollution monitoring with on-field calibrated electronic nose by automatic bayesian regularization”
Sensors and Actuators B 143 (2009)

- [70] A.A. Tomchenko, G.P. Harmer, B.T. Marquis, J.W. Allen, “Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases”
Sensors and Actuators B 93 (2003)
- [71] N.V. Hieu, H.V. Vuong, N.V. Duy, N.D. Hoa, “A morphological control of tungsten oxide nanowires by thermal evaporation method for sub-ppm NO₂ gas sensor application”
Sensors and Actuators B 171 (2012)
- [72] J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, M. Matsuoka, “Sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide based thin film sensors prepared by electron beam evaporation”
Sensors and Actuators B 83 (2002)
- [73] J.L. Solis, S. Saukko, L.L. Kish, C.G. Granqvist, V. Lantto, “Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature”
Sensors and Actuators B 77 (2001)
- [74] C. Zhang, A. Boudiba, M.G. Olivier, R. Snyders, M. Debliquy, “Sensing properties of Pt/Pd activated tungsten oxide films grown by simultaneous radio-frequency sputtering to reducing gases”
Sensors and Actuators B 175 (2012)
- [75] M. Kormunda, J. Pavlik, A. Mackova, P. Malinsky, “Characterization of off-axis single target RF magnetron co-sputtered iron doped tin oxide films”
Surface and Coatings Technology 205 (2010)
- [76] A.J. Niskanen, A. Varpula, M. Utriainen, G.i Natarajan, D.C. Cameron, S. Novikov, V.M. Airaksinen, J. Sinkkonen, S. Franssil, “Atomic layer deposition of tin dioxide sensing film in microhotplate gas sensors”
Sensors and Actuators B 148 (2010)
- [77] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, “Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO₂ nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics”
Sensors and Actuators B 154 (2011)
- [78] J. Zhao, S. Wu, J. Lui, H. Liu, S. Gong, D. Zhou, “Tin oxide thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition and the characteristics on gas detection”
Sensors and Actuators B 145 (2010)
- [79] M. Morozova, P. Kluson, J. Krysa, P. Dzik, M. Vesely, O. Solcova, “Thin TiO₂ films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol–gel composition”
Sensors and Actuators B 160 (2011)
- [80] J. Kukkola, E. Jansson, A. Popov, J. Lappalainen, J. Mäklin, N. Halonen, G. Tóth, A. Shchukarev, J.-P. Mikkola, H. Jantunen, K. Kordás, J. Hast, T. Hassinen, A. Sunnari, K. Jokinen, H. Haverinen, R. Sliz, G. Jabbour, T. Fabritiuc, R. Myllylä, A. Vasiliev, N. Zaretskiy, “Novel printed nanostructured gas sensors”
Procedia Engineering 25 (2011)
- [81] J.-P. Viricelle, B. Riviere, C. Pijolat, “Optimization of SnO₂ screen-printing inks for gas sensor applications”
Journal of the European Ceramic Society 12 (2005)
- [82] E. Llobet, P. Ivanov, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, “Screen-printed nanoparticle tin oxide films for high-yield sensor microsystems”
Sensors and Actuators B 96 (2003)
- [83] M. Batzill, U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide”
Progress in Surface Science 79 (2005)
- [84] M.H. Shahrokh Abadi, M.N. Hamidon, A.H. Shaari, N. Abdullah, R. Wagiran, N. Misron, “Nanocrystalline SnO₂-Pt Thick Film Gas Sensor for Air Pollution Applications”
Sensors and Transducers 125 (2011)
- [85] M.N. Abbas, G.A. Moustafa, W. Gopel, “Multicomponent analysis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors”
Analytica Chimica Acta 431 (2001)

- [86] N. Bârsan, M. Hübner, U. Weimar, “Conduction mechanisms in SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H₂ in different oxygen backgrounds”
Sensors and Actuators B 157 (2011)
- [87] 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 54 (2009)
- [88] J.G. Lu, P. Chang, Z. Fan, “ Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications”
Materials Science and Engineering 52 (2006)
- [89] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu , “Heterojunction with ZnO polycrystalline thin films for optoelectronic devices applications”
Microelectronic Engineering 51-52 (2000)
- [90] M. Selvakumar, D.K. Bhat, A.M. Aggarwal, S.P. Iyer, G. Sravani, “Nano ZnO-activated carbon composite electrodes for supercapacitors”
Physica B: Condensed Matter 405 (2010)
- [91] N. Brilis, D. Tsamakidis, H. Ali, S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis, “Electrical conduction effects at low temperatures in undoped ZnO thin films grown by Pulsed Laser Deposition on Si substrates”
Thin Solid Films 516 (2008)
- [92] Y. Li, Jian Gong, G. He, Y. Deng, “Enhancement of photoresponse and UV-assisted gas sensing with Au decorated ZnO nanofibers”
Materials Chemistry and Physics 134 (2012)
- [93] J. Xu, Y. Yu, X. He, J. Sun, F. Liu, G. Lu, “Synthesis of hierarchical ZnO orientation-ordered film by chemical bath deposition and its gas sensing properties”
Materials Letters 81 (2012)
- [94] M. Hübner, C.E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, U. Weimar, CO sensing mechanism with WO₃ based gas sensors
Sensors and Actuators B 151 (2010)
- [95] D.V. Dao, K. Shibuyab, T.T. Buia, S. Sugiyama, “Micromachined NH₃ Gas Sensor with ppb-level Sensitivity Based on WO₃ Nanoparticles Thinfilm”
Procedia Engineering 25 (2011)
- [96] R. Ionescu, A. Hoel, C.G. Granqvist, E. Llobet, P. Heszler, “Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors”
Sensors and Actuators B 104 (2005)
- [97] H. Liu, H. Ma, W. Zhou, W. Liu, Z. Jie, X. Li, “Synthesis and gas sensing characteristic based on metal oxide modification multi wall carbon nanotube composites”
Applied Surface Science 258 (2012)
- [98] S. Basu, P. Bhattacharyya, “Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors”
Sensors and Actuators B 173 (2012)
- [99] M.K. Verma, V. Gupta, “A highly sensitive SnO₂–CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas”
Sensors and Actuators B 166-167 (2012)
- [100] A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, “Low temperature operating SnO₂ thin film sensor loaded with WO₃ micro-discs with enhanced response for NO₂ gas”
Sensors and Actuators B 161 (2012)
- [101] Y. Wan, J. Liu, X. Fu, X. Zhang, F. Meng, X. Yu, Z. Jin, L. Kong, J. Liu, “Modification of coral-like SnO₂ nanostructures with dense TiO₂ nanoparticles for a self-cleaning gas sensor”
Talanta 95 (2012)
- [102] S. Xu, Y. Shi, “Low temperature high sensor response nano gas sensor using ITO nanofibers”
Sensors and Actuators B 143 (2009)

