



HAL
open science

Caractérisation d'un multi-capteur de gaz innovant à base des oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur.

Aymen Sendi

► To cite this version:

Aymen Sendi. Caractérisation d'un multi-capteur de gaz innovant à base des oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur.. Sciences de l'ingénieur [physics]. 2017. hal-01844847

HAL Id: hal-01844847

<https://laas.hal.science/hal-01844847>

Submitted on 19 Jul 2018

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.



RAPPORT DE STAGE MASTER II

Caractérisation d'un multi-capteur de gaz innovant à base des oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur

Filière : Electronique, Energie électrique et Automatique

Spécialité : Composants et Systèmes pour Telecom

Présenté par : Aymen SENDI

Tuteur de stage: Mr. Philippe MENINI

Date de la soutenance: 05/09/2017

Jury: Mr. Luca VARANI

Mr. Stéphane BLIN

Mr. Eric TOURNIER

Laboratoire conventionné
avec l'Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées



Remerciement

Je tiens à remercier dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique de l'université de Montpellier et les intervenants professionnels responsables de la formation composants et systèmes pour Telecom, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci, pour leur qualité d'enseignement, leurs conseils, leurs confiances et leurs soutiens.

Je tiens à remercier vivement mon tuteur de stage, Mr Philippe Menini, professeur de l'université Paul SABATIER Toulouse et chef de l'équipe de recherche MICA (MICrosystèmes d'Analyse) au sein du LAAS (laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes), pour son accueil, le temps passé ensemble et le partage de son expertise au quotidien. Grâce aussi à sa confiance j'ai pu m'accomplir totalement dans mes expériences. Il fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

Je remercie également toute l'équipe de la salle blanche et tous les membres de l'équipe MICA pour leur accueil, leur esprit d'équipe et en particulier Grégory BESNARD, Audrey CHAPELLE, Chabane TALHI, Frédéric BLANC, David COLLIN... qui m'ont beaucoup aidé à comprendre les problématiques de sujet, à acquérir les méthodes de test et de caractérisation des multi-capteurs de gaz.

Je remercie aussi les membres de l'équipe NOS du LCC (Laboratoire de chimie et coordination) pour leur accueil et leur soutien et en particulier Mr Pierre FAU, Mme Katia Fajerweg et Mme Myrtil Kahn de m'avoir fait profiter de leur expérience aussi bien pratique que théorique.

Je termine par un remerciement chaleureux à ma famille, mes chers parents et mes chères sœurs, pour leur soutien moral et financier tout le long de mon cursus scolaire et universitaire.

Aymen SENDI

Table des matières

I.	Introduction générale	1
II.	Chapitre 1 : Contexte générale et cadre d'étude.....	3
1.	Introduction	3
2.	Qualité de l'air intérieur et différents contaminants	3
3.	Gaz cibles dans l'étude :	4
4.	Méthode de détection des polluants dans l'air intérieur	5
4.1	Généralité sur les capteurs de gaz	5
4.2	Système multi capteurs : Nez électrique	6
5.	Conclusion :	9
III.	Chapitre 2 : Réalisation de multi-capteur de gaz à base des oxydes métalliques.....	10
1.	Introduction	10
2.	Présentation de multi capteur étudié	10
3.	Réalisation de l'échantillon de test	11
3.1	Finalisation de la plateforme chauffante.....	11
3.2	Montage en boîtier et réalisation des bandings.....	13
3.3	Dépôt des éléments sensibles.....	14
3.4	Recuit.....	14
4.	Conclusion	16
IV.	Chapitre 3 : Caractérisation de multi-capteur de gaz	10
1.	Introduction	17
2.	Dispositif expérimental	17
2.1	Banc de dilution de gaz	17
2.2	Interface LabView	18
3.	Caractérisation de multi-capteur.....	19
3.1	Méthodologie de caractérisation.....	19
3.2	Mode de fonctionnement de l'heater	20
4.	Résultats et discussion	20
4.1	Test N°1 :	20
4.2	Test N°2:.....	22
5.	Conclusion	24
V.	Chapitre 4 : Architecture électronique	25
1.	Introduction	25
2.	Synoptiques	25
2.1	Contrôle de la puissance de l'élément chauffante :	26
2.2	Etude de la partie capteur (mesure de Rs)	27
3.	Conclusion	28
VI.	Conclusion générale	29
VII.	Bibliographie :	30

I. Introduction générale

Dans le cadre de mes études en 2^{ème} année de master Electronique, Energie électrique et Automatique parcours Composantes et Systèmes pour Telecom (CST) à l'université de Montpellier, j'ai réalisé un stage sous l'encadrement de monsieur Philippe Menini au LAAS-CNRS Toulouse. Ce stage de 5 mois m'a permis de m'initier à la recherche, d'appliquer les connaissances acquises durant notre scolarité et de favoriser le travail en groupe.

Mon stage a été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) avec l'équipe MICA (Micro système d'Analyse) dirigé par Mr Philippe Menini et en collaboration avec le LCC-CNRS de Toulouse (Laboratoire de Chimie et Coordination) et enfin le Laplace (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie), dans le cadre d'un projet collaboratif universitaire intitulé « NeoCampus ». Notre étude porte essentiellement sur la caractérisation d'un nouveau multi-capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques pour la détection des gaz CO/CO₂ /COVs afin de contrôler la qualité de l'air intérieur d'un bureau ou d'une salle de classe. Ce nouveau microdispositif intègre des matériaux nano-structurés innovants conçus par le LCC et Laplace.

Dans ce cadre, la mesure de la qualité de l'air intérieur dans les logements tels que les maisons d'habitation, les bâtiments, les bureaux, les salles d'enseignement ... est importante pour la protection de la santé contre les polluants chimiques, gazeux...

Pour cette raison plusieurs organismes mondiaux comme l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) imposent des normes sur les taux d'émission des gaz polluants et souhaitent établir un protocole de contrôle de ces derniers afin de respecter le plafond maximal d'émission. [1]

En effet, l'air intérieur d'un habitacle peut contenir plusieurs polluants chimiques et gazeux tels que les COVs (Composés Organiques Volatiles) comme l'acétaldéhyde et le formaldéhyde avec des concentrations variables, ainsi que d'autres gaz toxiques incolores et inodores comme le CO, CO₂, NO₂ ... [2]

Ces types des gaz (COV) sont issus du dégazage de plusieurs matériaux et produits utilisables dans les logements comme les meubles, peintures, agents nettoyants, colles ..., mais peuvent aussi être issus des activités humaines. [3]

La présence de ces contaminants touche la santé des êtres humains et peuvent être la cause de plusieurs maladies graves dues aux expositions y compris à de faibles concentrations pendant une durée plus ou moins importante [4]. Dans ce cas, la détection, la mesure et la surveillance de ces polluants présente une priorité par les chercheurs scientifiques et les organisations de l'hygiène et de la santé en France, en Europe et au niveau mondial, afin d'étudier la qualité de l'air intérieur, de déterminer les seuils maximum d'émission et pour évaluer les risques engendrés par ces gaz.

Actuellement, la mesure et le contrôle de la qualité de l'air intérieur peuvent être mis en œuvre à l'aide de deux solutions commerciales différentes : les capteurs électrochimiques et les capteurs optiques infrarouges. Les premiers sont peu onéreux mais ont un coût de maintenance élevé, instables au cours de temps et ont une faible durée de vie. Les seconds,

bien que très performants, posent quelques problèmes majeurs concernant leur consommation énergétique, leur coût d'achat qui est trop élevé pour un déploiement à grande échelle (un capteur par pièce), mais aussi le fait qu'un capteur optique ne détecte qu'un seul gaz.

Par ailleurs, aucun multi-capteur à semi-conducteur n'est actuellement sur le marché alors que cette technologie a un fort potentiel pour produire des capteurs très miniaturisés à très bas coût. La réalisation d'un multi-capteur à base d'oxydes métalliques pour la détection des gaz polluants intérieurs serait donc une opportunité pour bouleverser le marché et une bonne alternative aux capteurs électrochimiques et infrarouges vu ses performances élevées au niveau de leur sensibilité de détection, de leur stabilité au cours de temps, malgré une faible sélectivité à différents gaz.

Dans le cadre de ce stage, nous nous sommes intéressés à l'étude et à la caractérisation de multi-capteur de gaz à base d'oxydes métalliques utilisant de nouveaux matériaux nano-structurés innovants conçus par le LCC-CNRS Toulouse et mis en solution par le Laplace. La caractérisation se fait sur un banc de dilution de gaz au sein du LAAS-CNRS. Elle a pour but de mettre au point un protocole de test et un protocole d'analyse des données issues des réponses électriques de ces capteurs pour le suivi de la qualité de l'air intérieur (AQS). Ensuite de les intégrer dans un environnement électronique pour piloter le multi-capteur, récupérer leurs signaux, stocker des paramètres clés prévus par les essais en vue de les traiter localement et éventuellement, traiter les données mesurées et les envoyer sans fils sur une interface de communication afin d'afficher les résultats, déclencher des seuils d'alarme en fonction de la pollution intérieure.

Le rapport de cette étude se divise en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte général du sujet de stage et le cadre d'étude, en étudiant les différents capteurs de gaz, les principaux polluants de l'air intérieur, les différents gaz cibles ainsi que les principes de détection des gaz et les méthodes d'analyse de l'air intérieur.

Le deuxième chapitre consiste à présenter le multi-capteur du LAAS avec les différentes étapes de réalisation jusqu'à l'échantillon final prêt à caractériser.

Le troisième chapitre a pour but de présenter les résultats de caractérisation du multi-capteur après avoir présenté le banc de dilution de gaz, puis les différents protocoles de test et les méthodes d'analyse des données.

Le dernier chapitre présente l'architecture électronique constituant l'environnement électronique de multi-capteur avec l'étude des différents blocs fonctionnels.

II. Chapitre 1 : Contexte général et cadre d'étude

1. Introduction

La détection, la mesure et la surveillance de polluants dans l'air intérieur dans les logements présentent une nécessité de nos jours.

En effet, comme nous l'avons dit en introduction générale, il existe de très nombreux contaminants dans l'air intérieur issus de plusieurs matériaux et produits utilisables dans les logements. Ces gaz étant potentiellement nocifs voire dangereux pour la santé, les organismes d'hygiène, de sécurité et de santé proposent de nouvelles mesures et règlements portant sur la détection et le contrôle des gaz afin de minimiser leur taux d'existence dans l'air intérieur [6] [2].

Dans ce chapitre nous allons présenter brièvement les principaux polluants dans l'air intérieur et les gaz cibles dans les logements ainsi que les différentes méthodes d'analyse actuelles de l'air intérieur.

Enfin, nous présenterons les différents capteurs de gaz et plus particulièrement le capteur de gaz à base d'oxyde métallique avec son principe de détection.

2. Qualité de l'air intérieur et différents contaminants

L'environnement intérieur d'un logement contient plusieurs polluants chimiques, gazeux...avec des concentrations variables d'un gaz à un autre. L'exposition pendant une durée courte ou longue face à ces contaminants, peut engendrer plusieurs maladies graves [4][6].

Depuis plusieurs années la plupart des gouvernements européens commencent à appliquer des réglementations sur les valeurs limites de la présence des polluants dans l'air intérieur d'un espace fermé [7]. Dans ce cadre, plusieurs études ont été faites pour définir les gaz cibles dans l'air intérieur, les différentes sources de pollution, les techniques de détection de ces gaz et les différentes méthodes appliquées, pour éviter la hausse du taux de ces polluants dans l'air.

En effet, ces polluants peuvent être sous différents types, comme des polluants chimiques qui sont toxiques, incolores et inodores tels que le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂, le dioxyde d'azote NO₂, les composés organiques volatiles COVs (Acétaldéhyde et Formaldéhyde principalement)... [8].

On trouve aussi des polluants gazeux comme les gaz radioactifs tels que le radon qui est un gaz incolore et inodore et d'autres polluants comme les poussières, les bactéries, les virus... [9].

La diversité de ces contaminants existants dans l'air intérieur avec différentes valeurs des concentrations motive les organismes intéressés par le contrôle de la qualité de l'air intérieur à classer les polluants de l'air intérieur, selon l'ordre de priorité de détection, et selon leur existence dans les milieux fermés par la présence des sources de pollution [9]. Parmi ces organismes, on trouve l'équipe OQAI (Observation de la Qualité de l'Air Intérieur) qui a permis d'identifier et de classer les gaz cibles dans l'air intérieur, comme il est indiqué dans le tableau suivant :

Gaz cible	Ordre de priorité	Lieux d'existence	Source de pollution
Acétaldéhyde	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements, Bureaux	Matériaux de construction, matière organique...
Formaldéhyde	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements, Bureaux	Meubles de bureaux, tissus, panneaux, colles..
Dioxyde de carbone	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements	Activité humaine
Benzène	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements, Bureaux	Produits de bricolage, matériaux des immeubles...
Radon	Hautement prioritaire	Maisons	Sources externes
Dioxyde d'azote	Très prioritaire	Maisons	Sources externes
Monoxyde de carbone	Très prioritaire	Maisons	fumé
Trichloréthylène	Très prioritaire	Maisons	Produits d'entretien
Tétrachloréthylène	Prioritaire	Maisons, magasins	Produits de nettoyage
Toluène	Prioritaire	Bureaux	Plastique
Biocides	Non prioritaire	Bureaux, salles d'enseignements, cybercafé	Ordinateurs, circuits imprimés imprimantes,

Tableau 1 : Classification des gaz cible selon leur ordre de priorité, lieux d'existence et source des polluants [10]

D'après ce tableau, on constate que les polluants changent d'un milieu à un autre avec un ordre de priorité différent, selon leurs effets nocifs sur la santé. Dans la suite nous présenterons les différents gaz cibles à étudier dans ce stage.

