HAL
open science

# Amélioration de la sélectivité de microcapteurs de gaz SnO2 : Application à l'automatisation des procédés

Christophe Pijolat, Muriel Sauvan, Jean Durand

## To cite this version:

Christophe Pijolat, Muriel Sauvan, Jean Durand. Amélioration de la sélectivité de microcapteurs de gaz SnO2 : Application à l'automatisation des procédés. Proceedings 6ème Congrès Génie des Procédés, Sep 1997, Paris, France. pp.37-42. emse-00435516

**HAL Id: emse-00435516**

**https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00435516v1**

Submitted on 15 Jul 2013

**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.

# AMELIORATION DE LA SELECTIVITE DE MICRO-CAPTEURS DE GAZ $SnO_2$ - APPLICATION A L'AUTOMATISATION DES PROCEDES

**C. PIJOLAT, M. SAUVAN**
<> Centre SPIN
ECOLE DES MINES
158, Cours Fauriel
42023 SAINT-ETIENNE Cedex

**J. DURAND** <> Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires - E.N.S.C.
8, rue de l'Ecole Normale
34053 MONTPELLIER

RESUME

L'automatisation de certains procédés nécessite de disposer de micro-capteurs de gaz. Un exemple d'un tel capteur à base de $SnO_2$ fritté est décrit du point de vue technologique ainsi qu'au niveau de ses performances. Afin de satisfaire à certaines contraintes de miniaturisation, il apparaît nécessaire de développer des capteurs en couches minces. Cependant le manque de sélectivité de ces couches a conduit à l'utilisation de couches « filtres » déposées au-dessus des couches $SnO_2$. Parmi les couches métalliques testées, on peut noter que le palladium ainsi que le platine permettent d'améliorer la sélectivité vis-à-vis de l'alcool. D'autres solutions utilisant des couches intermédiaires de $SiO_2$ sont actuellement en cours d'étude.

## I. LA DETECTION DES GAZ PAR MICRO-CAPTEURS

L'automatisation des procédés nécessite de pouvoir disposer de micro-capteurs de plus en plus performants. Il convient pour un grand nombre d'applications de développer des systèmes de détections des gaz dont les performances sont bien adaptées aux exigences de ces applications. Depuis quelques années, un besoin a été formulé au niveau des micro-capteurs de gaz. En plus des performances traditionnelles de détection de gaz (sensibilité, sélectivité, stabilité, reproductibilité, faible temps de réponse ...), ces micro-capteurs doivent présenter la possibilité de miniaturisation afin de permettre la multiplication des points de mesure souvent nécessaires au niveau d'un bon contrôle des phases gazeuses.

Par opposition aux méthodes d'analyses (chromatographie, absorption I.R. ou spectrométrie de masse), ces systèmes simples, miniatures et peu coûteux, présentent par contre des performances souvent moindres mais néanmoins suffisantes pour de nombreuses applications, par exemple pour du déclenchement d'alarme en contrôle de pollution ou pour de l'automatisation de procédés. La sensibilité est la performance la plus facile à satisfaire, les capteurs étant généralement suffisamment sensibles pour la plupart des applications visées. Il n'en est pas de même pour la sélectivité et la stabilité dans le temps. La stabilité conditionne le bon fonctionnement de toute l'électronique placée après le capteur. La sélectivité constitue la grande limitation actuelle des micro-capteurs. En effet, contrairement aux méthodes d'analyse purement physiques, les principes physico-chimiques utilisés dans la majorité des micro-capteurs ne permettent

qu'une sélectivité partielle : on pourra détecter un gaz seulement de façon préférentielle par rapport à un autre (ou une famille d'autres gaz).

