

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
Le 28 mars 2022 par

Fabien Le Penne

Développement de microcapteurs pour la mesure de Dioxyde de Carbone (CO₂) : application au suivi de la qualité de l'air

Discipline

Sciences pour l'ingénieur

Spécialité

Micro et Nanoélectronique

École doctorale

ED 353 – Sciences pour l'ingénieur :
mécanique, physique, micro et
nanoélectronique

Laboratoire

Institut Matériaux Microélectronique
Nanosciences de Provence – IM2NP



Composition du jury

- Benoit PIRO (PR) Rapporteur
- ITODYS - Université de Paris
- Lionel PRESMANES (DR) Rapporteur
- CIRIMAT - Université Toulouse 3
- Marie-Vanessa COULET (CR) Examinatrice
- MADIREL - CNRS - Institut de Chimie
- Hamida HALLIL ABBAS (MCF) Examinatrice
- IMS - Université de Bordeaux
- Marc BENDAHAN (PR) Directeur de thèse
- IM2NP - Université d'Aix-Marseille
- Sandrine BERNARDINI (MCF) Co-directrice de thèse
- IM2NP - Université d'Aix-Marseille

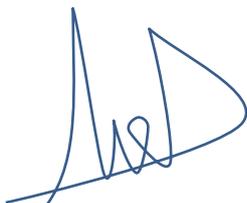
Affidavit

Je soussigné, Fabien Le Pennec, déclare par la présente que l'élaboration de ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Monsieur Marc Bendahan et de Madame Sandrine Bernardini, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille, le 28 janvier 2022

Signature :



Fabien LE PENNEC



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe MicroCapteurs et Instrumentation (MCI) de l'Institut des Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP) à l'Université d'Aix-Marseille. A cet égard, je remercie monsieur Jean-Luc Autran, directeur du laboratoire au cours de mes trois années de thèse, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et permis de réaliser ces travaux dans des conditions optimales. Je remercie également Christelle Reynard-Carette et Marc Bendahan de m'avoir accueilli au sein de l'équipe durant ces années.

Je remercie chaleureusement monsieur Benoit Piro, Professeur à l'Université de Paris, et monsieur Lionel Presmanes, Directeur de Recherche à l'Université Toulouse 3, pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour leur investissement dans l'accomplissement de cette tâche. Je souhaite également remercier madame Hamida HALLIL ABBAS, Maîtresse de conférences à l'Université de Bordeaux, et madame Marie-Vanessa COULET, Chargée de recherche au CNRS - Institut de Chimie, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et ainsi avoir examiné ce travail avec une grande attention.

Un TRES grand merci à mes encadrants de thèse :

Marc Bendahan, directeur de thèse, qui m'a orienté durant ces années, prodigué des conseils pertinents sur les diverses productions manuscrites et orales. Ceux-ci ont toujours été ingénieux et adaptés. Merci pour ta patience et tes enseignements sur le plan scientifique, mais aussi personnel dont je tiendrai compte tout au long de ma carrière.

Sandrine Bernardini, ma co-directrice de thèse, tu m'as offert la possibilité de réaliser ce stage de master et une thèse. Merci à toi d'avoir partagé tes connaissances scientifiques et pédagogiques, ton soutien moral, ainsi que de m'avoir donné l'opportunité de participer aux congrès et aux formations. Merci infiniment pour ton investissement, pour ces soirées que tu as passées à corriger mes écrits.

Je suis également reconnaissant envers Jean-Jacques Simon et Stéphanie Escoubas de m'avoir accueilli au sein de l'IUT Aix Marseille où j'ai eu l'occasion d'enseigner pour la première fois. A Valérie Zinck, Je ne te remercierai jamais assez de m'avoir conseillé durant mes premiers pas dans l'enseignement, d'être toujours présente lors du moindre problème.

Je tiens également à remercier Andrea Campos, pour les nombreuses heures passées à réaliser des mesures MEB-EDX ainsi que les interprétations des divers spectres obtenus. Je souhaite remercier également Carine Perrin-Pellegrino pour l'analyse DRX.

Merci au pôle de gestion de l'Institut IM2NP qui a également contribué à l'avancement de ce travail : Delphine Sturma, Alain Escoda Johanne Burles, Karima Khelfa M'Sabah et

Joëlle Nelson. Je souhaite remercier en particulier Véronique Musami pour sa gentillesse et son soutien concernant la partie administration.

Je remercie Soihili Moindjie et Tomas Fiorido, pour leur aide sur l'ensemble de ma thèse. « Leur apport technique m'a sauvé plus d'une fois la vie ». Mes remerciements se tournent également vers l'ensemble de l'équipe qui a contribué à me faire progresser que ce soit sur le plan scientifique ou personnel. Vous m'avez donné des conseils précieux et soutenue moralement au sein du laboratoire pendant ma thèse. Merci : Khalifa, Evangéline, Julie, Christelle, Michel, Thierry, Caroline, Dave, Jean-Luc et Virginie.

Je ne peux pas finir ces remerciements sans nommer les doctorants et non permanents du labo qui ont permis tous à leur manière d'animer chaque jour. Spécial big up pour Mister Ocelli, merci pour nos petits moments partagés durant nos pauses café, les échanges le savoir-faire, le savoir-être et le savoir. A Amine, comparse de bureau, pour notre folie du shopping et de ne pas m'avoir spoilé la fin de SNK ! Et puis merci aussi à Adrien, Valentin, Nicolas, Lisa et Jérémy. Merci à toi, Rami, de m'avoir recommandé ce stage, sans toi je n'écrirai pas ces mots.

Pour finir, je souhaite adresser un merci tout particulier à mes proches. Merci à mes amis qui ont toujours été là pour me changer les idées. Votre présence à mes côtés a largement contribué à « booster » mon moral ! Enfin, un grand merci à ma famille qui a toujours été là pour moi.

J'espère sincèrement n'avoir oublié personne, si c'est le cas excusez-moi par avance et que ceux qui n'ont pas été cités ne m'en veuillent pas. Je remercie tous les membres du laboratoire IM2NP.

« Tout ce que nous devons décider, c'est que faire du temps qui nous est imparti »

Gandalf

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières.....	5
Introduction Générale	8
Chapitre 1 : La détection du dioxyde de carbone.....	10
Introduction	11
1. Le dioxyde de carbone	12
1.1. La molécule de dioxyde de carbone.....	12
1.2. La Qualité de l’Air Intérieur, et ses répercussions sur la santé.....	12
2. La mesure du CO₂ : les différentes technologies	16
2.1. Définition et critères de performances	16
2.2. Instrumentation pour la détection du gaz	17
2.2.1. Les capteurs IR	18
2.2.2. Les capteurs photo-acoustiques	19
2.2.3. Les capteurs Electrochimiques	20
2.2.4. Les capteurs à conductivité thermique	21
2.2.5. Les capteurs résistifs à base de semi-conducteurs.....	22
2.2.6. Tableau de synthèse	23
3. Les capteurs de gaz à base d’oxyde semiconducteur	24
3.1. Principe, Phénomènes physiques mis en jeu	24
3.1.1. Généralité sur les semi-conducteurs	24
3.1.2. Les phénomènes mis en jeu en présence d’espèces adsorbées	25
3.2. Matériaux sensibles pour la mesure du CO ₂ : état de l’art	30
3.2.1. Influence de la méthode d’élaboration de la couche sensible sur sa morphologie.....	31
3.2.2. Influence de l’ajout de nanoparticules métalliques	32
3.2.3. Influence de l’humidité sur la réponse au CO ₂	33
4. Récapitulatif	36
Conclusion	38
BIBLIOGRAPHIE.....	39
Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux.....	44
Introduction	45
1. Elaboration des couches minces.....	46
1.1. Méthode de dépôt	46
2. Caractérisation physico-chimique des matériaux	48

2.1.	Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier – FT-IR	48
2.2.	Microscopie électronique par balayage - MEB	49
	Détermination de la taille des nano-grains et de leur distribution à partir des images MEB	50
	A. Mesure de la taille du nano-grains	50
	B. Détermination de la distribution de la taille des nano-grains.....	51
2.3.	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie - EDX	52
2.4.	Spectroscopie de diffraction des rayonnements X - DRX.....	53
2.5.	Profilomètre à contact.....	55
3.	Caractérisations électriques	56
3.1.	Transducteurs.....	56
3.2.	Banc de tests	56
3.3.	Dilution des gaz	58
3.4.	Génération d'humidité	58
	A. Validation de la partie génération d'humidité	59
3.5.	Enceinte de mesure	59
3.6.	PXI – système d'acquisition multivoies	61
	Synthèse	62
	Bibliographies	63
	Chapitre 3 : Elaboration et caractérisations physicochimiques des films sensibles	64
	Introduction	65
1.	Description des matériaux utilisés :.....	66
1.1.	Titanate de baryum - BaTiO ₃	66
1.2.	Dioxycarbonate de lanthane – La ₂ O ₂ CO ₃	66
1.3.	Récapitulatif.....	67
2.	Elaboration des éléments sensibles des capteurs	68
2.1.	Elaboration des suspensions visqueuses.....	68
	2.1.1. Titanate de baryum – BaTiO ₃	68
	2.1.2. Dioxycarbonate de lanthane – La ₂ O ₂ CO ₃	69
2.2.	Processus de broyage	70
3.	Analyses physico-chimiques.....	72
3.1.	Analyse FTIR.....	72
	3.1.1. BaTiO ₃	72
	3.1.2. La ₂ O ₂ CO ₃	74
3.2.	Analyse DRX.....	75
	3.2.1. BaTiO ₃	75
	3.2.2. La ₂ O ₂ CO ₃	76
3.3.	Analyse EDX	77

3.3.1.	BaTiO ₃	77
3.3.2.	La ₂ O ₂ CO ₃	78
3.4.	Analyse MEB	79
3.4.1.	BaTiO ₃	79
3.4.2.	La ₂ O ₂ CO ₃	81
	Récapitulatif	83
	BIBLIOGRAPHIE.....	84
	Chapitre 4 : Etude des performances des micro-capteurs.....	88
	Introduction	89
1.	Caractérisation électrique pour la détection du CO₂.....	90
1.1.	Capteurs à base de Titanate de baryum – BaTiO ₃	90
1.1.1.	Conditions expérimentales	90
1.1.2.	Détermination de la température de fonctionnement optimale.....	91
1.1.3.	Influence de l’humidité sur la sensibilité	92
1.1.4.	Réponses en fonction de la concentration	93
1.1.5.	Répétabilité	95
1.1.6.	Résolution	96
1.1.7.	Sélectivité.....	97
1.1.8.	Durée de vie	98
2.	Capteur à base de dioxycarbonate de lanthane – La₂O₂CO₃.....	100
2.1.	Conditions expérimentales.....	100
2.2.	Détermination de la température optimale de fonctionnement	101
2.3.	Réponses en fonction de la concentration de CO ₂	103
2.4.	Répétabilité	104
2.5.	Sélectivité	104
3.	Sélection du matériau.....	106
	Conclusion	108
	Bibliographie	109
	Conclusion générale.....	111
	Liste de publications et participation aux conférences	127
	Résumé.....	128
	Abstract.....	129

Introduction Générale

A la différence de la pollution de l'air extérieur, plus médiatisée, celle de l'air intérieur est restée relativement peu étudiée jusqu'au début des années 2000. Pourtant, nous passons en moyenne 85 % de notre temps dans des environnements clos (domicile, bureaux, moyens de transport...) dans lesquels nous sommes exposés à de nombreux polluants. La nature de ces polluants dépend notamment des caractéristiques du bâtiment, des activités et des comportements humains. Ces polluants peuvent avoir des effets néfastes selon leur nature, sur la santé et le bien-être.

La qualité de l'air intérieur fait donc l'objet de préoccupations depuis plusieurs années et apparaît aujourd'hui comme un enjeu majeur de santé publique. L'aération d'un espace clos est l'une des voies les plus efficaces. Pour des raisons de coûts énergétiques, il est important de la réguler. De nombreuses études ont montré que la mesure de la concentration du dioxyde de carbone, CO₂, permet d'évaluer le confinement de l'air intérieur en complément à d'autres gaz. Le suivi de sa concentration se présente comme une solution peu coûteuse pour assurer la bonne aération d'une pièce. Sa surveillance au travers d'un microcapteur permettrait de quantifier la ventilation d'une pièce et de fournir les informations nécessaires aux personnes ou automates pour assainir l'air.

Lorsque la concentration en CO₂ atteint un certain niveau, dans un espace clos, des effets indésirables sur la santé se font sentir. En air intérieur, les valeurs limites réglementaires ou normatives varient suivant la législation des pays. On trouve usuellement une concentration limite de CO₂ comprise entre 1 000 et 1 500 ppm^a. Au-delà, des effets secondaires peuvent apparaître chez des personnes sensibles, une augmentation des symptômes liés à l'asthme, une fatigue prématurée, une diminution de la concentration, une altération des performances psychomotrices, etc. En France, depuis 2004, la valeur limite d'exposition au CO₂ dans le cadre professionnel est fixée par l'Agence Nationale de Sécurité de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) à 5 000 ppm pour 8 heures de travail. Au regard de la réglementation de l'aération des locaux, la mesure du niveau de CO₂ dans l'air intérieur a été définie en 2013 comme un critère pour l'évaluation du confinement de l'air. Notons également que l'aération des lieux clos est cruciale dans la lutte contre le covid-19. L'air se chargeant peu à peu de particules virales provenant de la respiration des personnes infectées, il est important de le renouveler.

^a La concentration d'un gaz est mesurée en ppm (parties par million) dont 1 ppm est équivalent à 1 mg / m³ d'air.

Plusieurs familles de dispositifs existent pour mesurer les polluants. Nous pouvons ainsi distinguer les analyseurs et les microcapteurs, avec chacun ses avantages et ses inconvénients. Le choix de ces derniers se fait selon l'application visée. Dans le cas de la qualité de l'air intérieur, les microcapteurs de type résistif paraissent comme la solution la plus appropriée. Ils ont l'avantage d'avoir un faible coût, une haute sensibilité, une miniaturisation possible et une faible consommation énergétique. Le phénomène de détection s'établit sur la variation de la résistance électrique de l'élément sensible en réponse à un taux d'adsorption du gaz.

Diverses études ont été menées afin d'améliorer les performances de ce type de capteur. L'une des voies d'améliorations les plus communes s'oriente vers les matériaux qui composent la couche sensible des capteurs. Le choix du matériau est généralement murement réfléchi. Cependant, en établissant l'état de l'art, nous avons noté qu'il n'existait pas de consensus par rapport à un matériau spécifique pour la détection du CO₂. De ce fait, nous avons réalisé de nombreux tests préliminaires par rapport au matériau constituant la couche sensible. Parmi les matériaux suivants : CaO, In₂O₃, NiO, MgO, CuO, WO₃, SnO₂, ZnO, BaTiO₃, La₂O₂CO₃ ; nous en avons retenu deux : le titanate de baryum (BaTiO₃) et le dioxyde de lanthane (La₂O₂CO₃).

Ce manuscrit synthétise l'ensemble des travaux effectués au cours de ma thèse et se divise en quatre chapitres distincts. Le premier chapitre introduit la notion de qualité d'air intérieur et l'intérêt de mesurer le dioxyde de carbone pour l'évaluer. Un panorama des microcapteurs pour la détection du CO₂ sera dressé, puis nous justifierons le choix d'étudier les capteurs de type résistifs. Après une présentation de leur principe de fonctionnement, les résultats bibliographiques les plus marquants pour notre étude seront présentés. La suite du manuscrit portera sur le descriptif des dispositifs expérimentaux employés pour l'analyse physico-chimique et la caractérisation électrique des capteurs. Nous décrirons ensuite le procédé d'élaboration des microcapteurs ainsi que les analyses physico-chimiques réalisées sur les matériaux constituant la couche sensible. En dernier point, les conditions expérimentales de la caractérisation électrique de nos capteurs à base de BaTiO₃ et La₂O₂CO₃ seront présentées avec l'optimisation des conditions de mesures. Ainsi, les critères de performances des capteurs évalués selon nos protocoles de mesures nous conduiront à la comparaison des propriétés des deux matériaux étudiés et au choix de l'un d'entre eux.

Chapitre 1 : La détection du dioxyde de carbone

Introduction

La pollution dans les espaces clos est omniprésente, de par les polluants provenant de l'air extérieur mais également de sources intérieures (matériaux de construction, produits d'entretiens, activités humaines, etc.). Notre présence prolongée dans ces lieux peut entraîner des répercussions sur notre santé tels que des troubles pulmonaires, des allergies, etc. L'aération de ces espaces se présente comme une solution simple et efficace pour évacuer les éléments polluants. Dans ce but, il a été démontré que la mesure de la concentration du dioxyde de carbone (CO_2) en complément à d'autres gaz permet d'évaluer le confinement de l'air et de contrôler la qualité de l'air intérieur.

Il existe de nombreux microcapteurs suivant le principe de fonctionnement pour la détection du CO_2 . Ceux de type résistif ont retenu notre attention suite aux avantages qu'ils proposent : un faible coût, une haute sensibilité, une miniaturisation possible et une faible consommation énergétique. Les performances de détection des capteurs sont étroitement liées aux propriétés de la couche sensible. Dans ce but, de nombreuses études sont menées sur le matériau la constituant afin d'obtenir une forte sensibilité au CO_2 . L'objectif de ces travaux de recherches est de concevoir, de réaliser et de valider, la couche sensible d'un micro-capteur à faible coût permettant de mesurer des concentrations de CO_2 dans une large gamme de concentration.

Dans ce premier chapitre, nous présenterons un état des lieux concernant la détection du CO_2 . Nous aborderons l'impact du CO_2 sur l'environnement et la santé, les moyens utilisés pour sa détection ainsi que leur principe de fonctionnement. Un point plus spécifique sera fait sur l'utilisation de micro-capteurs à base d'oxydes métalliques pour la mesure du CO_2 et notamment les matériaux utilisés.

1. Le dioxyde de carbone

1.1. La molécule de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est une molécule linéaire composée d'un atome de carbone lié à deux atomes d'oxygène par une double liaison covalente (Figure 1.a). Suivant la température et la pression, on peut observer le CO₂ sous trois phases : solide, liquide et gazeuse (Figure 1.b). Sous forme gazeuse aux conditions normales de pression et de température, il est inodore et incolore [1]. A pression atmosphérique, le CO₂ est thermiquement stable. De plus, le CO₂ gazeux, qui est très stable, montre un caractère électrophile faible, c'est-à-dire que la molécule a la capacité de former une liaison avec une espèce aux propriétés nucléophiles (espèces attirées par les molécules chargées positivement) comme l'eau, H₂O.

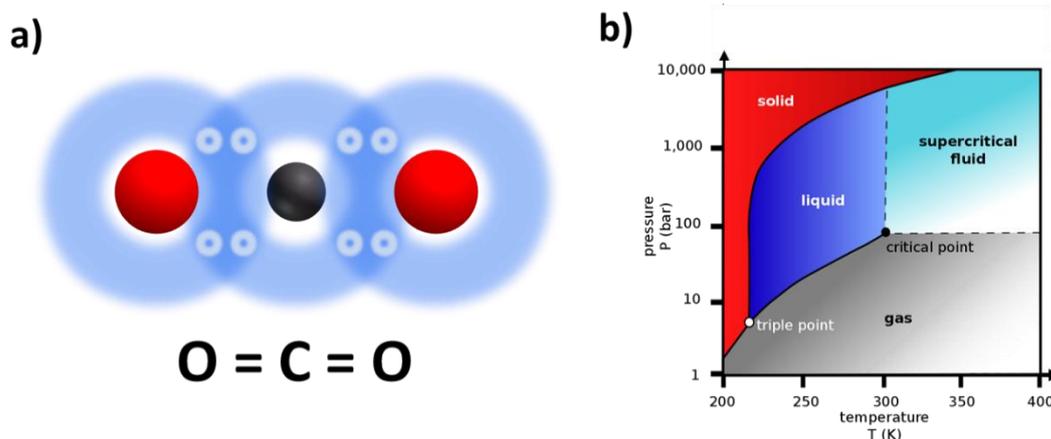


Figure 1 : a) Représentation de la structure linéaire du CO₂. b) Diagramme de phase P/T du CO₂.

1.2. La Qualité de l'Air Intérieur, et ses répercussions sur la santé

La qualité de l'air est définie par la mesure quantitative d'un agent physique, biologique ou chimique qui provoque une gêne ou une nuisance et qui est à l'origine d'une altération des qualités du milieu. La première conséquence induite par la pollution de l'air dans un espace clos est l'impact sur la santé. En intérieur ou en extérieur, la pollution est indiquée comme le cinquième facteur de risque pour la santé après la malnutrition, les risques alimentaires, l'hypertension artérielle et le tabagisme [2]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé qu'environ 7 millions de décès par an sont attribués à la pollution de l'air extérieur et intérieur [3]. Ce risque est ainsi accentué dans un espace clos si l'air n'y est pas renouvelé, d'où l'importance de mesurer sa qualité.

En 1987, l'Organisation des Nations Unies (ONU) et l'OMS ont créé et défini la norme de la qualité de l'air [4]. Au niveau européen, la directive 2008/50/CE du parlement

Européen et du conseil du 21 mai 2008 détermine les premières formes des procédures pour l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air [5]. En France, la désignation de « Qualité de l'Air Intérieur, QAI » est introduite en 2006 dans un rapport de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) [6] et a rendu obligatoire en 2010 sa surveillance pour des établissements publics spécifiques avec le vote de la loi Grenelle 2 (Loi N°2010-788). L'INERIS a ainsi pour but de réglementer les valeurs limites des polluants atmosphériques et met à jour constamment ces valeurs, dont le dernier rapport en date est celui de 2020 [6]. En parallèle, diverses actions ont été organisées par le gouvernement tel que le Plan National Santé et Environnement (PNSE), inscrit dans le code de la santé publique (article L. 1311-6 du code de la santé publique), et renouvelé tous les 5 ans dans le but de définir les procédures garantissant une bonne qualité de l'air intérieur : (2004-2008) [7], (2010-2014) [8], (2015-2019) [9] et (2020-2024) [10].

La corrélation entre le niveau de CO₂ et la qualité de l'air intérieur a été mis en évidence par l'Agence Nationale de Sécurité de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) en 2013 [11]–[16]. Suite à cette étude, l'ANSES conclue que le CO₂ est un bon indicateur du confinement de l'air. Néanmoins, l'organisme tend à rester prudent car le taux de CO₂ ne peut pas être le seul paramètre permettant d'évaluer la qualité de l'air intérieur.

Avec l'apparition en 2019 de la crise sanitaire mondiale liée au Covid-19, la notion de qualité d'air intérieur a été une fois de plus mise en avant. Du fait qu'une personne reste dans un espace clos la majorité de son temps et que l'air circule moins qu'en extérieur, le contrôle de l'aération est d'autant plus important. Une étude récente [17] a montré que le taux de probabilité de transmission du SARS-CoV-2^b augmente lorsqu'une pièce n'est pas ventilée et que la mesure du taux de CO₂ d'une pièce pourrait aider à minimiser la transmission du virus.

Une exposition à un taux élevé de CO₂ peut conduire à des effets indésirables voir néfastes sur la santé. En effet, plusieurs analyses de son incidence sur la santé montrent des performances psychomotrices diminuées. D'après l'étude américaine de M. Satish *et al.* [12], il existe des effets spécifiques au CO₂ qui conduiraient à une diminution des prises de décision à partir d'un taux supérieur à 1 000 ppm. Ces observations ont été confirmées dans les articles [17] et [18], qui font l'objet d'études portant sur le contrôle de l'aération par la mesure du niveau de CO₂ et de ses répercussions en terme d'effets sur les élèves au sein des écoles. Une bonne gestion de l'aération d'une salle de cours, en préservant un niveau de CO₂ inférieure à 1 000 ppm, éviterait des effets négatifs sur la concentration des élèves.

^b Acronyme anglais de sévère acute respiratory syndrome coronavirus 2 (en français, coronavirus 2 du syndrome respiratoire aigu sévère)

En France, l'arrêté du 30 juin 2004 du code du travail a fixé la valeur limite réglementaire indicative d'exposition moyenne sur 8 heures (VLEP 8 heures) du CO₂ à 5 000 ppm. Toutefois, la valeur limite d'exposition au CO₂ sur un court terme n'a pas été définie en France, mais elle est fixée dans d'autres pays autour de 10 000 et 30 000 ppm. De plus, d'après l'article 8 (différé) décret n° 2015-1000 du 17 août 2015, la mesure du dioxyde de carbone doit être réalisée en « continu » afin d'évaluer le confinement de l'air, et doit répondre aux caractéristiques suivantes :

- Domaine de mesure minimum : 0 à 5 000 ppm,
- Résolution : 1 ppm,
- Temps de réponse : 200 secondes,
- Fréquence de mesurage : 1 points toutes les dix minutes,
- Capacité d'enregistrement des données couvrant un minimum de huit jours sur un pas de temps de dix minutes.

Dans un établissement scolaire, l'indice de confinement est ainsi déduit selon trois domaines de concentrations du CO₂ : les valeurs inférieures à 1 000 ppm (bonne aération), entre 1 000 et 1 700 ppm (aération moyenne), et supérieures à 1 700 ppm (aération mauvaise). Néanmoins, ce n'est que depuis 2018, que la loi Grenelle 2 instaure l'obligation de mesurer le CO₂ parmi d'autres gaz afin de surveiller la qualité de l'air intérieur des établissements publics et notamment ceux de l'enseignement.