- [103] **A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi, “NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: Progress and perspectives”**
Sensors and Actuators B 171-172 (2012)
- [104] **Y. Mo, Y. Okawa, M. Tajima, T. Nakai, N. Yoshiike, K. Natukawa, “Micro-machined gas sensor array based on metal film micro-heater”**
Sensors and Actuators B 79 (2001)
- [105] **V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.I. Grebennikov, V.V. Kisin, “Current–Voltage Characteristics of Thin-Film Gas Sensor Structures Based on Tin Dioxide”**
Technical Physics Letters 31 (2005)
- [106] **K. Frank, H. Kohler, U. Guth, “Influence of the measurement conditions on the sensitivity of SnO₂ gas sensors operated thermo-cyclically”**
Sensors and Actuators B 143 (2009)
- [107] **T.S. Kim, Y.B. Kim, K.S. Yoo, G.S. Sung, H.J. Jung, “Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO₃ thin films as an NO_x gas sensor”**
Sensors and Actuators B 62 (2000)
- [108] **S. De Vito, M. Piga, L. Martinotto, G. Di Francia, “CO, NO₂ and NO_x urban pollution monitoring with on-field calibrated electronic nose by automatic bayesian regularization”**
Sensors and Actuators B 143 (2009)
- [109] **A.A. Tomchenko, G.P. Harmer, B.T. Marquis, J.W. Allen, “Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases”**
Sensors and Actuators B 93 (2003)
- [110] **M.K. Muezzinoglu, A. Vergara, R. Huerta, M.I. Rabinovich, “A sensor conditioning principle for odor identification”**
Sensors and Actuators B 146 (2010)
- [111] **S. Fuchs, P. Strobel, M. Siadat, M. Lumbreras, “Evaluation of unpleasant odor with a portable electronic nose”**
Materials Science and Engineering C 28 (2008)
- [112] **S. M. Hosseini-Golgoob, F. Hossein-Babaei, “Assessing the diagnostic information in the response patterns of a temperature-modulated tin oxide gas sensor”**
Measurement Science and Technology 22 (2011)
- [113] **A. Vergara, E. Llobet, E. Martinelli, C. Di Natale, A. D’Amico, X. Correig, “Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments”**
Sensors and Actuators B 122 (2007)
- [114] **F. Hossein-Babaei, A. Amini, “A breakthrough in gas diagnosis with a temperature-modulated generic metal oxide gas sensor”**
Sensors and Actuators B 166-167 (2012)
- [115] **A. Ponzoni, A. Depari, E. Comini, G. Faglia, A. Flammini, G. Sberveglieri, “Response dynamics of metal oxide gas sensors working with temperature profile protocols”**
Procedia Engineering 25 (2011)
- [116] **L. You, X. He, D. Wang, P. Sun, Y.F. Sun, X.S. Liang, Y. Du, G.Y. Lu, “Ultrasensitive and low operating temperature NO₂ gas sensor using nanosheets assembled hierarchical WO₃ hollow microspheres”**
Sensors and Actuators B 173 (2012)
- [117] **A. De Marcellis, G. Ferri, P. Mantenuto, “Analog Wheatstone bridge-based automatic interface for grounded and floating wide-range resistive sensors”**
Sensors and Actuators B 183 (2013)
- [118] **R.K. Sharma, P.C.H. Chan, Z. Tang, G. Yan, I.M. Hsing, J.K.O. Sin, “Investigation of stability and reliability of tin oxide thin-film for integrated micro-machined gas sensor devices”**
Sensors and Actuators B 81 (2001)
- [119] **S. Birlasekaran, Y. Jianhong, “Frequency response characteristics of gas sensors”**
Measurement 26 (1999)

- [120] **N. Barsan, U. Weimar, “Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors”**
Journal of Electroceramics 7 (2001)
- [121] **N. Barsan, U. Weimar, “Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity”**
Journal of Physics: Condensed Matter 15 (2003)
- [122] **J. Ding, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik, “Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensor”**
Sensors and Actuators B 77 (2001)
- [123] **V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.I. Grebennikov, V.V. Kisin, “Current–voltage characteristics of thin-film gas sensor structures based on tin dioxide”**
Technical Physics Letters 31 (2007)
- [124] **A. Varpula, S. Novikov, J. Sinkkonen, M. Utriainen, “Bias dependent sensitivity in metal-oxide gas sensors”**
Sensors and Actuators B 131 (2008)
- [125] **S.M.A. Durrani, M.F. Al-Kuhaili, I.A. Bakhtiari, M.B. Haider, “Investigation of the Carbon Monoxide Gas Sensing Characteristics of Tin Oxide Mixed Cerium Oxide Thin Films”**
Sensors 12 (2012)
- [126] **S.M.A. Durrani, M.F. Al-Kuhaili, “Effect of biasing voltages and electrode metals and materials on the sensitivity of electron beam evaporated HfO₂ thin film CO sensor”**
Materials Chemistry and Physics 109 (2008)
- [127] **Z. Liu, M. Miyauchi, T. Yamazaki, Y. Shen, “Facile synthesis and NO₂ gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres”**
Sensors and Actuators B 140 (2009)
- [128] **F. Ménéil, “Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques”**
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 4 (2001)
- [129] **J. Zosel, D. Tuchtenhagen, K. Ahlborn, U. Guth, “Mixed potential gas sensor with short response time”**
Sensors and Actuators B 130 (2008)
- [130] **J.C. Li, X.B. Han, Y.H. Jiang, D.C. Ba, “Theoretical study of the gas sensitivity and response time of metal oxide thin films”**
Thin Solid Films 520 (2011)
- [131] **A.C. Romain, J. Nicolas, “Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview”**
Sensors and Actuators B 146 (2010)
- [132] **G. Korotcenkov, B.K. Cho, “The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization”**
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 58 (2012)
- [133] **A. Varpula, S. Novikov, A. Haarahiltunen, P. Kuivalainen, “Transient characterization techniques for resistive metal-oxide gas sensors”**
Sensors and Actuators B 159 (2011)
- [134] **T. Stoycheva, S. Vallejos, C. Blackman, S.J.A. Moniz, J. Calderer, X. Correig, “Important considerations for effective gas sensors based on metal oxide nanoneedles films”**
Sensors and Actuators B 161 (2012)
- [135] **M. Siadat, H. Sambemana, M. Lumbreras, “New Transient Feature for Metal Oxide Gas Sensor Response Processing”**
Procedia Engineering 47 (2012)
- [136] **G. Kiriakidis, K. Moschovis, I. Kortidis, V. Binas, “Ultra-low gas sensing utilizing metal oxide thin films”**
Vacuum 86 (2012)
- [137] **C. Tropis, “Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂”**
Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III (2010)