Des trois types de micro-capteurs de gaz actuellement disponibles sur le marché (catalytique, électrochimique et semi-conducteurs), les capteurs semi-conducteurs présentent les plus fortes potentialités et ils concentrent une partie importante des travaux de recherche et développement (1). Le principe de tels capteurs semi-conducteurs est basé sur les variations de résistance électrique d'un matériau (généralement un oxyde métallique) en fonction de l'atmosphère gazeuse dans lequel il est placé. Le dioxyde d'étain est un des matériaux le plus utilisé, ceci étant lié aux variations importantes de sa conductivité avec l'adsorption des gaz. Cet oxyde est un semi-conducteur de type n, conséquence de l'écart à la stoechiométrie, en étant déficitaire en oxygène (noté $SnO_{2-x}$). Le réseau cristallin de l'oxyde possède des défauts ponctuels plus ou moins ionisés qui contribuent à la conductivité électrique par libération d'électrons libres. L'adsorption de gaz réducteur (CO, $H_2$, $CH_4$, hydrocarbures ...)ou oxydant à la surface du matériau conduit à l'augmentation ou à la diminution respectivement de x, donc de la conductance électrique du matériau. D'autres phénomènes résultant de l'interaction entre ces matériaux et une phase gazeuse peuvent aussi contribuer à des variations de conductivité électrique. Il faut, en particulier, tenir compte des états de surface du matériau ($O_2$, OH, ...). Au niveau de la texture et microstructure, il convient de choisir un matériau à grande surface spécifique afin d'augmenter la sensibilité du capteur. Avec de tels matériaux polycristallins, la conductivité électrique est alors partiellement contrôlée par la nature et la qualité des joints de grains présents dans ces matériaux (2). Enfin, il faut noter que les capteurs semi-conducteurs doivent travailler à haute température (entre 300 et 500°C). Une élévation de température favorise en effet les vitesses de réaction et par suite, les temps de réponse et la réversibilité du capteur.

## II. EXEMPLE D'UN CAPTEUR $SnO_2$ DE TYPE FRITTE

Au niveau européen, en dehors des tentatives actuelles de développement de micro-capteurs $SnO_2$ en technique micro-électronique, on ne relève que très peu de réalisation pouvant concurrencer les produits japonais apparus il y a une vingtaine d'année à la suite des premiers brevets sur $SnO_2$. Nous présentons ci-après les capteurs développés depuis une dizaine d'années en collaboration avec la société française CORECI (Lyon).

Ce capteur présente l'originalité d'utiliser une microstructure chauffante obtenue par micro-usinage laser. La structure à base d'alumine présente une zone centrale (1.5 x 3 mm) chauffée à l'aide d'une résistance de platine. L'élément sensible est constitué d'un micro-barreau de $SnO_2$ (0.5 x 0.5 x 2 mm) obtenu par découpes successives dans un bloc de $SnO_2$ (poudre comprimée et frittée à 800°C). Différents traitements thermiques et gazeux (3) permettent de contrôler certaines performances telles que la stabilité dans le temps et la sélectivité. L'électronique associée à ces capteurs (produits Aircor 5001 ou Aircor 110) permet de pré-régler différents points de fonctionnement, essentiellement en jouant sur la température des éléments sensible de façon à détecter préférentiellement un gaz donné. A titre d'exemple, des résultats de tests sur banc de ces capteurs sont reportés sur la **figure 1.a**, pour du CO (300 ppm), du méthane (1000 ppm) ou de l'alcool (100 ppm) dans l'air. On constate que les courbes G = f (T) représentant les variations de conductance avec la température de l'élément sensible, présentent des formes originales que l'on peut exploiter pour réaliser des détections à caractère sélectif. Ce type de fonctionnement a permis depuis quelques années, d'utiliser ces capteurs avec succès dans

différentes applications industrielles relevant de la surveillance d'atmosphère explosive ou toxique. Pour illustrer ces possibilités de détection, nous présentons sur la **figure 2** la réponse d'un capteur à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote.