Le Tableau 1 ci-dessous, résume l'article L220-2 du Code de l'Environnement suivant les effets sur la santé en fonction du taux de CO₂.

Tableau 1 : Effet du niveau de CO₂ sur la santé

420 ppm	Concentration normale dans l'air
Moins de 1 000 ppm	Concentration inoffensive pour l'Homme
1 000 à 5 000 ppm	Les premiers effets apparaissent ; ex : diminution de la concentration, augmentation du rythme respiratoire, maux de têtes, etc.
10 000 ppm	Sensation de chaleur, fatigue, manque d'énergie, etc.
5 %	Halètement violent, graves maux de têtes, effets irréversibles
10 %	Respiration très difficile, sentiment d'épuisement suivi de maux de tête, capacité de jugement diminuée, perte de conscience en quelques minutes
Plus de 10 %	Rapide perte de conscience qui peut aboutir à la mort

Par conséquent, l'élaboration de moyen pour évaluer le taux de CO₂ en air intérieur est nécessaire. La réglementation de la surveillance du CO₂ entraîne un besoin croissant de micro-capteurs présentant les performances spécifiques suivantes : une plage de détection entre 0 et 5 000 ppm, une sélectivité, une miniaturisation, et un faible coût afin de pouvoir réaliser un maillage des zones à contrôler.

2. La mesure du CO₂ : les différentes technologies

2.1. Définition et critères de performances

Un capteur est un instrument qui, par une interaction selon un phénomène physique, chimique, ou biologique, restitue un signal de nature électrique [20]. Le principe de fonctionnement se décompose en deux étapes : l'interaction de l'élément récepteur avec un gaz, qui produit la modification d'une/des propriété(s) du matériau, et le transducteur qui transforme cette variation de propriété en un signal électrique. On peut ainsi déterminer la concentration de la molécule cible. Le choix des capteurs est réalisé suivant leurs critères de performances.

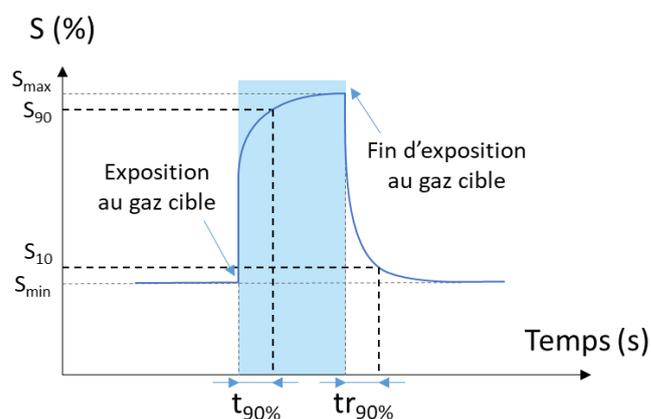
Dans cette optique, un capteur de gaz peut être caractérisé selon un certain nombre de critères qui permettent d'évaluer sa pertinence dans un contexte donné.

- Sa **sensibilité** (S), qui traduit sa capacité à transformer la concentration d'un gaz en un signal mesurable. Elle est calculée en fonction de la concentration du gaz :

$$S = \frac{dR}{d[C]} \quad (1)$$

où dR et d[C] sont respectivement la variation de la réponse du capteur et la variation de concentration du gaz.

- Sa **sélectivité** envers une espèce chimique ; c'est-à-dire sa capacité à pouvoir la détecter elle et elle seule (i.e. le rapport entre la sensibilité à l'espèce désirée et la sensibilité aux autres espèces). Si le capteur est en présence d'un mélange de gaz et qu'il détecte seulement le gaz cible, alors il est dit sélectif.
- Sa **stabilité** qui définit l'invariabilité de la ligne de base en fonction du temps lors d'une exposition au gaz de référence.
- Sa **limite de détection** qui caractérise la plus petite variation de concentration mesurable.
- Son **temps de réponse** et **de recouvrement** qui est défini comme le temps au bout duquel la réponse du capteur, soumis à un échelon de concentration en gaz à analyser, a atteint 90% de sa valeur finale (Figure 2).



$t_{90\%}$: temps de réponse pour atteindre 90% de la sensibilité maximal pour une concentration.

$tr_{90\%}$: temps de recouvrement pour atteindre une diminution de 90% entre la sensibilité maximale et la ligne de base.

Figure 2 : Représentation de la variation de sensibilité en présence d'un gaz pour expliquer la détermination des temps de réponse et de recouvrement.

D'autres critères tels que sa durée de vie, sa taille, sa consommation ou son coût, peuvent également être pris en compte. Dans le domaine des capteurs de gaz, la réduction de taille mène à un gain de sensibilité important et à une baisse de la consommation électrique.

2.2. Instrumentation pour la détection du gaz

Dans le domaine de la détection des molécules de gaz, il convient de faire la différence entre analyseurs et micro-capteurs. Les analyseurs sont des équipements relativement complexes souvent coûteux, encombrants et énergivores, ce qui les rend peu aptes à des mesures sur sites. De plus, ces instruments sont souvent pénalisés par : leur temps de réponse qui est long, la nécessité de manipuler des échantillons, et la nécessité de maintenances régulières. On retrouve dans cette catégorie d'instruments, les chromatographes et les spectromètres (Figure 3).



Figure 3 : à gauche) Un analyseur et systèmes d'analyse multi-gaz compact à infrarouge : ZSVS / ZSVF de la société FUJI France, présent dans l'équipe MCI. À droite) Un chromatographe en phase gazeuse et son système d'acquisition et de traitement de données.

L'atout principal de ces techniques est leur sélectivité vis à vis du gaz étudié. Un chromatographe en phase gazeuse permet de séparer différentes espèces constituant le produit à analyser ou d'une autre manière un spectromètre va détecter l'atténuation d'une source de rayonnement qui va être caractéristique de l'élément à analyser. Les principaux avantages de ces instruments sont la possibilité d'établir une analyse complète, précise et sélective d'un échantillon de gaz. L'analyseur de CO et CO₂ ZSVS / ZSVF nous a permis tout au long de ces trois années de vérifier les concentrations de CO₂ en entrée et sortie de notre banc de tests.

Néanmoins, les différents types d'analyseurs cités ne nous permettent pas de pouvoir multiplier les points de mesures dans un bâtiment pour des raisons de coût, d'ergonomie et de consommation énergétique.

Les micro-capteurs sont, quant à eux, des systèmes simples, et présentent de nombreux avantages : faible encombrement, faible consommation énergétique, faible coût, temps de réponse relativement courts. D'où la possibilité de multiplier aisément les points de mesures. Dans ce qui suit, nous décrirons les technologies les plus courantes de microcapteurs pour la mesure du CO₂ :

- Les capteurs infrarouge (IR)
- Les capteurs photo-acoustiques
- Les capteurs Electrochimiques
- Les capteurs à conductivité thermique (CPG)
- Les capteurs résistifs à base de semi-conducteurs

2.2.1. Les capteurs IR

Les capteurs de gaz de type infrarouge se basent sur le principe d'interaction entre un gaz et une source IR (λ = micromètres à quelques millimètres). Cette interaction se traduit par une vibration des liaisons interatomiques de la molécule due à l'absorption du photon. Ainsi, suivant la molécule à détecter, le type de vibration sera différent et spécifique à cette dernière. Un photodétecteur capte les photons issus des vibrations de la gamme infrarouge, et à partir de la loi de Beer-Lambert, on peut déterminer qualitativement et quantitativement le gaz étudié.

$$I = I_0 \cdot e^{-(\varepsilon \cdot L \cdot C)} \leftrightarrow C = \frac{-\ln(I/I_0)}{\varepsilon \cdot L} \quad (2)$$

où I et I_0 sont respectivement l'intensité lumineuse mesurée et celle de référence (sans CO₂), ε est le coefficient d'atténuation spécifique à l'espèce analysée, L est la longueur de la cellule et C correspond à la concentration du gaz.

Les micro-capteurs IR les plus couramment utilisés pour la détection du CO₂ sont ceux de type NDIR^c. La particularité de ce type de dispositif est l'utilisation d'un mono-faisceau à double longueur d'ondes, une se rapprochant de la bande d'absorption du CO₂ ($\epsilon_{CO_2} = 4.25 \mu\text{m}$) et une autre de référence. Ainsi, à partir de la différence de radiation lue par les photodétecteurs entre la valeur de référence et celle d'absorption par le CO₂ (Figure 4.a), il est possible de remonter à sa concentration.

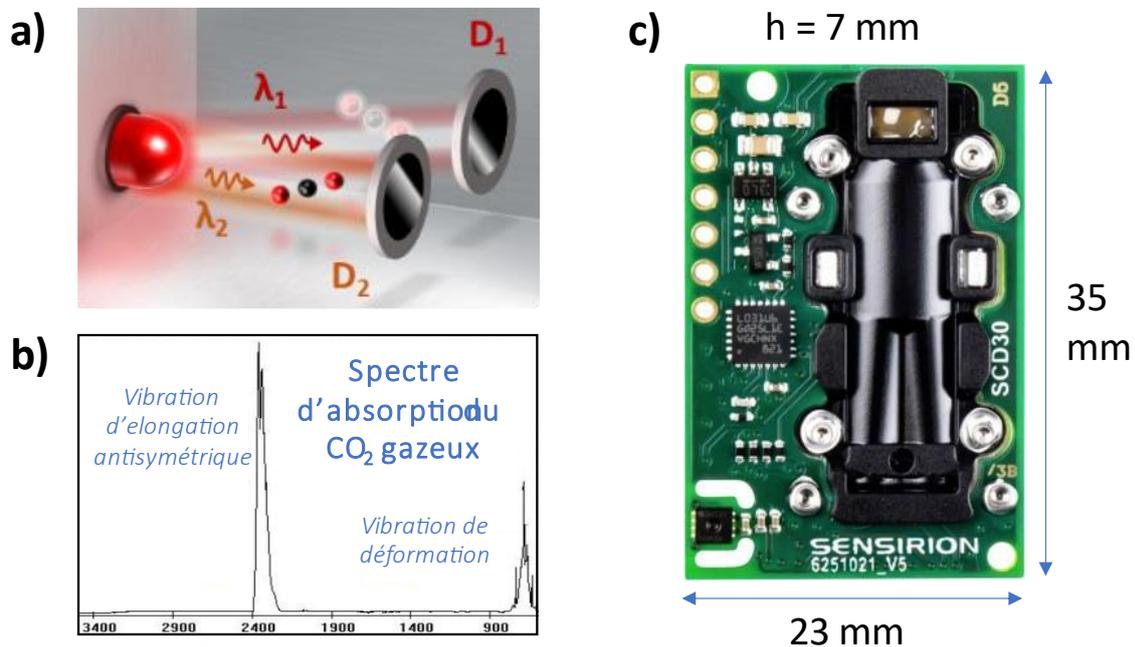


Figure 4 : a) Schéma du principe de fonctionnement des capteurs NDIR mono-faisceau à double longueur d'ondes. b) Spectre d'absorption dans le domaine de l'IR pour le CO₂. c) Image d'un capteur CO₂ de type infrarouge SCD30 de Sensirion.

La Figure 4.b montre le spectre infrarouge résultant indiquant l'absorption en fonction de la longueur d'onde (μm) ou le nombre d'onde (cm^{-1}). On y observe les pics d'absorption spécifique au CO₂ suivant les vibrations spécifiques de la molécule.

Le capteur infrarouge est parmi l'un des capteurs les plus utilisés pour la détection du CO₂ due à ses nombreux avantages tels que : sa sensibilité, sa sélectivité, et sa longue durée de vie. Il montre cependant des limites telles qu'une miniaturisation restreinte due à la taille de la cellule (présence d'une source IR et un récepteur), une consommation non négligeable et un coût relativement élevé.

2.2.2. Les capteurs photo-acoustiques

Cet instrument de mesure, comme les capteurs infrarouges, émet une onde lumineuse de fréquence ν dans le domaine infrarouge ($\lambda = 1,5 \text{ à } 12 \mu\text{m}$) caractéristique d'une

^c Acronyme anglais de *Non-Dispersive InfraRed* (en français, capteur infrarouge non-dispersifs)

transition énergétique de la molécule à détecter. Son retour à l'état fondamental depuis l'état excité entraîne une dissipation d'énergie au travers de collisions intermoléculaires, qui se traduit par une génération de chaleur. De par les échauffements locaux suite aux désexcitations des molécules et la modulation périodique f de l'onde lumineuse, une onde de pression va être produite et donc émettre un son. Le système de détection des molécules de gaz est ainsi réalisé à partir d'un diapason ou d'un simple microphone (Figure 5.a). L'identification et la quantification sont respectivement déterminées à partir de la longueur d'onde et de l'amplitude du son généré (proportionnel à la concentration du gaz). La Figure 5.b présente l'image d'un capteur de la marque Sensirion.

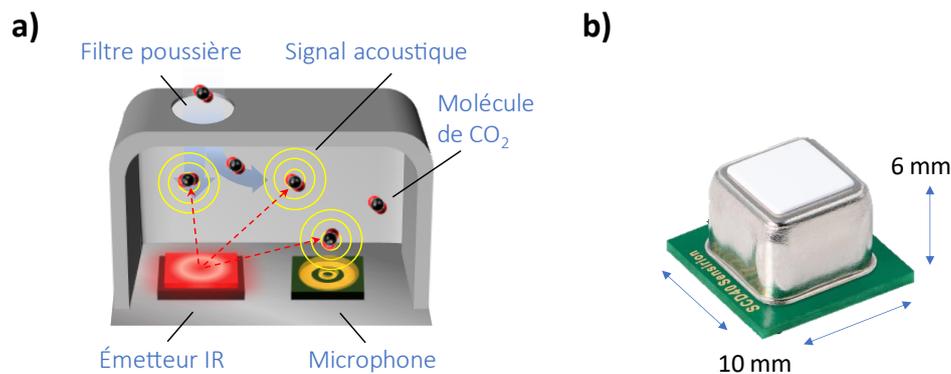


Figure 5 : a) Schéma de principe de détection de molécule CO₂ par un capteur photo-acoustique. b) photo du capteur CO₂, PASens® Technology (SCD40) de Sensirion.

Les performances dépendent des différentes parties composant le capteur : la source émettrice, le détecteur photo-acoustique, et les résonateurs optiques et acoustiques. Pour l'ensemble de ces constituants, ils sont choisis en fonction de l'application souhaitée. La source lumineuse de type semi-conducteur, telle que la diode laser ou encore le laser à cascade quantique, est la plus utilisée et va définir la gamme de la longueur en coïncidence avec les raies d'absorption du gaz d'intérêt. Le système de détection acoustique, tel que les microphones ou les diapasons à quartz, intervient majoritairement au niveau de la sensibilité du capteur et sa miniaturisation. Ce type de technologie montre ainsi une très grande sensibilité et précision pour la détection des gaz par l'usage d'une source lumineuse spécifique.

2.2.3. Les capteurs Electrochimiques

S'appuyant sur le même principe de fonctionnement qu'une pile, les capteurs électrochimiques se basent sur une réaction d'oxydo-réduction qui se produit par l'absorption du gaz cible sur l'électrode de travail (Figure 6). La réaction provoque un transfert de charges électriques où un électrolyte (liquide ou solide) favorise la circulation du courant jusqu'à la contre-électrode par l'apport d'ions. La contre-électrode mesure ainsi une différence de charges, et se traduit le plus souvent par une mesure ampérométrique. Il peut exister des capteurs avec trois électrodes, où la dernière

électrode est une électrode de référence afin de réaliser une mesure potentiométrique. La Figure 6.b présente un capteur électrochimique de la marque Figaro.

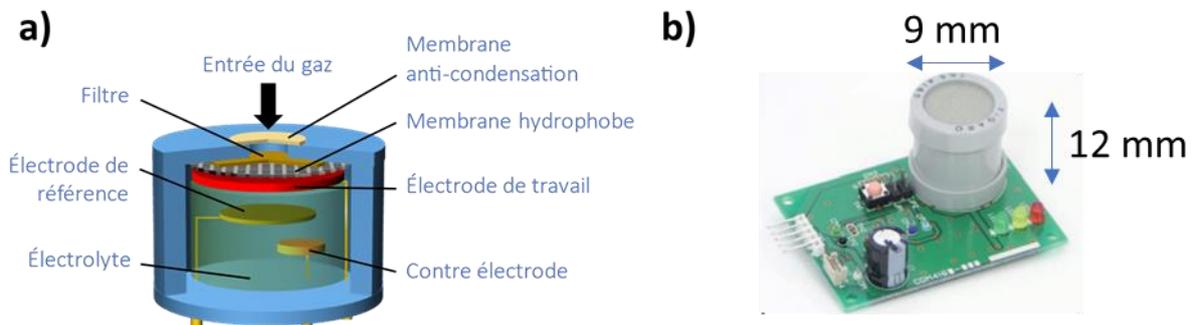


Figure 6 : a) Schéma d'un capteur électrochimique par mesure ampérométrique, b) Image d'un capteur électrochimique Figaro, CDM + TGS4160 (Figaro).

Les capteurs électrochimiques ont une sensibilité élevée et une faible influence de l'humidité grâce à la membrane hydrophobe. Toutefois, ce type de capteur présente des limites comme une faible durée de vie (1 à 2 ans selon l'usure des composants), une faible sélectivité s'il n'y a pas d'ajout de filtre, la nécessité de la présence d'oxygène pour obtenir la réaction, et leur consommation énergétique de quelques centaines de milliwatts qui reste trop élevée.

2.2.4. Les capteurs à conductivité thermique

Ce type de capteurs repose sur un constat : la conductivité thermique des gaz varie selon les espèces. Ainsi, si une puissance thermique est injectée dans un milieu en présence du gaz d'intérêt, il se produira des échanges thermiques entre le système et le gaz. La température du milieu va dépendre de la composition gazeuse du milieu. Ces capteurs sont généralement constitués d'un filament électriquement conducteur chauffé par effet Joule (Figure 7).

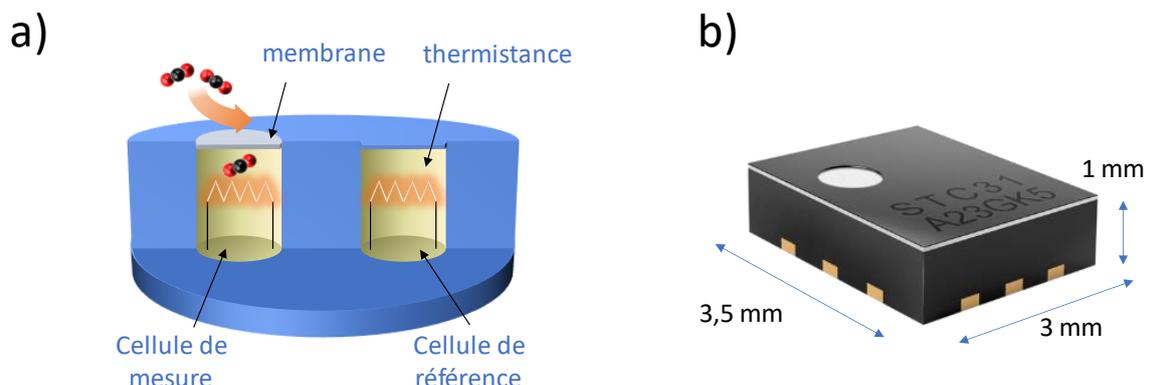


Figure 7 : a) Schéma du principe de fonctionnement des capteurs à conductivité thermique, b) Photographie d'un capteurs CO₂ à conductivité thermique Sensirion STC31.

Une concentration donnée d'un analyte dans le gaz porteur induit une certaine conductivité thermique du mélange. On dispose donc au final d'un objet dont la résistance électrique dépend de la concentration en gaz cible. La détection du gaz cible est possible si sa conductivité thermique est différente à celle du gaz porteur.

2.2.5. Les capteurs résistifs à base de semi-conducteurs

Les capteurs résistifs à semi-conducteurs pourraient être la meilleure approche à cette demande de miniaturisation. Ils sont réalisés à partir d'un élément sensible (film mince ou épais) à base d'oxyde semiconducteur, permettant la reconnaissance de l'espèce adsorbée à la surface du matériau. Ce capteur est généralement constitué de 4 éléments : un substrat isolant, un système chauffant, des électrodes de mesures et une couche sensible (Figure 8).

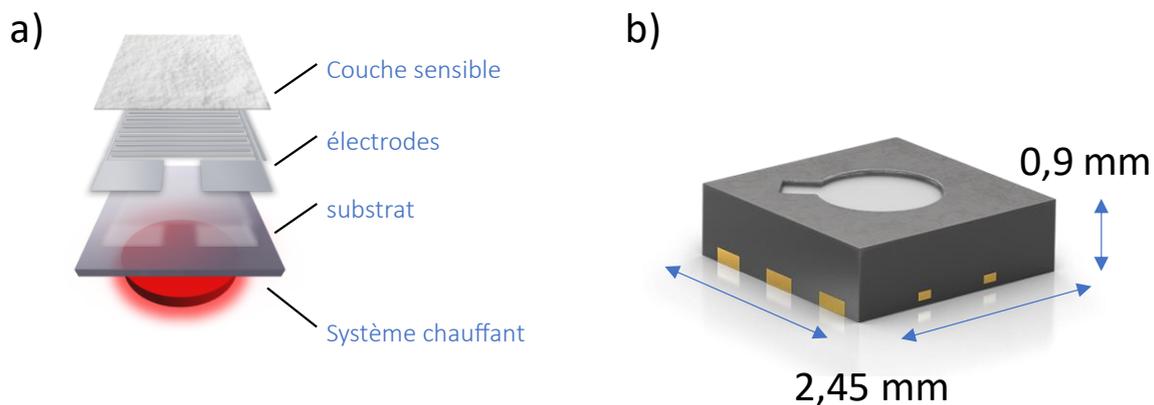


Figure 8 : a) Vue schématique des quatre parties constituant un capteur semi-conducteur.
b) Photographie d'un capteur de gaz à semi-conducteur SGP30-2.5K (Sensirion).

Leur principe de fonctionnement s'apparente à celui des capteurs électrochimiques, la couche sensible détecte le gaz cible par une interaction physico-chimique. Cette interaction entraîne une modification de la conductivité de surface. L'ensemble, qui repose sur un substrat est chauffé afin, d'une part, d'apporter l'énergie nécessaire au matériau pour favoriser sa réaction chimique avec les molécules de gaz adsorbées, d'autre part, de favoriser la désorption. Les matériaux utilisés comme éléments sensibles sont habituellement des oxydes métalliques (MOX). Les réactions chimiques de surface dépendent de la nature du gaz adsorbé et du type du matériau utilisé.

Les performances de ces capteurs suscitent l'intérêt des scientifiques en raison de leur faible coût et leur haute sensibilité au gaz, mais également pour leur miniaturisation et leur faible consommation d'énergie (<50 mW). Néanmoins, l'analyse de mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs et/ou d'un traitement de signal approprié.

2.2.6. Tableau de synthèse

A partir des travaux de IDTechEX [21], de Korotcentkov [22] et des documentations de capteurs de CO₂ commercialisés, nous avons comparé les performances des différentes familles de micro-capteurs dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des performances des micro-capteurs permettant la détection du CO₂

Technologie	Résistifs ^d [23]	Électrochimique [24]	Infrarouge [25]	Conductivité Thermique [26]	Photoacoustique [27]
Sensibilité	ppm	ppm	ppm	%	ppm
Précision	± (10 ppm + 1%MV ^e)	± (50 ppm + 3%MV)	± (30 ppm + 3%MV)	± (0,5 vol% + 3%MV)	± (55 ppm + 5%MV)
Sélectivité					
Temps de réponse	0,4 s	120 s	20 s	66 ms	60 s
Stabilité					
Prix	< 5€	5 - 20€	50 - 150€	~50€	~20€
Miniaturisation					
Consommation énergétique	~25 mW	~50 mW	~100 mW	~15 µW	~130 mW

Légende de couleurs : ■ : Mauvais ■ : Moyen ■ : Bon

Le développement de micro-capteurs à base d'oxydes métalliques semiconducteurs répond aux attentes de la mesure de la qualité de l'air. Leur élaboration offre une détection sensible du gaz et une miniaturisation élevée pour un prix abordable, ce qui permet la multiplication de points de mesures au travers d'une ville ou d'un bâtiment. Il n'existe toutefois à ce jour aucun capteur résistif commercialisé qui mesure directement la teneur en CO₂.

Mes travaux de recherche porteront donc sur les capteurs à semi-conducteurs avec notamment la recherche du matériau sensible et l'optimisation de la détection du CO₂. Avant de dresser un état de l'art sur la détection du CO₂ par des oxydes métalliques, détaillons dans la partie suivante le principe de fonctionnement des capteurs à base d'oxydes semiconducteurs.

^d Un signal équivalent CO₂ (CO_{2eq}) est calculé sur la base d'un signal COV total (TVOC) du capteur.