- [138] **X.J. Huang, Y.K. Choi, K.S. Yun, E. Yoon, “Oscillating behaviour of hazardous gas on tin oxide gas sensor: Fourier and wavelet transform analysis”**
Sensors and Actuators B 115 (2006)
- [139] **L. Zhang, F. Tian, X. Peng, L. Dang, G. Li, S. Liu, C. Kadri, “Standardization of metal oxide sensor array using artificial neural networks through experimental design”**
Sensors and Actuators B 177 (2013)
- [140] **D.S. Vlachos, D.K. Fragoulis, J.N. Avaritsiotis, “An adaptive neural network topology for degradation compensation of thin film tin oxide gas sensors”**
Sensors and Actuators B 45 (1997)
- [141] **C. Casenave, “Time-local formulation and identification of implicit Volterra models by use of diffusive representation”**
Automatica 47 (2011)
- [142] **J.W. Gardner, P.N. Barlett, “Electronic Noses: Principles and Applications”**
Oxford University Press (1999)
- [143] **M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella, “Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array”**
Sensors and Actuators B 81 (2001)
- [144] **O. Helli, M. Siadat, M. Lumbreras, “Qualitative and quantitative identification of H₂S/NO₂ gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array”**
Sensors and Actuators B 103 (2004)
- [145] **S. Zhang, C. Xie, M. Hu, H. Li, Z. Bai, D. Zeng, “An entire feature extraction method of metal oxide gas sensors”**
Sensors and Actuators B 132 (2008)
- [146] **T. Nowotny, A.Z. Berna, R. Binions, S. Trowell, “Optimal feature selection for classifying a large set of chemicals using metal oxide sensors”**
Sensors and Actuators B 183 (2013)
- [147] **H. Sundgren, F. Winqvist, I. Lukkari, I. Lundstrom, “Artificial neural networks and gas sensor arrays: quantification of individual components in a gas mixture”**
Measurement Science and Technology 2 (1991)
- [148] **M. Pardo, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Corte, F. Masulli, M. Riani, “A time delay neural network for estimation of gas concentrations in a mixture”**
Sensors and Actuators B 65 (2000)
- [149] **S.T. Kim, M.S. Park, H.M. Kim, “Systematic approach for the evaluation of the optimal fabrication conditions of a H₂S gas sensor with Taguchi method”**
Sensors and Actuators B 102 (2004)
- [150] **“Quelle qualité de l’air en voiture pendant les trajets quotidiens domicile-travail ?”**
Enquête AIRPARIF – AFSSET du 29/10/2009 (2009)
- [151] **« Voitures toxiques : l’enquête de l’ASEF”**
Enquête ASEF de mars 2013 (2013)
- [152] **Mesures et caractérisation de l’air à l’intérieur de l’habitacle de voitures**
Enquête AIRPARIF d’octobre 2007 (2007)
- [153] **J. Abthoff & al., Mercedes Benz AG, “Device for controlling the ventilation of an internal space, particularly in motor vehicles”**
Brevet US 5259813 (1993)
- [154] **Baruschke & al., Behr GmbH & Co., “Device and method for controlling air conduction element of a vehicle”**
Brevet US 5934987 (1999)
- [155] **Daimon & al., Calsonic Corporation & Nissan Motor Co., “Air conditioning intake door control”**
Brevet US 6168515 (2001)
- [156] **C. Berthoud & al., Microchemical Systems S.A., “Système de commande de la ventilation d’un véhicule”**
Brevet EP 1190879 (2002)

- [157] **Y. Kimoto & al., NGK Spark Plug Co. , “Gas detection and automatic ventilation system for vehicle”**
Brevet EP 1398629 (2004)
- [158] **O. Kafer & al., Behr GmbH & Co., “Dispositif de mesure de paramètres de l’air pour un véhicule à moteur”**
Brevet FR 2769366 (1998)
- [159] **K. Ariga & al., Nippondenso Co., “Gas detecting device for vehicle”**
Brevet US 5624639 (1997)
- [160] **F. Erba, “Device to prevent motor vehicles from ambient pollution”**
Brevet EP 1354738 (2003)
- [161] **H. Wieszt, Daimler Benz, “Dispositif et procédé d’aération de l’habitacle d’un véhicule en fonction de la présence de gaz polluant”**
Brevet FR 2763289 (1998)
- [162] **P. Biber & al., Siemens VDO Automotive AG, “Device for controlling an air conducting element in a motor vehicle”**
Brevet US 2008/0284559 (2008)
- [163] **E. Inoue & al., Toyota, “Method of controlling air intake into air conditioned enclosure”**
Brevet US 2005/0282483 (2005)
- [164] **K. D. Frers, Auto Electronics Corporation, “Vehicle harmful gas detection apparatus”**
Brevet US 5750880 (1998)
- [165] **N. Tooru & al., Figaro Engineering Inc., “Air conditioner control device”**
Brevet US 5320577 (1994)
- [166] **H. Rump & al., International Techno Venture Invest Aktiengesellschaft, “Sensor assembly for controlling the ventilation of indoor spaces”**
Brevet US 6004201 (1999)
- [167] **H.K. Sim & al., Auto Electronics Corporation, “Gas detecting sensor and device for controlling system ventilation”**
Brevet US 6276192 (2001)
- [168] **R. Shoji & al., Matsushita Electric Industrial Co., “Gas sensor and fuel cell system and automobile employing the same”**
Brevet US 2006/0169024 (2006)
- [169] **NGK Spark Plug Co.**
<http://www.ngkntk.co.jp/english/index.html>
- [170] **Applied Sensor**
<http://www.appliedsensor.com/>