3. Gaz cibles dans l'étude :

Dans notre étude nous étudierons la réponse de nos multi-capteurs sous les deux principaux COVs (Acétaldéhyde et formaldéhyde), CO et NO₂, pour différentes concentrations comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

ppm : partie par million → unité de mesure de la concentration des gaz

Gaz cible à tester	Concentration
Acétaldéhyde	1 ppm et 2 ppm
Formaldéhyde	0.2 ppm et 0.5 ppm
Monoxyde de carbone	400 ppm et 800 ppm
Dioxyde d'azote	0.2 ppm et 0.5 ppm

Tableau 2 : Gaz cibles dans l'étude

Ces concentrations sont choisies, selon la concentration minimale des bouteilles de gaz réalisable au regard des seuils de concentration visés par les réglementations actuelles et du volume de l'enceinte du mélange de gaz. Les concentrations des bouteilles utilisées sont :

- Bouteille d'acétaldéhyde : 10 ppm
- Bouteille de formaldéhyde : 1 ppm
- Bouteille de dioxyde d'azote : 1 ppm
- Bouteille de monoxyde de carbone : 2000 ppm

4. Méthode de détection des polluants dans l'air intérieur

Nous avons vu dans la précédente partie que la détection des polluants dans l'air intérieur est nécessaire. Cette détection peut se faire par des nez électroniques qui peuvent intégrer plusieurs méthodes et techniques comme la détection électrochimique, infrarouge, photo-ionisation... [11]

Dans la suite de cette partie nous présenterons les capteurs de gaz d'une manière générale, puis le système multi-capteur à base d'oxydes métalliques et son principe de fonctionnement et de détection.

4.1 Généralité sur les capteurs de gaz

Un capteur de gaz est un dispositif qui permet de changer ses propriétés physiques suite à une exposition pendant une durée courte ou longue face à une ambiance gazeuse variable [11]. Le capteur de gaz permet de transformer un phénomène physique ou chimique à un signal électrique mesurable afin de savoir quelques informations sur la nature des gaz détectés et éventuellement leurs concentrations... [8].

La détection des gaz se fait grâce à une partie sensible qui peut être un matériau qui change sa conductivité électrique en détectant un gaz et fournit une résistance comme grandeur de sortie mesurée [12]. La figure 1 montre le principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.



Figure 1 : Principe de détection d'un capteur de gaz [8]

Selon le principe de détection et la façon de réagir face aux gaz, on peut classer les capteurs de gaz dans des familles différentes comme par exemple [7]:

- Les capteurs à base des oxydes métalliques (MOX)
- Les capteurs à base des polymères
- Les capteurs optiques par détection infrarouge
- Les capteurs à base de nanotubes de carbone

Dans ces familles, on trouve plusieurs types des capteurs comme par exemple [11]:

- Les capteurs semi-conducteurs
- Les capteurs catalytiques
- Les capteurs électrochimiques
- Les capteurs par absorption infrarouge

Les caractéristiques de ces capteurs diffèrent d'un capteur à un autre selon leurs performances. Parmi ces caractéristiques on peut citer la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, la reproductibilité le coût [11].... Pour trouver le bon capteur il faut jouer sur plusieurs

paramètres afin de choisir un type des capteurs qui ont les meilleures performances face aux autres capteurs et selon l'application bien sûr. Ces différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Types de capteurs					
Paramètre	Semi-conducteur	Electrochimique	Infrarouge	Catalytique	Conducteur thermique
Sensibilité	T.E	E	T.E	E	T.F
Sélectivité	F	E	T.E	T.F	T.F
Stabilité	E	T.F	E	E	E
Précision	E	E	T.E	E	E
Temps de réponse	T.E	F	F	E	E
Coût	F	F	E	F	F
Durée de vie	E	F	T.E	E	E
Portabilité	T.E	F	T.F	E	E

Tableau 3 : Performances de différents types des capteurs de gaz [13] [11]

- T.E : Très Elevé(e)
- E : Elevé(e)
- F : Faible
- T.F : Très Faible

D'après le tableau ci-dessus on constate que les capteurs semi-conducteurs sont une bonne alternative face aux autres capteurs, vue leurs performances élevées en termes de sensibilité, de stabilité, de coût...

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à ce type de capteurs à base d'oxydes métalliques comme couche sensible de détection et par un système multi-capteurs afin de pouvoir détecter plusieurs gaz en même temps. Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter ce micro-système que l'on pourra appeler un nez électronique et son principe de fonctionnement.

4.2 Système multi capteurs : Nez électronique

4.2.1 Généralité

Un système multi-capteur est un dispositif constitué de plusieurs capteurs de gaz (4 capteurs dans notre cas) qui représente un nez électronique [11]. Il s'appelle un nez électronique car son principe de fonctionnement et de détection est similaire à un nez humain. En effet la détection des gaz se fait lorsque les molécules des gaz existantes dans l'air intérieur se mettent en contact avec la couche sensible du capteur [12]. Ce contact provoque un changement des propriétés physico-chimiques suite à une réaction entre les molécules des gaz et les molécules de matériaux sensibles (des oxydes métalliques dans notre cas) [7].

Dans la suite nous nous présenterons les éléments constituant d'un multi-capteur de gaz et son principe de détection et de fonctionnement.

4.2.2 Multi capteur de gaz à base des oxydes métalliques :

Un multi-capteur de gaz est un micro dispositif constitué de plusieurs capteurs sur la même puce. Chaque capteur est composé en deux grandes parties :

- Système de chauffage
- Élément sensible

a- Système de chauffage

Le système de chauffage d'un capteur de gaz peut être conçu soit sur un substrat, soit sur une membrane.

- **Sur substrat :** qui est essentiellement du silicium. Ce système est situé au centre du composant, il contient deux électrodes d'une part l'électrode chauffante (Heater) déposée sur une face qui est responsable du chauffage de la couche sensible et d'autre part l'électrode sensible déposée sur l'autre face, qui sert à mesurer la variation de la résistivité de la couche sensible [7].
- **Sur membrane :** dans cette morphologie, les deux électrodes de la plateforme chauffantes (électrode sensible et électrode chauffante) sont du même côté et elles sont déposées sur une membrane et non pas directement sur le support [7]. Cette technique permet de mieux isoler thermiquement la zone active du capteur et donc d'atteindre une température supérieure à 500°C avec une puissance électrique minimisée.

Au LAAS, nous avons choisi un système de chauffage sur membrane et comme nous avons indiqué ci-dessus, le système chauffant est composé essentiellement d'une électrode chauffante qui est située sur la membrane et isolée par une couche de passivation pour éviter le dysfonctionnement électrique (court-circuit) entre l'électrode chauffante et celles de la couche sensible. Cette électrode chauffante fonctionne soit en mode isotherme avec une température fixe, soit en mode dynamique avec une variation de température [11]. Cette variation de température peut être soit courte pour observer la réponse dynamique du capteur, soit lente pour observer le mécanisme de diffusion [8].

b- Élément sensible

Comme nous avons montré au début du paragraphe, l'élément sensible est l'une des composante principale d'un microcapteur de gaz, il est composé de :

- Deux électrodes sensibles pour la mesure de la résistance de la couche sensible.
- D'une couche sensible qui contient des matériaux sensibles à la détection des gaz comme les oxydes métalliques (figure 2). Les principaux MOX utilisés dans le stage sont : le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de cuivre (CuO) ; ces oxydes métalliques peuvent jouer sur des combinaisons de sensibilités différentes et de sélectivité plus intéressante [11] [7].

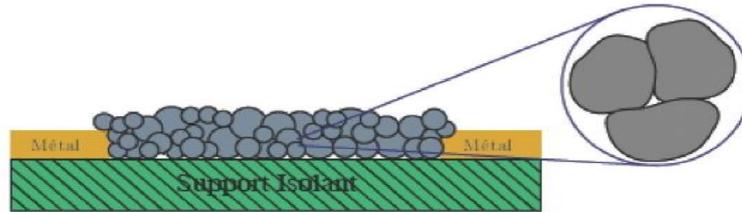


Figure 2 : schéma de la couche sensible avec les électrodes de mesure

Parmi les oxydes métalliques utilisés dans ce stage on trouve celles qui sont de type N comme le SnO_2 [15] et le ZnO [16] et celles de type P comme le CuO [17] [8].

Dans le cas d'un oxyde métallique de type N, la conduction se fait par un échange des électrons et la conductivité diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Par contre pour les oxydes métalliques type P, la conduction se fait par des échanges des trous et la conductivité augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène [11].

Pour mieux comprendre le phénomène de la conductivité de la couche sensible à base des oxydes métalliques et le fonctionnement des capteurs, le paragraphe suivant illustre le principe de fonctionnement et de détection des gaz.

4.2.3 Etude de fonctionnement des capteurs MOX et principe de détection :

Le principe de détection de gaz pour les capteurs à base de MOX s'explique par un échange des électrons ou des trous entre la molécule de gaz et le matériau lorsque la molécule gazeuse se lie à la surface du matériau [12]. Cet échange modifie le nombre des électrons/trous ce qui change la conductivité mesurable du matériau de la couche sensible [11].

Le fonctionnement de cette couche est lié à la variation de la conductivité due au dopage par adsorption de différents gaz [12]. Les gaz détectés sont soit oxydant, soit réducteur. S'il est oxydant et si l'oxyde métallique utilisé pour la détection est de type N, la détection de gaz se traduit par une diminution de la conductance et vice versa si la couche sensible est un oxyde métallique type P. Par contre s'il est réducteur on aura le phénomène inverse c'est-à-dire une augmentation de la conductance si le MOX est de type N et une diminution s'il est de type P [11].

Pour avoir une détection de gaz en utilisant les oxydes métalliques, il faut appliquer une température entre 100°C et 500°C , car l'interaction de l'oxygène avec la couche sensible entraîne son ionisation sous forme atomique où moléculaire [7]. Cette température varie d'un MOX à un autre, car chacun d'entre eux détecte sous une température optimale. Et afin d'atteindre une telle température on applique sur la résistance chauffante la puissance nécessaire. Dans ce cadre, des recherches et des simulations sur le logiciel COMSOL ont été faites par un doctorant au LAAS, où il a montré que la température de la résistance chauffante varie linéairement avec la puissance appliquée. La figure 3 montre les résultats obtenus.

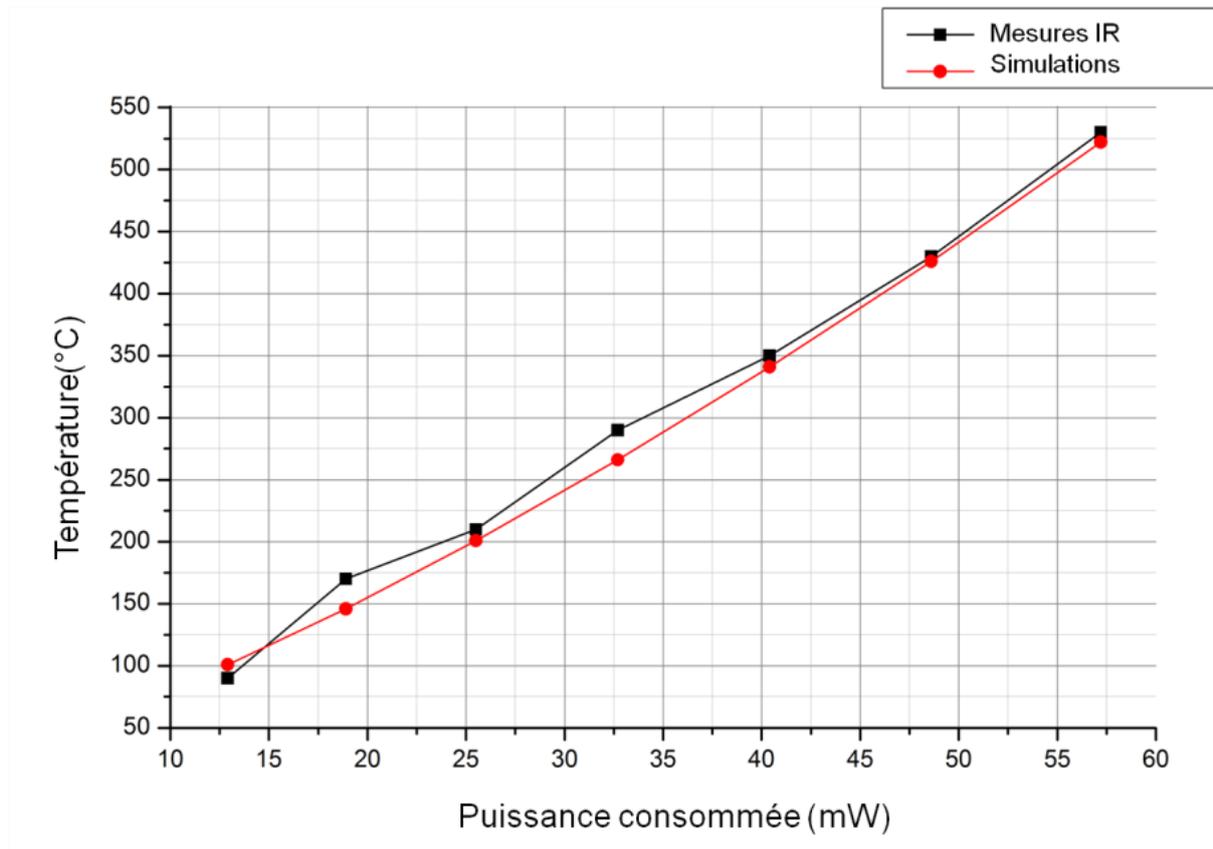


Figure 3 : température de la résistance chauffante en fonction de la puissance appliquée [7]

5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté le contexte général et le cadre d'étude de ce stage ainsi que les notions physique de la détection de gaz par les capteurs à base des oxydes métalliques qui sont nécessaires à la compréhension des travaux faites dans ce stage de 5 mois.

Nous avons commencé par l'étude de la qualité de l'air intérieur et les différents contaminants mise en jeu. Puis nous avons présenté les différents gaz cible dans cette étude et les méthodes de détection des polluants dans l'air intérieur, en présentant les différents capteurs de gaz et en particulier les capteurs à base des oxydes métalliques qui sont la base de notre étude en illustrant leur morphologie et leur principe de détection et de fonctionnement.