^e MV = Measured Value

3. Les capteurs de gaz à base d'oxyde semiconducteur

3.1. Principe, Phénomènes physiques mis en jeu

Dans cette partie nous décrirons les mécanismes de détection, en rappelant quelques notions de base sur la physique des semi-conducteurs. Cette explication fondamentale est nécessaire pour bien comprendre ces dispositifs et développer leurs applications.

Le phénomène d'interaction caractéristique lors de l'interaction gaz-oxyde métallique a été mis en lumière en 1953 par les travaux de Messieurs Brattain et Bardeen [28] en étudiant les propriétés de surface du germanium. Ils ont pu observer que lorsque le germanium est exposé à des vapeurs d'ozone ou de peroxyde, il en résulte la génération d'une charge d'espace à la surface qui se traduit par une variation de résistance. Vu au départ comme un désagrément, ce phénomène a été exploité et commercialisé pour des applications de détection de gaz en 1962 par N. Taguchi [29] et T. Seiyama et al. [30].

3.1.1. Généralité sur les semi-conducteurs

Les propriétés électriques des matériaux de type semiconducteur sont généralement dues à la présence de défauts ponctuels ou de défauts étendus dans leur réseau cristallin. Ces deux types de défauts sont identifiés selon un point de vue géométrique :

- Les défauts ponctuels sont des défauts sans dimension (0D), tels que : les lacunes induient par l'absence d'un atome à un nœud ; l'insertion d'impureté induit par la présence d'atomes dans un espace vide du réseau ; ou la substitution d'impureté à un nœud.
- Les défauts étendus se répartissent suivant l'espace de dimension 1D et 2D : les défauts linéaires à 1 dimension (dislocations coin ou vis), ou les défauts surfaciques à 2 dimensions (joint de grain et de macule).

Ces défauts ponctuels vont engendrer des écarts de stœchiométrie dans le matériau le rendant déficitaire en anions ou en cations. La conduction électrique au sein du matériau est alors assurée par les ions, les électrons et des trous issus des défauts. La mobilité des électrons et trous étant plus importante, ils sont les principaux vecteurs de courant. Selon le porteur de charge majoritaire, deux types d'oxydes métalliques sont identifiés. Le type p, qui assure la conduction grâce aux trous, et le type n qui assure la conduction grâce aux électrons libres dont la Figure 9 représente les bandes d'énergies.

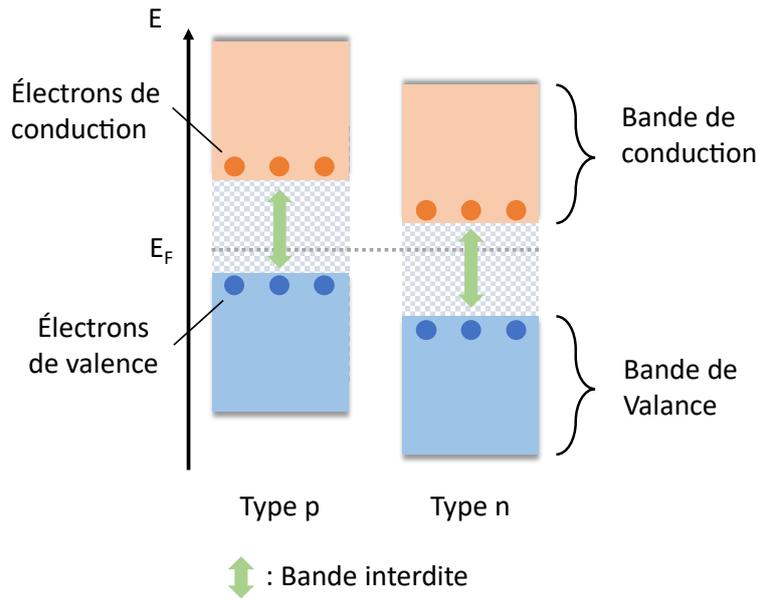


Figure 9 : Schéma des bandes d'énergie pour un semi-conducteur de type p ou n.

On définit ainsi la conductivité du semi-conducteur en fonction de la concentration des électrons et des trous par l'équation suivante :

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3)$$

où n et p sont respectivement la densité d'électrons et de trous ; e est la charge d'un électron ; μ_n et μ_p sont respectivement la mobilité des électrons et des trous libres.

3.1.2. Les phénomènes mis en jeu en présence d'espèces adsorbées

La détection de molécules de gaz est basée sur des phénomènes de surface qui peuvent induire une modification des propriétés conductrices de l'oxyde métallique. Les principaux phénomènes sont l'adsorption et la désorption. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse. Ce processus est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers phénomènes physiques ou chimiques tels que les interactions de Van der Waals, les interactions bipolaires ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Ainsi, selon la nature des interactions nous pourrions distinguer deux types d'adsorption :

- La physisorption (adsorption physique) qui met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales.

- La chimisorption (adsorption chimique) qui met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ou ioniques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est difficilement réversible, ou nécessite un fort apport d'énergie pour que le phénomène devienne réversible.

Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption, qui consiste à la libération des molécules de gaz qui se sont adsorbées en surface de l'oxyde. Le processus de désorption se déclenche plus difficilement que celui d'adsorption du fait que les liaisons qui y sont créées sont fortes. L'apport en énergie nécessaire sera alors différent selon les cas. Les molécules physisorbées se détacheront facilement alors que les molécules chimisorbées nécessiteront un apport d'énergie conséquent.

La Figure 10 résume l'évolution de la quantité absorbée des molécules de gaz et le processus d'absorption en fonction de la température.

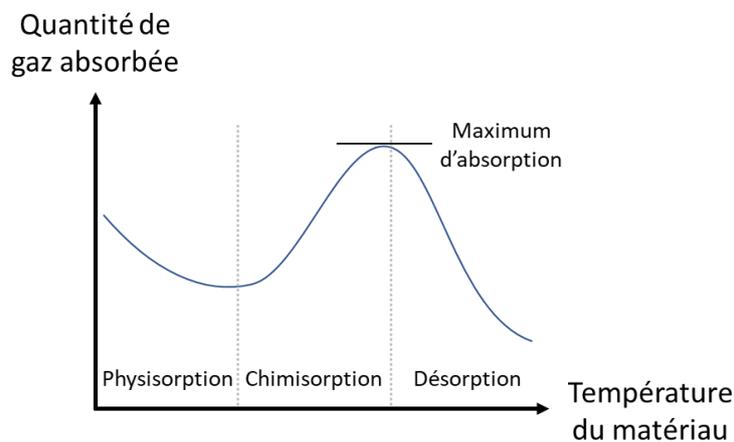


Figure 10 : Type d'absorption en fonction de la température du matériau.

En présence de gaz polluant et d'oxygène, des réactions d'oxydo-réductions vont intervenir entre le gaz à détecter et l'oxygène pré-adsorbé qui sera vu plus en détail dans la suite. Ces réactions de recombinaisons induisent des échanges d'électrons qui vont modifier la conductivité de surface du matériau sensible. Ce sont ces variations électriques qui seront mesurées et qui permettront d'interpréter la détection.

La conductivité du matériau est donc dépendante de la densité des espèces adsorbées. La zone de charge d'espace est très influencée par les variations du nombre de porteurs de charges dans le matériau en surface. On peut ainsi distinguer deux cas suivant la nature du gaz, oxydant ou réducteur, dont la Figure 11 résume l'évolution de la résistance en présence de ces deux types de gaz suivant le genre du semiconducteur.

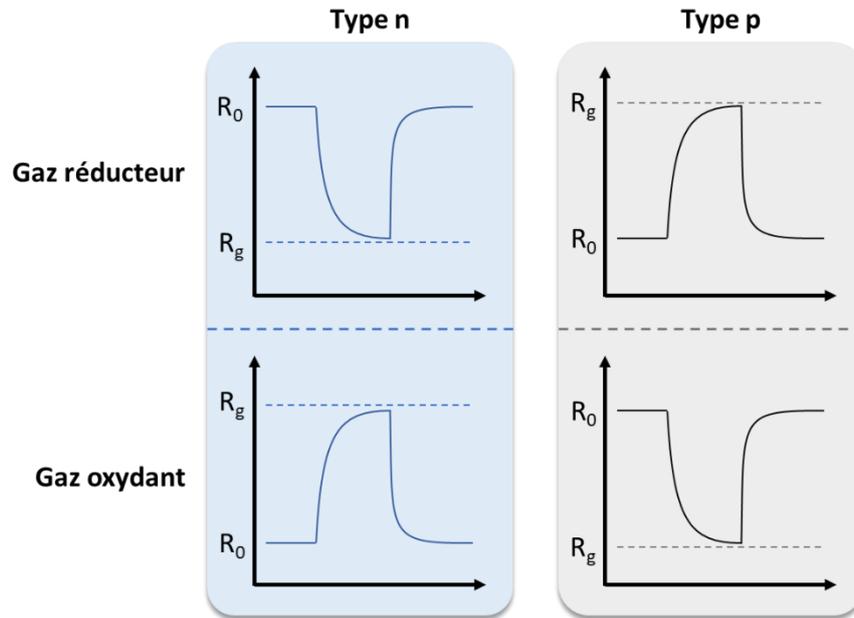


Figure 11 : Schéma représentant la variation de la résistance en fonction du temps pour les matériaux de type n et p en présence d'un gaz oxydant ou réducteur. R_0 est la valeur de la résistance de référence et R_{gaz} est la valeur de la résistance maximale atteinte en présence du gaz cible.

Par exemple, si le semiconducteur est de type n, les mécanismes d'interactions dépendant du caractère oxydant ou réducteur du gaz adsorbé sont les suivants :

- *Dans le cas des gaz oxydants* : Lorsqu'un gaz oxydant est adsorbé à la surface d'un oxyde de type n, il va arracher des électrons à sa surface, ce qui va augmenter la zone de déplétion (région de charge et d'espace) conduisant ainsi à une augmentation de la résistance électrique de l'ensemble.
- *Dans le cas des gaz réducteurs* : Lorsqu'un gaz réducteur est adsorbé à la surface de l'oxyde, il va réagir avec les atomes d'oxygène pré-adsorbés. Il libère ainsi des électrons à la surface ce qui va avoir pour effet de réduire la zone de déplétion conduisant à une diminution de la résistance.

Si le matériau s'apparente à un semiconducteur de type p, on observera les phénomènes inverses représenté par une modification de la résistance dans le sens inverse à celles d'un type n.

En résumé, la résistance des semi-conducteurs de type n diminue en présence d'un gaz réducteur et augmente en présence d'un gaz oxydant (le phénomène s'inverse pour les semi-conducteurs de type p).

La chimisorption de l'oxygène à la surface du matériau constitue une étape intermédiaire primordiale à l'adsorption du gaz d'intérêt pour sa détection. En effet, lorsque le capteur est placé sous air, l'oxygène est chimisorbé à la surface du matériau sensible. On identifie ainsi plusieurs types d'espèces d'oxygènes adsorbés influencés par

la température de la surface. De ce fait, le modèle d'ionosorption [31], [32], parmi d'autres modèles, est un des plus utilisés pour la compréhension des phénomènes liées à la détection du CO₂.

Dans ce qui suit nous considérerons un semi-conducteur de type n. Selon le modèle d'ionosorption de l'oxygène atmosphérique adsorbé à la surface du semi-conducteur, des électrons de la bande de conduction du semi-conducteur sont capturés, entraînant la formation d'ions (O₂⁻, O⁻ et O²⁻) [31]–[33] en fonction de la température de la surface [34]:

- Inférieure à 150°C : formation d'ions O₂⁻
- Entre 150° et 400°C : formation d'ions O⁻
- Supérieure à 400°C : formation d'ions O²⁻

En outre, les travaux de Clifford et Tuma [35] montrent que la pression partielle d'oxygène a un rôle déterminant dans le calcul de la conductivité électrique. En 1992, Moseley [36] a défini la relation entre la pression partielle de l'oxygène en fonction de la conductivité électrique suivant l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \cdot P_{O_2}^{-1/n} \quad (4)$$

Où σ est la conductivité électrique, E_A est l'énergie d'activation de conduction, P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène, et n est une constante déterminée par le défaut dominant du matériau. La présence d'oxygène est donc indispensable au fonctionnement des capteurs résistifs de par sa concentration et l'ion produit à la surface de l'oxyde au regard de la température. Par conséquent, lorsque les molécules de CO₂ réagissent avec les ions oxygène pré-adsorbés à la surface du semi-conducteur, il y a une formation d'un composé métastable (CO₃²⁻) avec une durée de vie très courte [37], [38]. Dans ce processus, la concentration des électrons piégés initialement par les ions oxygènes (O⁻) augmente par la formation du carbonate et de ce fait la résistance globale augmente [31], [39].

On a vu précédemment que l'apparition d'ions d'oxygène à la surface du matériau induit des sites qui vont piéger les électrons du matériau et aura une incidence sur la détection du CO₂ suivant la température. L'appauvrissement en électrons à la surface, qui se traduit par la formation d'une zone de déplétion, va engendrer l'apparition d'une barrière de potentiel entre les grains [40]. Ce phénomène dépendant de l'espèce adsorbée joue un rôle important dans la conduction du matériau et donc sur sa sensibilité.

En effet, la sensibilité du capteur est fortement liée à la zone de déplétion, également connu sous le nom de longueur de Debye (δ), et à la taille des grains (D) du matériau sensible. On définit ici deux cas :

- Lorsque $D > 2\delta$ (Figure 12.a), une sensibilité modérée du capteur est attendue car la variation de conductivité est principalement influencée par la largeur du canal de conduction, qui à son tour est contrôlée par la concentration d'ions oxygène à la surface de la zone de déplétion.
- Lorsque $D < 2\delta$ (Figure 12.b), la zone de déplétion occupe tout le grain et une sensibilité élevée est obtenue car la concentration d'ions oxygène affecte l'ensemble du semi-conducteur [41].

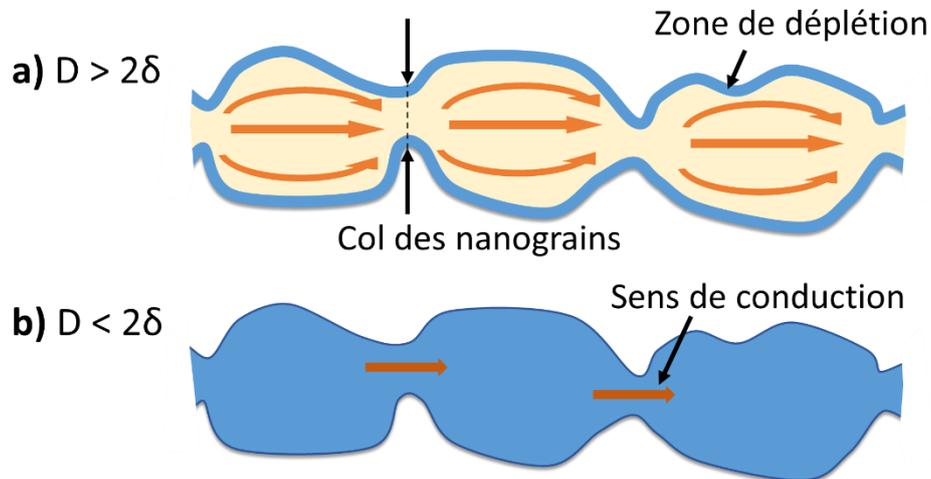


Figure 12 : Schéma de la conductance pour un semiconducteur de type n selon l'occupation de la zone de déplétion en fonction de la taille des grains. a) la conduction se réalise par les cols des nanograins et l'épaisseur de la zone de déplétion ; b) la conduction est contrôlée par les nanograins.

Ainsi, il est évident que la taille des grains (D) et la concentration de défauts de surface de la couche sensible sont des paramètres importants dans les phénomènes de conduction des capteurs à base d'oxydes de type semi-conducteurs.

Un autre paramètre à prendre en compte influençant la réponse des capteurs à oxyde semi-conducteur est la température de fonctionnement du capteur. En effet, lors de l'exposition au gaz, les phénomènes d'adsorption chimique et de désorption sont activés thermiquement. De façon générale la sensibilité du capteur augmente avec l'augmentation de la température pour atteindre un maximum, puis elle diminue pour des températures supérieures lorsque la désorption devient prépondérante. Une étude sur l'effet de la température sera donc réalisée systématiquement pour choisir des conditions de fonctionnement optimum des capteurs.

Revenons à présent sur l'état de l'art en ce qui concerne les matériaux étudiés pour la détection de CO_2 .

3.2. Matériaux sensibles pour la mesure du CO₂ : état de l'art

Les projets de recherches pour la détection du CO₂ se sont intensifiés d'année en année conjointement aux nouvelles réglementations des différents gouvernements. La Figure 13 présente le nombre de publications par an depuis 1997 et leur répartition suivant les pays.

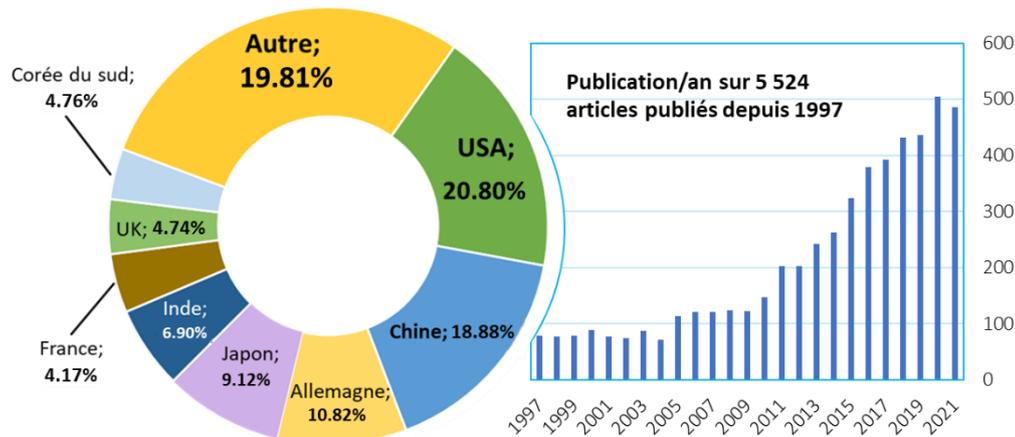


Figure 13 : Nombre de publications publiées en fonction de l'année et des pays. L'histogramme est issu de « Web Of Knowledge » (mot-clé : CO₂ ; gas sensor) fait le 01/01/2022.

Rappelons qu'il existe un grand nombre de techniques associées à la mesure du CO₂. La chromatographie en phase gazeuse (GC), les spectromètres de masse (MS) [42], les systèmes optique [43], [44], les systèmes électrochimique [45]–[47], ou les dispositifs acoustiques [48], [49], en sont quelques exemples. Cependant, par rapport aux détecteurs chimiques résistifs, ces dispositifs souffrent de nombreux inconvénients, tels qu'un coût de maintenance élevé (électrode GC, MS) [42], ou une durée de vie limitée (électrochimique) [50], [51]. Ainsi, les capteurs chimiques résistifs, dont le mécanisme de fonctionnement est basé sur des modifications des paramètres électriques liées à l'adsorption / désorption des gaz à analyser, suscitent de plus en plus d'intérêts en raison de leur petite taille, de leur forte sensibilité, de leur faible coût ou de leur stabilité à long terme [52]. Néanmoins les applications utilisant ce type de matériaux restent très limitées et ne sortent pas du milieu académique, car ils souffrent d'un inconvénient majeur, le manque de sélectivité.

Dans ce qui suit, nous ferons un état des lieux des développements actuels de microcapteurs pour la mesure de CO₂. L'état de l'art sur la détection du CO₂ que nous proposons a été choisi par rapport aux performances des capteurs et notamment leur sensibilité. De plus, nous avons constaté qu'il existait plusieurs voies d'optimisations des capteurs à base d'oxyde semiconducteur pour le CO₂. Trois d'entre elles ont une forte influence sur la réponse électrique du capteur en présence de CO₂ :

- La méthode d'élaboration des couches sensibles,

- L'ajout de particules métalliques à la surface du matériau sensible,
- La présence d'humidité environnant le capteur.

Nous terminerons ce paragraphe par un tableau récapitulatif des différents oxydes métalliques les plus étudiés.

3.2.1. Influence de la méthode d'élaboration de la couche sensible sur sa morphologie

La sensibilité du capteur est fortement liée à la structure et à la morphologie de l'élément sensible, qui à son tour dépend fortement de la méthode de dépôt. De nombreuses études ont ainsi montré que les oxydes métalliques qui possèdent une structure granulaire semblent être des candidats adéquats pour les applications de détection des gaz. C'est dans ce contexte que la taille et la forme des grains se manifestent comme un facteur important pour l'élaboration des matériaux sensibles au gaz.

Il existe une grande diversité de méthodes de dépôt de matériaux sensibles pour la détection du CO₂ : le screen printing [53]–[55], le drop coating [56], [57], le sputtering [58], [59], le microwave et le chemical bath [60], le chemical spray pyrolysis [61], le brush coating [62], le dip coating [63], thermal sputtering [64].

De façon générale deux types de morphologies pour les matériaux déposés ont été observées : des couches à base de nanograins ou des couches à base de nanofils. La Figure 14 montre en *a*) le dépôt de nanograins de CuO:BaTiO₃@Ag déposés par pulvérisation cathodique [58] et en *b*) des nanofils de SnO₂:LaOCl déposés par drop coating [56]. Ainsi, un des intérêts principaux d'utiliser une méthode de dépôt plus qu'une autre réside au niveau de la morphologie que l'on souhaite obtenir. En effet, la morphologie des éléments sensibles réalisés par des techniques de couches minces ou épaisses est étroitement liée à leur conductivité mais également à leur sensibilité pour la détection d'un gaz.

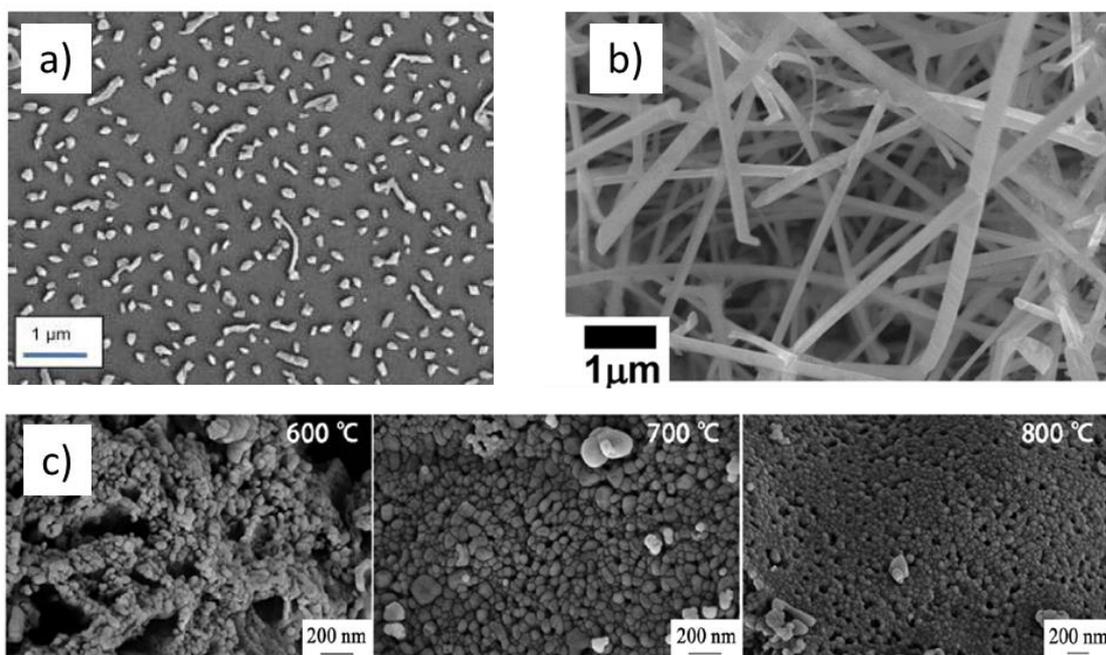


Figure 14 : Images MEB de : a) nanograins de BaTiO₃:CuO@Ag [58]; b) nanofils de SnO₂:LaOCl [56] ; c) Influence de la température du recuit sur la dispersion et la taille des nanograins de PrFeO₃ [62].

La température de recuit joue également un rôle important sur la morphologie des couches sensibles Y. Chen *et al.* [62] ont mis en évidence le rôle de la température du recuit sur la distribution et la taille de nanograins de PrFeO₃ (Figure 14.c). Ils ont montré qu'un recuit à une température de 700°C permettait d'obtenir une distribution de taille de grain entre 10 à 100 nm., ce qui améliore significativement la sensibilité vis-à-vis du CO₂.

3.2.2. Influence de l'ajout de nanoparticules métalliques

Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout d'un dopant métallique catalyse les interactions de surfaces avec le gaz cible et qui a pour effet d'améliorer les performances du capteur tels que la sensibilité ou la sélectivité [65].

La Figure 15 présente quelques résultats portant sur l'amélioration des performances des réponses par l'ajout de nanoparticules métalliques.

Yadav *et al.* [60] ont comparé les performances de capteurs à base de La₂O₃ et La₂O₃@Pd. Ils ont observé une diminution de plus de 25% de la température de fonctionnement optimale (750°C → 550°C) en parallèle d'une augmentation de plus de 10% de la réponse au CO₂ (R_g/R_0 : 1,35 → 1,52 pour 400 ppm).