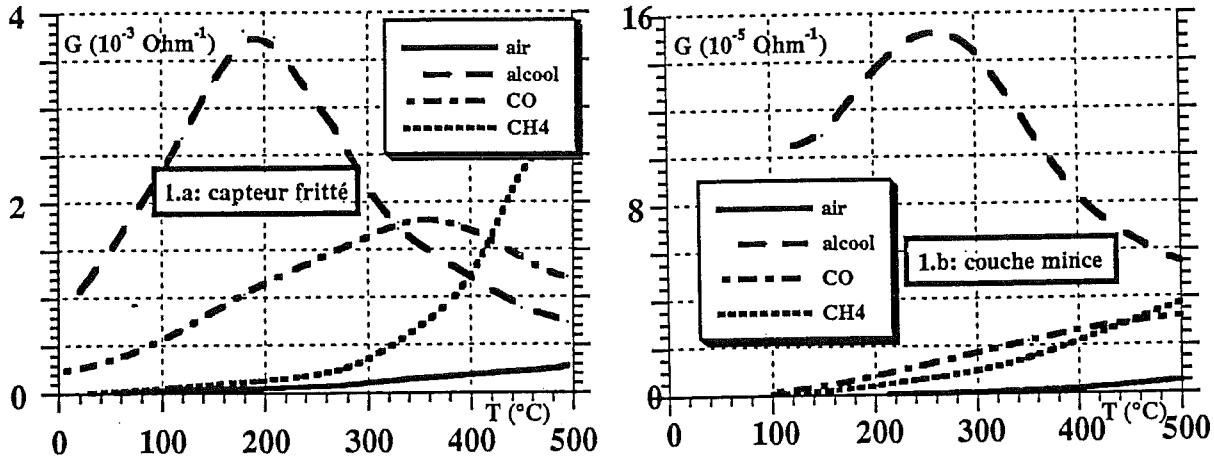


**Figure 1**: courbes G=f(T) sous air, alcool (100 ppm), CO (300 ppm) et $CH_4$ (1000ppm) pour un capteur fritté (**1.a**) et pour une couche mince de $SnO_2$ (évaporation réactive) (**1.b**)

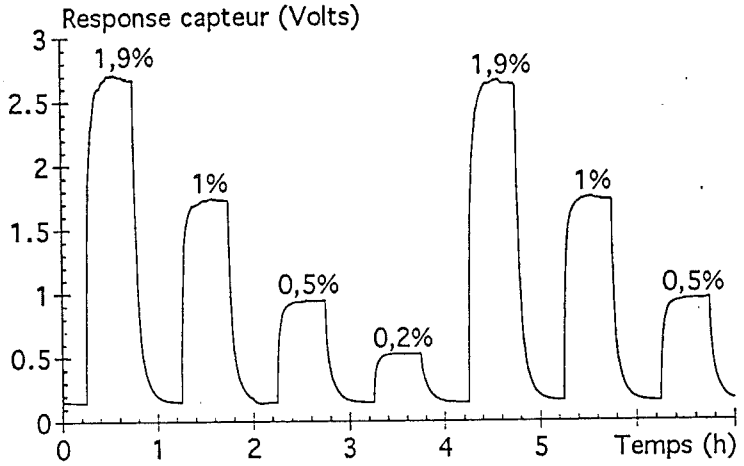


**Figure 2**: réponse d'un capteur de type $SnO_2$ fritté à différentes concentrations d'$H_2$.

Cette expérimentation est menée en collaboration avec la S.E.P. (Société Européenne de Propulsion) pour développer un système de contrôle de fuite d'hydrogène sur des moteurs cryogéniques. Le cahier des charges requiert un capteur robuste (en particulier aux vibrations), avec un temps de réponse très rapide (quelques secondes pour relever un disfonctionnement), une sensibilité suffisante pour détecter des concentrations de 0.01 à 1%, et bien sûr miniaturisé de façon à être implanté le plus près possible des organes pouvant présenter des fuites. Les résultats actuels très positifs montrent que ce type de micro-capteurs permet de solutionner un certain nombre de problèmes et ceci de façon complémentaire aux techniques lourdes d'analyse.

## III. COUCHES MINCES DE $SnO_2$

Par rapport aux capteurs frittés présentés ci-dessus, l'évolution actuelle conduit à développer des capteurs en couche mince. En effet, ces technologies permettent d'une part une miniaturisation poussée donc l'abaissement des puissances consommées, et d'autre part une meilleure maîtrise du matériau sensible aussi bien en terme de stabilité dans le temps que de reproductibilité pour des productions de masse.

Nous utilisons pour cela deux techniques de dépôt qui conduisent à l'obtention de couches minces de $SnO_2$ très différentes : par évaporation réactive (4), les couches sont très poreuses alors que par dépôt C.V.D. (5), les couches obtenues sont au contraire très compactes. Les deux types de couches sont déposées sur des substrats d'alumine, présentant des couches minces d'or, afin d'être testées dans un four et sous atmosphère gazeuse. Les couches sont recuites 15 heures à 600°C avant test. Comme on peut le constater sur la **figure 1.b**, les caractéristiques G = f(T) obtenues avec des couches minces de $SnO_2$ de type évaporation réactive sont beaucoup moins différenciées avec la nature des gaz que dans le cas du $SnO_2$ fritté, ce qui conduit à une baisse importante de la sélectivité. Des résultats identiques ont aussi été obtenus avec des couches minces de $SnO_2$ de type C.V.D. Il convient donc de chercher à améliorer la sélectivité des couches minces de $SnO_2$ pour pouvoir développer des produits industriels. Pour cela, il a été choisi de modifier la sensibilité des couches aux différents gaz en disposant des filtres superficiels par dessus la couche de $SnO_2$.