Chapitre 2

- [171] **P. Yoboue, “Etude technologique pour l’amélioration des performances d’un capteur de gaz à oxyde métallique”**
Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse III (2010)
- [172] **G. Korotcenkov, “The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors”**
Materials Science and Engineering 61 (2008)

Chapitre 3

- [173] **G. Korotcenkov, B.K. Cho, “Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey)”**
Sensors and Actuators B 156 (2011)
- [174] **C. Lemire D.B.B. Lollman, A.A. Mohammad, E. Gillet, K. Aguir, “Reactive R.F. magnetron sputtering deposition of WO₃ thin films”**
Sensors and Actuators B 84 (2002)

ANNEXES

Annexe 1 : Tests sous gaz de capteurs commerciaux

Nous avons pu tester au cours de cette thèse des capteurs de gaz commerciaux de la société e2v, le Mics-4514, constitué des deux puces dédiées à la détection du CO pour l'une et des NO_x pour l'autre. Nous appellerons la puce dédiée au CO « puce CO » et celle aux NO_x « puce NO_x ». Nous avons adapté ces composants à notre banc de test, notamment en adaptant le boîtier, et réalisé des tests statiques sous CO et NO₂. Nous avons récupéré la fiche technique du composant et mis en place le montage afin de respecter au mieux les consignes données.

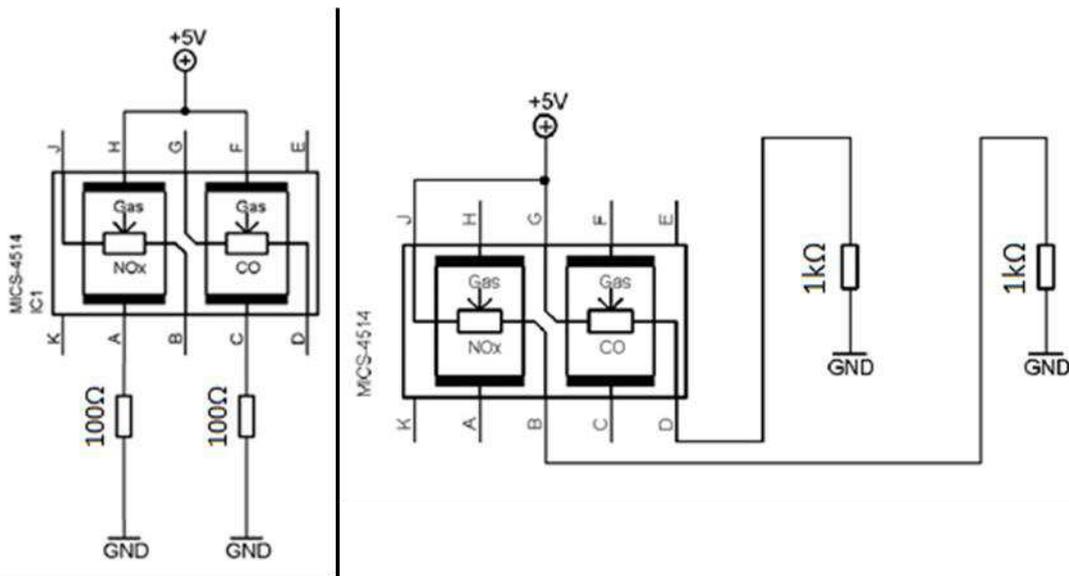


Figure 6. Schéma de montage du capteur Mics-4514, à gauche pour le heater et à droite pour le sense

Etant donné que nous utilisons des SMU pour contrôler les deux résistances du capteur et que le logiciel permettant l'acquisition est déjà configuré avec un certain mode de fonctionnement, nous avons dû adapter les consignes d'alimentation.

Au niveau du heater, la consigne à saisir dans notre système est une puissance ; nous avons donc cherché qu'elle est la puissance correspondant à 5V pour les deux puces ; cette valeur est 145mW dans les deux cas. La fiche technique nous indique également que dans ces conditions, la température de la couche sensible de la puce CO est de 340°C et celle de la puce NO_x de 220°C.

Pour le sense, nous devons adapter le courant ; la tension donnée dans la fiche technique est de 5V ; nous avons appliqué 10μA à la puce CO et 1mA à la puce NO_x afin

d'être proche de cette valeur fournie. Nous avons aussi ajouté les résistances de pieds citées dans la datasheet. L'automatisation des mesures a donc été réalisable avec tous ces paramètres.

Le protocole expérimental utilisé pour évaluer ces capteurs est identique à celui utilisé pour les tests précédents sur le SnO₂ du LCC. Nous avons stabilisé chaque capteur sous air synthétique pendant environ deux heures, puis nous avons injecté les différents gaz pendant 15 minutes avec un intervalle de 30 minutes.

Dans un premier temps, nous avons relevé les réponses des deux puces à 100 ppm de CO et à 5 ppm de NO₂ pour des humidités relatives de 0% et 50%. Voici les réponses normalisées de ces capteurs.

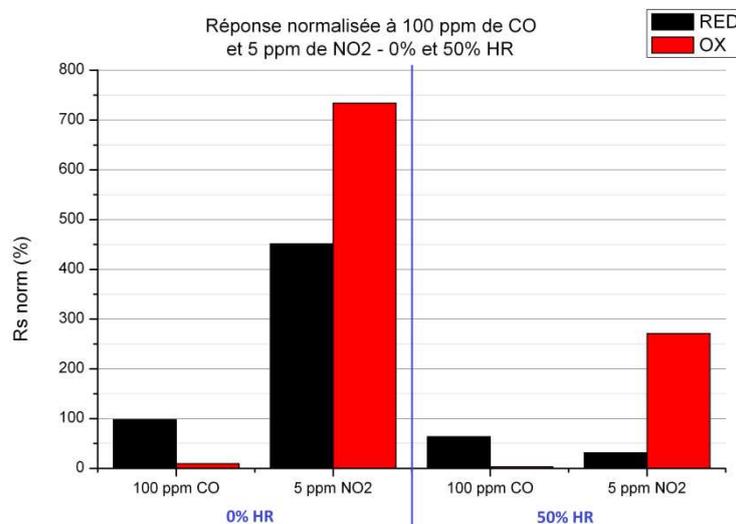


Figure 7. Réponses normalisées des deux puces à 100 ppm de CO et 5 ppm de NO₂ pour 0 et 50% d'humidité relative

Etudions d'abord la puce CO : avec 0% d'humidité relative, la réponse au CO est très forte (proche de 100%, qui est la valeur maximale pour un gaz réducteur d'après notre méthode de normalisation) et forte au NO₂ (450%) ; avec 50% d'humidité relative, la réponse au CO est forte (60%) et très faible au NO₂ (35%).