Teubenbacher *et al.* [64] ont obtenu par l'ajout de nanoparticules d'or à un oxyde de cuivre une amélioration de la réponse d'un facteur 13 (de 32% à 365%), accompagné d'une diminution de la température de fonctionnement de 14% (de 350°C à 300°C) par rapport à une couche d'oxyde de cuivre pure. De plus, ils ont montré que le dopage par l'or diminue le temps de recouvrement de 60% (t_{rec} CuO : 11,1 min → t_{rec} Au:CuO : 4,4

min), alors que le temps de réponse augmente de 13% ($t_{\text{rép}} \text{ CuO} : 3,7 \text{ min} \rightarrow t_{\text{rép}} \text{ Au:CuO} : 4,3 \text{ min}$).

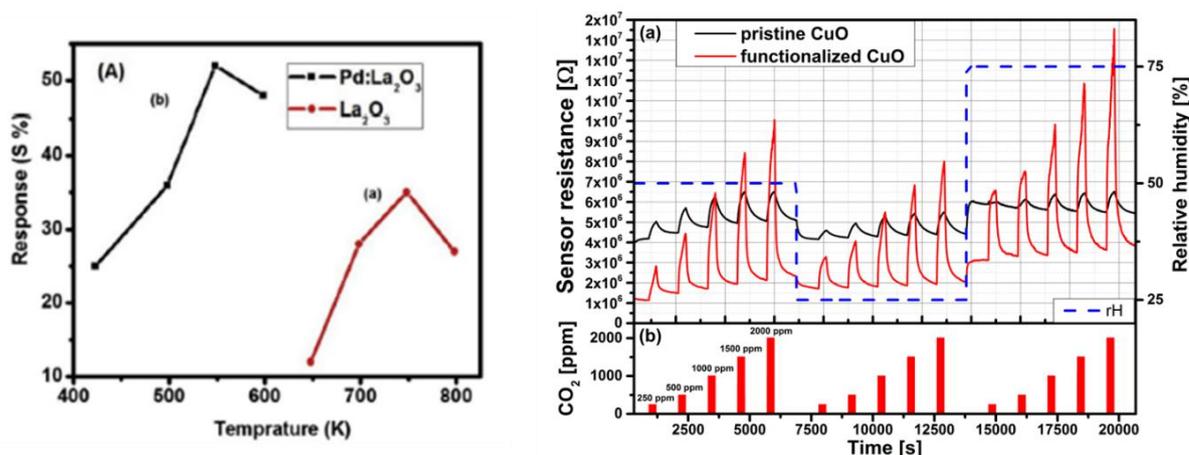
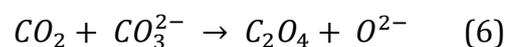


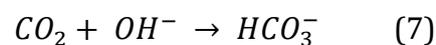
Figure 15 : À gauche) Comparaison de la réponse des capteurs à base de La_2O_3 et de $\text{La}_2\text{O}_3@\text{Pd}$ en fonction de la température de fonctionnement et pour une exposition de 400 ppm de CO_2 ; à droite) Comparaison de la réponse des capteurs à base de CuO et de CuO dopé à l'or [63].

3.2.3. Influence de l'humidité sur la réponse au CO_2

Comme il a été présenté au début de ce chapitre, la molécule de CO_2 est thermiquement stable à pression atmosphérique et présente un faible caractère électrophile. De ce fait, les interactions mises en jeu lors de la détection du CO_2 sont dues à la présence de lacunes en oxygène. Ce type de réaction a été observé pour $\text{SnO}_2:\text{LaOCl}$ (Trung *et al.* [56]) et $\text{CaO}:\text{BaTiO}_3$ (Joshi *et al.* [57]). Dans les deux cas, c'est la formation de carbonates qui entraîne une modification de la conductivité du matériau à sa surface [66] :



Néanmoins, plusieurs auteurs [53], [55], [56], [58] ont observé par des analyses FTIR la présence de molécules d'eau à la surface des matériaux, tels que $\text{In}_2\text{O}_3@6\text{at}\%\text{CaO}$; $\text{SnO}_2@\text{LaOCl}$; $\text{CuO}-\text{BaTiO}_3@1\%\text{Ag}$; $\text{LaFeO}_3-\text{SnO}_2$. A hautes températures, les molécules d' H_2O forment des hydroxyles (OH^-) qui tendent à former des ions bicarbonates (HCO_3^-) par réaction avec le dioxyde de carbone [67], [68], suivant la réaction ci-dessous :



Généralement, l'humidité est un facteur très important qui limite souvent les mécanismes de détection. Elle est souvent considérée comme un facteur perturbateur pour la détection. L'adsorption de l'eau peut se faire sous forme moléculaire H_2O pour des

températures inférieures à 150°C ; soit sous forme de groupements hydroxyles HO⁻ dont la température de désorption est 250°C. Ces deux espèces ont un effet néfaste sur la réactivité de la surface du matériau qui se manifeste par "l'écrantage" des sites d'adsorption. Cependant, la présence d'humidité à la surface de la couche sensible contribuerait à la réponse du capteur au CO₂.

A. A. Yadav, [60] et Y. M. Hunge [61], ont réalisés respectivement des capteurs à base de Pd:La₂O₃ par bain chimique « microwave-chemical bath » et ZnO par une méthode de spray « chemical spray pyrolysis ». Dans les deux cas, les équipes de recherche ont observé une diminution de la réponse des capteurs avec l'augmentation du taux d'humidité. La Figure 16 montre l'évolution de la réponse des deux types de capteur pour une exposition identique de 400 ppm de CO₂ en fonction du taux d'humidité jusqu'à 60% RH.

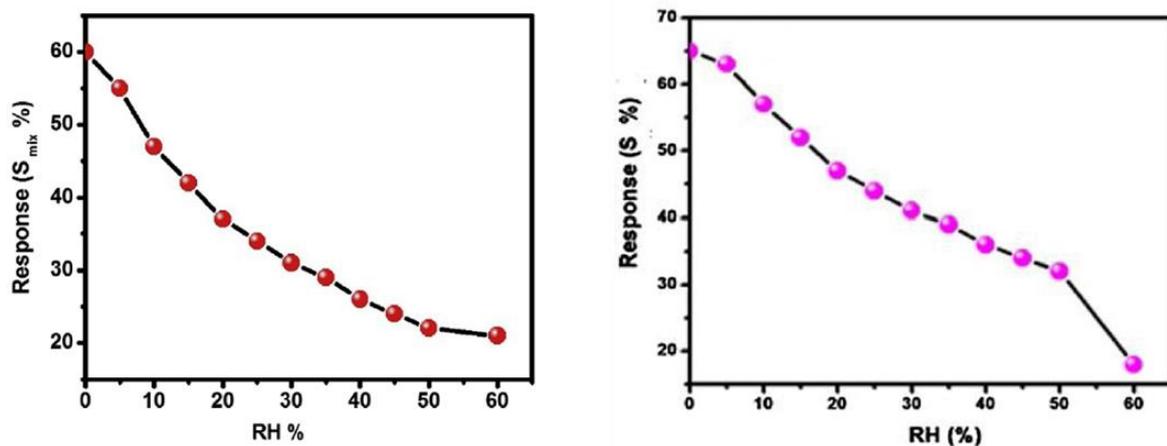


Figure 16 : Évolution de la réponse (%) en fonction du taux d'humidité pour une exposition de 400 ppm de CO₂. À gauche) pour Pd:La₂O₃ à une température de travail de 250°C (Yadav et al., 2017, [60]), à droite) pour ZnO à une température de travail de 350°C (Hunge et al., 2018, [61]).

D'autres projets de recherches s'appuient sur les réactions de carbonatation entre le CO₂ et l'humidité pour obtenir une réponse au CO₂. Dans l'ensemble des articles [54], [62]–[64], [69], la réaction de carbonatation forme un acide carboxylique (H₂CO₃) ou un ion bicarbonate (HCO₃⁻) à la surface suite à la réaction avec des ions carbonates (CO₃²⁻). Selon le taux d'humidité la réponse peut diminuer ou augmenter suivant le matériau [64], [62] (Figure 17).

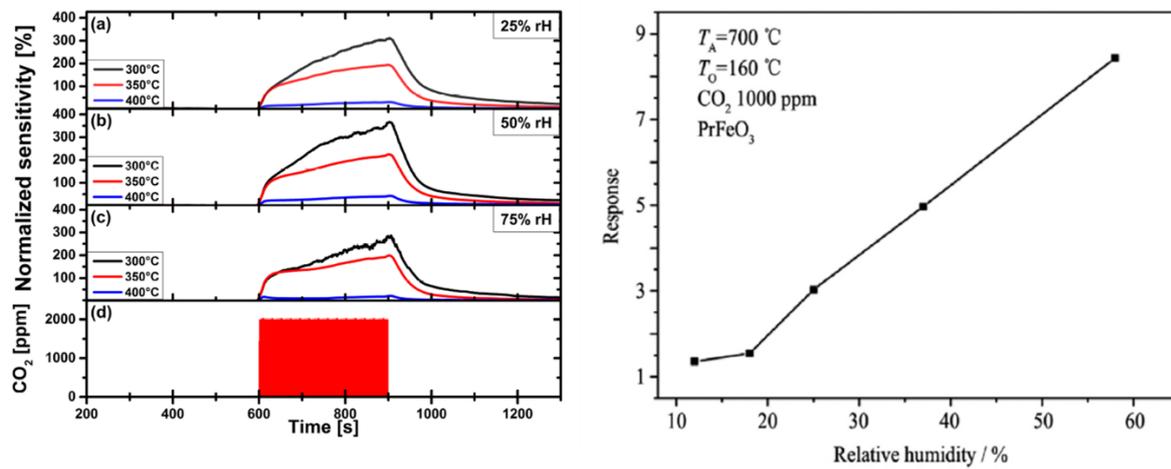


Figure 17 : Influence de l'humidité sur la réponse des capteurs (%), à gauche) Une couche sensible de CuO@Au exposée à 2 000 ppm de CO₂ [64]; à droite) Une couche sensible de PrFeO₃ exposée à 1 000 ppm de CO₂ [62].

Ces différentes observations par rapport à l'influence de la nature du gaz porteur sur la réponse du capteur au CO₂ montrent que l'influence de l'humidité doit être étudiée pour chaque matériau. Cependant, les auteurs s'accordent sur le fait qu'une compréhension complète des réactions mises en jeu avec les molécules de CO₂ n'est pas encore claire.

4. Récapitulatif

Dans le Tableau 3 nous avons répertorié de 2007 à 2021 les différents oxydes métalliques (purs ou fonctionnalisés) vu ci-dessus pour lesquels la sensibilité au CO₂ est parmi les plus élevées.

Tableau 3: Présentation des oxydes métalliques avec une haute sensibilité au CO₂

Matériau sensible	Méthode de dépôt	T°(°C)	H.R. (%)	Réponse normalisée	CO ₂ (ppm)	t _{rep} /t _{rec} (s)	Année	Réf.
In ₂ O ₃ @6at%Ca O	Screen printing	230	H ₂ O _{abs} ^f	1.8	2 000	1 300 / 1 400	2007	[53]
Nd ₂ OCO ₃	Screen printing	350	50	4	1 000	- / -	2009	[54]
SnO ₂ @LaOCl	electrospinning Drop-coating	400	H ₂ O _{abs} ¹	6.8	4 000	15 / 19	2012	[56]
La ₂ O ₂ CO ₃	-	325	50	3.4	1 000	900 / 1 800	2014	[69]
CuO- BaTiO ₃ @1%Ag	Pulvérisation cathodique	250	H ₂ O _{abs} ¹	3	1 500	90 / 120	2016	[58]
LaFeO ₃ -SnO ₂	Screen printing	250	H ₂ O _{abs} ¹	2.72	4 000	<20 / -	2017	[55]
La ₂ O ₃ @Pd	Microwave - chemical bath	250	Testée	2.78	400	80 / 50	2017	[60]
La ₂ O ₃ -SnO ₂	Spin coating - sputtering	350	0	2.9	1 000	- / -	2017	[59]
ZnO	Chemical spray pyrolysis	350	Testée	1.65	400	75 / 400	2018	[61]
CuO-Au	Thermal evaporation – drop coating	300	50	3.65	2 000	258 / 264	2018	[64]
CaO-BaTiO ₃	Drop coating	160	0	1.65	1 000	15 / 35	2018	[57]
PrFeO ₃	Brush coating	160	25	3.03	1 000	441 / 98	2019	[62]
25CaO-ZnO	Dip coating	150	40	1.60	500	170/ 490	2020	[29]
ZnO@3%Cd	Chemical bath	125	25	1.88	100	11/10	2021	[70]

^f Présence de molécule d'eau dans la couche sensible due à l'absorption de l'humidité ambiante.

Globalement, il n'existe pas de matériau qui se démarque par ses performances, si on prend en compte l'ensemble des critères qui définissent un micro-capteur de gaz. De plus, on observe que les études sont réalisées soit à partir d'un matériau pur ou composite, et que pour les composites, les hétérostructures sont soit de type n-n ou n-p. Il existe une grande diversité des méthodes de dépôt suivant les équipes de recherches avec leurs avantages et leurs inconvénients. Pour ces différentes raisons, notre stratégie pour élaborer un micro-capteur de CO₂ de type résistif s'est concentrée sur l'étude de matériaux purs. Dans cette optique, nous avons sélectionné des matériaux sensibles présentant les meilleures performances adaptées au suivi de la qualité de l'air. À partir de l'état de l'art réalisé, du savoir-faire de l'équipe et de tests préliminaires, nous avons choisi de présenter dans les chapitres suivants deux matériaux sensibles pour la réalisation d'un micro-capteur pour la détection de dioxyde de carbone : le titanate de baryum (BaTiO₃) et le dioxycarbonate de lanthane (La₂O₂CO₃).

Conclusion

Pour conclure, nous avons vu les différents enjeux liés à la qualité de l'air intérieur et l'intérêt de sa surveillance. La mesure du CO₂ a été identifiée comme un indicateur efficace et pratique pour évaluer le confinement d'un espace clos. Sa mesure permet de savoir quand il est nécessaire d'aérer une pièce. De manière plus globale, le capteur de gaz de CO₂ doit répondre à plusieurs critères tels qu'une plage de détection entre 0 et 5 000 ppm, une sélectivité, miniaturisation, et un faible coût.

Il existe plusieurs instruments de mesure pour évaluer la concentration du dioxyde de carbone. Toutefois, les micro-capteurs semblent les plus adaptés pour le suivi de la qualité de l'air. Parmi l'ensemble des différentes technologies, les micro-capteurs de type résistifs montrent plusieurs points d'intérêts tels qu'une forte sensibilité, des temps de réponses et de recouvrements faibles, des températures de fonctionnement qui peuvent être en dessous de 200°C, et un faible coût de fabrication.

Après avoir présenté le principe de fonctionnement de ce type de capteur. Un état de l'art des oxydes semiconducteurs utilisés pour la détection du CO₂ a été effectué. La sélection s'est orientée vers un choix multiple, en effet, dans l'ensemble, les matériaux présentent des avantages et des inconvénients. Des travaux préliminaires durant ma thèse (résumés dans la partie ANNEXE) ont orienté mes choix vers deux matériaux : le titanate de baryum (BaTiO₃) et le dioxycarbonate de lanthane (La₂O₂CO₃).

Le prochain chapitre a pour but de présenter l'ensemble des dispositifs portant sur l'élaboration du capteur, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques et électriques des matériaux sensibles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] IRNS, « Fiche toxicologiques n°238 - dioxyde de carbone, INRS.pdf ». https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238
- [2] E. Gakidou *et al.*, « Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2016: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016 », *The Lancet*, vol. 390, n° 10100, p. 1345-1422, sept. 2017, doi: 10.1016/S0140-6736(17)32366-8.
- [3] « Neuf personnes sur 10 respirent un air pollué dans le monde ». <https://www.who.int/fr/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>
- [4] « Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air (mise à jour mondiale 2005) ». https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/fr/
- [5] « Directive n° 2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe ». https://aida.ineris.fr/consultation_document/863/version_pdf
- [6] « INERIS, "Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30 juin 2020" ». <https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/synth%C3%A8se%20des%20valeurs%20r%C3%A9glementaires%20pour%20les%20substances%20chimiques%20en%20vigueur%20dans%20l'eau%20et%20les%20denr%C3%A9es%20alimentaires%20et%20dans%20l'air.pdf>
- [7] « Plan National Santé Environnement 1 (PNSE 1) 2004-2008 ». http://www.occitanie.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/PSNE_1_20042008_cle161e11.pdf
- [8] « Plan National Santé Environnement 2 (PNSE 2) 2009-2013 ». <https://solidarites-sante.gouv.fr/IMG/pdf/pnse2.pdf>
- [9] « Plan National Santé-Environnement 3 (PNSE3), 2015-2019 ». https://solidarites-sante.gouv.fr/IMG/pdf/pnse3_v_finale.pdf
- [10] « Plan National Santé-Environnement 4 (PNSE 4), "Mon environnement, ma santé" (2020-2024) ». https://solidarites-sante.gouv.fr/IMG/pdf/4e_plan_national_sante_environnement_2020-2024_.pdf
- [11] C. Rousselle, C. Mandin, et K. Azuma, « Valeurs guides de qualité d'air intérieur : analyse comparative des approches française, japonaise et japonaise », vol. 10, p. 10, 2011.
- [12] U. Satish *et al.*, « Is CO₂ an Indoor Pollutant? Direct Effects of Low-to-Moderate CO₂ Concentrations on Human Decision-Making Performance », *Environ. Health Perspect.*, vol. 120, n° 12, p. 1671-1677, déc. 2012, doi: 10.1289/ehp.1104789.
- [13] M. Simoni *et al.*, « School air quality related to dry cough, rhinitis and nasal patency in children », *Eur. Respir. J.*, vol. 35, n° 4, p. 742-749, avr. 2010, doi: 10.1183/09031936.00016309.
- [14] P. Wargocki, D. P. Wyon, J. Sundell, G. Clausen, et P. O. Fanger, « The Effects of Outdoor

- Air Supply Rate in an Office on Perceived Air Quality, Sick Building Syndrome (SBS) Symptoms and Productivity: Effects of Outdoor Air Supply Rate », *Indoor Air*, vol. 10, n° 4, p. 222-236, déc. 2000, doi: 10.1034/j.1600-0668.2000.010004222.x.
- [15] A. P. Jones, « Indoor air quality and health », *Atmos. Environ.*, p. 30, 1999.
- [16] B. F. Yu, Z. B. Hu, M. Liu, H. L. Yang, Q. X. Kong, et Y. H. Liu, « Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health », *Int. J. Refrig.*, vol. 32, n° 1, p. 3-20, janv. 2009, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2008.05.004.
- [17] Y. Li *et al.*, « Evidence for probable aerosol transmission of SARS-CoV-2 in a poorly ventilated restaurant », *Infectious Diseases (except HIV/AIDS)*, preprint, avr. 2020. doi: 10.1101/2020.04.16.20067728.
- [18] L. Schibuola et C. Tambani, « Indoor environmental quality classification of school environments by monitoring PM and CO₂ concentration levels », *Atmospheric Pollut. Res.*, vol. 11, n° 2, p. 332-342, févr. 2020, doi: 10.1016/j.apr.2019.11.006.
- [19] L. Stabile, G. Buonanno, A. Frattolillo, et M. Dell'Isola, « The effect of the ventilation retrofit in a school on CO₂, airborne particles, and energy consumptions », *Build. Environ.*, vol. 156, p. 1-11, juin 2019, doi: 10.1016/j.buildenv.2019.04.001.
- [20] M. Lavabre et F. Baudoin, *Capteurs: principes et utilisations: DUT-BTS, écoles d'ingénieurs: cours et exercices résolus*. Saint-Quentin-en-Yvelines (Yvelines): Casteilla, 2007.
- [21] IDTechEx, « Capteurs de gaz ambiants 2020-2030 ». <https://www.idtechex.com/fr/research-report/environmental-gas-sensors-2020-2030/718>
- [22] G. Korotcenkov, « Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, n° 1, p. 1-23, avr. 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [23] « Fiche technique du capteur de CO₂ de type MOX; SGP30-2.5k de Sensirion ». https://www.mouser.fr/datasheet/2/682/Sensirion_Gas_Sensors_Datasheet_SGP30-2320451.pdf
- [24] « Fiche technique du capteur électrochimique de CO₂; CDM7160 de Figaro ». <https://cdn.sos.sk/productdata/78/c4/6a86c1e3/cdm7160-c00.pdf>
- [25] « Fiche technique du capteur infrarouge de CO₂; SCD30 de Sensirion ». https://www.sensirion.com/fileadmin/user_upload/customers/sensirion/Dokumente/9.5_CO2/Sensirion_CO2_Sensors_Chart_Overview.pdf
- [26] « Fiche technique du capteur de CO₂ par conductivité thermique; STC31 de Sensirion ». https://www.mouser.fr/datasheet/2/682/Sensirion_Thermal_Conductivity_Datasheet_STC31_D1-2320524.pdf
- [27] « Fiche technique du capteur photoacoustique de CO₂; SCD4X de Sensirion ». https://www.mouser.fr/datasheet/2/682/Sensirion_CO2_Sensors_SCD4x_Datasheet-2321195.pdf
- [28] W. H. Brattain et J. BARDEENT, « Surface Properties of Germanium », *BELL Syst. Tech. J.*, p. 41, 1953.
- [29] N. Taguchi, *Jpn. Pat. 45-38200*, 1962.
- [30] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, et M. Nagatani, « A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. », *Anal. Chem.*, vol. 34, n° 11, p. 1502-1503, oct. 1962, doi: 10.1021/ac60191a001.

- [31] H. Ogawa, M. Nishikawa, et A. Abe, « Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films », p. 9.
- [32] N. Barsan et U. Weimar, « Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors », p. 25.
- [33] A. Gurlo, « Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen* », p. 12.
- [34] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, et W. Göpel, « Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report », p. 18.
- [35] P. K. Clifford et D. T. Tuma, « Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response », *Sens. Actuators*, vol. 3, p. 233-254, 1982, doi: 10.1016/0250-6874(82)80026-7.
- [36] P. T. Moseley, « Materials selection for semiconductor gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 6, n° 1-3, p. 149-156, janv. 1992, doi: 10.1016/0925-4005(92)80047-2.
- [37] N. G. Moll, D. R. Clutter, et W. E. Thompson, « Carbon Trioxide: Its Production, Infrared Spectrum, and Structure Studied in a Matrix of Solid CO₂ », *J. Chem. Phys.*, vol. 45, n° 12, p. 4469-4481, déc. 1966, doi: 10.1063/1.1727526.
- [38] T. Kowalczyk et A. I. Krylov, « Electronic Structure of Carbon Trioxide and Vibronic Interactions Involving Jahn-Teller States », p. 6.
- [39] A. Rothschild et Y. Komem, « The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors », *J Appl Phys*, vol. 95, n° 11, p. 8, 2004.
- [40] C. Wang, « Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors », p. 19, 2010.
- [41] A. Tricoli, M. Righettoni, et A. Teleki, « Semiconductor Gas Sensors: Dry Synthesis and Application », *Angew Chem Int Ed*, p. 28, 2010.
- [42] A. Malcolm, S. Wright, R. R. A. Syms, N. Dash, M.-A. Schwab, et A. Finlay, « Miniature Mass Spectrometer Systems Based on a Microengineered Quadrupole Filter », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 5, p. 1751-1758, mars 2010, doi: 10.1021/ac902349k.
- [43] C. von Bültzingslöwen *et al.*, « Sol-gel based optical carbon dioxide sensor employing dual luminophore referencing for application in food packaging technology », *The Analyst*, vol. 127, n° 11, p. 1478-1483, 2002, doi: 10.1039/B207438A.
- [44] A. Nopwinyuwong, S. Trevanich, et P. Suppakul, « Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage », *Talanta*, vol. 81, n° 3, p. 1126-1132, mai 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.02.008.
- [45] P. Pasierb, S. Komornicki, S. Koziński, R. Gajerski, et M. Rękas, « Long-term stability of potentiometric CO₂ sensors based on Nasicon as a solid electrolyte », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 101, n° 1-2, p. 47-56, juin 2004, doi: 10.1016/j.snb.2004.02.021.
- [46] Q. Zhu, F. Qiu, Y. Quan, Y. Sun, S. Liu, et Z. Zou, « Solid-electrolyte NASICON thick film CO₂ sensor prepared on small-volume ceramic tube substrate », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, n° 2-3, p. 338-342, juin 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.11.036.
- [47] M. Morio, T. Hyodo, Y. Shimizu, et M. Egashira, « Effect of macrostructural control of an auxiliary layer on the CO₂ sensing properties of NASICON-based gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 139, n° 2, p. 563-569, juin 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.03.038.
- [48] S. Xu, C. Li, H. Li, M. Li, C. Qu, et B. Yang, « Carbon dioxide sensors based on a surface acoustic wave device with a graphene-nickel-L-alanine multilayer film », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 16, p. 3882-3890, 2015, doi: 10.1039/C4TC02986K.