## IV. AMELIORATION DE LA SELECTIVITE

La solution consistant à déposer au-dessus de la couche mince de $SnO_2$ une couche superficielle (**figure 3**) permet de ne pas remettre en cause les deux procédés d'élaboration des couches minces. Cette couche peut être de type catalytique afin de modifier les réactions de surface (couche métallique à base de platine, palladium ...) ou de type membranaire pour « filtrer » les gaz arrivant à la surface du $SnO_2$.

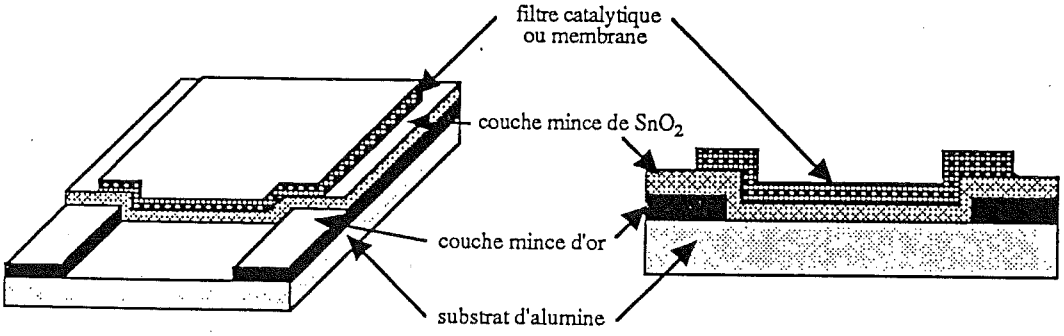


**Figure 3**: géométrie des échantillons

### IV.1. Films minces de palladium

Des films minces de palladium (10 - 50 - 100 nm) ont été déposés par évaporation sous vide sur des couches minces de $SnO_2$ préparées par évaporation réactive et des couches minces obtenues par C.V.D. Ces films sont recuits ½ heure à 600°C. Les résultats reportés sur la **figure 4** montrent que la réponse à l'alcool, diminue en présence de palladium aussi bien dans le cas de la couche obtenue par évaporation réactive (**figure 4.a**) que dans celui de la couche obtenue par C.V.D. (**figure 4.b**).

En ce qui concerne le CO, les résultats obtenus par ailleurs, montrent que la présence de palladium diminue la réponse vers les hautes températures mais induit une remontée de conductance pour des températures inférieures à 100°C pour une couche de $SnO_2$ obtenue par évaporation.. Un tel résultat a aussi été observé avec la couche obtenue par C.V.D. mais de manière moins nette. Quant à la réponse sous $CH_4$, elle ne semble pas affectée par la présence de palladium