III. Chapitre 2 : Réalisation de multi-capteur de gaz à base des oxydes métalliques

1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons commencer par la présentation du multi-capteur de gaz étudié, puis nous décrivons les différentes étapes de la préparation des échantillons jusqu'à l'étape de la caractérisation.

2. Présentation de multi capteur étudié

Le multi-capteur de gaz est un microsystème composé, de quatre capteurs sur une puce de silicium, destiné à la détection des gaz cibles. L'objectif scientifique de ce stage est de caractériser de nouveaux nanomatériaux (SnO_2 , CuO , ZnO) conçus par le LCC. Ces oxydes métalliques vont être déposés sur la plateforme chauffante du capteur de gaz. La figure 4 montre une puce de silicium qui contient quatre capteurs sur membrane (avant dépôt).



Figure 4 : puce qui contient quatre capteurs indépendants

Comme nous avons indiqué ci-dessus, le multi-capteur de gaz étudié est composé de quatre capteurs assemblés sur la même puce de silicium qui joue le rôle d'un support pour les membranes qui contiennent les plateformes chauffantes. Ces dernières sont composées d'une électrode chauffante et d'une électrode sensible séparées par une couche de passivation pour éviter le dysfonctionnement [7], comme il est montré dans la figure 5 qui présente les différentes couches de la plateforme chauffante.

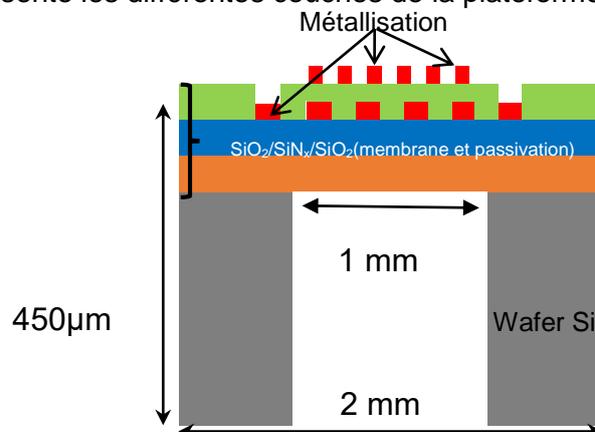


Figure 5 : vue en coupe des différentes couches de la plateforme chauffante [7]

La figure ci-dessus montre bien que la plateforme chauffante du capteur de gaz a une dimension de 2 mm de largeur et de 450 µm d'épaisseur. Cette plateforme est composée

d'une couche de Si qui joue le rôle d'un support pour la membrane, une membrane en orange composé d'un mélange de SiO₂/SiN_x/SiO₂ sur laquelle on pose les électrodes chauffantes et sensibles, une couche de passivation en vert et une métallisation en rouge (Ti/Pt) qui présente l'électrode chauffante au-dessous de la couche de passivation et l'électrode sensible au-dessus.

Les deux électrodes de la plateforme (chauffante et sensible) sont réalisées sous forme de spirales comme le montre la figure 6 de la vue de dessus d'un capteur de gaz.

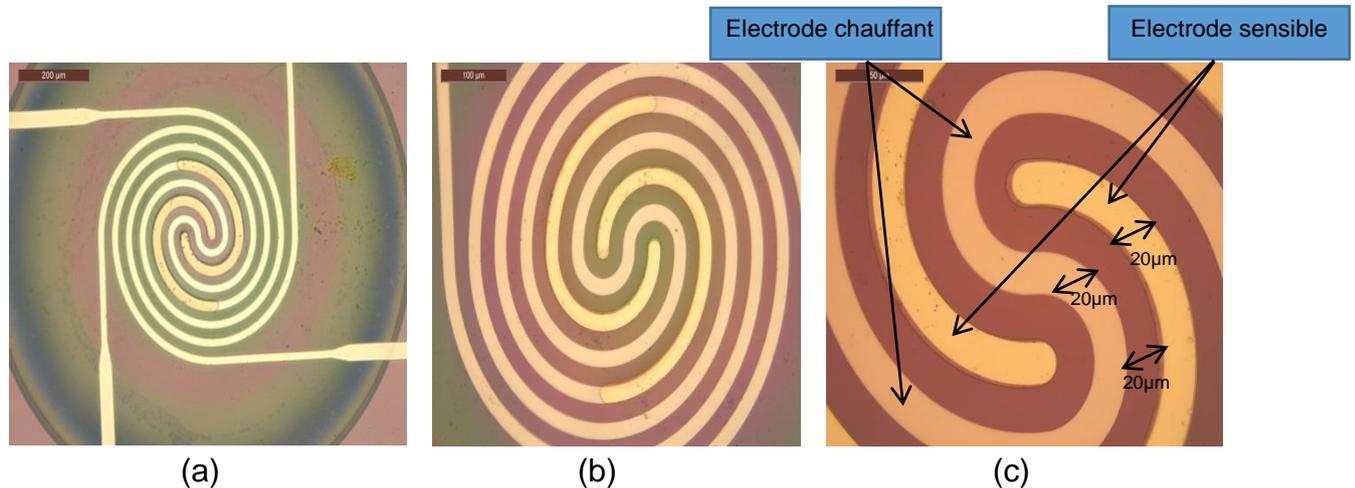


Figure 6 : (a) vue de dessus du capteur, (b) et (c) zoom sur les deux électrodes

La figure précédente montre que les deux électrodes chauffante et sensible sont séparées par une couche de passivation de 20 µm, et que les deux épaisseurs de ces électrodes font 20 µm chacun.

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter les différentes étapes de la préparation des échantillons de multi-capteur de gaz, en commençant par l'étape de la finalisation de la plateforme chauffante jusqu'au dépôt des matériaux sensibles et le recuit de ces derniers. En effet, la partie réalisation en salle blanche (dépôts, photolithographie, gravures,..) de la plateforme chauffante a déjà été réalisée par un doctorant de l'équipe avant mon arrivée. Je ne citerai donc ici que les étapes suivantes que j'ai dû réaliser.

3. Réalisation de l'échantillon de test

La réalisation de l'échantillon d'un multi-capteur de gaz passe par plusieurs étapes, ces étapes se divisent en quatre parties et se déroulent dans plusieurs salles :

- La finalisation de la plateforme chauffante : découpe de wafer qui contient les plateformes chauffantes, en salle d'assemblage du LAAS.
- Montage sur boîtier et réalisation des bondings, en salle d'assemblage du LAAS.
- Dépôt des éléments sensibles sur la plateforme chauffante, cette étape a été réalisée en salle de dépôt au LCC.
- Recuit des matériaux : cette étape a été réalisée au LAAS, dans la salle de manipulation sur le banc de dilution des gaz.

3.1 Finalisation de la plateforme chauffante

Les travaux que nous avons réalisés en salle blanche sur ce wafer et qui concerne la préparation des puces multi-capteurs se résume comme suit :

- **La découpe de wafer :**

Comme nous avons indiqué ci-dessus, le wafer qui contient les puces multi-capteurs est prêt et il est prédécoupé. Nous avons pris ce wafer et nous l'avons mis dans un b cher d'Acétone. Puis nous avons clivé les puces une par une dans l'Acétone pour éviter que les particules de silicium ne se redéposent pas sur la face avant par effet électrostatique. Cela pourrait former une couche qui empêcherait le contact entre l'électrode et le matériau sensible. Les travaux de clivage de wafer sont faits dans la zone de chimie en salle blanche du LAAS.



Figure 7 : Banc de manip, zone chimie de la salle blanche

Pour faire le clivage correctement, nous avons mis le wafer dans un b cher d'Acétone, on clive puis nous avons pris les puces découpées et nous les avons mises dans un autre b cher qui contient de l'eau désionisée. Enfin nous avons bien rincé ces puces pour enlever les particules de silicium qui viennent de la découpe et enfin nous les avons séchées avec de l'azote.

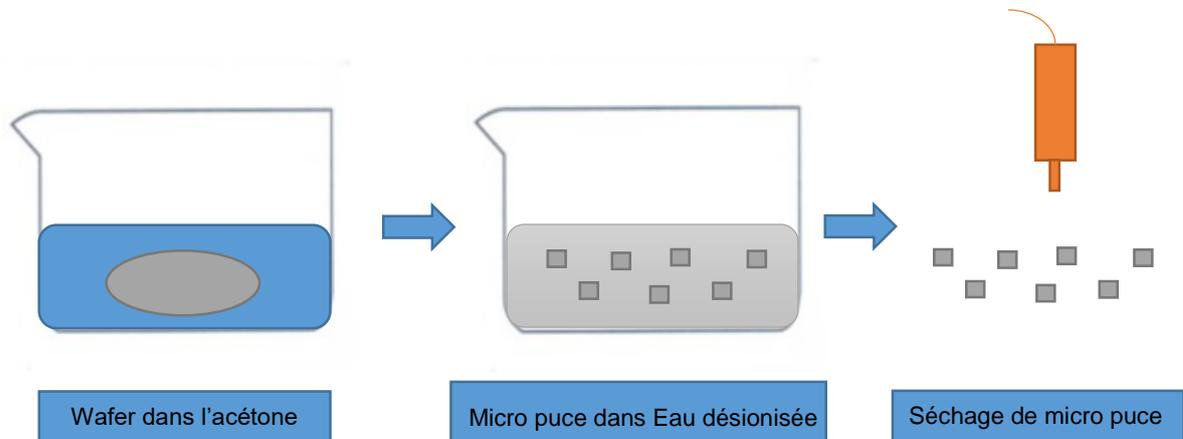


Figure 8 : Différentes étapes de la découpe de wafer

Après toutes ces étapes nous avons vérifié à l'aide d'un microscope si les puces sont propres ou non, comme le montre la figure 9.

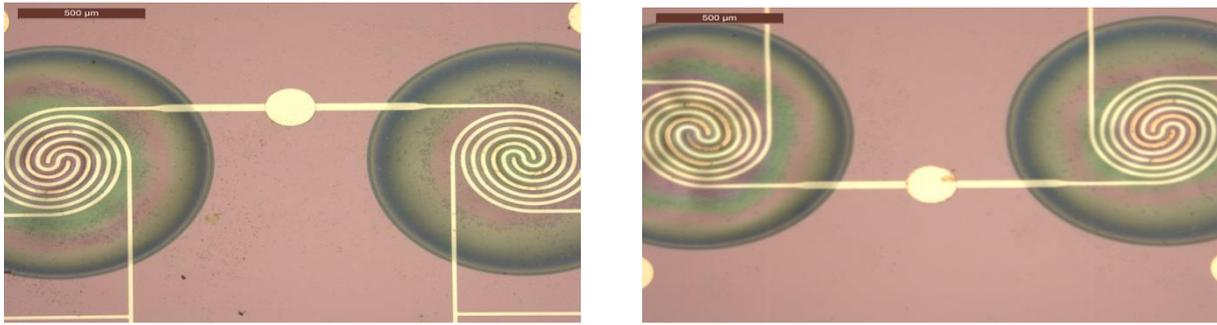


Figure 9 : Vu microscopique du capteur de gaz après découpe

Après l'étape de la finalisation et la découpe des plateformes chauffante de multi-capteurs, nous sommes passés au montage des micro-puces en boîtiers et à la réalisation des bondings.

3.2 Montage en boîtier et réalisation des bondings

Le montage des micro-puces se fait sur des boîtiers T08 avec 16 pattes, pour que l'on puisse connecter les quatre capteurs en même temps, vu que chaque capteur a besoin de quatre connexions et que notre banc de manipulation est adaptable avec ce type des boîtiers.

Les travaux de ce montage et la réalisation des bondings se réalise dans la salle d'assemblage du LAAS. Pour coller les micro-puces sur les boîtiers nous avons utilisé comme colle l'Epoxy E70 (mélange de type A (50%) et B (50%)), vue leurs caractéristiques adaptable avec notre application puisque ce type de colle ne dégage pas d'une part et donc ne réagit pas les gaz à appliquer lors de la caractérisation et d'autre part elle résiste à une température de 400°C.

Après le collage des micro-puces, nous avons mis les boîtiers T08 dans un four pendant 30 min sous une température égale à 120°C pour que les puces se fixent bien sur les boîtiers (polymérisation de la colle).

Une fois que les micro-puces sont bien collées sur les boîtiers T08, nous sommes passés à la réalisation des bondings selon le schéma décrit en figure 11. Pour cela nous avons utilisé une micro soudeuse semi-automatique K&S 4526 (figure 10)



Figure 10 : micro soudeuse semi-automatique K&S 4526

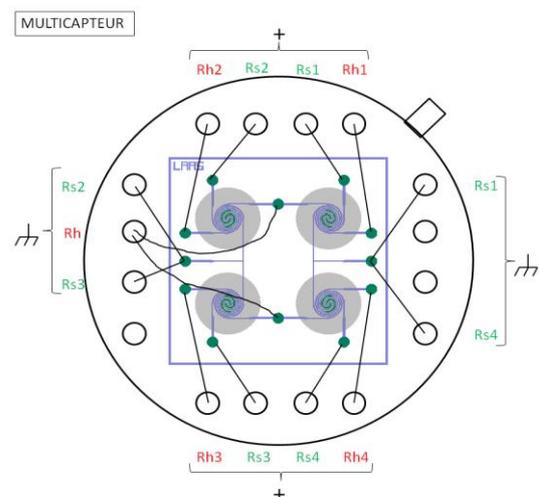


Figure 11 : schéma des bondings

Pour faire les bondings nous avons suivi le schéma présenté dans la figure 11 qui est adaptable avec notre banc de dilution.