- [49] B. Sun, G. Xie, Y. Jiang, et X. Li, « Comparative CO₂-Sensing Characteristic Studies of PEI and PEI/Starch Thin Film Sensors », *Energy Procedia*, vol. 12, p. 726-732, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.10.098.
- [50] M. Sakhthivel, « A portable limiting current solid-state electrochemical diffusion hole type hydrogen sensor device for biomass fuel reactors: Engineering aspect », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 2, p. 905-911, janv. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.10.048.
- [51] M. Ando, « Recent advances in optochemical sensors for the detection of H₂, O₂, O₃, CO, CO₂ and H₂O in air », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 25, n° 10, p. 937-948, nov. 2006, doi: 10.1016/j.trac.2006.06.009.
- [52] D. R. Miller, S. A. Akbar, et P. A. Morris, « Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 204, p. 250-272, déc. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.07.074.
- [53] A. Prim, E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Peiró, A. Cornet, et J. R. Morante, « A Novel Mesoporous CaO-Loaded In₂O₃ Material for CO₂ Sensing », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n° 15, p. 2957-2963, oct. 2007, doi: 10.1002/adfm.200601072.
- [54] I. Djerdj *et al.*, « Neodymium Dioxide Carbonate as a Sensing Layer for Chemoresistive CO₂ Sensing », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 22, p. 5375-5381, nov. 2009, doi: 10.1021/cm9013392.
- [55] W. Zhang, C. Xie, G. Zhang, J. Zhang, S. Zhang, et D. Zeng, « Porous LaFeO₃/SnO₂ nanocomposite film for CO₂ detection with high sensitivity », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 186, p. 228-236, janv. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.10.048.
- [56] D. D. Trung, L. D. Toan, H. S. Hong, T. D. Lam, T. Trung, et N. Van Hieu, « Selective detection of carbon dioxide using LaOCl-functionalized SnO₂ nanowires for air-quality monitoring », *Talanta*, vol. 88, p. 152-159, janv. 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2011.10.024.
- [57] S. Joshi, F. Antolasic, M. V. Sunkara, S. K. Bhargava, et S. J. Ippolito, « Highly Selective CO₂ Gas Sensing Properties of CaO-BaTiO₃ Heterostructures Effectuated through Discretely Created *n-n* Nanointerfaces », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 3, p. 4086-4097, mars 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04453.
- [58] S. B. Rudraswamy et N. Bhat, « Optimization of RF Sputtered Ag-Doped BaTiO₃ -CuO Mixed Oxide Thin Film as Carbon Dioxide Sensor for Environmental Pollution Monitoring Application », *IEEE Sens. J.*, vol. 16, n° 13, p. 5145-5151, juill. 2016, doi: 10.1109/JSEN.2016.2567220.
- [59] Tatsuya Iwata, Kyosuke Matsuda, Kazuhiro Takahashi, et Kazuaki Sawada, « CO₂ Sensing Characteristics of a La₂O₃/SnO₂ Stacked Structure with Micromachined Hotplates », *Sensors*, vol. 17, n° 9, p. 2156, sept. 2017, doi: 10.3390/s17092156.
- [60] A. A. Yadav, A. C. Lokhande, J. H. Kim, et C. D. Lokhande, « Enhanced sensitivity and selectivity of CO₂ gas sensor based on modified La₂O₃ nanorods », *J. Alloys Compd.*, vol. 723, p. 880-886, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.223.
- [61] Y. M. Hunge, A. A. Yadav, S. B. Kulkarni, et V. L. Mathe, « A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO₂ gas sensing applications », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 274, p. 1-9, nov. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.07.117.
- [62] Y. Chen *et al.*, « CO₂ sensing properties and mechanism of PrFeO₃ and NdFeO₃ thick film sensor », *J. Rare Earths*, vol. 37, n° 1, p. 80-87, janv. 2019, doi:

10.1016/j.jre.2018.06.007.

- [63] S. Joshi, L. A. Jones, Y. M. Sabri, S. K. Bhargava, M. V. Sunkara, et S. J. Ippolito, « Facile conversion of zinc hydroxide carbonate to CaO-ZnO for selective CO₂ gas detection », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 558, p. 310-322, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.09.103.
- [64] R. Wimmer-Teubenbacher *et al.*, « CuO Thin Films Functionalized with Gold Nanoparticles for Conductometric Carbon Dioxide Gas Sensing », *Chemosensors*, vol. 6, n° 4, p. 56, nov. 2018, doi: 10.3390/chemosensors6040056.
- [65] S. R. Morrison, « Selectivity in semiconductor gas sensors », *Sens. Actuators*, vol. 12, n° 4, p. 425-440, nov. 1987, doi: 10.1016/0250-6874(87)80061-6.
- [66] A. Marsal, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, A. Cornet, et J. R. Morante, « DRIFTS analysis of the CO₂ detection mechanisms using LaOCl sensing material », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, n° 1-2, p. 484-489, juill. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.11.021.
- [67] M. M. Davidson, I. H. Hillier, R. J. Hall, et N. A. Burton, « Modelling the reaction OH⁻ + CO₂ → HCO₃⁻ in the gas phase and in aqueous solution: a combined density functional continuum approach », *Mol. Phys.*, vol. 83, n° 2, p. 327-333, oct. 1994, doi: 10.1080/00268979400101281.
- [68] K. Iida, D. Yokogawa, H. Sato, et S. Sakaki, « The barrier origin on the reaction of CO₂ + OH⁻ in aqueous solution », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 443, n° 4-6, p. 264-268, août 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.06.086.
- [69] G. Chen, B. Han, S. Deng, Y. Wang, et Y. Wang, « Lanthanum Dioxide Carbonate La₂O₂CO₃ Nanorods as a Sensing Material for Chemoresistive CO₂ Gas Sensor », *Electrochimica Acta*, vol. 127, p. 355-361, mai 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.075.
- [70] B. Altun, I. Karaduman Er, A. O. Çağırtekin, A. Ajjaq, F. Sarf, et S. Acar, « Effect of Cd dopant on structural, optical and CO₂ gas sensing properties of ZnO thin film sensors fabricated by chemical bath deposition method », *Appl. Phys. A*, vol. 127, n° 9, p. 687, sept. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04843-9.

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

Introduction

Dans ce chapitre, je présenterai dans un premier temps la méthode utilisée pour le dépôt des suspensions visqueuses des deux matériaux. Je décrirai ensuite les méthodes de caractérisations physico-chimiques utilisées. Puis, je terminerai ce chapitre par la description des transducteurs et du banc de test mis en place pour l'étude des performances électriques des capteurs sous environnement contrôlé en température, humidité et en concentration de gaz.

1. Elaboration des couches minces

Les propriétés de détection du capteur de gaz dépendent fortement du procédé d'élaboration de la couche sensible. Dans un premier temps, il faut choisir le matériau qui constituera la couche sensible du capteur ainsi que la méthode de dépôt de ce matériau. La technique de dépôt est tout aussi important que le choix du matériau car la morphologie de la couche sensible obtenue est fortement liée à la méthode de dépôt, et par conséquent aux performances de détection. L'état de l'art réalisé dans le 1^{er} chapitre a montré qu'il n'existe pas une tendance spécifique pour un matériau ni pour une méthode de fabrication unique.

1.1. Méthode de dépôt

Il existe de très nombreuses méthodes de dépôt de couches sensibles avec chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Pour cette étude, nous avons choisi une technique de dépôt simple, rapide et peu coûteuse : la sérigraphie, aussi appelée « Screen printing » en anglais dont le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 1.

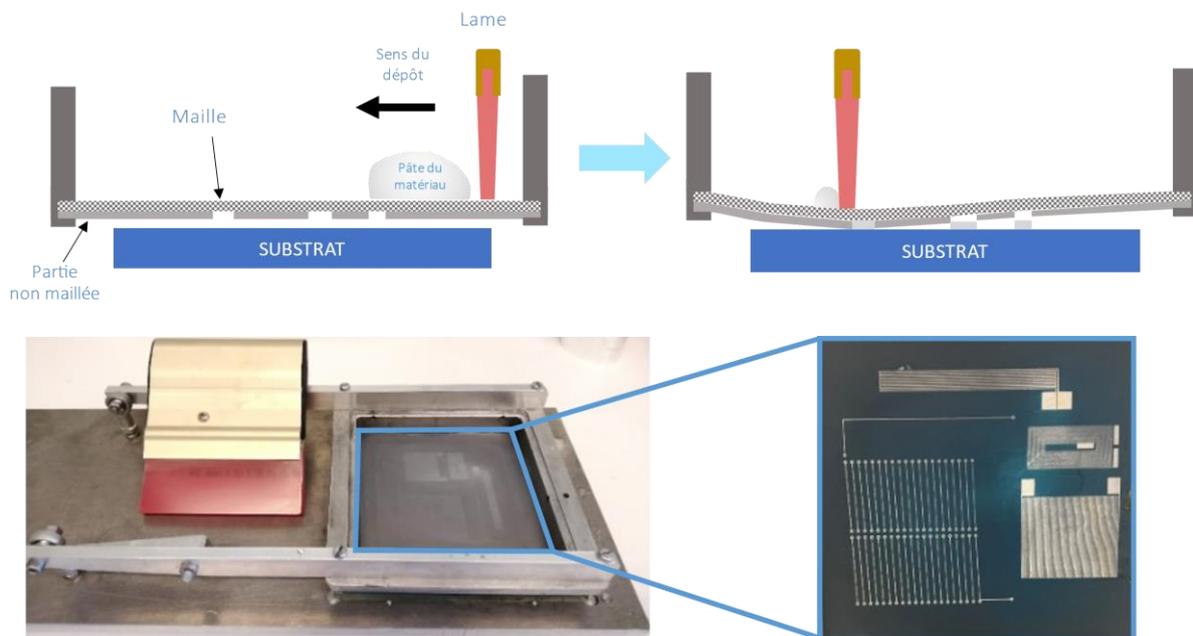


Figure 1 : Schéma du principe d'utilisation d'un outil de screen printing (en haut), et photographie de l'appareil de screen printing utilisé durant cette thèse (en bas).

La screen printing permet le dépôt de pâtes réalisées à partir de nanopoudres commerciales et de gel. De cette manière, les modifications des propriétés du matériau sont minimisées ce qui permet une comparaison plus objective. Le principal avantage de cette technique est sa simplicité d'utilisation. En effet, à partir d'une pâte visqueuse,

composée d'un mélange de nanopoudre et de gel (par exemple : glycérol, éthylène glycol, etc.), la couche sensible est réalisée en faisant passer la pâte à travers les ouvertures d'une maille micrométrique à l'aide d'une lame afin de déposer le motif sur le substrat

En plus d'être simple d'utilisation, le processus de dépôt est très rapide de l'ordre d'une dizaine de minutes. La particularité des couches déposées est l'épaisseur, définie comme une couche épaisse (>1 000 nm).

L'automatisation d'un appareil de screen printing permet le contrôle précis de la hauteur d'une lame pour déposer la pâte et par conséquent l'ajustement de l'épaisseur de la couche déposée. Cependant, dans le cadre de mon étude, nous avons utilisé un système manuel plus simple et plus rapide pour tester divers dépôts. L'inconvénient principal de l'appareil employé est la faible reproductibilité des dépôts réalisés.

Décrivons à présent les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées durant mes travaux.

2. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Dans ce paragraphe, nous décrivons les quatre techniques qui nous ont permis de déterminer la structure, la morphologie et la composition de nos couches sensibles.

2.1. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier – FT-IR

La spectrométrie InfraRouge à Transformées de Fourier FT-IR[§] est une technique utilisée pour obtenir les spectres d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge. Le spectromètre FT-IR produit un spectre dans la gamme des infrarouges permettant d'analyser, d'identifier et de caractériser les espèces chimiques présentes dans l'échantillon et notamment leur structure moléculaire. Généralement, le spectre (Figure 2) est donné en transmission ou en adsorption en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

Lors de l'interaction d'un faisceau infrarouge et d'une molécule, il peut apparaître une vibration de la liaison entre deux atomes. Cette vibration est produite suivant une longueur d'onde spécifique du faisceau incident. La fréquence résultante de cette vibration a une énergie selon la nature des atomes et le type de liaisons. Par conséquent, lorsqu'une source lumineuse dans le domaine de l'infrarouge interagit avec un échantillon, les molécules présentes vont plus ou moins absorber le faisceau incident.

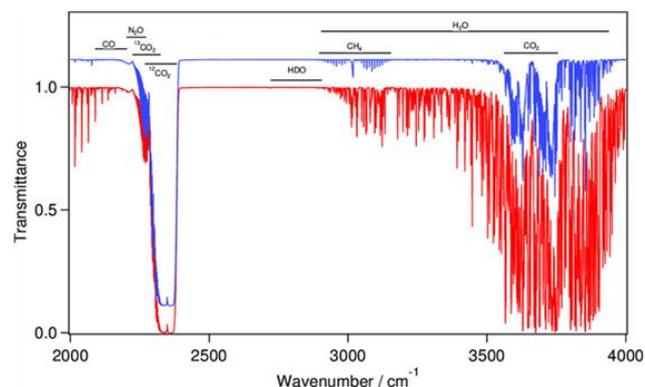


Figure 2 : Photographie du FT-IR utilisé durant cette thèse (Perkin ELMER SPECTRUM two).
Spectre FT-IR en transmission de l'air ambiant [1].

La particularité de l'utilisation d'un appareil FT-IR par rapport à un autre spectromètre IR est l'utilisation d'une source lumineuse polychromatique (de 2,5 à 25 μm , soit de 400 à 4 000 cm^{-1}). Comme il est indiqué dans le nom de la technique, un calcul par transformée de Fourier est appliqué afin de traiter les données brutes. En effet, le faisceau passe par

[§] Abréviation de l'anglais *Fourier Transform Infra-Red Spectrometry*.

un interféromètre de Michelson afin de moduler la longueur d'onde en bloquant (faisceau destructif) ou transmettant (faisceau constructif) les photons. Le détecteur fournit des données brutes sous forme d'interférogrammes (FT-IR) qui vont être traduits à partir d'une transformée de Fourier sous forme de spectres.

Dans le cadre de mon étude, nous avons utilisé le FT-IR en réflexion avec le mode de réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*). Ce mode nous a permis de réaliser l'analyse directement sur les nano-poudres commerciales et les différentes pâtes de sérigraphie. L'étude des spectres m'a permis de définir les molécules présentes dans les matériaux analysés et ainsi de valider mon protocole de dépôt en comparant les spectres des nanopoudres d'origines avec ceux des pâtes finales réalisées.

2.2. Microscopie électronique par balayage - MEB

En s'appuyant sur le phénomène d'interaction électron-matière, la microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopie permet d'obtenir des images de la surface des matériaux en haute résolution. L'interaction électron-matière est réalisée à partir de la production d'électrons primaires depuis un canon à électrons. Le faisceau d'électrons primaires qui sont accélérés et focalisés avec une colonne électronique vont interagir à la surface de l'échantillon de différentes manières. Ainsi, on observe plusieurs voies d'interactions qui produisent une émission de rayonnement X, d'électrons Auger, d'électrons rétrodiffusés et d'électrons secondaires. L'ensemble de ces émissions apportent une information utile pour la réalisation de l'image MEB. Par exemple, les électrons secondaires (majoritairement utilisés par l'imagerie MEB) rendent compte de la topographie de surface suite à leur faible énergie. Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé le MEB GeminiSEM 500 70-04 (ZEISS) (Figure 3) qui permet l'acquisition d'images avec une résolution spatiale de 0,6 nm à 15 kV et 1,1 nm à 1kV avec un ensemble de détecteurs suivant les informations recherchées tel que les détecteurs SE In-lens, ESB, HE-SE2, BSD, aSTEM et SE. Ainsi, les images MEB renseignent sur la morphologie de notre couche sensible et notamment sur la taille des grains.



Figure 3 : Image d'un MEB GeminiSEM 500 70-04 (ZEISS) et schéma technique de la colonne électronique et des détecteurs.

Avec ce type d'instrument, il est possible de déterminer, par exemple, la taille des nano-grains suivant la méthode décrite dans le paragraphe suivant.

Détermination de la taille des nano-grains et de leur distribution à partir des images MEB

Pour exploiter les images MEB, nous avons utilisé le logiciel libre « ImageJ », un outil de traitement et d'analyse d'images. Ainsi, pour estimer la valeur moyenne de la taille des nano-grains et leur distribution, nous utilisons une méthode manuelle et automatique.

A. Mesure de la taille des nano-grains

Les images MEB sont directement utilisées dans le logiciel ImageJ suivant les étapes de traitements de données décrites à la Figure 4. Initialement, nous renseignons sur le logiciel l'échelle de l'image (étape 1). Suite à cette étape, nous utilisons l'outil de sélection libre pour tracer le contour d'un nano-grain (étape 2). Une fois le nano-grain délimité, nous mesurons deux longueurs avec l'outil de calcul du logiciel (étape 3).

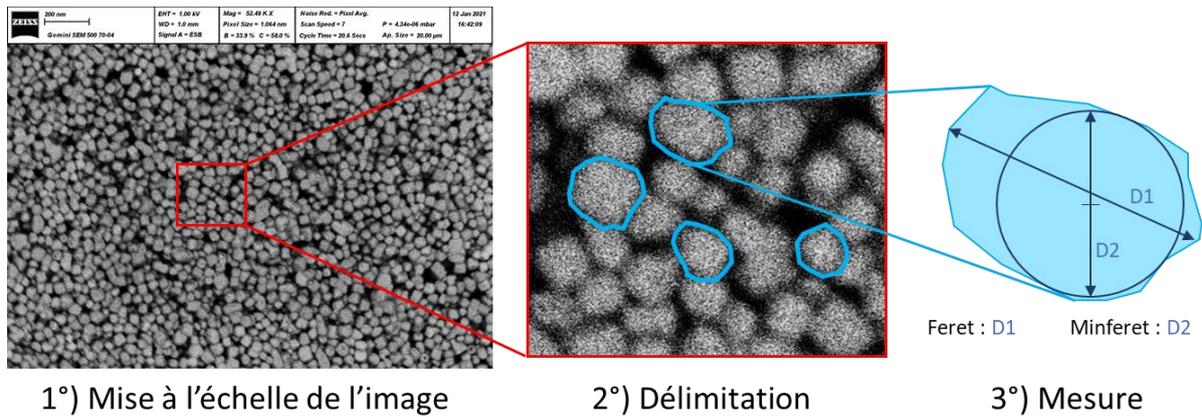


Figure 4 : Processus de la méthode manuelle pour déterminer la taille de grain à partir du logiciel ImageJ (image de nano-grains de BaTiO₃ : échelle 200 nm).

La première longueur (*Feret*) représente la distance la plus longue entre deux points le long de la limite de sélection (D1). La deuxième longueur (*Miniferet*) représente le diamètre minimum de cette même limite. La taille du grain est alors calculée à partir de la moyenne des deux longueurs.

Cette méthode a l'avantage d'être plus précise suivant deux points. Le premier est que nous ne réalisons pas de traitement d'image qui pourrait amener à une perte de données (voir partie suivante sur la *détermination de la distribution de la taille des nano-grains*). Deuxièmement, le contour du nano-grain est effectué manuellement. La délimitation va être ajustée plus précisément en comparaison à celle réalisée à partir des outils de contour automatique. En effet, suivant la qualité de l'image, la délimitation automatique des grains introduit des écarts de mesures. La marge d'erreur est ainsi réduite. Néanmoins, cet avantage présente des limites du fait que l'estimation de la distribution de la taille des grains est faussée. En effet, nous sélectionnons nos grains manuellement, ce choix manquera de diversité et pourra entraîner une erreur d'échantillonnage.

B. Détermination de la distribution de la taille des nano-grains

Afin d'obtenir une distribution de la taille de grains la plus juste, nous appliquons le processus présenté sur la Figure 5. Premièrement, l'échelle spatiale est indiquée grâce à celle présentée dans le bordereau de l'image. La présence d'un bruit naturel et d'un mauvais niveau de gris de l'image ne permet pas la délimitation automatique des nano-grains par le logiciel. De ce fait, un traitement préalable de l'image est nécessaire. Un filtre est appliqué permettant de passer d'une image en niveau de gris à celui en noir et blanc afin de faciliter les mesures. Néanmoins, cette transformation entraîne l'union de deux nano-grains proches. Pour remédier à la 2^{ème} observation nous appliquons un érodage pour obtenir le maximum de grain et donc avoir une distribution sur un plus grand nombre d'échantillonnages. En contrepartie, une perte d'information est introduite. La perte est estimée à partir de la méthode manuelle. Par exemple, sur la Figure 5 nous

mesurons un écart de 10 nm en moyenne entre la taille réelle (tracée en rouge) et celle obtenue après traitement (tracée en jaune). Ce biais est ainsi corrigé sur l'ensemble des tailles répertoriées et nous pouvons dresser un histogramme de la distribution de la taille des nano-grains à partir de l'option « analyze particle » d'ImageJ.

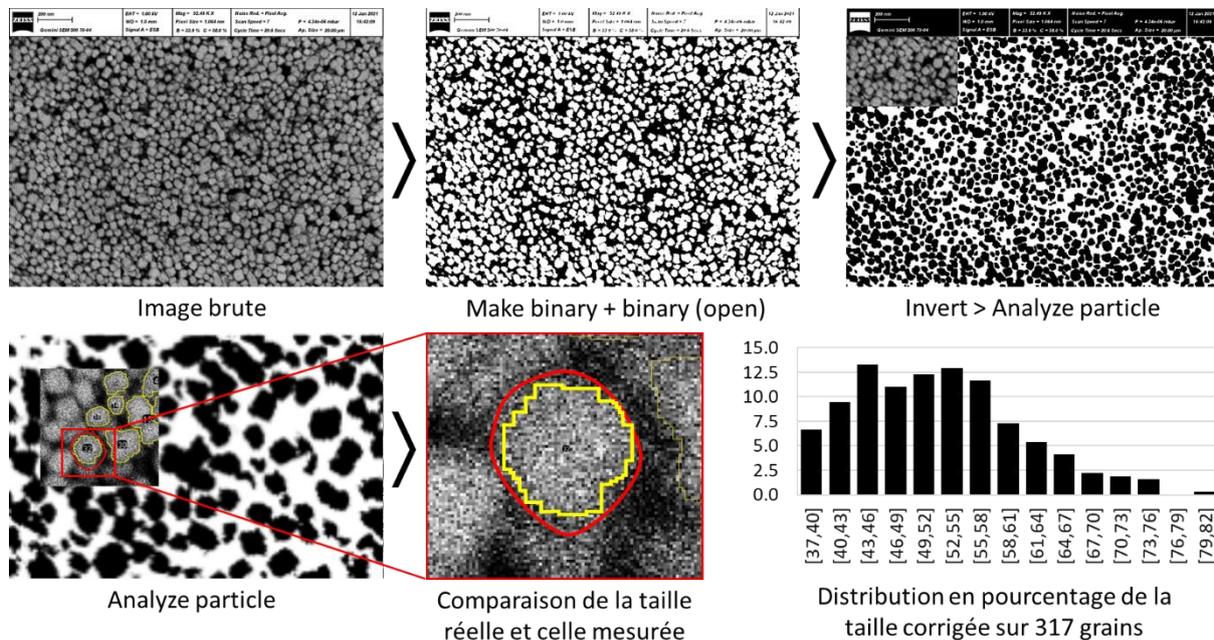


Figure 5 : Processus de la méthode automatique pour déterminer la taille des nano-grains à partir du logiciel ImageJ (image de nano-grains de BaTiO₃).

Cette méthode permet d'améliorer la précision sur la distribution de la taille des grains en réalisant une mesure sur une population conséquente d'une image MEB.

2.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie - EDX

Dans le cadre de ma thèse, les analyses de spectroscopies de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisées à partir du MEB décrit précédemment qui permet l'analyse de plusieurs types de rayonnements/particules grâce à l'association de plusieurs technologies citées ci-dessus. De cette manière, nous analysons les rayonnements X produits par l'interaction du matériau et les électrons issus de la colonne électronique. Nous obtenons donc un spectre (Figure 6.a) révélant l'ensemble des transitions électroniques caractéristiques d'un ou des atomes le composant. En effet, si l'énergie de l'électron incident est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'électron, alors, il se retrouve ionisé. Cette ionisation entraîne un réarrangement du cortège électronique (Figure 6.b) qui est observé sur le spectre par la présence de raies de fluorescence X spécifiques aux différentes transitions électroniques de l'atome. Notons que, le fond d'intensité continue observé sur la Figure 6.a correspond aux rayonnements de freinage (Bremsstrahlung) et les diffusions Compton et Rayleigh.