Ensuite concernant la puce NO_x : les réponses au CO sont très faibles (inférieure à 10%) pour les deux humidités relatives et fortes au NO₂ (270% avec 0% d'humidité relative et 740% avec 50% d'humidité relative).

Ainsi, si l'on regarde uniquement les résultats obtenus avec 50% d'humidité relative, qui correspondent à des valeurs plus proches de mesures en conditions réelles, on constate qu'avec les deux puces on obtient une réponse sélective aux deux gaz. Ainsi, la puce CO ne réagit qu'au CO et la puce NO_x qu'au NO_2 .

Dans un second temps, nous avons regardé la stabilité et la reproductibilité du capteur. Nous avons donc superposé deux tests identiques, le premier ayant été réalisé au début de la campagne de mesure et le second à la fin.

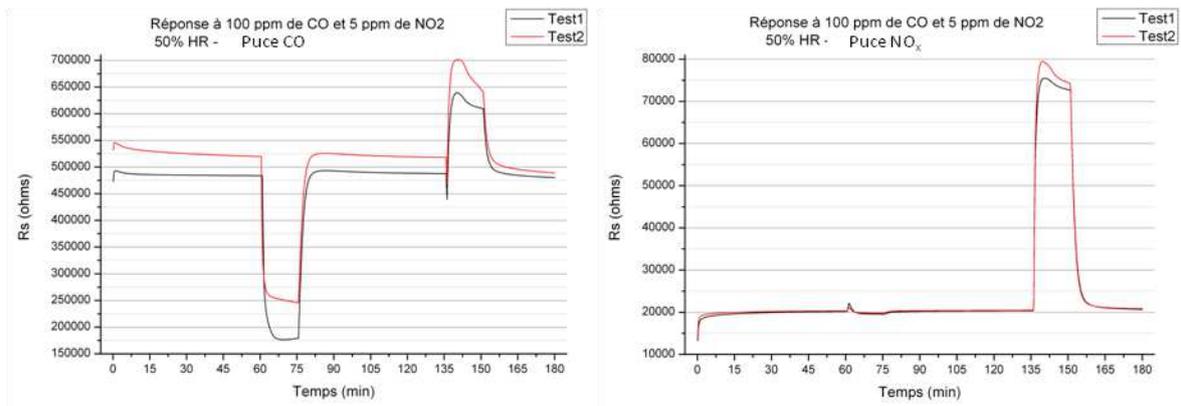


Figure 8. Comparaison du comportement des deux puces pour deux tests identiques

On constate une légère dérive de la ligne de base pour la puce CO et aucune dérive pour la puce NO_x entre les deux tests. L'amplitude des réponses est restée quasi-inchangée. Ces capteurs sont donc relativement stables pour des mesures à moyen terme.

Nous avons aussi remarqué que la résistance sous air de la puce CO est assez élevée (500 k Ω) pour permettre une grande amplitude de la réponse au CO (qui est un gaz réducteur), et qu'à l'inverse la résistance de la puce NO_x est assez faible (20 k Ω), étant donné que le NO_2 est un gaz oxydant.

Ensuite, nous avons testé un second capteur Mics-4514 afin d'étudier leur reproductibilité. Les résistances sous air des deux puces sont quasi-identiques à celles du premier capteur (moins de 10% d'écart), et il en est de même pour les réponses au gaz. Ces capteurs sont donc reproductibles, stables et, à première vue, sélectifs. Pour confirmer leur sélectivité, nous avons injecté des mélanges de gaz et observé leur comportement.

Pour terminer cette étude, nous avons donc injecté simultanément 100 ppm de CO et 5 ppm de NO₂. Mais pour voir l'influence réelle de chaque gaz, nous avons injecté un des deux gaz à tour de rôle avant le mélange. Les étapes de ces tests sont donc : stabilisation sous air, CO, CO+NO₂, air, NO₂, CO+NO₂, air. Les deux puces ont ainsi été testées.

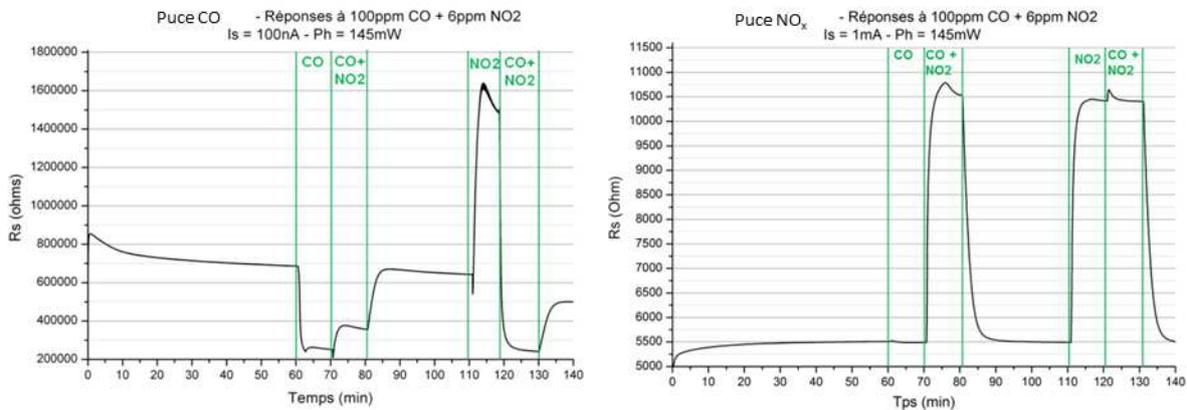


Figure 9. Réponses des deux puces aux mélanges de gaz

Les deux courbes de la figure précédente mettent en évidence la très grande sélectivité de ces deux puces. En effet, lorsque le gaz ciblé (CO pour la puce CO et NO₂ pour la puce NO_x) est présent, seul ou dans un mélange, il n'y a que ce gaz qui est détecté. Un exemple illustrant bien ce phénomène est l'ajout du CO alors que le NO₂ était déjà injecté, avec la puce CO (2^{ème} série d'injections sur le graphique de gauche). Lorsque le NO₂ est seul, la résistance de la puce augmente très fortement, mais dès qu'on y ajoute le CO, la résistance diminue encore plus et réagit comme s'il n'y avait plus de NO₂.