La figure 12, montre une micro-puce montée en boîtier T08 après et avant la réalisation des bondings

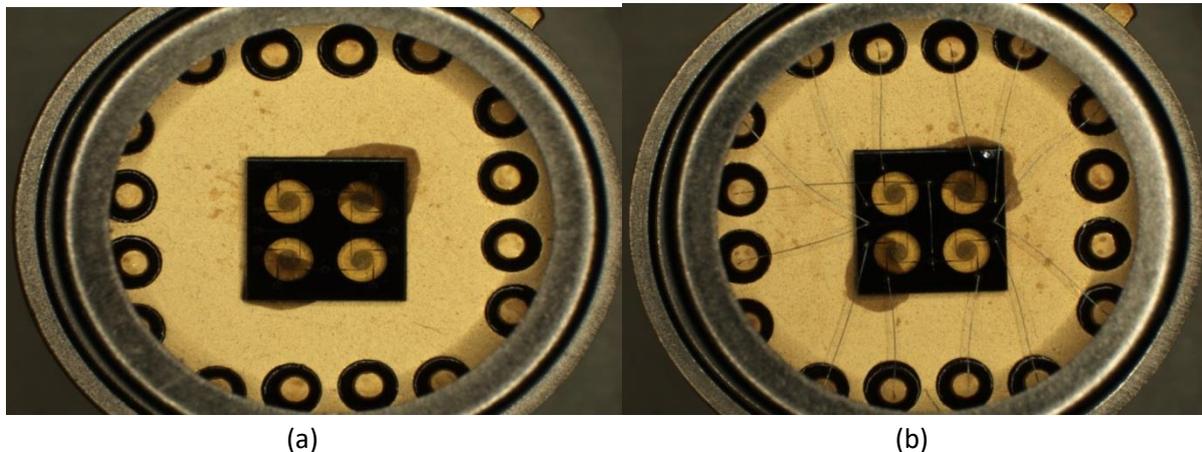


Figure 12 : (a) puce multi-capteurs sans bondings, (b) puce multi-capteurs avec bondings

Après ces deux étapes importantes dans la préparation de multi-capteur, nous sommes passés au dépôt des matériaux sensibles sur les plateformes chauffantes.

3.3 Dépôt des éléments sensibles

Cette étape a été faite au LCC, dans la salle de dépôt des éléments sensibles et à l'aide de l'équipe NOS de LCC qui a conçu les matériaux avec le Laplace sous forme d'une pâte de sérigraphie. Les éléments sensibles à déposer sont des nouveaux matériaux avec des nanoparticules jamais testés auparavant. Ces éléments sensibles sont des oxydes métalliques (SnO_2 , CuO , ZnO), mais aussi des mélanges entre eux avec des pourcentages différents et qui ont des bonnes caractéristiques pour la détection des gaz cibles dans l'air intérieur comme les COVs (Acétaldéhyde et formaldéhyde), de dioxyde d'azote NO_2 , de CO.

Un dépôt localisé sur les plateformes chauffantes se fait à la main sous microscope avec une aiguille très fine en prenant à chaque fois une goutte de la pâte de sérigraphie de matériau et on la dépose sur la plateforme chauffante.

Concernant les oxydes métalliques à déposer, nous avons proposé de faire des différents dépôts sur chaque capteur, pour cela nous avons fait sur le premier et le deuxième capteur un dépôt de SnO_2 , puis sur le troisième capteur, un mélange de SnO_2 , CuO et ZnO , et enfin sur le quatrième capteur un mélange de CuO et ZnO avec 75% CuO et 25% ZnO .

Après le dépôt des oxydes métalliques sur les multi-capteurs, nous sommes passés à la dernière étape de la préparation des échantillons de tests. Le paragraphe suivant explique bien les profils de recuit appliqués et les résultats obtenus.

3.4 Recuit

L'étape de recuit a été réalisée sur le banc de dilution de gaz au LAAS, en appliquant de différents profils dynamiques de température sur chaque capteur. Le recuit a pour but d'enlever tous les solvants et ligands existants dans les pâtes d'une part et d'autre part de monter jusqu'à la température de fonctionnement des capteurs.

Les différents profils de température appliqués sont résumés comme suit :

- Pour les capteurs 1 SnO_2 : nous avons appliqué un profil en escalier montant-descendant en montant de l'ambiante de 5°C d'un palier de 5 min jusqu'à 300°C ou on reste à cette température pendant une heure, puis on remonte de la même

manière jusqu'à 500°C en restant aussi une heure à cette température puis on redescend de la même manière en appliquant des paliers de 5 min en descendant de 5°C à chaque fois jusqu'à l'ambiante. La figure 13 montre le profil de température appliqué pour faire le recuit.

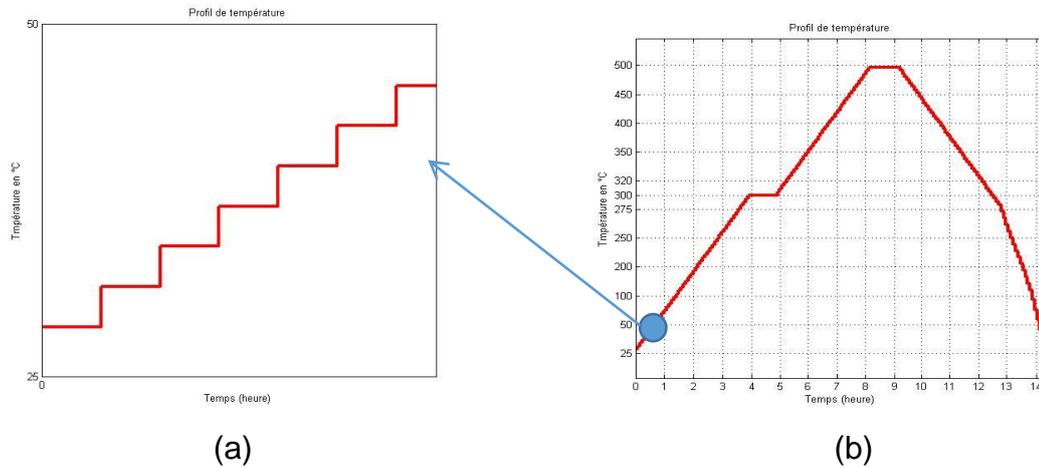


Figure 13 : (a) Zoom sur une partie du profil de température, (b) Profil de température en escalier montant-descendant

Le profil présenté ci-dessus montre qu'il y a deux paliers de durée d'une heure chacun, un à 300°C et l'autre à 500°C et cela pour optimiser le recuit sans abimer le matériau.

- Pour les capteurs 2 et 3, SnO₂ et le mélange SnO₂/CuO/ZnO : nous avons appliqué un profil en escalier montant-descendant, en montant de l'ambiante de 5°C d'un palier de 5 min jusqu'à 300°C ou on reste à cette température pendant une heure, puis on remonte de la même manière jusqu'à 400°C et on reste une heure puis un autre palier d'une heure à 450°C et un dernier palier de la même durée à 500°C. On redescend de la même manière en appliquant des paliers de 5 min en descendant de 5°C jusqu'à l'ambiante. La figure 14 montre le profil de température appliqué pour faire le recuit.

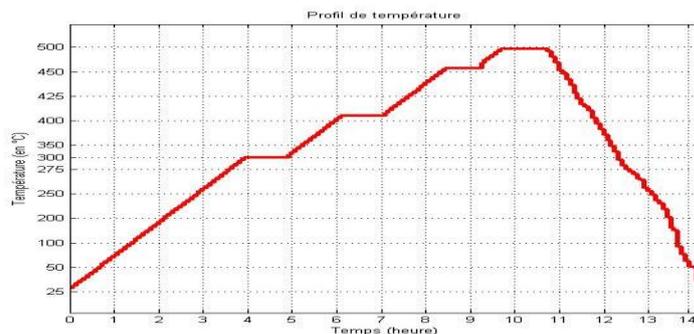


Figure 14 : deuxième profil de température

Nous avons appliqué sur ces deux capteurs un profil de température avec un palier d'une heure successivement à 300°C, 400°C, 450°C et à 500°C afin de voir, au travers des réponses des capteurs, si le recuit crée une modification d'un oxyde métallique.

- Pour le capteur 4, CuO/ZnO : nous avons appliqué un profil en escalier montant-descendant, on montant de l'ambiante de 5°C d'un palier de 5 min jusqu'à 300°C ou on reste à cette température pendant une heure, puis on descend de la même manière en appliquant des paliers de 5 min en descendant de 5°C à chaque fois jusqu'à l'ambiante. La figure 15 montre le profil de température appliqué pour faire le recuit.

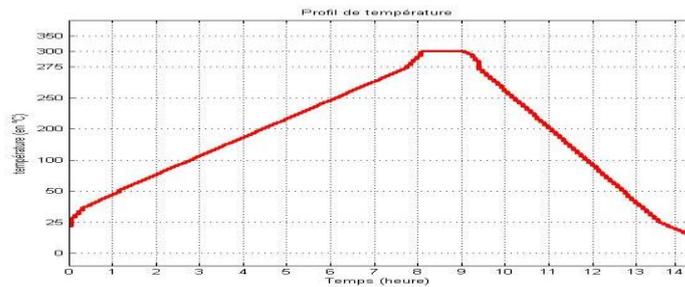


Figure 15 : troisième profil de température

Nous avons appliqué sur ce capteur un profil dynamique avec une température maximale de 300°C, parce que le comportement de l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc ne supporte pas les températures élevées et leur température optimale de fonctionnement est aux environs de 300°C.

La figure 16 montre le multi-capteur avec le dépôt des matériaux avant et après recuit.

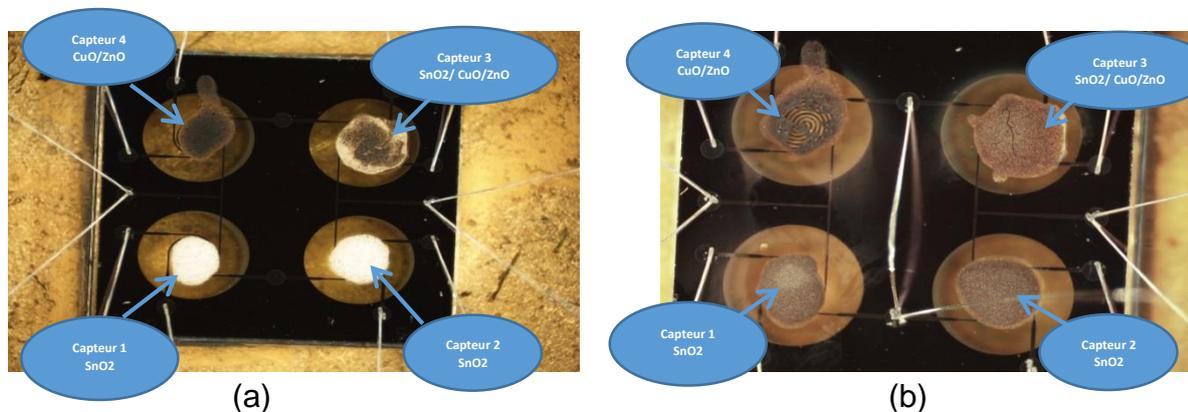


Figure 16 : (a) Multi-capteur avec dépôt des matériaux avant recuit, (b) Multi-capteur avec dépôt des matériaux après recuit

On remarque d'après la figure ci-dessus que le matériau change de couleur après le recuit et cela montre bien que les solvants et ligands existants dans les matériaux sont évaporés et que le recuit a été bien fait.

Sur le capteur 4, nous pouvons remarquer que le matériau CuO/ZnO est bien évaporé avec les solvants après recuit et nous avons quasiment rien au centre de la plateforme chauffante et donc nous n'avons pas un contact entre l'oxyde métallique et l'électrode sensible. Ce problème vient de la structure des nano particules de ce mélange des oxydes métalliques qui ne supporte pas une température élevée (300°C), ce phénomène est toujours en cours d'étude par l'équipe NOS de LCC pour comprendre pourquoi ce mélange ne supporte pas une température si peu élevée.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le multi-capteur utilisé en premier lieu, puis en deuxième lieu nous avons illustré toutes les étapes de la préparation des échantillons de multi-capteurs, en commençant de la finalisation de wafer qui contient les plateformes chauffantes jusqu'à la phase de recuit ou nous avons présenté les différents profils appliqués sur les capteurs et les résultats obtenus.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les travaux réalisés pour la caractérisation des multi-capteurs et les résultats obtenus.

IV. Chapitre 3 : Caractérisation de multi-capteur de gaz

1. Introduction

Dans ce chapitre qui concerne la caractérisation de nos multi-capteurs de gaz, nous nous intéressons à la méthodologie à suivre et les différents profils des tests appliqués. Les travaux de la caractérisation ont été réalisés dans une salle de manipulation au LAAS, sur le banc de dilution de gaz déjà existant. Ce banc de dilution est commandé automatiquement à travers une interface LabWindows CVI.

Dans la suite nous commençons par la description du banc de test et l'interface de commande, puis nous présentons la démarche à suivre pour faire les tests et la caractérisation ainsi que les résultats obtenus.