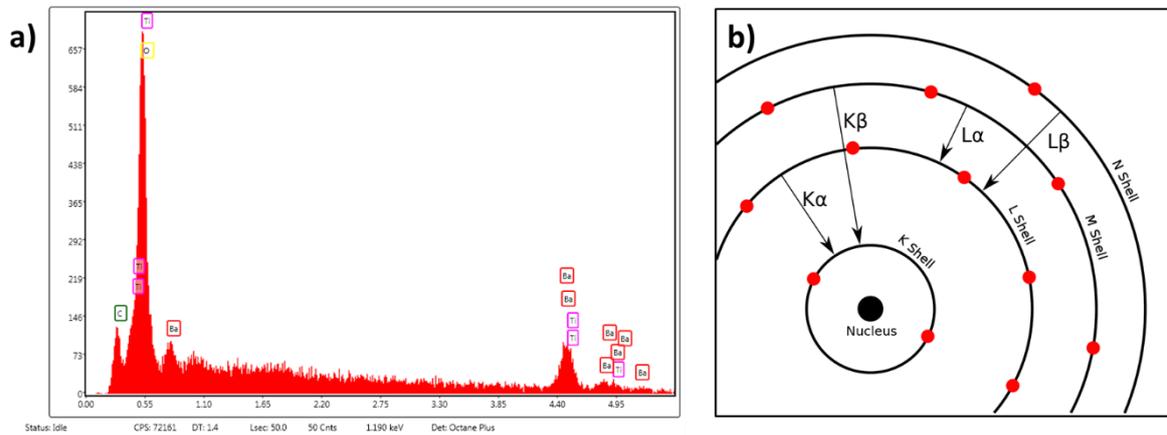


Figure 6 : a) Réarrangement du cortège électronique par émission de rayon de fluorescence X. b) Spectre rayons X à dispersion d'énergie de BaTiO₃.

Le spectre obtenu est donné en fonction de l'énergie des rayonnements X émis en KeV suivant leur intensité. On peut ainsi réaliser une microanalyse X qualitative pour définir les éléments présents, et quantitative pour connaître leur teneur chimique.

2.4. Diffraction des rayonnements X - DRX

La diffraction des rayons X (DRX) ou X-Ray diffraction (XRD) en anglais, est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir alors un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase [2].

La détection des rayonnements X diffractés rend compte des plans constituant la phase cristalline et on obtient donc un diffractogramme composé de pics d'intensité correspondants à des plans composants le matériau à analyser (figure 7.a). Les conditions de Bragg sont respectées uniquement quand les plans sont parallèles au plan de référence. En comparaison à l'EDX, nous observons un spectre d'intensité en fonction de l'angle de diffraction des rayonnements X (figure 7.b).

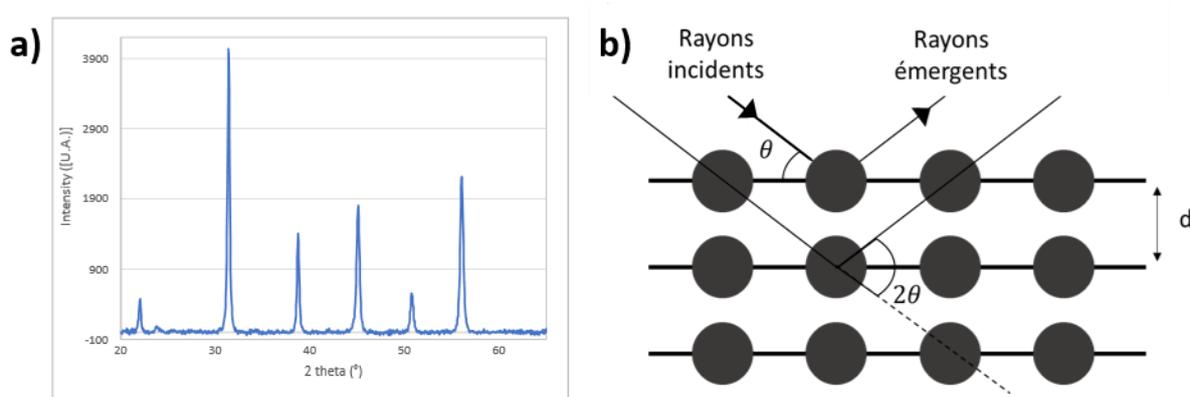


Figure 7 : a) Diffractogramme de BaTiO₃ acquis par le Empyrean de Malvern Panalytical. b) Schéma du principe de diffraction des rayons X incidents sur les plans composants la structure cristalline.

L'utilisation du logiciel X'Pert HighScore nous a permis de traiter les diffractogrammes pour valider la structure cristalline de nos matériaux. La superposition des pics avec ceux référencés dans les fiches JCPDS (BaTiO₃ : 05-0626 et La₂O₂CO₃ : 48-1113), nous a permis de confirmer la structure cristalline.

A partir des diffractogrammes obtenus, nous pourrions comparer la valeur de la taille des cristallites à celle des nano-grains obtenue avec l'analyse MEB par la formule de Scherrer définie par l'équation suivante (1) :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde de radiation de la raie Kα du cuivre donnée à 0,15405 nm (domaine du rayonnement X); β est la largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction (rad); θ est l'angle de Bragg (rad) ; et K est la constante de Scherrer dont sa valeur dépend de la forme du cristallite. L'utilisation de cette formule implique l'hypothèse que les cristallites sont de formes sphériques, de ce fait la valeur de K est égale à 0,94.

L'Empyrean (Malvern PANalytical) est l'équipement que nous avons utilisé pour la caractérisation de la structure cristalline du matériau (Figure 8).



Figure 8 : photographie du diffractomètre à rayonnement X utilisé, Empyrean PANalytical.

2.5. Profilomètre à contact

Le profilomètre à contact (Bruker DEKTAK XT) (Figure 9.a) permet l'évaluation de l'épaisseur de la couche étudiée. Le principe de fonctionnement, représenté sur la Figure 9.b, repose sur la translation en x d'une pointe en diamant (2,5 μm de rayon de courbure dans notre appareil) à la surface du matériau dont un capteur piézo-électrique va retranscrire les variations de hauteurs perçues.

Nous obtenons le profil de la surface de notre capteur sur une distance parcourue. A partir du logiciel de Bruker, nous calculons la différence entre la moyenne de la largeur du profil et la ligne de base correspondant à la surface du substrat. L'épaisseur moyenne de notre couche sensible est ainsi déterminée.

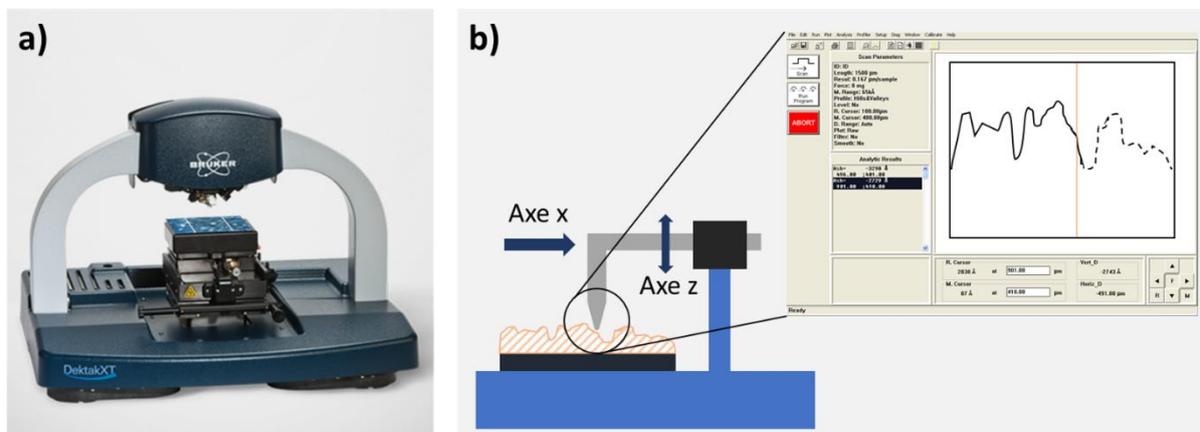


Figure 9 : a) Profilomètre Dektak XT (BRUKER). b) Schéma de fonctionnement d'un profilomètre à stylet.

3. Caractérisations électriques

3.1. Transducteurs

Nous avons adopté pour les électrodes de nos capteurs, une structure interdigitée (Figure 10), composée de 32 doigts de platine dans le but d'augmenter la surface d'interaction entre le matériau sensible et le gaz. Les électrodes en platine ont été réalisées par pulvérisation cathodique radio fréquence sur un substrat de SiO_2/Si en utilisant des méthodes conventionnelles de la microélectroniques (Lift off). Une couche de Titane, Ti, d'environ 10 nm a été utilisée comme couche d'accroche entre l'oxyde de silicium SiO_2 et le platine, Pt. La largeur des électrodes ainsi que l'espace inter-électrodes sont de $50\mu\text{m}$, respectivement. Leur épaisseur totale est de 200 nm (10nm Ti, 190nm Pt) [3].

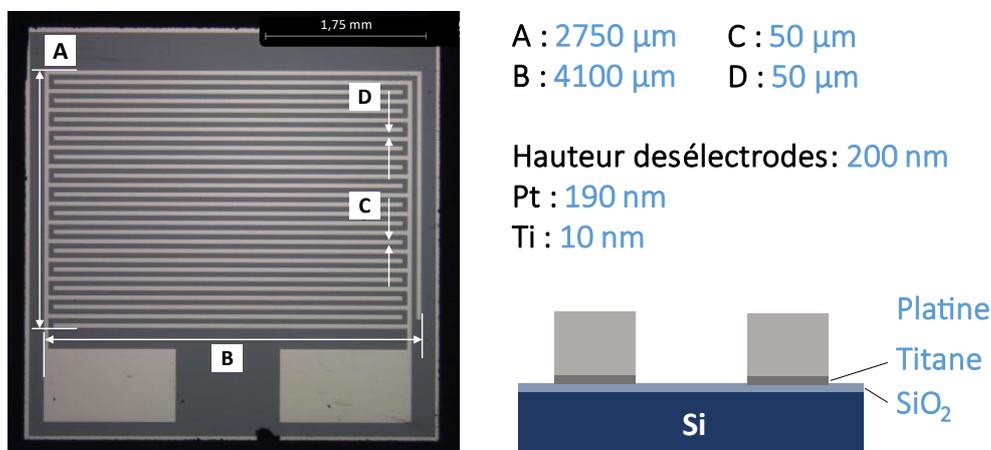


Figure 10 : Photographie du transducteur électrodes Pt/Ti interdigité 4*4 mm issue de la loupe binoculaire.

Ce type de transducteur, adapté aux tests sous pointes, est robuste et simple à réaliser. Il est adapté à plusieurs types de méthode de dépôt. Ainsi, il nous permet de pouvoir valider à moindre coût les matériaux les plus favorables à la détection de CO_2 .

Le même protocole de nettoyage de la surface est réalisé avant chaque dépôt de la couche sensible. Un premier nettoyage à l'acétone est effectué durant cinq minutes dans un bain à ultrasons pour éliminer la résine de protection, puis à l'éthanol dans les mêmes conditions pour éliminer des éventuelles impuretés en laissant peu de résidu. Pour finir, le transducteur est rincé avec de l'eau déionisée puis séché à l'air sec.

3.2. Banc de tests

Pour évaluer les performances de nos capteurs, un banc de mesure a été conçu au laboratoire et réalisé par la société SERV'INSTRUMENTATION au début de ma thèse pour

répondre au besoin de notre étude (Figure 11). Le banc est constitué d'une chambre thermostatée dans laquelle est placée une enceinte de mesure électrique sous pointes, d'un système de dilution et d'humidification des gaz, et d'un système de contrôle et d'acquisition automatique des mesures. Il a été conçu pour pouvoir exposer notre capteur à plusieurs concentrations de CO₂ (0 – 8 000 ppm) et d'autres gaz interférents (SO₂, CO, NO₂) avec un contrôle de la température du substrat (0 – 300 °C) et du taux d'humidité (0 - 80 %) à l'intérieur de l'enceinte de mesure. On retrouve sur l'ordinateur deux interfaces développées sous LabVIEW : la première permet le contrôle du banc de façon manuelle ou automatique et la seconde permet l'acquisition des mesures électriques en temps réel. Un analyseur IR, en sortie de chambre permet de valider les concentrations de CO₂ générées par le système de dilution de gaz.

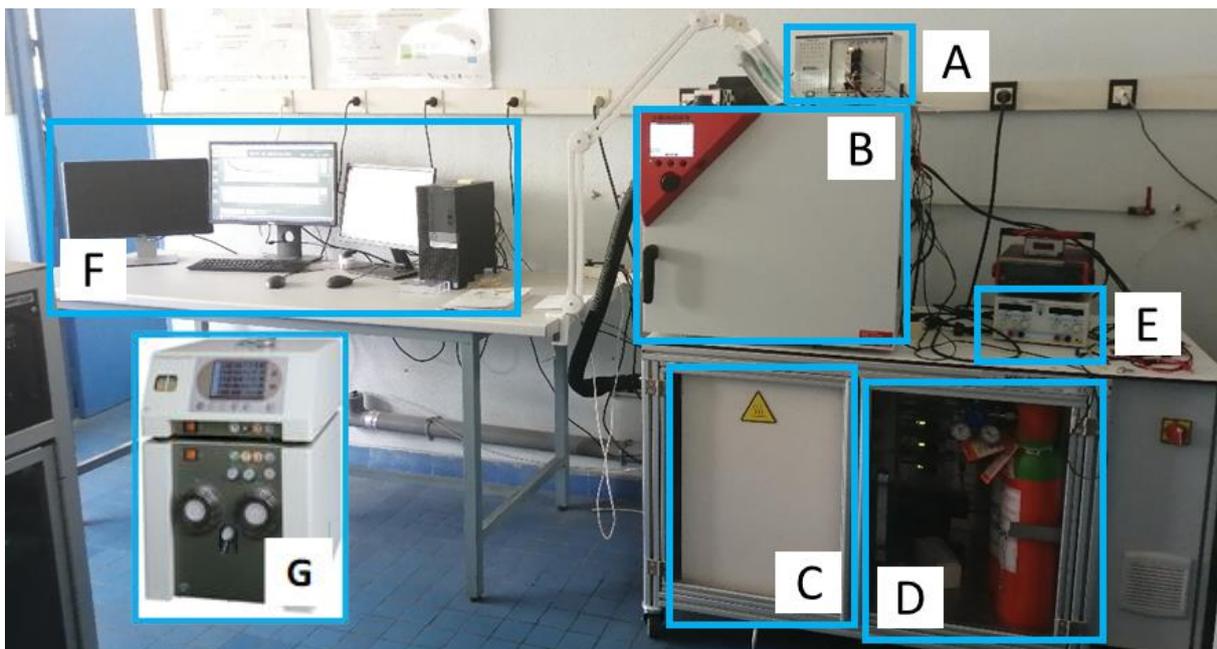


Figure 11 : Photographie du banc de tests automatique.

La Figure 11 montre les différentes parties composant ce banc de mesure :

- A. NI PXIe-1073
- B. Etuve thermostatée
- C. Système de génération de l'humidité
- D. Système de dilution du gaz
- E. Alimentation pour le chauffage placé dans l'enceinte de mesure
- F. Pupitre de commande et d'acquisition
- G. Analyseur multi-gaz compact à infrarouge : ZSVS / ZSVF de la société FUJI France

Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler ces différentes parties.

3.3. Dilution des gaz

Le système de dilution des gaz permet de faire varier précisément leur concentration en mélangeant les gaz séparément à l'air sec. Nous utilisons des bouteilles de gaz dilué dans de l'air (N_2 (80%) / O_2 (20%)). Ces bouteilles sont stockées dans des armoires de sécurité... De plus, l'air comprimé du réseau de l'université est filtré et séché afin d'obtenir un air « propre » et sec grâce à un générateur « Air Zéro ». Comme représenté sur la Figure 12, l'ensemble de nos lignes de gaz converge vers la chambre de mélange qui mène vers l'enceinte de mesure. Les sources, contrôlées chacune par un débitmètre massique (MFC), peuvent être utilisées de façon indépendante, ou mélangées entre elles.

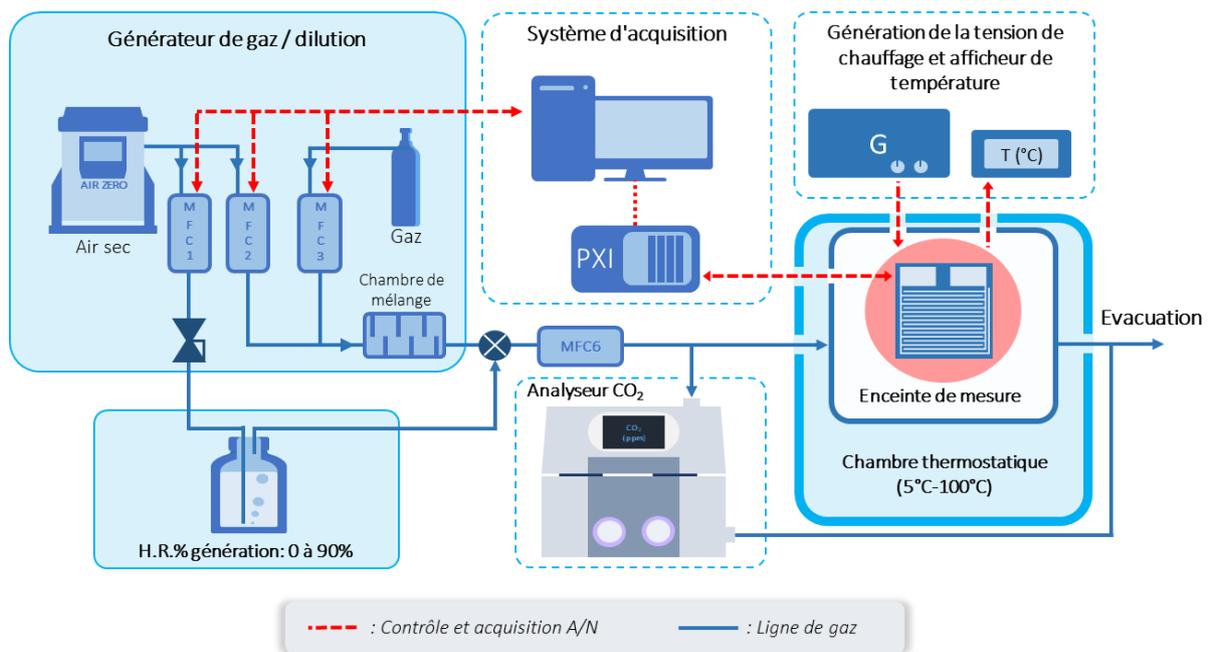


Figure 12 : Schéma du banc de mesure pour la caractérisation des micro-capteurs.

Ce banc de test que nous avons conçu nous permet donc d'exposer nos capteurs à :

- Différents gaz (gaz 1 / gaz 2 / gaz 3) en présence d'air sec ou humide,
- Un mélange de gaz (exemple : gaz 1 + gaz 2 + air sec).

A partir de l'interface de contrôle, on peut piloter les débitmètres massiques manuellement ou automatiquement afin de programmer une succession d'expositions pour une durée définie à partir des concentrations souhaitées.

3.4. Génération d'humidité

Le générateur d'humidité est basé sur un système de bulleur thermostaté et à pression fixe (Figure 13). En augmentant la température, on peut atteindre des valeurs d'humidité

plus élevées. Le système de bulleur est lui-même placé dans un compartiment hermétique garantissant une meilleure isolation thermique. A la sortie du bulleur, l'air humide est saturé, ainsi l'humidité relative du mélange final est réglée uniquement par le rapport entre le débit d'air sec et le débit d'air saturé en humidité, qui est contrôlé précisément par des débitmètres. Ce système de génération d'humidité permet d'obtenir une hygrométrie variable de 0 à 80 % HR. De plus, une gaine de verre thermoconductrice entourent les lignes de gaz afin d'éviter toute condensation dans les lignes.

C. Validation de la partie génération d'humidité

La validation du niveau de l'humidité présente dans l'enceinte est importante pour bien définir les paramètres avec lesquels nous avons obtenus nos résultats. En effet, l'humidité mesurée sur la ligne de gaz avant le MFC6 (Figure 13) n'est pas révélatrice du niveau d'humidité présente à l'intérieur de l'enceinte de mesure.

Ainsi, pour valider la génération d'humidité, nous avons comparé l'humidité de consigne à celle mesurée à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Le capteur d'humidité que nous avons utilisé à l'intérieur de l'enceinte de mesures, est un capteur HIH-4000 Series de la marque Honeywell. De ce fait, nous avons réalisé l'étude avec cinq niveaux d'humidité (de 0 à 70 % d'HR) pour cinq températures (de 50°C à 120°C). Le graphe ci-dessous (Figure 13) indique quel est le débit qu'on doit appliquer à la ligne d'air humide pour obtenir une humidité définie.

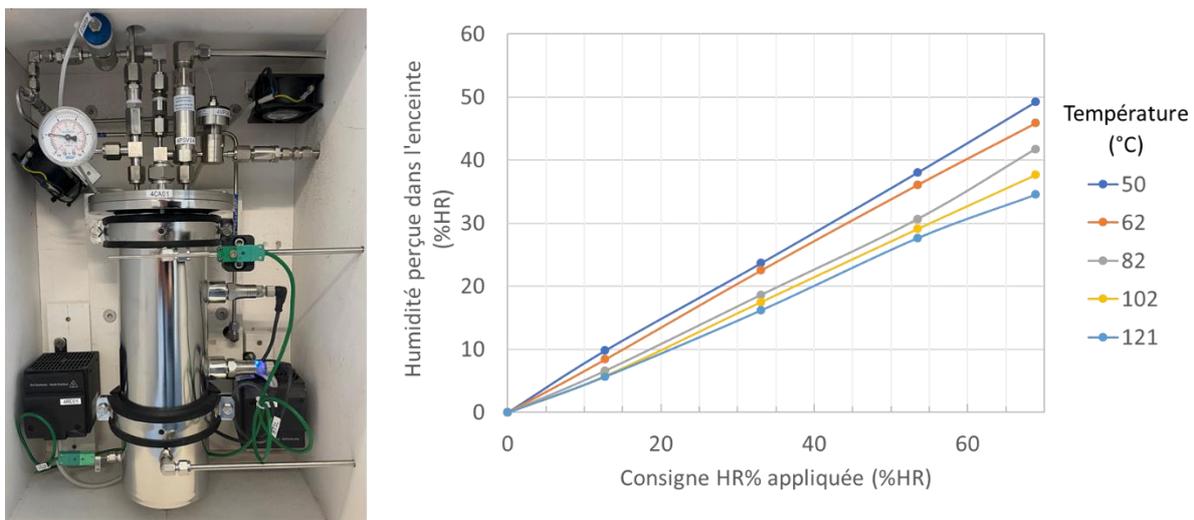


Figure 13 : Courbe de l'humidité réelle dans l'enceinte de mesure en fonction de la consigne et de la température du système chauffant.

3.5. Enceinte de mesure

L'enceinte de mesure est une croix cylindrique en inox hermétique utilisée dans l'équipe Micro-capteurs & instrumentation de l'IM2NP (Figure 14). La croix est composée

de quatre ouvertures dont trois seulement sont utilisées pour notre étude avec 1°) les entrées des gaz, 2°) les prises des contacts électriques (système chauffant et électrodes) et 3°) l'évacuation des gaz ; son volume total est de 0,5 L. Le capteur est placé au-dessus d'un élément chauffant et sous des pointes intégrées dans un système mécanique (Figure 14) développé au sein de l'équipe afin de prendre les contacts électriques directement sur les électrodes de mesure du capteur.

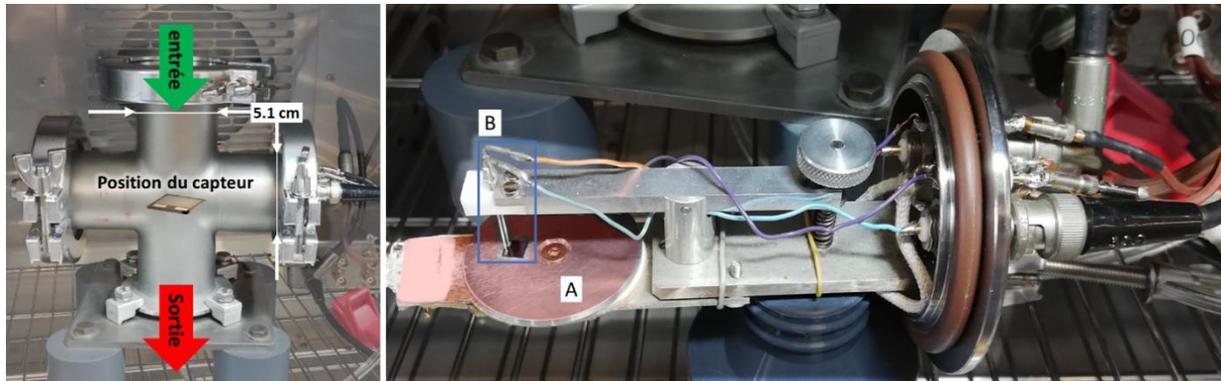


Figure 14 : A gauche) photographie de la croix utilisée comme enceinte de mesure. A droite) photographie du support du capteur avec la plaque chauffante (A) et les électrodes (B).

La tension d'alimentation du système chauffant du capteur a été évaluée pour déterminer les températures à appliquer. La courbe tracée Figure 15 montre l'évolution de la température mesurée par une sonde de type Pt 100 en fonction de la puissance de l'alimentation.