Pour la puce NO_x la sélectivité est aussi grande, mais le comportement est un peu différent. En effet, le CO n'a aucune influence sur la puce, seul le NO₂ est détecté dans n'importe quelle ambiance gazeuse.

La sélectivité de ces capteurs est donc confirmée et la nature des couches sensibles utilisées doit en être la cause. Le LCC avait étudié ces couches à l'aide d'un MEB FEG (Microscope Electronique à Balayage avec canon à effet de champ), en montrant que la couche de la puce CO était à base de SnO₂ et celle de la puce NO_x à base de WO₃, mais aucun dopant n'avait pu être détecté. Ces résultats mettent en doute la nature non-dopée de ces couches, notamment pour le SnO₂ qui doit théoriquement être fortement sensible au NO₂.

Annexe 2 : Validation du choix des couches sensibles et du profil de température par l'intermédiaire des analyses en composantes principales

En combinant les réponses aux gaz cibles des différents matériaux sensibles avec les paliers de températures, nous avons pu valider la pertinence des choix effectués pour nos couches sensibles et pour les températures des paliers du profil dynamique.

Nous avons d'abord regardé, gaz par gaz, la classification des différents matériaux sensibles. Pour cela, nous avons tracé les ACP des réponses sensibles normalisées aux deux concentrations de chaque gaz pur, en fonction des paliers de températures. Nous n'avons pas utilisé le palier à 25 mW (200°C) étant donné la saturation de l'instrumentation à cette température dans le cas du ZnO. De plus, nous n'avons pas étudié le SnO₂ commercial, étant donné sa résistance trop élevée. Voici ci-dessous les ACP obtenues.

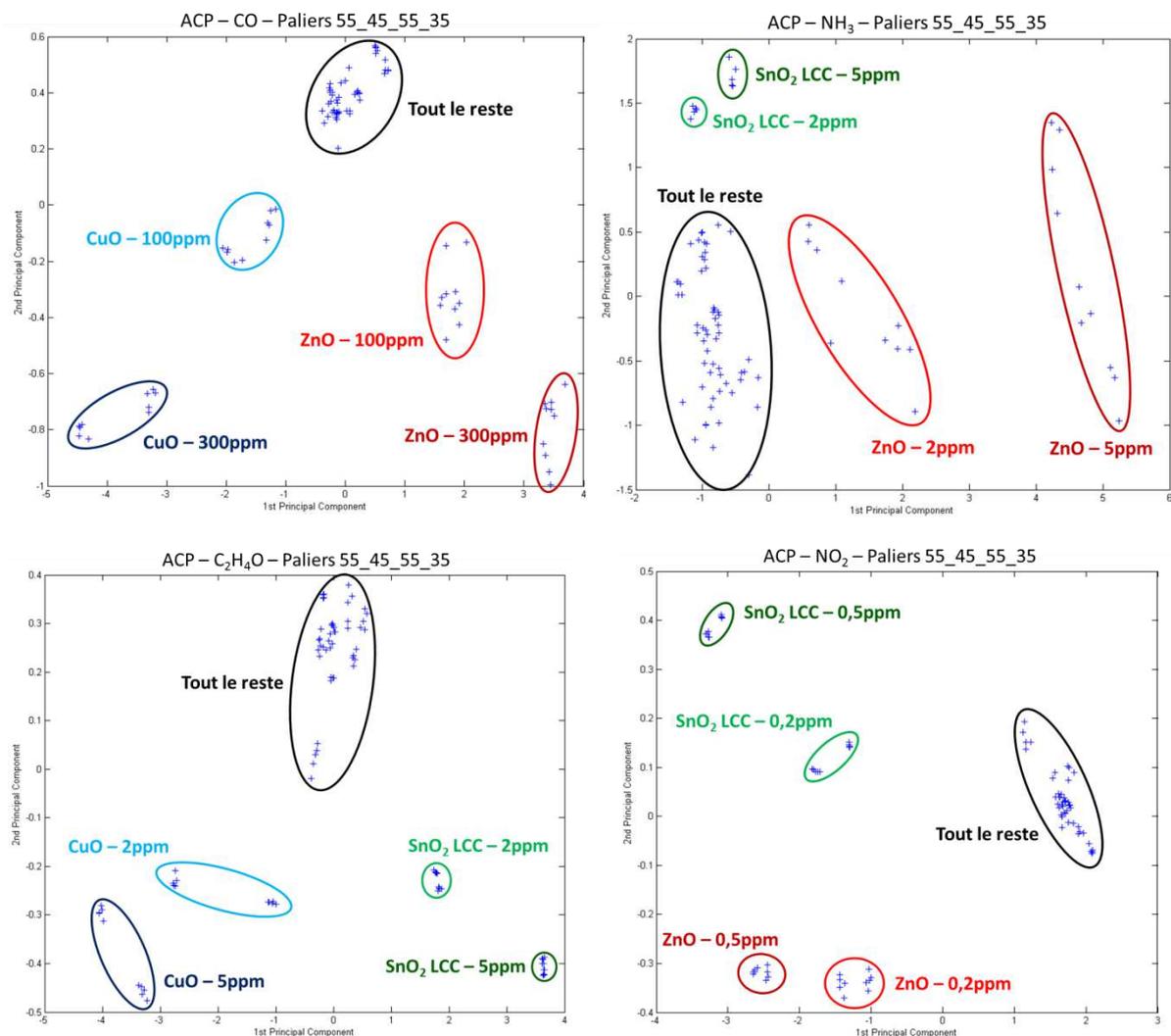


Figure 10. Analyses en composantes principales des différents matériaux sensibles pour chaque gaz cible

On constate, pour tous les gaz, que deux des trois couches sensibles sont distinctes de l'air. Ainsi on trouve dans les bulles « Tout le reste » les valeurs à l'air de tous les capteurs et celles du troisième capteur au gaz étudié. De plus, pour chaque gaz, le couple de matériaux se distinguant est différent. Par exemple, pour le CO, il s'agit du CuO et du ZnO ; tandis que pour le NH₃, il s'agit du SnO₂ LCC et du ZnO ; et pour le C₂H₄O du CuO et du SnO₂ LCC. Enfin, les deux concentrations sont classifiées sélectivement pour les deux capteurs intervenants pour chaque gaz purs. L'utilisation de ces trois matériaux sensibles est donc utile et nécessaire pour classifier ces quatre gaz.