2. Dispositif expérimental

2.1 Banc de dilution de gaz

Le banc de dilution de gaz présenté dans la figure 17, est développé au LAAS par l'équipe MICA et le service instrumentation (I2C). Ce banc est destiné pour la caractérisation des mono et des multi-capteurs de gaz, il est composé de quatre parties comme il montre les figures 17 et 18 :

- Les bouteilles des gaz
- Les modules d'acquisition des données
- La chambre de mesure
- L'interface informatique

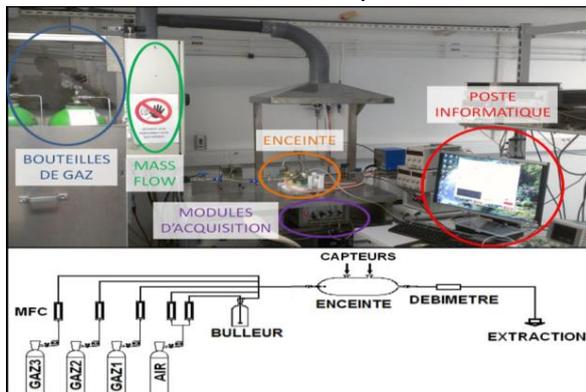


Figure 17 : Banc de caractérisation

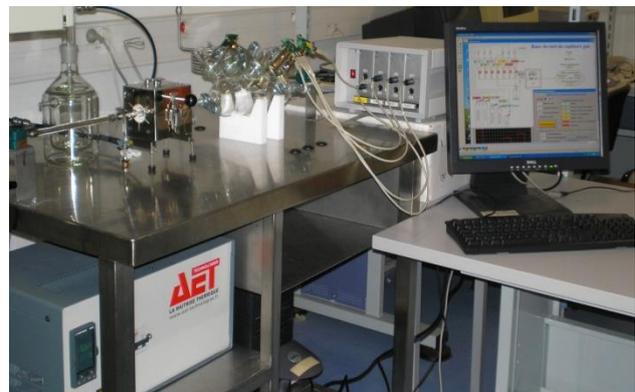


Figure 18 : Banc de caractérisation

Comme nous avons cité au-dessus le banc de test est composé des bouteilles de gaz qui contiennent les gaz cibles pour notre étude avec différentes concentrations, ces bouteilles de sont :

- Acétaldéhyde de 10 ppm
- Formaldéhyde de 1 ppm
- Dioxyde d'azote de 1 ppm
- Monoxyde de carbone de 2000 ppm
- Air synthétique pur (gaz vecteur)

Concernant l'enceinte de mesure utilisée, elle est en verre avec un volume de 200 ml et deux entrées, une pour le capteur de température et d'humidité pour contrôler ces deux paramètres importants et l'autre pour le multi-capteur à caractériser. Bien entendu, cette chambre est traversée par un flux de gaz contrôlé par des débitmètres massiques.

Le module d'acquisition est un PXI de National Instrument qui alimente en courant l'électrode sensible et qui applique des profils de puissance constants ou dynamiques sur l'électrode

chauffante. Nous pouvons ensuite récupérer les mesures de la variation de la résistance de la couche sensible en temps réel avec une période d'échantillonnage variable.

Dans ce banc nous trouvons aussi un débitmètre pour l'affichage et le contrôle de débit total à la sortie de l'enceinte de mesure.

Pour le contrôle de tous les paramètres mis en jeu dans un tel test comme la température, l'humidité, le débit, le courant de sens ... nous utilisons une interface Labwindows, qui nous permet d'appliquer différents profils de température et de choisir les gaz à injecter sur le multi-capteur. Dans la suite nous présentons brièvement cette interface.

2.2 Interface LabwindowsCVI

Comme il est indiqué ci-dessus, le banc de dilution de gaz est automatisé grâce à une interface LabwindowCVI. Cette interface nous permet de piloter les flux de gaz, d'alimenter les capteurs en tension et/ou en courant, d'appliquer des profils de puissances sur l'élément chauffant et de récupérer les signaux mesurés puis les enregistrer sous format texte. La figure 19 montre la face avant du logiciel de programmation des expériences.

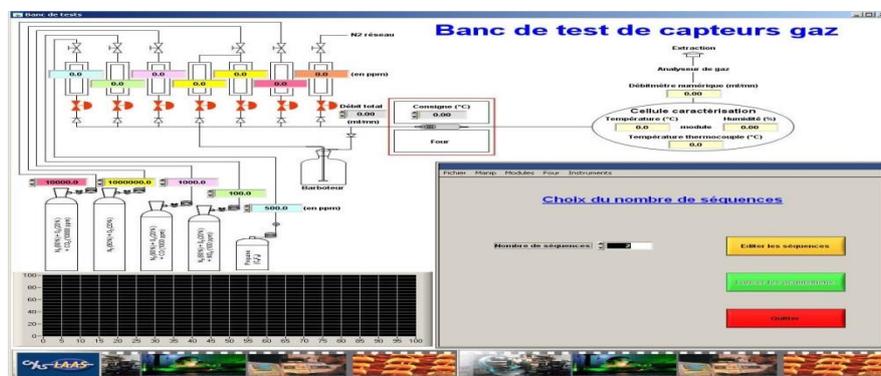


Figure 19 : Face avant du logiciel

Grace à cette interface, nous pouvons définir nos expériences comme suit :

- Le choix des capteurs.
- La définition des séquences :
 - Définir le profil de puissance appliqué.
 - Définir le courant d'alimentation des capteurs.
 - Définir les différents paramètres mis en jeu dans l'expérience comme l'humidité, température, gaz et concentration à injecter dans l'enceinte de mesure.
 - Choisir le nombre des séquences, nombre des cycles par séquence, nombre des paliers par cycle, durée de palier, fréquence d'échantillonnage et débit à appliquer.
- Lancement du test et enregistrement des données mesurées.

La figure 20 montre l'interface de programmation d'une séquence.

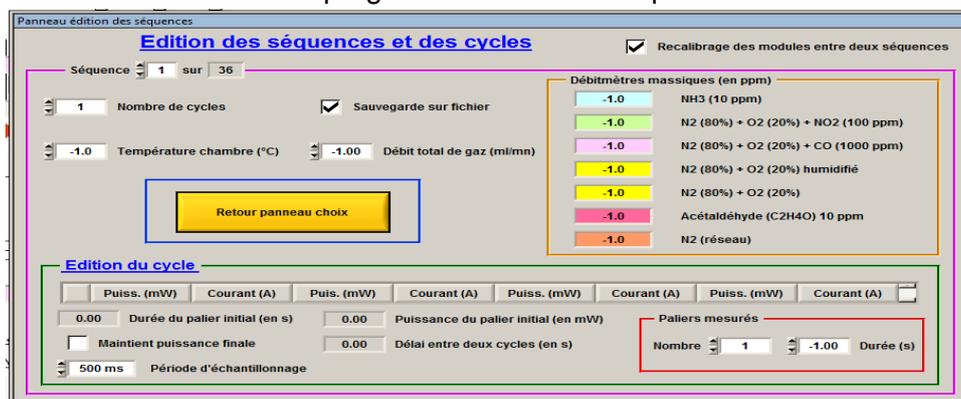


Figure 20 : Programmation d'une expérience

Après une définition du banc de dilution de gaz et son interface de programmation, nous montrerons dans la suite la méthodologie de caractérisation et les résultats obtenus.

3. Caractérisation des multi-capteurs

Dans cette partie nous nous intéressons à la caractérisation des capteurs à base des oxydes métalliques tout en expliquant les performances à améliorer et les paramètres mis en jeu. Pour avoir de bons capteurs, il est nécessaire d'étudier et d'améliorer quelques performances comme la sensibilité, la sélectivité, la stabilité au cours de temps et la reproductibilité. Dans notre cas nous étudions la sensibilité de quelques oxydes métalliques face aux différents gaz, ainsi que la stabilité en observant leur dérive dans le temps et enfin la reproductibilité des capteurs. Cette étude suit une méthodologie de caractérisation présentée dans le paragraphe suivant.

3.1 Méthodologie de caractérisation

La méthodologie suivie pendant ce stage pour la caractérisation des capteurs est comme suit :

- Nous commençons à chaque fois par la définition de notre expérience :
 - ✓ Fixer le débit de gaz total : 200 ml/mn
 - ✓ Choisir les gaz et les concentrations à injecter : cela impacte le nombre de séquences qui correspond aux ambiances gazeuses différentes
 - ✓ Choisir le nombre des séquences
 - ✓ Choisir le nombre de cycles par séquence (définir le cycle reproduit indéfiniment pendant la manipulation)
 - ✓ Choisir les paliers de températures (nombre et durée) pendant un cycle
 - ✓ Choisir les puissances à appliquer sur « l'heater »
 - ✓ Choisir la température de la chambre
 - ✓ Choisir l'humidité appliquée
 - ✓ Choisir la fréquence d'échantillonnage
 - ✓ Choisir les courants d'alimentation de « sense »
- Injection de l'air sec ou humide pendant 1 à 2 heures pour stabiliser le capteur et enlever tous les polluants gazeux.
- Une injection successive des gaz d'une durée de 10 à 15 minutes et entre chaque deux injections une phase de stabilisation par réinjection d'air sec ou humide pendant 30 à 60 minutes.

La figure 21 présente cette méthodologie de caractérisation.

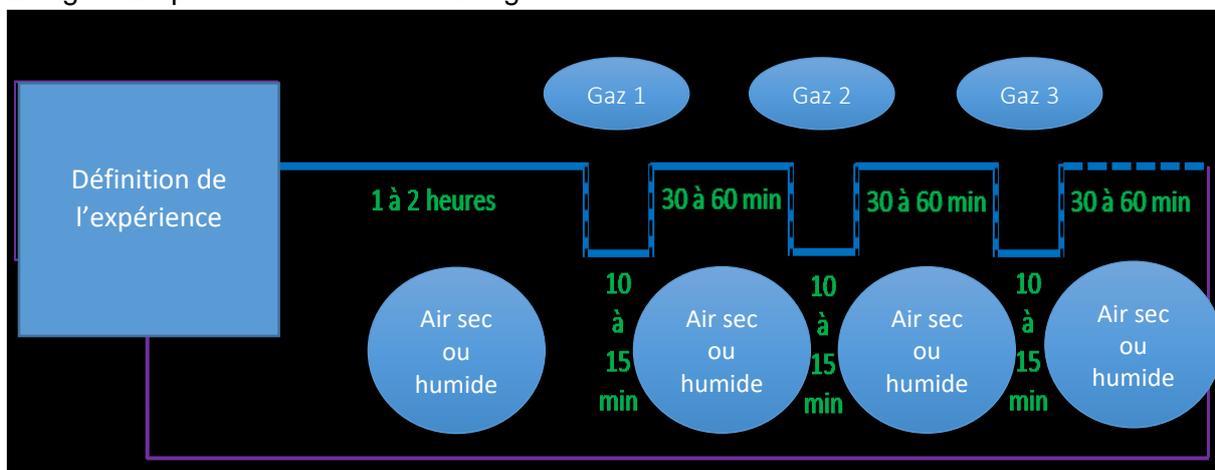


Figure 21 : méthodologie de caractérisation

Chaque expérience réalisée est liée à un mode de fonctionnement du « heater », ces modes de fonctionnement sont présentés dans la suite du paragraphe.

3.2 Mode de fonctionnement de la résistance chauffante

Le mode de fonctionnement du « heater » est lié à la variation de la température de la plateforme chauffante qui est liée à la puissance appliquée sur la résistance chauffante, nous pouvons faire fonctionner notre capteur avec deux modes de fonctionnement :

- **Mode de fonctionnement isotherme** : fixation de la puissance appliquée à la résistance chauffante (heater) donc fixation de la température, puis injection de différents gaz et observation du comportement du capteur.
- **Mode de fonctionnement en température modulée** : variation de la puissance de l'élément chauffant au court de temps donc variation de la température de la résistance chauffante. La figure 22 montre un exemple d'un profil en température modulée.

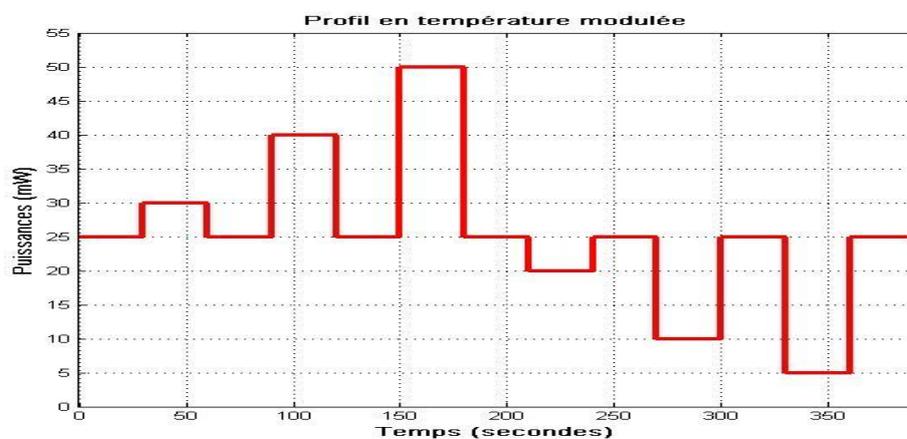


Figure 22 : Exemple de mode de fonctionnement en température modulée

A la fin de chaque expérience, des mesures de la variation de la résistance de sense (couche sensible) en fonction des puissances appliquées sur le « heater » et en fonction des gaz et des concentrations injectées, sont enregistrées dans des fichiers sous format texte afin de les traiter sous matlab. Nous trouvons à la fin de chaque expérience quatre fichiers qui contiennent chacun les mesures qui correspondent à un capteur de notre multi-capteur à caractériser.

4. Résultats et discussion

Compte tenu du nombre limité de pages, dans cette partie nous n'allons présenter qu'une partie des mesures réalisées et les résultats obtenus après l'application des différents profils de puissance en mode isotherme et dynamique. L'exploitation de ces résultats est faite à l'aide de Matlab.

4.1 Test N°1 :

Dans nos expériences, nous avons commencé par un test en isotherme, afin de voir la réponse des capteurs face à différentes ambiances gazeuses, en fixant la puissance du « heater » à 50 mW c'est-à-dire à une température de la plateforme chauffante égale à 500°C. Puis nous avons programmé notre expérience afin d'avoir des séquences de 15 minutes à chaque fois et pour suivre la méthodologie présentée ci-dessus nous mettons alors :

- ✓ 8 séquences, pour avoir 2 heures de stabilisation sous air humide (30%) avant de commencer les tests.