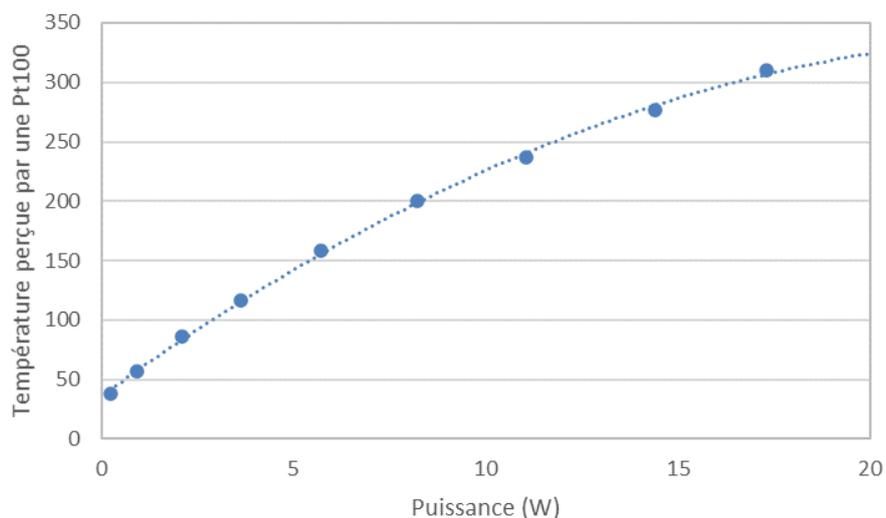


Figure 15 : Courbe de la température de la plaque chauffante en fonction de la puissance calculée de l'alimentation.

Cette enceinte de mesure est reliée à un système d'acquisition de données en temps réel.

3.6. PXI – système d’acquisition multivoies

Le dispositif d’acquisition de la réponse des capteurs est composé d’un châssis PXIe 1073 de la société National Instrument, de deux modules PXI enchâssés dans le châssis, d’un boîtier qui fournit l’alimentation, et un bus de communication pour des instruments modulaires. Le PXIe-1073 est un boîtier compact et durci, destiné aux applications contrôle/commande à distance. Il est conçu pour une large gamme d’applications de tests et de mesures et fournit un contrôleur MXI-Express intégré pour des systèmes de mesures portables ou de bureau. Dans notre système d’acquisition de données, nous avons choisi deux modules pour les enficher dans le châssis 1073 : le module PXIe-4140 et le module PXIe-4113 (Figure 16). Le PXIe 41041 est une unité de sources et de mesures (SMU) à 4 voies ± 10 V, 100 mA et le PXIe-4113 est un module d’alimentation programmable à deux sorties isolées. Ces modules peuvent être contrôlés à partir d’un contrôleur embarqué ou d’un PC externe sous environnement LabVIEW.



Figure 16 : Châssis PXIe-1073 de la société National Instrument pour piloter des cartes 4140 (SMU) et 4113 (module d'alimentation).

Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour le dépôt des couches minces sur nos transducteurs tests, ainsi que pour leurs caractérisations physico-chimiques. Nous avons ensuite décrit le banc de test qui a permis de caractériser électriquement les réponses des micro-capteurs en milieu contrôlé (température, humidité, concentrations de gaz) dans le but de déterminer leurs performances.

Bibliographies

- [1] D. W. T. Griffith, N. M. Deutscher, C. G. R. Caldow, G. Kettlewell, M. Riggenbach, et S. Hammer, « A Fourier transform infrared trace gas analyser for atmospheric applications », *Gases/In Situ Measurement/Instruments and Platforms*, preprint, mai 2012. doi: 10.5194/amtd-5-3717-2012.
- [2] A. Bensaddek, « Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium », 2010.
- [3] A. Ababneh *et al.*, « Electrical and morphological characterization of platinum thin-films with various adhesion layers for high temperature applications », *Microsyst. Technol.*, vol. 23, n° 3, p. 703-709, mars 2017, doi : 10.1007/s00542-015-2715-0.

Chapitre 3 : Elaboration et caractérisations physicochimiques des films sensibles

Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous présenterons les protocoles employés pour l'élaboration des capteurs de CO₂ à base de titanate de baryum (BaTiO₃) et de dioxycarbonate de lanthane (La₂O₂CO₃) respectivement (réalisation des différentes suspensions visqueuses, traitements thermiques, broyage et synthèse). Les dépôts ont été effectués sous forme de films épais par la technique de screen printing. Les analyses physico-chimiques (FTIR, DRX, MEB, EDX...) des films réalisés seront présentées et nous discuterons de la composition chimique et des structures cristallines et morphologiques résultantes.

1. Description des matériaux utilisés :

Dans ce paragraphe, nous commencerons par présenter les deux matériaux sélectionnés : le titanate de baryum et le dioxycarbonate de lanthane.

1.1. Titanate de baryum - BaTiO_3

Le titanate de baryum de structure cristalline ABO_3 est une pérovskite et semi-conducteur de type n. Il est très utilisé comme composant électronique pour ses diverses propriétés physiques. Le BaTiO_3 est désigné comme un isolant électrique dû à sa haute résistivité dont sa valeur varie de 10^5 à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [1]–[3]. Selon le ratio entre Ba:Ti, sa résistivité peut augmenter ou diminuer avec l'augmentation de la température du matériau [4], [5]. A température ambiante le réseau cristallin du titanate de baryum présente un système cristallin de type tétragonal. A partir de 120°C à 130°C , correspondant à la température de Curie du matériau, une structure de type cubique se forme [6].

Une exposition de CO_2 à la surface du BaTiO_3 pur provoque une très faible variation de résistance dans des conditions d'air sec [7], [8]. Néanmoins pour des températures de fonctionnement élevées et en présence d'humidité, la sensibilité au CO_2 est accrue [9]. Son couplage avec d'autres matériaux permet au capteur d'afficher de bonnes performances. Au regard de la littérature, il existe de nombreuses combinaisons impliquant le BaTiO_3 , tel que des oxydes semi-conducteurs mixtes complexes [10]–[14].

1.2. Dioxycarbonate de lanthane – $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Le deuxième matériau sélectionné est le dioxycarbonate de lanthane. Appartenant à la famille des terres rares, c'est un composé inorganique qui révèle des propriétés ferroélectriques intéressantes dans le domaine de l'optique. Certains travaux de recherches le présentent comme un semi-conducteur de type p très résistif $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [15], [16] avec une structure de type monoclinique ou hexagonale suivant la température et le temps du traitement thermique du matériau [17].

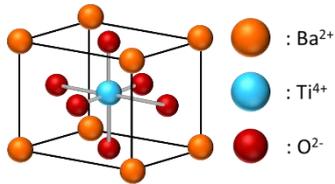
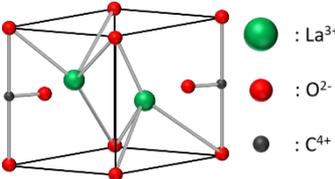
Parmi les divers matériaux étudiés appliqué à la détection du CO_2 , c'est celui qui présente les plus fortes sensibilités. Dans la littérature, diverses techniques de dépôt ont été employées tels que le spray coating [18], l'ablation laser pulsé [19], le screen printing [20]–[22]. À partir de nanofils de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, G. Chen et al. [21] mesurent une réponse $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$ de 2,8 à 7,1 pour une gamme de concentration de 500 à 3 000 ppm de CO_2 respectivement avec une température de fonctionnement de 325°C et une humidité relative de 50 %. Ils observent également que l'apport d'humidité augmente la sensibilité au CO_2 [23]. Ils montrent que suivant la structure cristalline de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, l'influence de la

température de fonctionnement sur la réponse du capteur diffère. Par exemple, si la température augmente : pour une structure hexagonale la réponse diminue alors que pour une structure monoclinique la réponse augmente.

1.3. Récapitulatif

Nous venons de présenter les propriétés physiques pour les deux matériaux sélectionnés et notamment l'impact de différents facteurs sur leur résistivité, tel que la température de fonctionnement, ou la structure de la couche. Le Tableau 1 résume les propriétés des deux matériaux sélectionnés.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des propriétés des matériaux choisis

Matériaux	Type de semi-conducteur	Résistivité ($\Omega.cm$)	Crystal structure	Schéma de la structure
BaTiO ₃	n	10 ⁵ à 10 ¹²	Tétragonal - Cubique	 : Ba ²⁺ : Ti ⁴⁺ : O ²⁻
La ₂ O ₂ CO ₃	p	10 ⁹	Monoclinique - Hexagonale	 : La ³⁺ : O ²⁻ : C ⁴⁺

Vis-à-vis des mécanismes de réactions pour la mesure du CO₂, l'ensemble des auteurs mettent en évidence la nécessité de la présence d'H₂O et/ou son aptitude à améliorer la réponse du capteur au CO₂. En effet, comme il a été vu dans le chapitre 1, un grand nombre de travaux de recherche cités ci-dessus relatent que la présence d'humidité (H₂O) lors d'une exposition de CO₂ entraîne la formation de l'ion bicarbonate (HCO₃⁻) à la surface du matériau. De ce fait, la réaction de HCO₃⁻ avec le matériau va induire une modification de la résistance mesurée. Néanmoins, d'autres réactions peuvent intervenir dans le cas du dioxyde de lanthane comme le reporte Suzuki *et al.* [24], où les réactions induites par les groupes hydroxyles et carbonates présents à la surface vont rentrer en concurrence.

2. Elaboration des éléments sensibles des capteurs

Dans ce qui suit, nous présenterons la procédure de dépôt des deux matériaux, nous détaillerons ensuite les différentes étapes concernant l'élaboration de la couche sensible et le traitement thermique, puis nous comparerons les résultats d'analyses physico-chimiques obtenus.

2.1. Elaboration des suspensions visqueuses

2.1.1. Titanate de baryum – $BaTiO_3$

La Figure 1 présente les deux étapes de la réalisation de la pâte à screen printing. La première étape est l'ajout du glycérol à la nanopoudre de $BaTiO_3$ commerciale. La pâte homogénéisée est ainsi prête à être déposée par screen printing sur le transducteur (étape 2).

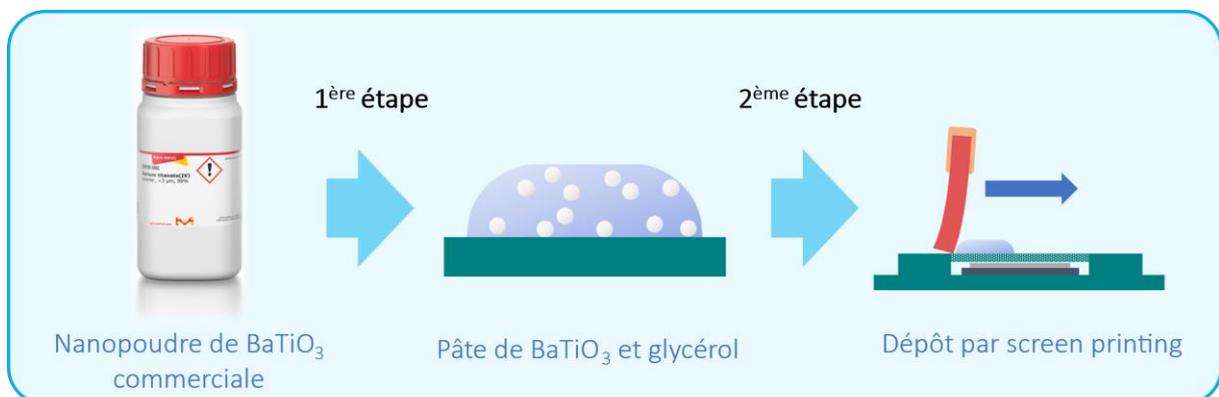


Figure 1 : Schématisation des étapes d'élaboration de la pâte de $BaTiO_3$ et de son dépôt par screen printing.

Après avoir déposé le $BaTiO_3$ sur le transducteur sous forme de couche épaisse, nous avons appliqué un traitement thermique dans le but d'éliminer le glycérol. La Figure 2 montre le protocole appliqué pour l'élimination du glycérol. Une température de $130^\circ C$ a été choisie pour éviter son point d'ébullition et donc l'évaporer sans altérer la morphologie de la couche sensible.

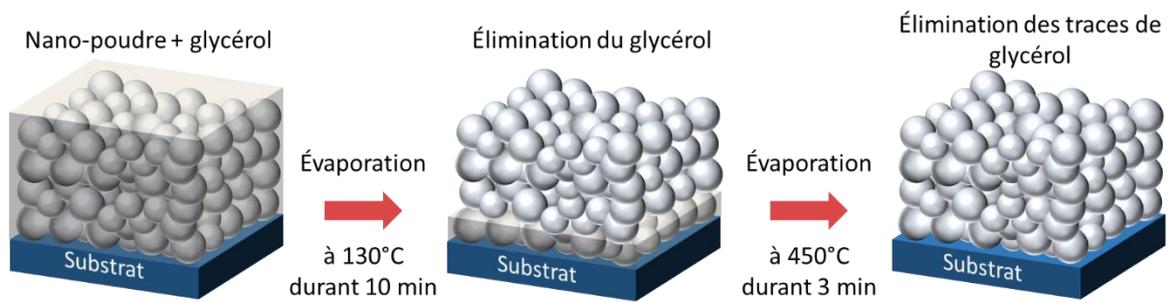


Figure 2 : Schématisation des étapes composant la procédure d'évaporation des solvants.

En vue d'éliminer les dernières traces de solvant, un deuxième traitement thermique (450°C) est appliqué durant trois minutes.

2.1.2. Dioxycarbonate de lanthane – $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

A l'inverse du BaTiO_3 , le dioxycarbonate de lanthane n'est pas accessible à l'état de nanopoudre. Dans l'ensemble des études menées sur la détection du CO_2 par le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, deux voies de synthèse apparaissent. La première voie forme $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à partir de l'espèce La-hydroxyde ($\text{La}(\text{OH})_3$) et la seconde à partir de La-Oxalate hydraté ($\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Malgré un taux de reproductibilité plus élevé pour la synthèse réalisée par le La-Oxalate hydraté, nous avons choisi la première voie de synthèse par décomposition thermique de $\text{La}(\text{OH})_3$ car elle se présente comme la procédure la plus simple à appliquer [20]. Elle nous permet également de minimiser les étapes intermédiaires. La Figure 3 résume les différentes étapes menant au dépôt par screen printing de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et également les espèces présentes au cours des étapes intermédiaires.

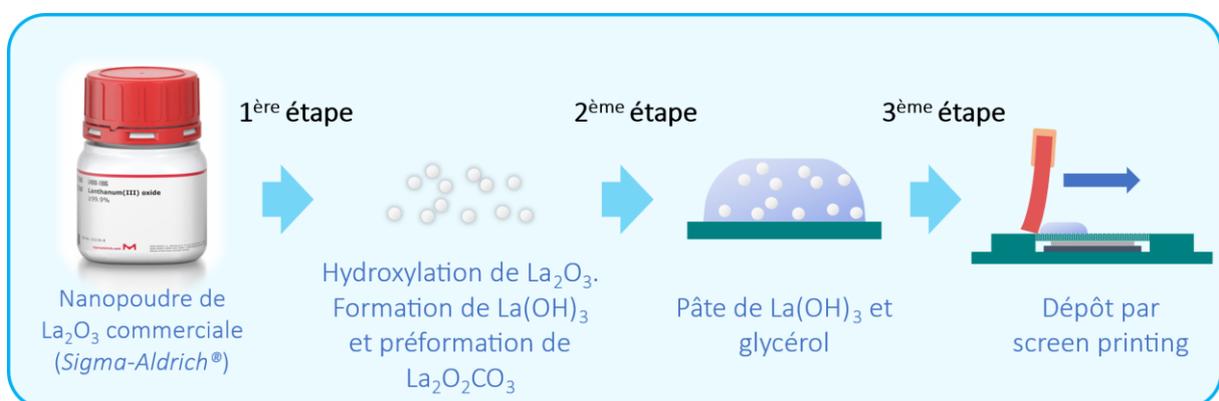
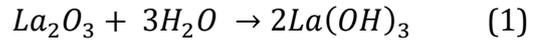


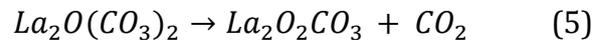
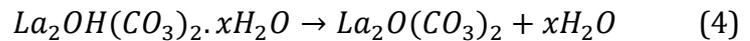
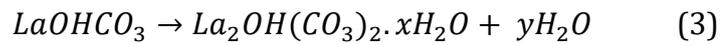
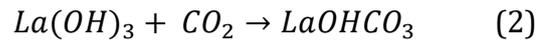
Figure 3 : Schéma des étapes d'élaboration de la pâte de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de son dépôt par screen printing.

Fleming *et al.* [25] ont étudié la formation de $\text{La}(\text{OH})_3$ depuis La_2O_3 produit dans l'air et à température ambiante. Ils ont montré ainsi que la réaction d'hydroxylation est très rapide et forme complètement le $\text{La}(\text{OH})_3$ après 24h (voir équation de réaction ci-dessous).



Suite à ce constat, l'espèce d'hydroxyde à partir de la nanopoudre commerciale d'oxyde de lanthane a été obtenue en la stockant dans un environnement humide représenté à l'étape 1 de la Figure 3.

La formation du dioxycarbonate de lanthane est obtenue après le dépôt de la couche sensible par traitement thermique. En effet, Bakiz et al. [26] observent par thermogravimétrie / Analyse thermique différentielle (TG / DTA) qu'au-delà d'une température de 350°C, la décomposition de l'hydroxycarbonate de lanthane s'opère. Mu et Wang [27] montrent qu'à partir d'un traitement thermique (400°C / 2 h) à air ambiant, $La(OH)_3$ se décompose suivant les mécanismes de réactions suivants :



De cette manière, nous avons réalisé une hydroxylation par le stockage de la nanopoudre dans un environnement humide et à température ambiante et ainsi formé le $La(OH)_3$. Puis, pour produire le $La_2O_2CO_3$, nous avons réalisé un recuit à 450°C durant trois minutes en environnement ambiant (Figure 2).

2.2. Processus de broyage

Lors de la préparation de la suspension visqueuse, la nanopoudre est mélangée à du glycérol puis broyée manuellement à l'aide d'un mortier-pilon. Ce broyage permet de diminuer la porosité initiale en réduisant les microstructures en nanostructures. Ce qui se traduit par une augmentation de la surface spécifique des nanoparticules. Cette différence de morphologie a un impact fort sur la résistance réelle de la couche sensible. En effet, à partir de l'étude de la résistivité électrique d'un graphite polycristallin, Wagner et al. [28] ont déduit la relation linéaire suivante :

$$\sigma \propto \sigma_0 \cdot (1 - P) \quad (6)$$

où σ est la conductivité électrique réelle du matériau, σ_0 est la conductivité électrique pour une porosité nulle et P est la porosité. L'expression montre que plus le taux de porosité augmente ($0 \leq P < 1$), plus la conductivité diminue. Dans notre cas, ce processus de broyage est important car il permet d'obtenir une résistance suffisamment faible pour que notre système d'acquisition puisse la mesurer. La Figure 4 montre ainsi l'effet du broyage sur nos deux matériaux à partir d'images MEB.

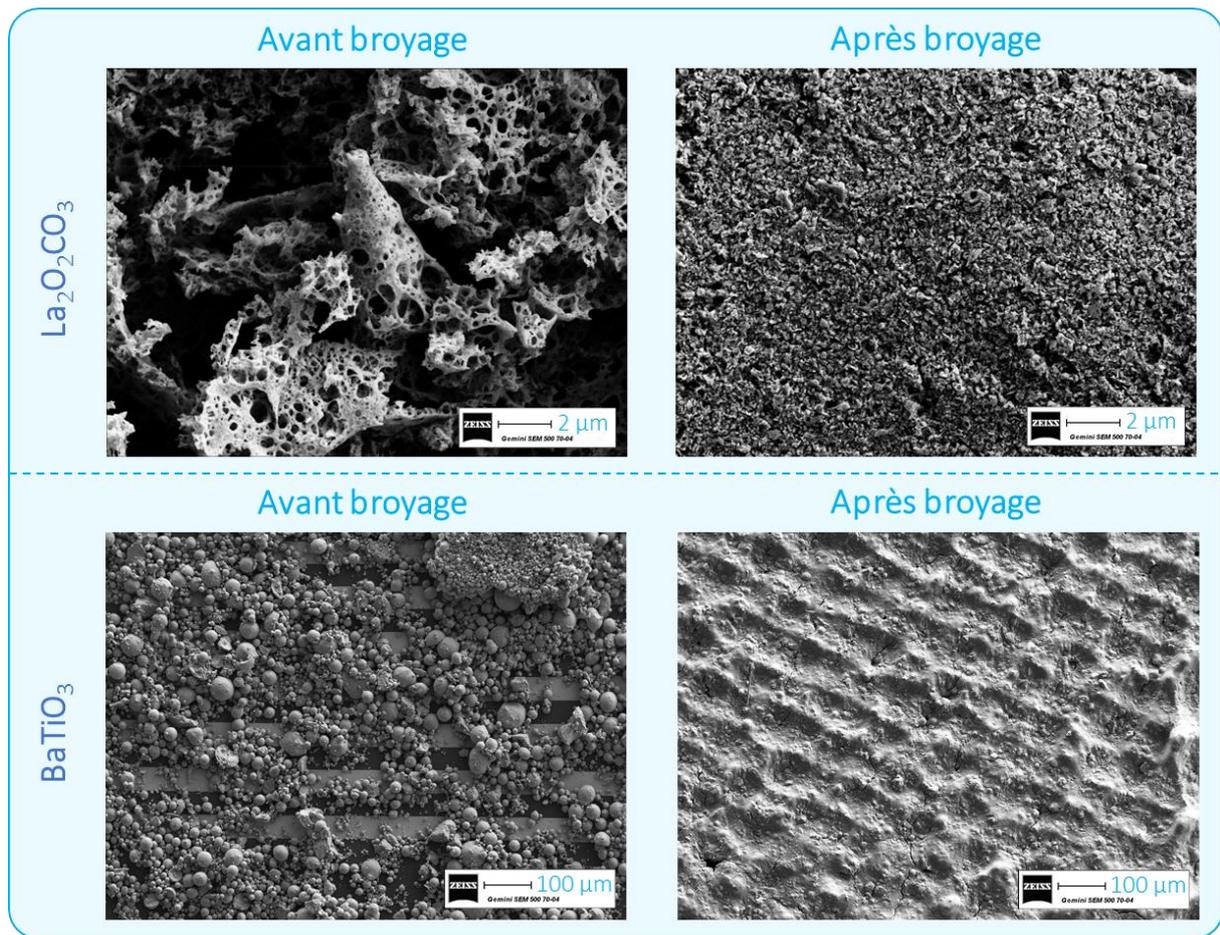


Figure 4 : Présentation de l'effet du broyage au mortier-pilon sur la poudre de BaTiO₃ et de La₂O₂CO₃ à partir d'images MEB de la nanopoudre commerciale (avant broyage) et de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie et traitée thermiquement (après broyage).

Initialement, l'oxyde de lanthane présente une porosité avec des pores ouverts ce qui induit une forte porosité donc une haute résistance de la couche sensible [29]. De même, pour BaTiO₃ le broyage permet de réduire les agrégats et de diminuer la résistance mesurée.

3. Analyses physico-chimiques

Pour chacun des films déposés, nous avons réalisé des analyses :

- FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) pour déterminer les différents molécules présentes,
- DRX (Diffraction aux rayons X) pour déterminer la structure cristalline des échantillons après traitement thermique,
- EDX (Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'énergie) pour connaître la composition atomique,
- MEB (Microscopie Electronique à Balayage) pour étudier la morphologie des surfaces,
- Profilomètre mécanique pour mesurer l'épaisseur des films.

3.1. Analyse FTIR

Afin de valider les différentes suspensions visqueuses mises en œuvre à partir des nanopoudres commerciales, des caractérisations par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées en mode réflexion, dans un premier temps sur les poudres commerciales et dans un deuxième temps sur les poudres de la pâte à sérigraphie après traitement thermique.

3.1.1. BaTiO₃

La figure 5 présente les spectres FTIR de la poudre commerciale de BaTiO₃ puis sur la poudre de la pâte à sérigraphie après traitement thermique.