Nous avons ensuite étudié la classification des mesures en fonction des puissances utilisées pour les différents paliers, pour tous les capteurs, gaz pas gaz. Tout comme pour les analyses précédentes, nous n'avons pas retenu le palier à 25 mW à cause du ZnO. Voici les résultats.

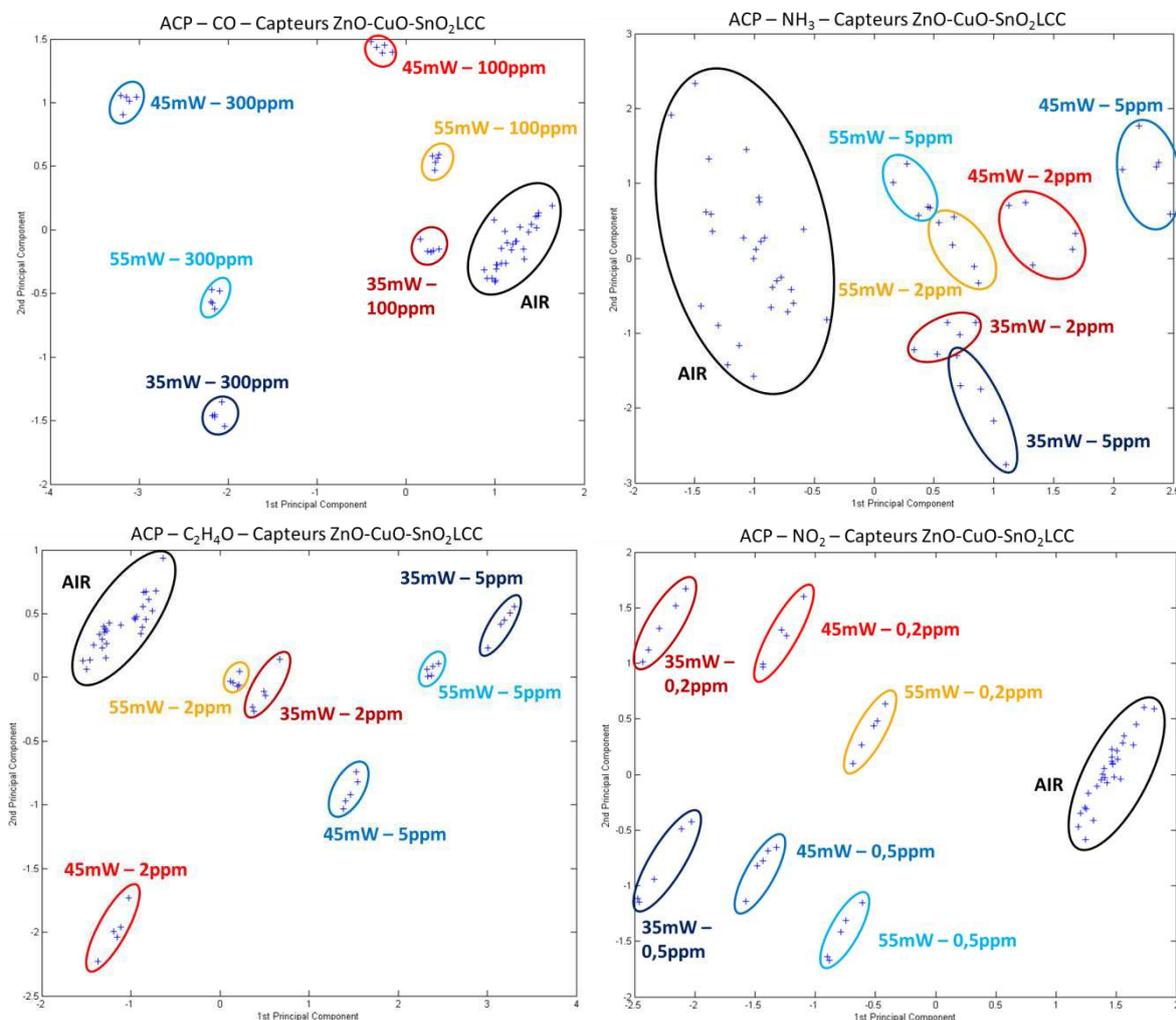


Figure 11. Analyses en composantes principales des différents paliers de température pour chaque gaz cible

Pour tous les gaz, toutes les mesures se regroupent autour d'amas distincts pour chaque puissance et pour chaque concentration. Cela met donc en valeur la nécessité d'utiliser toutes ces puissances pour obtenir une bonne classification. De plus, la répartition des points est différente pour chaque gaz. Par exemple, pour le CO, la première composante principale permet de classer les deux concentrations de gaz. Dans le cas du NO₂, c'est la seconde composante principale qui réalise cette séparation, tandis que la première composante principale sépare les puissances (plus on s'éloigne de l'air vers les valeurs négative, plus la puissance est faible).

Cette étude nous a donc permis de mettre en valeur la nécessité d'utiliser les trois matériaux sensibles mis en œuvre (ZnO, CuO et SnO₂ LCC) et au moins trois des quatre puissances utilisées dans notre profil dynamique de températures (25 mW n'ayant pas pu être validé à cause du ZnO). Afin de compléter cette étude, il pourrait être intéressant de réaliser les mêmes analyses sur les gaz cibles seuls et en mélanges binaires à une concentration.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

1. 1 publication soumise dans une revue internationale :

1. C. Tropis, N. Dufour, P. Menini, G. Garcia, G. Montseny, F. Blanc, B. Franc – “Diffusive Representation: A powerful method to analyze temporal signals from metal-oxide gas sensors used in pulsed mode” ;

2. 3 proceedings de conférences internationales :