- ✓ (inj1) Une séquence de 15 min présente une injection d'acétaldéhyde de concentration égale à 2 ppm avec humidité égale à 30%
- ✓ 2 séquences sous air humide pour avoir 30 min de stabilisation
- ✓ (inj2) Une séquence de 15 min présente une injection d'acétaldéhyde de concentration égale à 1 ppm avec humidité égale à 30%
- ✓ 2 séquences sous air humide pour avoir 30 min de stabilisation
- ✓ (inj3) Une séquence de 15 min présente une injection formaldéhyde de concentration égale à 0.5 ppm avec humidité égale à 30%
- ✓ 2 séquences sous air humide pour avoir 30 min de stabilisation
- ✓ (inj4) Une séquence de 15 min présente une injection formaldéhyde de concentration égale à 0.2 ppm avec humidité égale à 30%
- ✓ 2 séquences sous air humide pour avoir 30 min de stabilisation
- ✓ (inj5) Une séquence de 15 min présente une injection dioxyde d'azote de concentration égale à 0.5 ppm avec humidité égale à 30%
- ✓ 2 séquences sous air humide pour avoir 30 min de stabilisation
- ✓ (inj6) Une séquence de 15 min présente une injection dioxyde d'azote de concentration égale à 0.5 ppm avec humidité égale à 30%
- ✓ 2 séquences sous air humide pour avoir 30 min de stabilisation

Après le lancement de test et l'enregistrement des données, nous traitons les résultats obtenus pour les quatre capteurs du multi-capteur. Le traitement concerne essentiellement la variation de la résistance brute en fonction du temps et face à différentes ambiances gazeuses, en choisissant de voir toutes les séquences, tous les cycles, tous les paliers et tous les points de chaque palier. La figure 23 montre la résistance brute pour chaque capteur.

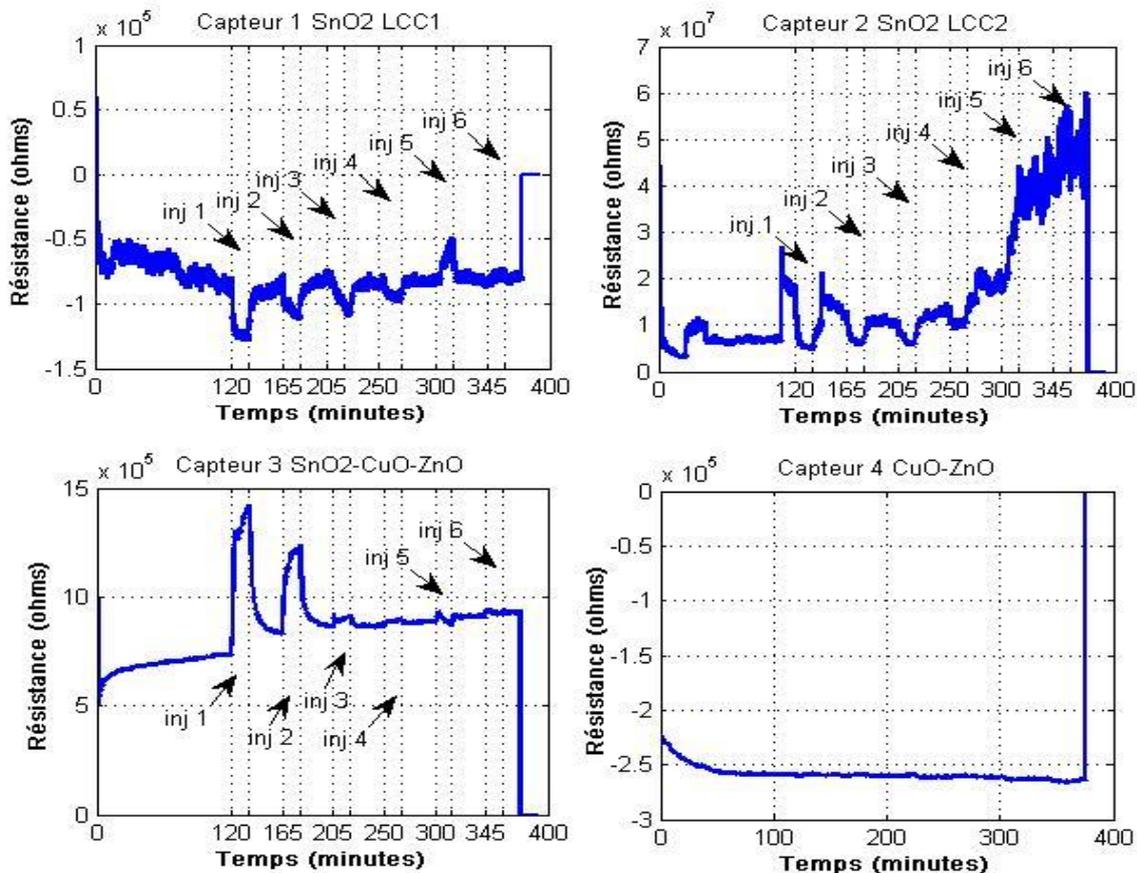


Figure 23 : Résistance brute des différents capteurs

On remarque sur la figure ci-dessus que les capteurs 1, 2 et 3 réagissent bien avec les changements de l'ambiance gazeuse d'un gaz à un autre ou d'une concentration à une autre, sauf le quatrième capteur ou on ne voit pas les injections. Cela est dû à l'évaporation de tout le matériau d'oxyde métallique de centre de la plateforme chauffante lors de recuit comme nous avons indiqué dans le chapitre précédent (figure 16).

4.2 Test N°2:

Dans ce test nous avons conservé la programmation de l'expérience précédente, mais nous avons travaillé en mode dynamique avec une puissance variable. Le profil appliqué présente des pulses descendant suivie d'un escalier descendant avec des paliers de durée 30 secondes comme il montre la figure 24.

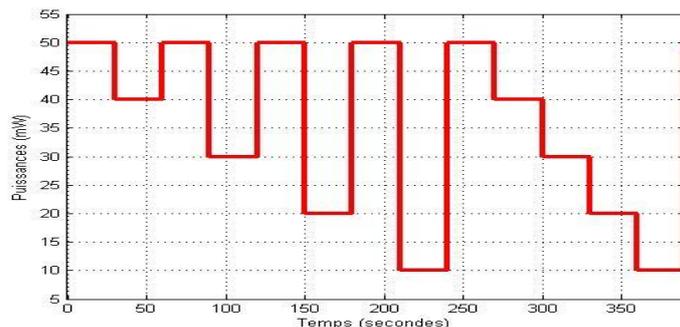


Figure 24 : Profil en puissance modulée

Le choix de ce profil et la durée des paliers ont été conclues suite à une étude spécifique d'un autre stagiaire de l'équipe (Grégory Besnard). Cette étude nous a permis de définir ce profil optimal pour avoir des réponses stables et reproductibles avec de bonnes performances de sensibilité sur des capteurs similaires.

Dans la suite nous allons présenter les résultats obtenus de la résistance brute des quatre capteurs, en prenant pour chaque capteur toutes les séquences, tous les cycles, tous les paliers et tous les points des paliers. La figure 25 montre les résultats obtenus.

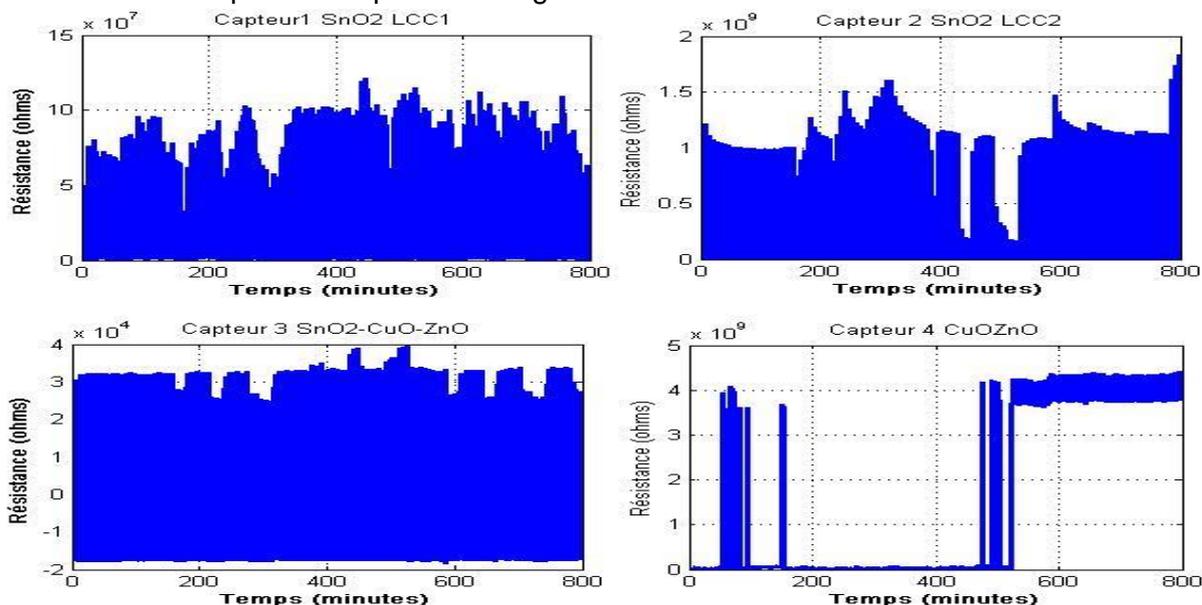


Figure 25: Résistance brute des différents capteurs

On constate d'après les 4 graphes présentés ci-dessus que les trois premiers réagissent bien avec les injections des gaz alors qu'on a des résultats bizarres sur le quatrième capteur (ce 4^{ème} capteur n'est plus fonctionnel).

Pour mieux voir ces injections et la variation de la résistance de « sense » face à un changement d'une ambiance gazeuse, nous ferons des zooms sur les séquences de variation d'un gaz à un autre. Pour cela nous présenterons dans la suite les graphes qui montrent à chaque fois la dernière séquence sous air humide et la séquence d'injection de gaz en prenant comme exemple le capteur 1 de SnO₂ LCC1 et pour les trois capteurs la philosophie d'analyse est la même. La figure 26 montre les graphes pour le premier capteur SnO₂ LCC1.

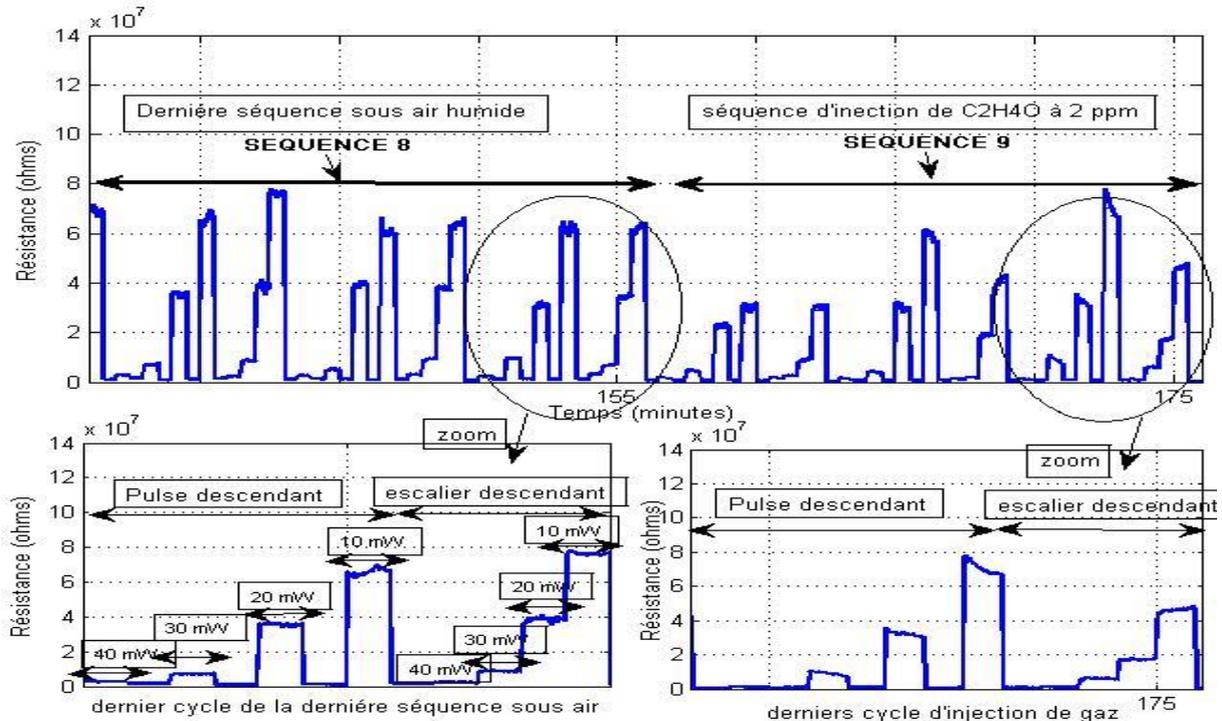


Figure 26 : Présentation de deux séquences de capteur 1 avec deux ambiances gazeuse différentes (air et acétaldéhyde 1 ppm)

On peut constater que la résistance de « sense » a diminué après l'injection de l'acétaldéhyde. Cela montre que le SnO₂ est sensible la détection de ce gaz. De même on peut montrer aussi la variation de la résistance après l'injection du formaldéhyde et du dioxyde d'azote comme il montre la figure 27 pour le formaldéhyde et la figure 28 pour le dioxyde d'azote.