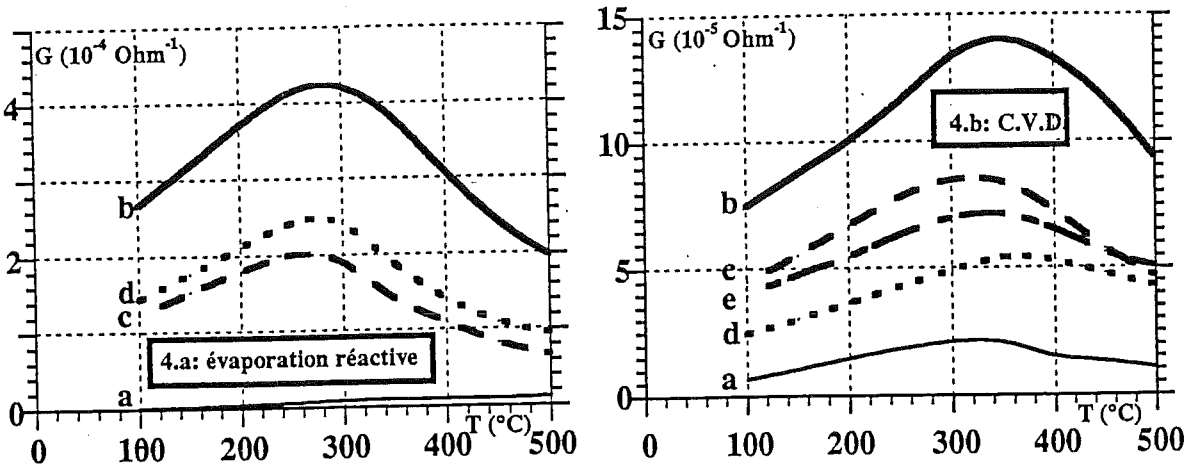


**Figure 4**: Courbes G=f(T) obtenues sous alcool (100ppm dans l'air); a: air; b: $SnO_2$ pur; c: +10 nm Pd; d: +50 nm Pd; e: +100 nm Pd

IV.2. Films minces de platine

Des films minces de platine (1.5 - 3 - 10 nm) ont été déposés ( technique d'abrasion sous argon) sur des couches de $SnO_2$ obtenues par C.V.D. et évaporation réactive. Ces films sont recuits ½ heure à 600°C. Seuls les résultats concernant les couches obtenues par évaporation sont reportés sur la **figure 5**. Dans le cas de l'alcool (**figure 5.a**), la réponse diminue lorsque l'épaisseur de platine augmente. En ce qui concerne le CO (**figure 5.b**), nous pouvons noter comme dans le cas du palladium, une diminution très nette de la réponse à haute température et la présence d'un maximum de détection très marqué à une température inférieure à 100°C.

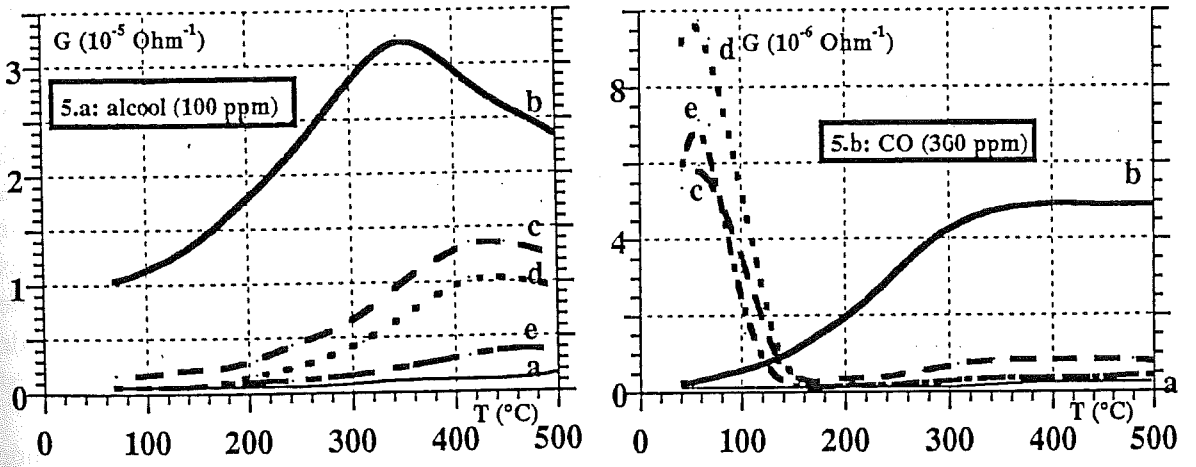


**Figure 5**: Courbes G=f(T) obtenues pour une couche de $SnO_2$ obtenue par évaporation réactive; a: air ; b: $SnO_2$ pur; c: +1.5 nm Pt; d: +3 nm Pt; e: +10 nm Pt

Comme précédemment, de telles évolutions ont aussi été observées avec les couches obtenues par C.V.D. mais de manière moins prononcée. Les essais réalisés avec des films de plus fortes épaisseurs (50 nm) afin d'augmenter l'effet, ont montré que le platine court-circuite alors la mesure de la conductance de $SnO_2$. Les couches sont par conséquent totalement inopérantes pour un système de détection de gaz.