1. N. Dufour, C. Wartelle, P. Menini – “3D Stationary and Temporal Electro-Thermal Simulations of Metal Oxide Gas Sensor Based on a High Temperature and Low Power Consumption Micro-Heater Structure Using COMSOL” – Proceeding de la COMSOL Milan Conference 2012 du 10 au 12 Octobre 2012 ;
2. N. Dufour, Y. Veyrac, K. Aguir, C. Wartelle, P. Menini – “Increasing the Sensitivity and Selectivity of Metal Oxide Gas Sensors by Controlling the Sensitive Layer Polarization” – Proceeding de IEEE Sensor Taiwan Conference 2012 du 28 au 31 Octobre 2012 ;
3. N. Dufour, A. Chapelle, C. Talhi, F. Blanc, B. Franc, P. Menini, K. Aguir – “Tuning the Bias Sensing Layer: A New Way to Greatly Improve Metal-Oxide Gas Sensors Selectivity” – Proceeding de ICST 2013 du 3 au 5 Décembre 2013 ;

4. 1 proceeding de journées thématiques :

1. M. Collet, N. Klein, Y. Veyrac, N. Dufour, S. Plissard, E. Dekker, F. Cristiano, P. Menini, G. Larrieu, “Large scale NW-based nanosystems for sensing applications” – Proceeding des journées thématiques sur les capteurs à nanofils semiconducteurs à Rennes du 13 au 14 Novembre 2012 ;

2. 1 rapport LAAS :

3. C. Talhi, N. Dufour, F. Blanc, P. Menini – « Description technique d'utilisation du banc de mesure capteurs de gaz » – Rapport LAAS N°11696, Décembre 2011.

Résumé :

De nombreuses études récentes ont montré la présence de quantités élevées de polluants à l'intérieur de l'habitacle automobile. La solution proposée pour pallier ce problème est l'élaboration d'un capteur de gaz capable de détecter les polluants pénétrant à l'intérieur du véhicule, engendrant la fermeture des volets d'aération lors de l'observation d'un pic de pollution. Les micro-capteurs chimiques à oxydes métalliques sont les meilleurs candidats pour résoudre cette problématique : ils présentent une grande sensibilité à de nombreux gaz, des temps de réponse rapides, et leur coût de production est faible. Leur principal défaut est un manque de sélectivité.

Les travaux de recherches effectués ont consisté à mettre au point un micro-dispositif intégrant un réseau multicapteur de gaz à détection conductimétrique : sur une même puce micro-usinée en silicium sont intégrées plusieurs couches sensibles différentes, visant à détecter sélectivement plusieurs gaz : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde d'azote (NO₂), l'ammoniac (NH₃), l'acétaldéhyde (C₂H₄O) et le sulfure d'hydrogène (H₂S). Pour se faire, trois axes d'études principaux se sont dégagés.

La première partie de cette étude s'est portée sur la conception des micro-plateformes chauffantes à l'aide d'un outil de simulations numériques multiphysiques, pour optimiser, d'une part leur structure et leur géométrie afin d'atteindre les performances thermiques escomptées (optimisation du rendement thermoélectrique et minimisation d'interaction d'une cellule à l'autre), et d'autre part les performances thermomécaniques compte tenu de la possibilité d'utiliser un mode de fonctionnement des capteurs en transitoires thermiques rapides. Le modèle obtenu a été validé par comparaison à des mesures physiques. Celui-ci nous a permis d'améliorer le comportement thermique à la surface de la membrane et de réduire les coûts de fabrication en simplifiant le design.

La fabrication en centrale technologique de la plateforme multicapteurs a ensuite été réalisée en tenant compte des améliorations proposées par la modélisation. Une étude spécifique sur l'intégration dans le procédé d'une technique industrielle des dépôts des matériaux sensibles par jet d'encre a été menée. Nous avons ainsi mis au point une méthode permettant de déposer rapidement et à bas coûts plusieurs couches sensibles (ZnO, CuO et SnO₂) sur une même structure de détection.

Enfin, nous avons procédé à l'élaboration d'un système décisionnel, comprenant deux éléments : la mise au point d'un profil optimisé de contrôle des résistances chauffantes et sensibles permettant d'améliorer la sensibilité, la sélectivité et la stabilité, et une analyse multivariée des données. Il a de ce fait été possible de détecter sélectivement la plupart des gaz ciblés (seuls et mélangés) à de faibles concentrations (0,2 ppm de NO₂, 2 ppm de C₂H₄O, 5 ppm de NH₃ et 100 ppm de CO).

Mot(s)-clé(s) : Microsystèmes, Multicapteurs de Gaz, Simulations Multiphysiques

Abstract:

Many recent studies have shown the presence of high amounts of pollutants inside the car cabin. The proposed solution for this problem is the development of a gas sensor capable of detecting pollutants entering in the vehicle, resulting in the closing of vents in the case of a pollution peak. Metal-oxides chemical micro-sensors are the best candidates to solve this problem: they are highly sensitive to many gases, fast response times, and their production cost is low. Their main drawback is a lack of selectivity.

The research work consisted of developing a micro-device incorporating a gas multi-sensor array based on conductivity detection: different sensitive layers are integrated on a single silicon micro-machined chip, in order to selectively detect several gases: carbon monoxide (CO), dioxide nitrogen (NO₂), ammonia (NH₃), acetaldehyde (C₂H₄O) and hydrogen sulfide (H₂S). To do this, three main areas of research have emerged.

The first part of this study focused on the design of the heating micro-platforms using a multiphysics simulations tool to optimize, on the one hand, their structure and geometry to achieve the expected thermal performances (thermoelectric efficiency optimization and minimizing interaction of a cell to another), and on the other hand, the thermo-mechanical performance given the possibility to use sensors in a fast thermal transient mode. The resulting model was validated by comparison with physical measurements. This has allowed us to improve the thermal behavior of the membrane surface and reduce manufacturing costs by simplifying the design.

The manufacturing in clean room of the multisensor platform was then performed taking into account the improvements proposed by the modeling. A specific study on the integration process of an industrial technique to deposit sensitive materials by inkjet was conducted. A method for depositing quickly and at low costs several sensitive layers (ZnO, CuO and SnO₂) on a single sensing structure has been developed.

Finally, we proceeded to develop a decision-making system, including two elements: the development of an optimized profile to control the heating and sensitive resistors to improve the sensitivity, selectivity and stability, and a data multivariate analysis. It has therefore been possible to selectively detect most of the target gas (alone and mixed) at low concentrations (NO₂-0.2ppm, C₂H₄O-2ppm, NH₃-5ppm and CO-100ppm).

Keywords: Microsystems, Gas Multi-sensors, Multiphysics Simulations