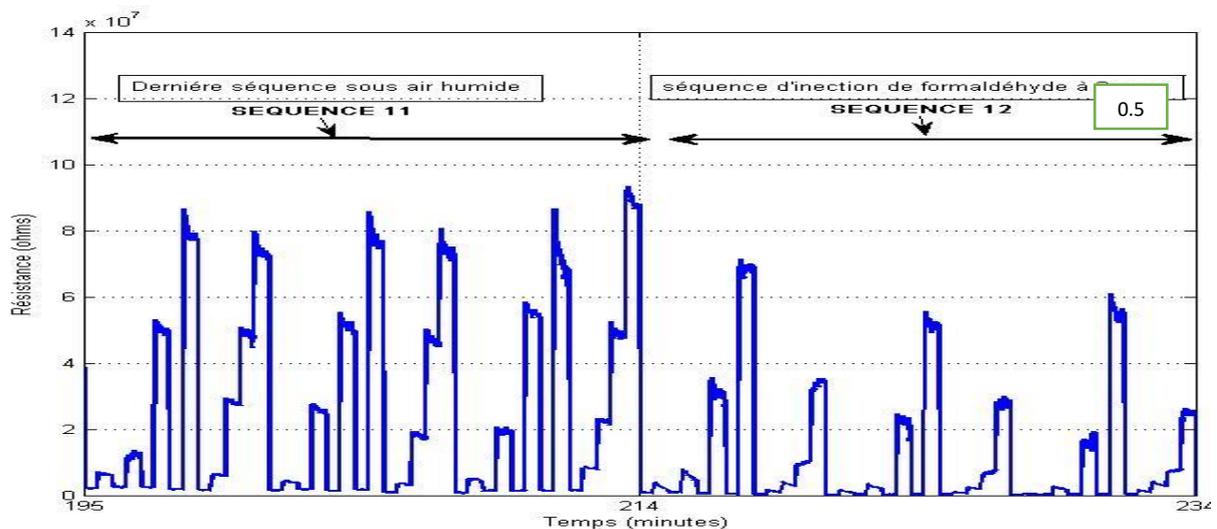


Figure 27 : Présentation de deux séquences de capteur 1 avec deux ambiances gazeuse différentes (air et formaldéhyde)

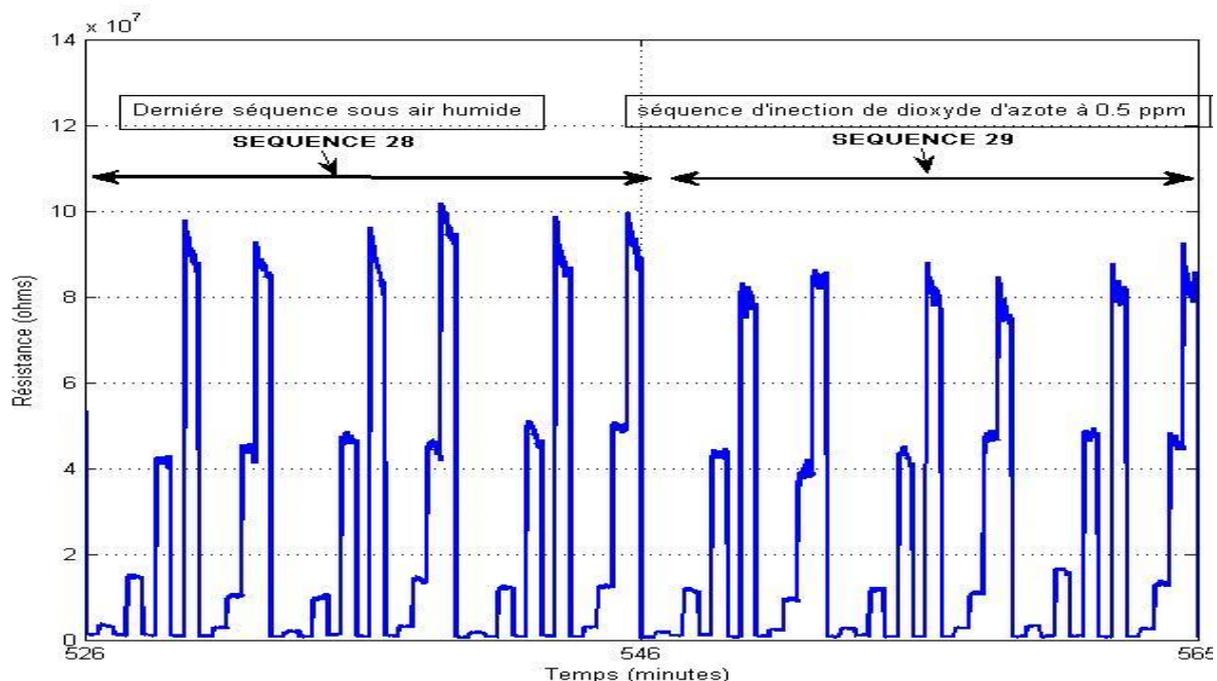


Figure 28 : Présentation de deux séquences de capteur 1 avec deux ambiances gazeuse différentes (air et dioxyde d'azote)

D'après ces derniers graphes nous pouvons remarquer que le SnO_2 est bien sensible aux différents gaz et qu'il réagit bien avec les gaz cibles dans cette étude. Cette réponse face aux différents gaz et différentes concentrations appliquées est expliqué par la variation de la résistance de « sense » après le changement d'une ambiance gazeuse. Cette variation est différente d'un gaz à un autre et peut être caractérisée par une augmentation de la résistance si le gaz est oxydant ou bien par une diminution si le gaz est réducteur conformément au comportement d'un matériau semi-conducteur de type N.

Ces tout premiers résultats sont donc très encourageants pour la suite de cette étude.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord présenté le banc de dilution de gaz utilisé pendant ce stage pour la caractérisation des capteurs dédié au contrôle de la qualité de l'air intérieur, ainsi que son interface informatique.

Ensuite, nous avons présenté la méthodologie à suivre pour la caractérisation et les différents tests réalisés qui ne sont pas tous mis dans ce rapport, vue la limitation du nombre des pages.

Enfin nous avons cité quelques résultats obtenus qui expliquent la réponse d'un seul capteur du multi-capteur utilisé face aux différentes ambiances gazeuses. Une étude est toujours en cours au LCC pour valider la fabrication du 4^{ème} capteur à base de CuO/ZnO .

Dans la suite nous allons présenter l'architecture de l'environnement électronique du multi-capteur, la synoptique de l'interface d'affichage des informations.

V. Chapitre 4 : Architecture électronique

1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'environnement électronique de notre multi-capteur à caractériser afin de construire un premier prototype à base d'une carte de développement. Cette dernière assure d'une part une communication sans fil entre le détecteur de gaz et une application spécifique sur ordinateur, tablette ou smartphone et d'autre part l'alimentation des différentes couches sensibles des capteurs (application des différents profils de puissance sur les différents « heaters », récupération des données) et enfin l'analyse au niveau d'un microcontrôleur avant de les envoyer à l'application de contrôle à distance.

Pour cela dans la suite nous allons présenter le synoptique de l'architecture électronique proposée, et de l'interface de communication.

2. Synoptiques

Le prototype proposé de l'objet connecté de multi-capteur de gaz communicant est basé sur une carte de développement Arduino qui assure le contrôle de puissance des résistances chauffantes, la mesure de la résistance de sense, le traitement et l'envoi sans fils des données. La figure 29 présente le synoptique général de l'architecture globale.

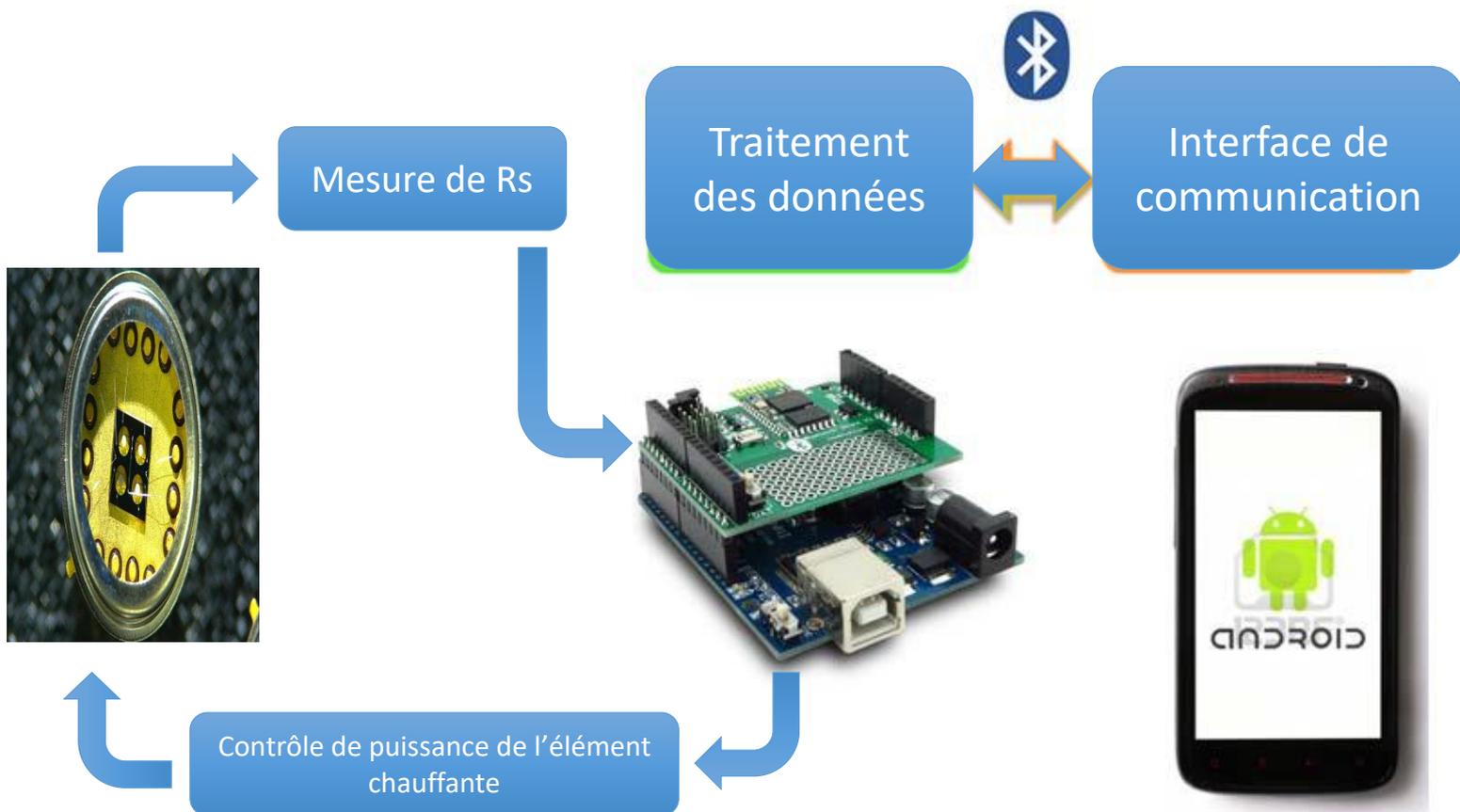


Figure 29 : synoptique général

Après la proposition de l'architecture générale du prototype, nous allons présenter dans la suite les différentes parties de cette architecture séparément.

2.1 Contrôle de la puissance de l'élément chauffant :

La plateforme chauffante est utilisée pour chauffer la couche sensible afin d'assurer une bonne détection de gaz. La température de chauffage varie entre l'ambiante et 500°C et dépend des matériaux MOX utilisés pour la détection. Comme nous l'avons indiqué dans les chapitres précédents, la température appliquée est dictée par une puissance sur le heater. Pour contrôler la puissance nous avons étudié plusieurs techniques comme :

➤ Etude de PWM

- ✓ Bon rendement énergétique
- ✓ Réservée à des applications de faibles précisions car il a des difficultés de mesures de courant.
- ✓ les surintensités dues au découpage posent des problèmes de vieillissement du capteur.
- ✓ Le microcontrôleur a besoin d'une fréquence de fonctionnement élevée $F_{\mu c} = F_{pwm} * \text{résolution}$ → Le gain énergétique gagné par la PWM est perdu par le microcontrôleur
- ✓ Choisir une fréquence de découpage plus basse augmente la taille de la self et/ou les surintensités

⇒ Bilan énergétique négatif.

➤ Etude du chauffage par commande en tension

- ✓ Utilisation d'un convertisseur digital analogique DAC en tension
- ✓ La commande en tension est directement fournie par le microcontrôleur
- ✓ Utilisation d'amplificateur opérationnel rail to rail

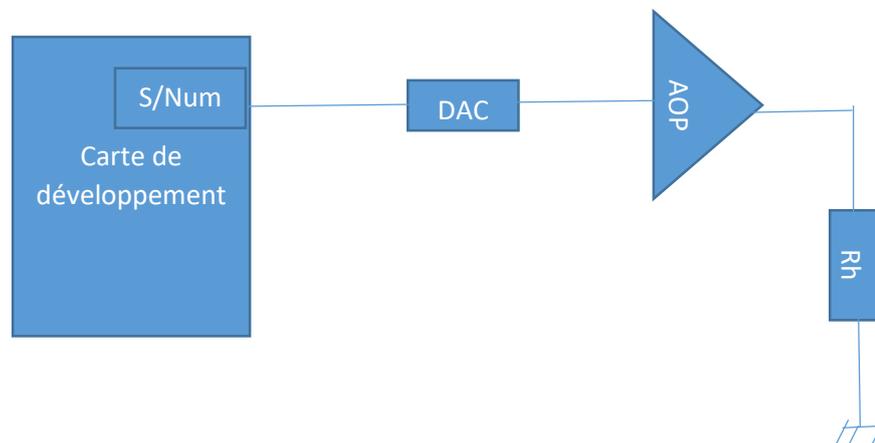


Figure 30 : chauffage par commande en tension

➤ Etude du chauffage par commande en courant

- ✓ Utilisation d'un convertisseur digital analogique DAC en courant.
- ✓ La commande en courant est directement fournie par le microcontrôleur