IV.3. Couches de $SiO_2$

Des solutions pour remédier au problème de court-circuit par les couches métalliques assez épaisses consistent soit à modifier les géométries pour ne pas avoir de contact direct entre le platine et les électrodes en or, soit à déposer une couche isolante électrique entre le $SnO_2$ et le film de platine. Cette deuxième solution a été étudiée. Des

couches minces de $SiO_2$ (200 - 600 nm) élaborées au laboratoire LMPM de Montpellier par C.V.D. assistée plasma à partir de TEOS (tétraéthylorthosilicate) ont été déposées sur des couches de $SnO_2$ obtenues par C.V.D. et évaporation réactive. Les résultats concernant le $SnO_2$ de type évaporation réactive sont reportés sur la **figure 6**.

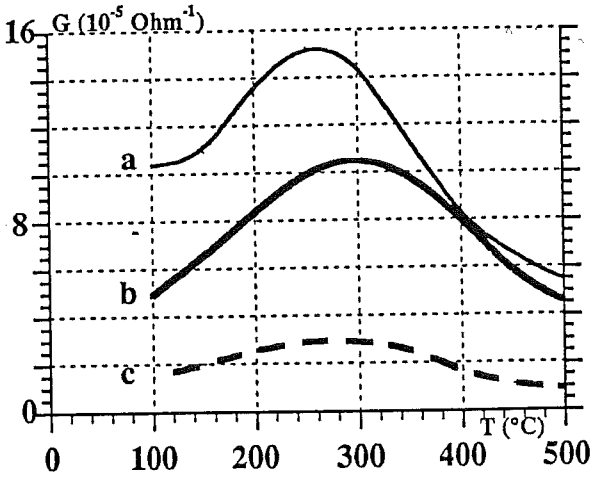


**Figure 6** : Courbes G=f(T) obtenues pour une couche de $SnO_2$ obtenue par évaporation, sous alcool
a: $SnO_2$ pur; b: +200 nm $SiO_2$;
c: +600 nm $SiO_2$

Nous pouvons observer que la réponse sous alcool diminue d'autant plus que la couche de $SiO_2$ est épaisse mais que les allures des courbes sont conservées. Des résultats identiques ont été obtenus avec l'air, le CO et le $CH_4$. En ce qui concerne les couches de $SnO_2$ obtenues par C.V.D., les résultats semblent plus aléatoires : lorsque l'épaisseur de $SiO_2$ augmente, la réponse commence par diminuer puis réaugmente. Les couches de $SiO_2$ semblent, par conséquent, ne pas avoir d'action de filtration sélective des gaz en amont du $SnO_2$. Elles présentent par contre, l'avantage de pouvoir être utilisées comme isolant électrique entre la couche de $SnO_2$ et un catalyseur métallique (exemple : le platine).

## V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'ajout d'un film de palladium ou de platine sur une couche mince de $SnO_2$ permet de diminuer sa sensibilité à l'alcool (principal interférent dans de nombreuses détections) et de modifier la réponse au CO. Cependant, contrairement au palladium qui s'oxyde à haute température, le platine pose un problème de court-circuit lorsque son épaisseur devient trop importante. C'est pourquoi, il est intéressant d'étudier des couches intermédiaires comme $SiO_2$ qui puissent jouer le rôle d'isolant électrique et de support de catalyseur. Afin de mieux maîtriser les phénomènes intervenant à la surface et au cœur de cette couche ainsi qu'à l'interface $SnO_2/SiO_2$, une cellule de mesure de diffusion est actuellement développée.

D'autre part, d'autres matériaux comme le rhodium ou le molybdène sont à l'étude dans l'optique d'une modification de la réponse du $SnO_2$ aux oxydes d'azote ($NO/NO_2$). Des mesures d'activité catalytique sur ces deux matériaux sont en cours et les premiers résultats concernant le molybdène vis-à-vis de la transformation de $NO_2$ en NO apparaissent encourageants.


(1) Seiyama T., Chemical Sensor Technology, Edt. Kodansha (Tokyo), Vol. 1 (1988)
(2) Yamazoe N., Miura N., Chemical Sensor Technology, Edt.Yamanchi/Kodansha (Tokyo), Vol. 4, 19-42 (1992)
(3) Lalauze R., Pijolat C., Couput J. P., Brevets : Fr. 8119536 (1981)/ Eur. 4485667 (1984)/ U.S. 824018722 (1984)/ Jap. 1753030 (1993)
(4) Lalauze R., Breuil P., Pijolat C., Sensors and Actuators, B3, 451-454 (1991)
(5) Bruno L., Pijolat C., Lalauze R., Sensors and Actuators, B18-19, 195-198 (1994)