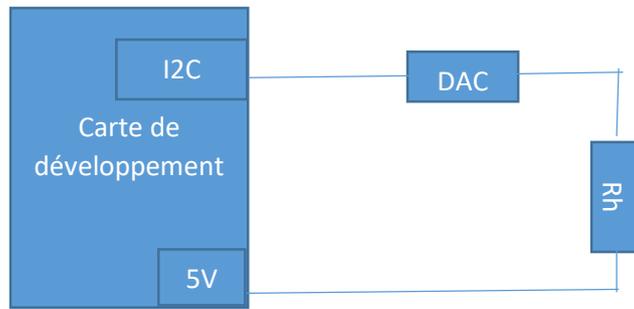
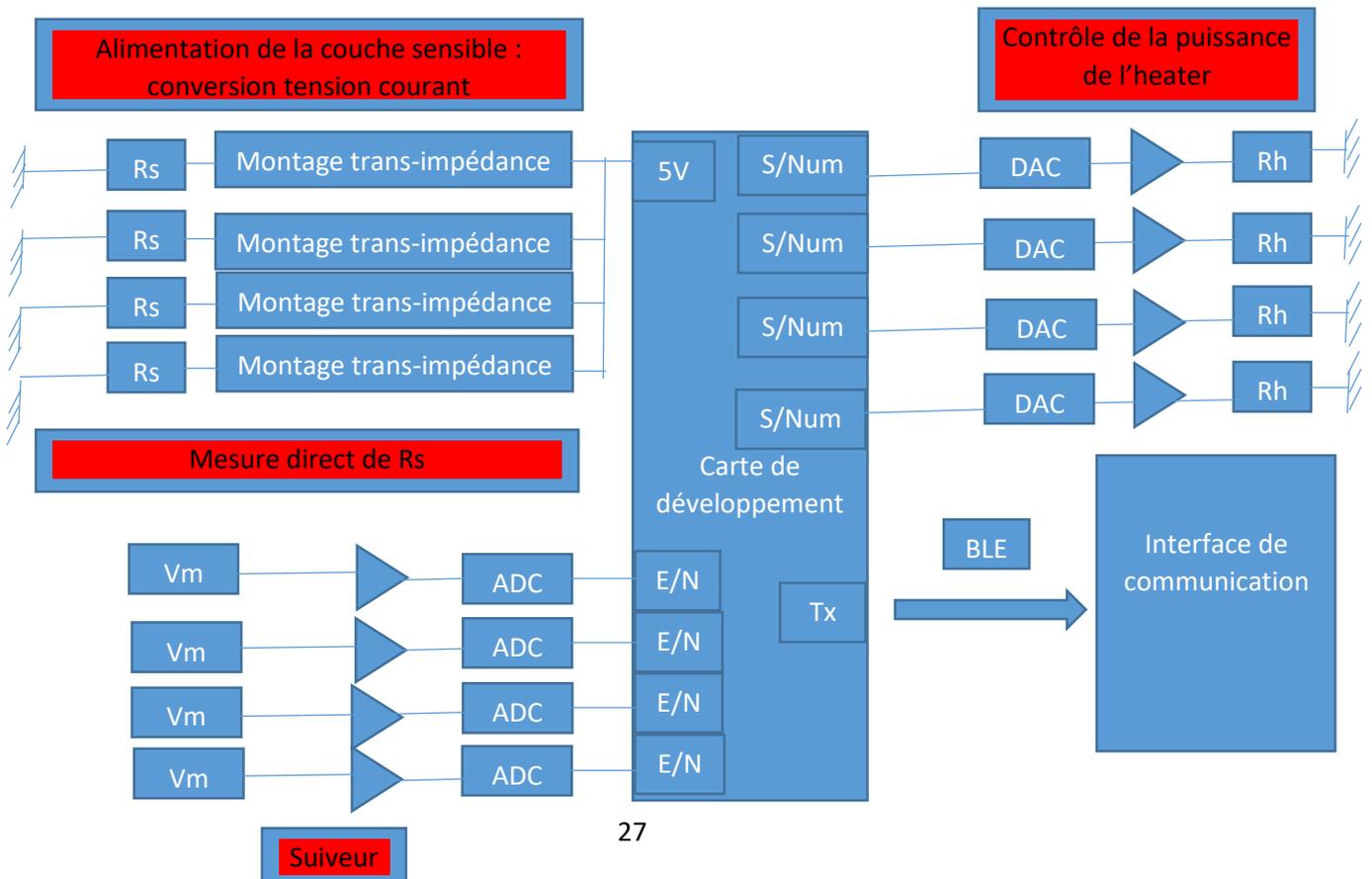


Figure 31 : chauffage par commande en courant

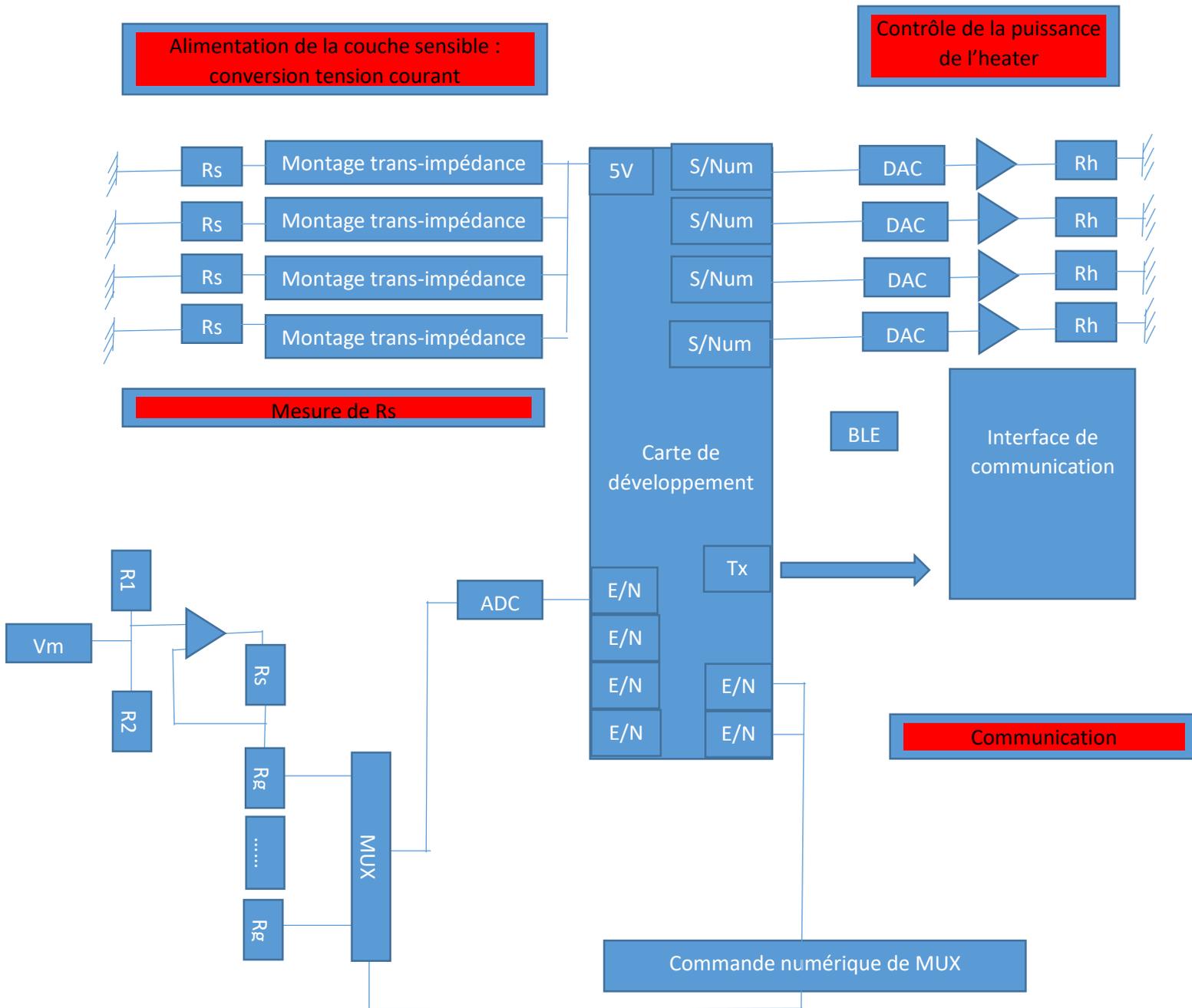
2.2 Etude de la partie capteur (mesure de R_s)

D'après nos expériences de la caractérisation nous avons remarqué qu'il y a une marge très importante de la résistance des éléments sensibles mesurée et qui dépend de plusieurs facteurs tels que le type d'oxyde métallique, la nature des gaz, les variations de concentration..., cette marge varie donc de quelques dizaines de kilo ohms à quelques méga ohms. Dans ce cas il faut trouver une méthode afin d'être capable de mesurer des résistances très grandes et des résistances faibles. Les étapes à suivre pour la mesure de R_s sont présentées comme suit :

- Alimentation en courant de la couche sensible par un montage trans-impédance
- Courant appliqué sur la couche sensible de l'ordre de quelques nA à μ A.
- Le principe de la mesure est basé soit sur un montage suiveur de tension qui impose une tension de référence à un pied de pont diviseur de tension, soit par mesure directe
- La résistance R_s à mesurer se trouve en haut du pont.
- La résistance R_s est variable \rightarrow R_g variable selon la valeur de R_s \rightarrow besoin de diviser la gamme de R_s et de calculer R_g pour chaque gamme
- Utilisation d'un multiplexeur analogique commandé numériquement pour piloter le changement de la gamme
- ❖ Schéma bloc : mesure directe de R_s



❖ Schéma bloc : mesure de R_s avec un montage suiveur de tension



3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons proposé une architecture de l'environnement électronique de notre multi-capteur, en étudiant les différentes parties mises en jeu côté électronique. Cette étude nous a donné une vision sur la conception du premier prototype d'un détecteur de gaz pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur. Nous avons fait aussi le choix de la carte électronique Arduino ou nous avons choisi la carte modèle Yun vue leurs caractéristiques compatibles avec notre application en terme de courant de sortie et performance des traitements des données.

VI. Conclusion générale

Dans le cadre de ce stage nous avons fixé l'objectif de la réalisation et la caractérisation d'un multi-capteur de gaz pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur dans les bureaux et les salles d'enseignements, dans le cadre du projet universitaire Neocampus.

Nous avons commencé par une étude générale du contexte de ce projet ou nous avons étudié la qualité de l'air intérieur et les différents contaminants mis en jeu ainsi que les gaz cibles, puis nous avons étudié les méthodes de détection des polluants par les différents capteurs de gaz et plus précisément les systèmes multi-capteurs ou nez électronique.

Dans la seconde partie de ce stage nous nous sommes intéressés à la préparation des échantillons prototypes en commençant par la présentation de la technologie du multi-capteur étudié puis les étapes de fabrication de ce dernier jusqu'à la phase finale avant la réalisation des manipulations.

Le travail expérimental dans ce stage a pour but de caractériser le multi-capteur afin de trouver le profil de puissance idéal pour avoir une détection optimale des gaz cibles. Pour ce faire nous avons réalisé plusieurs manipulations afin de voir la réponse des capteurs face aux différentes ambiances gazeuses. Ces manipulations nous a permis de comparer plusieurs performances des différents oxydes métalliques utilisés dans cette étude.

La dernière partie de ce stage a été orientée vers la proposition d'une architecture de l'environnement électronique du multi-capteur afin de construire un premier prototype d'un détecteur de gaz autonome.

Ce sujet d'étude a de nombreuses perspectives envisagées dans le cadre de l'amélioration de la détection des gaz dans l'air intérieur par l'utilisation des systèmes multi-capteurs mais aussi pour beaucoup d'autres applications. Parmi ces perspectives nous pouvons aussi citer l'utilisation des nouveaux matériaux ou des mélanges des oxydes métalliques avec des nanoparticules, essayer des nouvelles techniques de dépôts des matériaux, penser à d'autre configurations de plateforme chauffante, sans oublier l'interface finale qui doit être optimisée pour une utilisation simple de ces nez électroniques....

VII. Bibliographie :

- [1] AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évolution de la méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) Avril 2011, Édition scientifique, Seconde édition - mise à jour en 2016.
- [2] Lignes directrices OMS (Organisation Mondiale de la Santé) relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre. Mise à jour mondiale 2005. Synthèse de l'évaluation des risques.
- [3] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), — Les principales sources de pollution de l'air intérieur.
- [4] R. Chem, S. Semple, F. Dick, A. Seaton, — Nasal, eye, and skin irritation in dockyard painters, *Occupational and Environmental Medicine.*, Vol. 58, (2001), p. 542-543.
- [5] Site internet- Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes.
- [6] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), — Les impacts des COVs.
- [7] Nicolas DUFOUR,- Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateforme chauffante sur silicium et de couches sensibles à oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle. Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III (2013).
- [8] Driss SABBOURI,- Caractérisation de microcapteurs de gaz innovants pour l'analyse de la qualité d'air intérieur. Stage de fin d'étude: master II, LAAS-CNRS Toulouse (2016).
- [9] Aida GASMI,- Caractérisation des micro-capteurs de gaz innovants dans le cadre de l'analyse de la qualité d'air intérieur. Stage de fin d'étude: master II, LAAS-CNRS Toulouse (2016).
- [10] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), Tableau des principaux polluants et leurs impacts-Ministère du Développement durable.
- [11] Ph.Menini, Habilitation à Diriger les Recherches, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [12] 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)
- [13] G.Korotcenkov: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science, and Engineering* 2007, B: 1-23.
- [14] Frédéric 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.
- [15] Jonca, J., Ryzhikov, A., Kahn, M. L., Fajerweg, K., Chapelle, A., Menini, P., & Fau, P. (2016). SnO₂ "Russian Doll" octahedra prepared by metalorganic synthesis: A new structure for sub-ppm CO detection. *Chemistry- A European Journal*, 22, 10127–10135.
- [16] Ryzhikov, A., Jonca, J., Kahn, M., Fajerweg, K., Chaudret, B., Chapelle, A., Menini, P., Shim, C. H., Gaudon, A., & Fau, P. (2015). Organometallic synthesis of ZnO nanoparticles for gas sensing: Towards selectivity through nanoparticles morphology. *Journal of Nanoparticle Research*, 17.
- [17] Glaria, A., Cure, J., Piettre, K., Coppel, Y., Turrin, C. - O., Chaudret, B., & Fau, P. (2015). Deciphering ligands' interaction with Cu and Cu₂O nanocrystal surfaces by NMR solution tools. *Chemistry- A European Journal*, 21, 1169–1178.