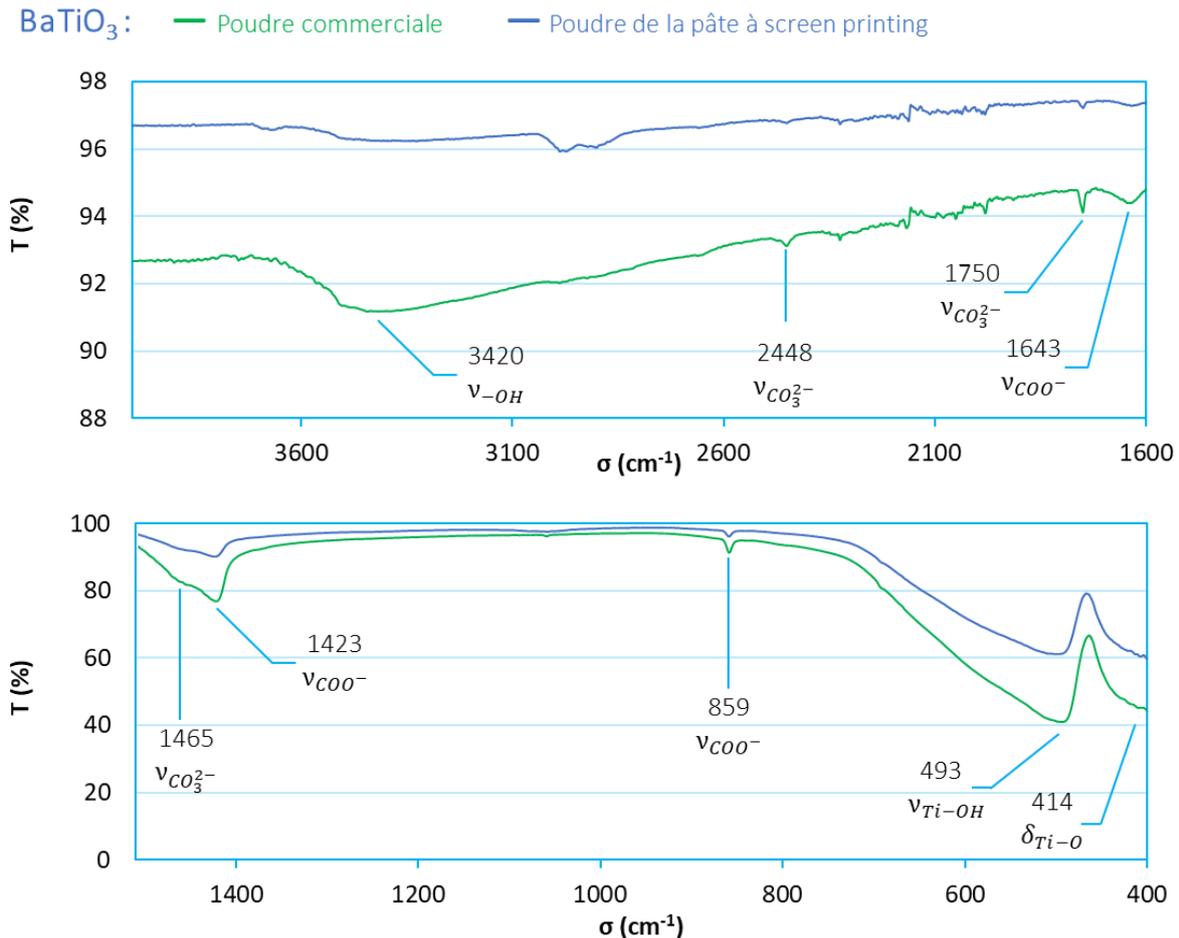


Figure 5 : Spectre FTIR (@298K) en mode ATR de la poudre de BaTiO₃ avant et après le procédé de dépôt (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

Ces spectres nous ont permis d'identifier le titanate de baryum en révélant deux bandes d'absorption situées à 414 cm⁻¹ et 493 cm⁻¹, respectivement. Elles sont caractéristiques de la vibration de déformation angulaire de Ti-O et de la vibration d'élongation de Ti-OH de BaTiO₃ [30]–[32]. Le pic à 859 cm⁻¹ et à la bande 1423 cm⁻¹ correspondent à la vibration asymétrique de COO⁻ du ligand acide acétique provenant certainement de la synthèse de BaTiO₃ réalisé par le fournisseur [30], [33]. La bande à 1465cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation asymétrique de l'ion carbonate CO₃²⁻ le pic à 1750 cm⁻¹ est relatif au CO₃²⁻ [30], [34]–[37]. L'ensemble des pics montre qu'il réside une espèce de carbonate de baryum (BaCO₃) dans la poudre commerciale. En effet, de nombreuses études montrent après la réalisation de la synthèse du BaTiO₃ la formation résiduelle de BaCO₃ [30], [35]–[40]. La large bande positionnée à 3420 cm⁻¹ montre la présence de groupes hydroxyles dus à l'adsorption de molécules d'eau à la surface de BaTiO₃ (vibration d'élongation de -OH).

Nous n'observons pas de changement entre la poudre de BaTiO₃ et la suspension visqueuse réalisée pour le screen printing. Dans les deux cas, on observe également des traces de BaCO₃.

3.1.2. La₂O₂CO₃

La figure 6 présente les spectres FTIR de la poudre seule de La₂O₂CO₃ puis sur la poudre de la pâte à sérigraphie après traitement thermique.

Le pic à 3610 cm⁻¹ seulement observé pour la poudre avant traitement thermique est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H de La(OH)₃. Ce pic nous confirme donc de la préformation de La(OH)₃ [25], [27], [41]–[43] et ainsi de son élimination suite au traitement thermique. La large bande à 3400 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement de la liaison -OH qui se réfère aux molécules d'eau adsorbées à la surface. Dans les deux cas, trois bandes d'absorption se situent à 1509 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ et 1361 cm⁻¹ résultants de la vibration d'élongation asymétrique d'espèces de carbonates. Ils révèlent la présence de carbonates et bicarbonates induits par la réaction entre le CO₂ et l'eau à la surface de la poudre [44], [45]. L'intensité des pics indique la présence du type carbonate dans notre matériau. Le pic situé à 846 cm⁻¹ provient de la vibration d'étirement du groupe de carbonate [44], [46]. Les deux pics (1782 cm⁻¹ et 1731 cm⁻¹) correspondent au groupe carbonyle (C=O) et montrent la présence de traces de glycérol.

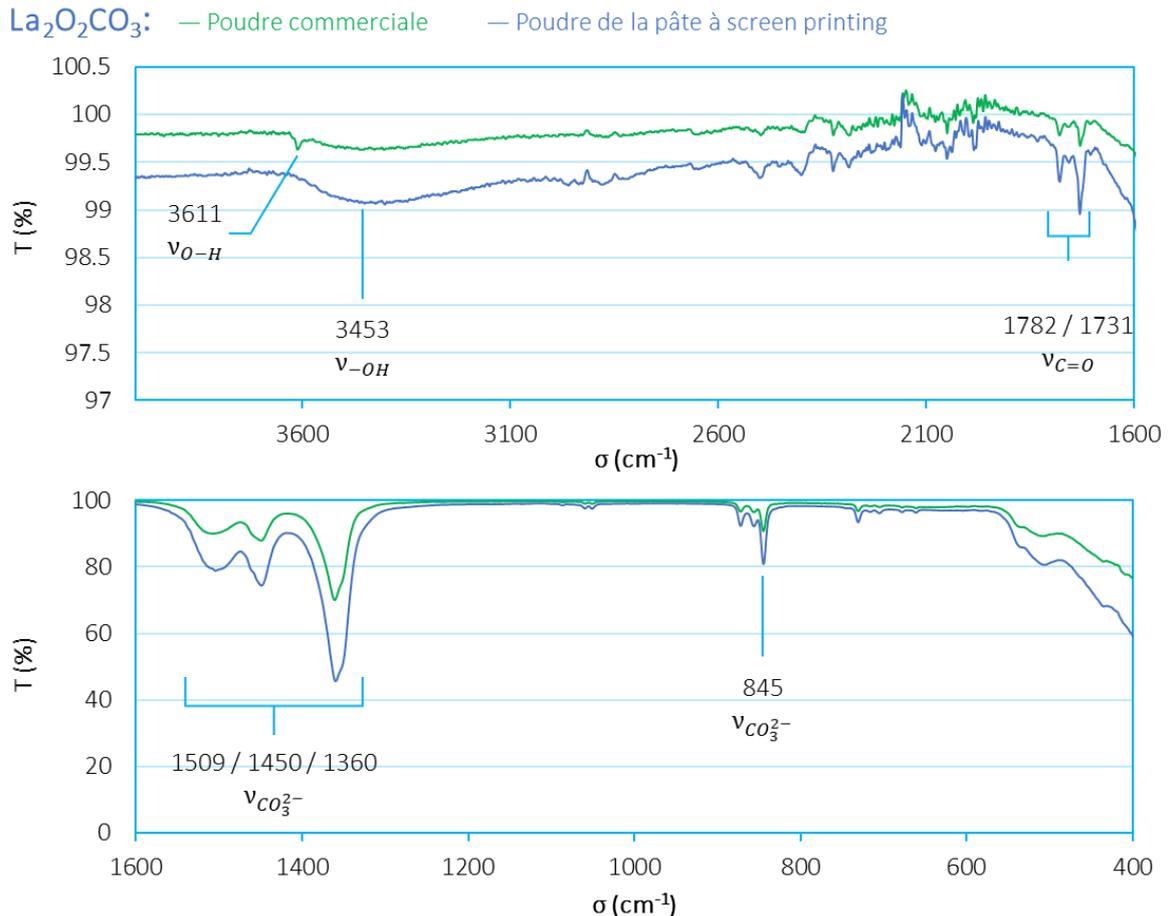


Figure 6 : Spectre FTIR (@298K) en mode ATR de la poudre de La₂O₃ avant et après le procédé de dépôt (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

L'absence du pic à 3611 cm⁻¹, pour la poudre après dépôt et avoir appliqué le traitement thermique, nous confirme l'élimination des groupes hydroxydes caractéristiques de La(OH)₃. De plus, la comparaison des pics (1509 cm⁻¹ / 1450 cm⁻¹ / 1360 cm⁻¹) montre que le taux de carbonates augmente pour la poudre après dépôt, ce qui nous confirme bien la formation du dioxycarbonate de lanthane (La₂O₂CO₃).

3.2. Analyse DRX

Pour réaliser l'analyse DRX, nous avons déposé les matériaux dans les mêmes conditions que celles des capteurs sur un substrat de Si/SiO₂. Nous avons déposé la pâte par sérigraphie puis nous avons appliqué le même protocole de traitement thermique. Les diffractogrammes, ont été réalisés sur une plage en 2θ de 20° à 68°.

3.2.1. BaTiO₃

La Figure 7 montre le diffractogramme du film de BaTiO₃ déposé par screen printing. La structure cristalline de BaTiO₃ est en accord avec la structure tétragonale de référence

(JCPDS : 00-05-0626) [47]. Nous avons calculé la taille des grains par la formule de Scherrer en faisant l'hypothèse en première approximation que les grains sont de formes sphériques. Le calcul a été réalisé sur le seul pic isolé de plan de diffraction (111), du fait que les autres pics sont trop rapprochés pour évaluer la largeur à mi-hauteur, FWHM, d'un seul plan de diffraction. La taille moyenne des cristallites a été calculée à environ 33 nm de diamètre.

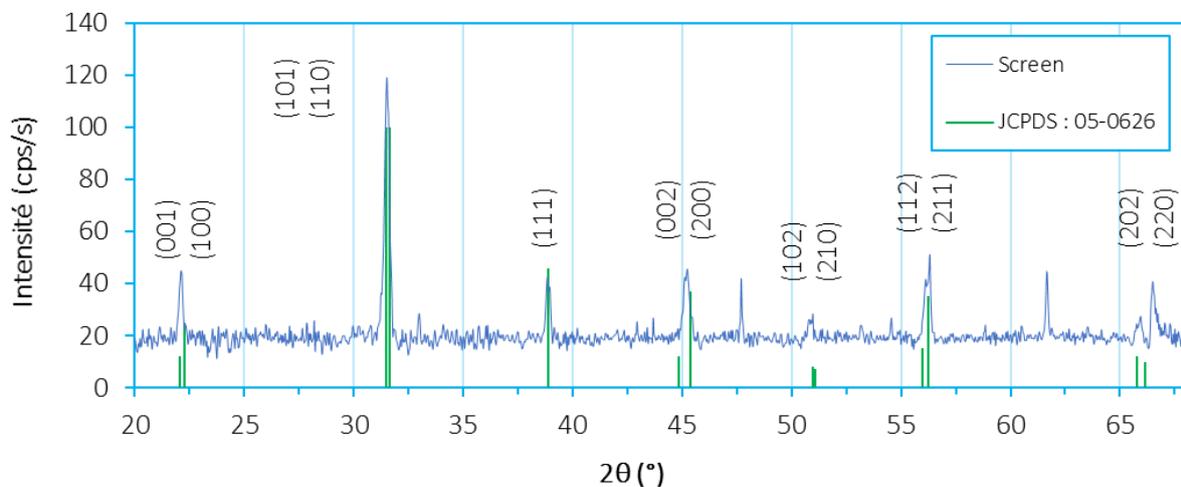


Figure 7 : Diffractogramme de rayonnements X (DRX) de BaTiO₃ (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

3.2.2. La₂O₂CO₃

La détermination de la structure cristalline de notre couche sensible par rayonnement X correspond à une structure monoclinique selon sa référence JCPDS : 00-048-1113 (Figure 8). Sa structure est en accord avec les travaux de Suzuki *et al.* [24]. De ce fait, l'obtention de sa phase monoclinique permet de valider la voie de synthèse que nous avons employée. Par rapport au calcul de la taille des cristallites, nous admettons que les grains sont de formes sphériques. Selon la formule de Scherrer, nous avons calculés la taille moyenne des cristallites suivant les plans de diffraction les plus intenses (hkl : 110 / 130 / 200). La taille des grains est d'environ 27 nm de diamètre.

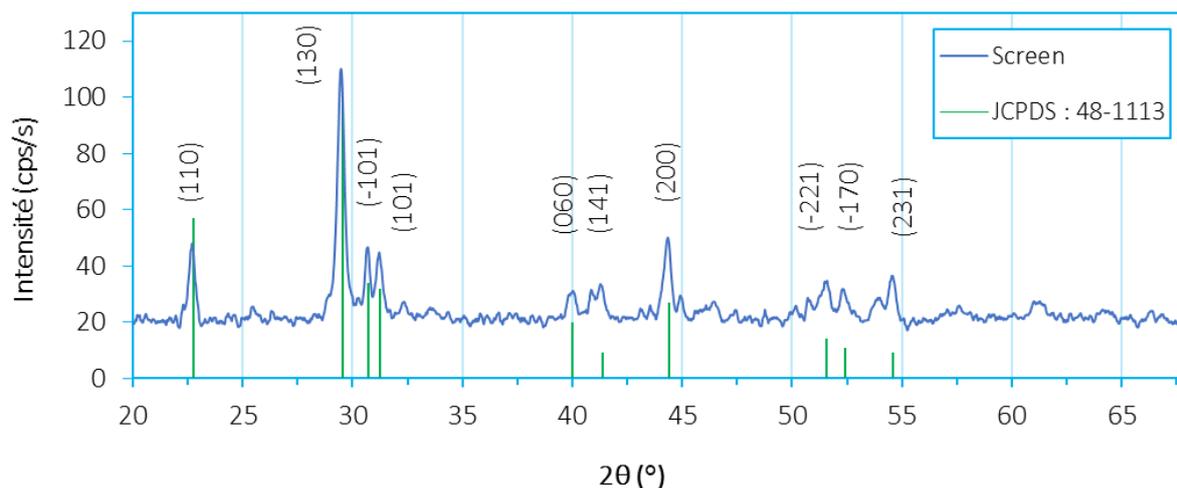


Figure 8 : Diffractogramme de rayonnements X (DRX) de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

3.3. Analyse EDX

3.3.1. BaTiO_3

L'analyse spectrale des rayons X à dispersion d'énergie présentée dans la Figure 9 montre les pics d'émissions caractéristiques des éléments du titanate de baryum. Deux pics présents à l'état de trace et d'énergie de 1 keV et 3,94 keV, sont identifiés comme du sodium (Na) et de l'indium (In), respectivement.

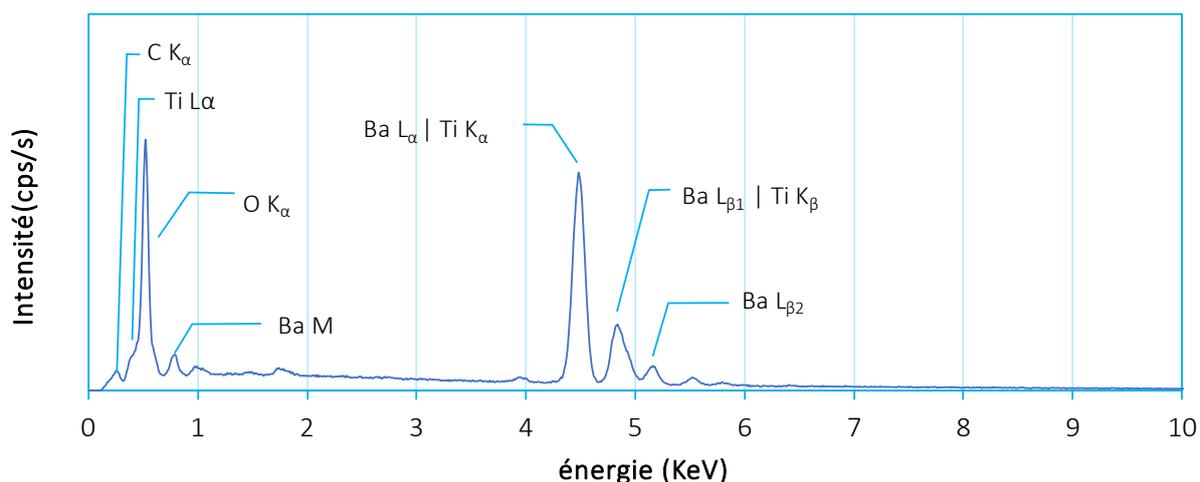


Figure 9 : Spectre EDX du capteur à base de BaTiO_3 .

A partir du spectre EDX de BaTiO_3 , nous avons déterminé les proportions stœchiométriques de chaque élément composant notre matériau (Tableau 2). La proportion atomique de l'oxygène est légèrement plus élevée que celle attendue (60 %). Cette observation s'expliquerait par l'interaction du faisceau avec les atomes d'oxygène provenant du substrat de silice (SiO_2).

Tableau 2 : Taux stœchiométrique de BaTiO₃ issu de spectre EDX pour le screen printing.

Eléments	Weight %	Atomic %
O (raie K)	26,8	68,9
Ba (raie L)	56,8	17,0
Ti (raie K)	16,4	14,1

Le pic de faible intensité présent à une énergie de ~0,28 keV représente la raie K du carbone. Deux types de carbone (raie K) ont contribué à la formation du pic. Ceux provenant du groupe carbonate de BaCO₃ formé à la surface de BaTiO₃. Et ceux provenant de l'interaction des impuretés, déjà présentes dans l'enceinte, avec le faisceau d'électrons.

3.3.2. La₂O₂CO₃

La spectroscopie X par énergie dispersive nous permet de certifier la présence des éléments composants le La₂O₂CO₃ (Figure 10). L'évaluation de la stœchiométrie n'est pas possible pour La₂O₂CO₃ dont les raisons sont expliquées ci-dessous. Un pic de faible intensité pour une énergie aux alentours de 4,12 eV serait caractéristique de traces d'antimoine (Sb).

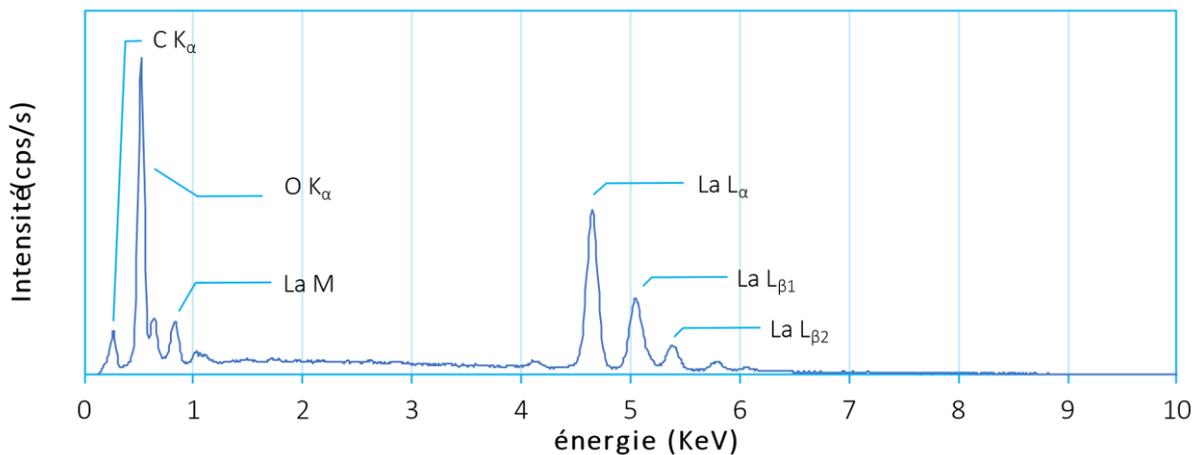


Figure 10 : Spectre EDX du capteur à base de La₂O₂CO₃.

Le Tableau 3 expose les proportions stœchiométriques du lanthane et de l'oxygène. Pour les mêmes raisons que BaTiO₃, une proportion des carbones contribuant à la raie K proviennent de l'interaction du faisceau d'électrons avec les impuretés (graisses des

pompes à vides, etc.). Et du fait que le matériau est composé par des atomes de carbone (groupe carbonate), la quantification et la comparaison n'est pas possible dans ce cas.

Tableau 3 : Taux stœchiométrique de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ issu de spectre EDX pour le screen printing.

Eléments	Weight %	Atomic %
O (raie K)	25,5	74,8
La (raie L)	74,5	25,2

3.4. Analyse MEB

De même que l'analyse EDX, notons que les images MEB ont été effectuées sur les capteurs qui avaient été utilisés auparavant pour évaluer leurs performances (sensibilité et répétabilité) lors de la caractérisation électrique sous gaz.

3.4.1. BaTiO_3

La morphologie de surface des dépôts par screen printing a été étudiée par microscopie électronique à balayage (Figure 11). Le dépôt par screen printing induit une forte rugosité. On remarque que l'image avec une échelle de 100 μm laisse apparaître un motif induit par le maillage de l'outil de screen printing.

BaTiO₃

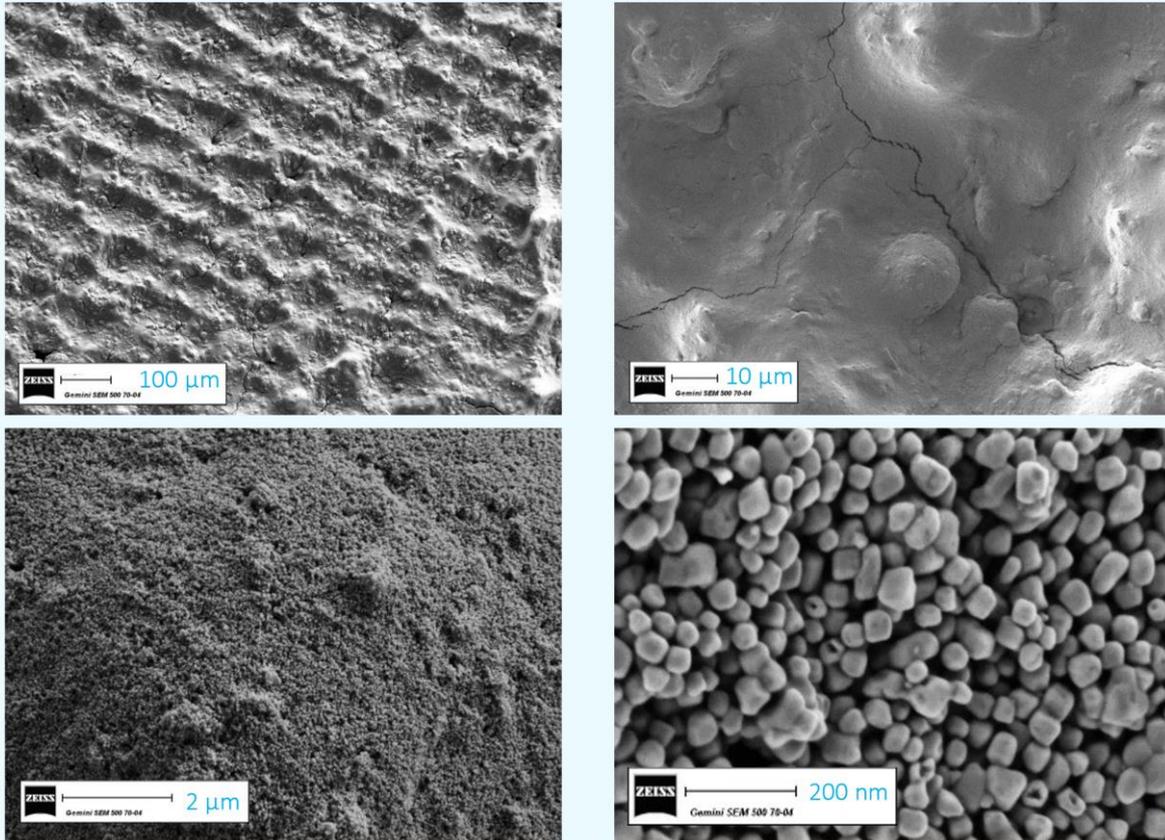


Figure 11 : Images MEB du capteur à base de BaTiO₃ à différents grossissements.

La valeur moyenne de la taille des grains est d'environ $82 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$. Par comparaison à la taille de cristallite obtenue par le diffractogramme, nous mesurons une taille de grains approximativement deux fois plus grande. La distribution en taille est présentée sur la Figure 12. Sur une population de 181 nanograins, la taille de grain est évaluée entre 60 nm et 110 nm avec $\pm \sigma$. Nous remarquons également une porosité intergranulaires ($\leq 50 \text{ nm}$) ce qui a pour effet de favoriser la sensibilité par une grande surface spécifique mais défavorise la vitesse de réponse en diminuant la diffusion du gaz au travers de la couches sensible [48].

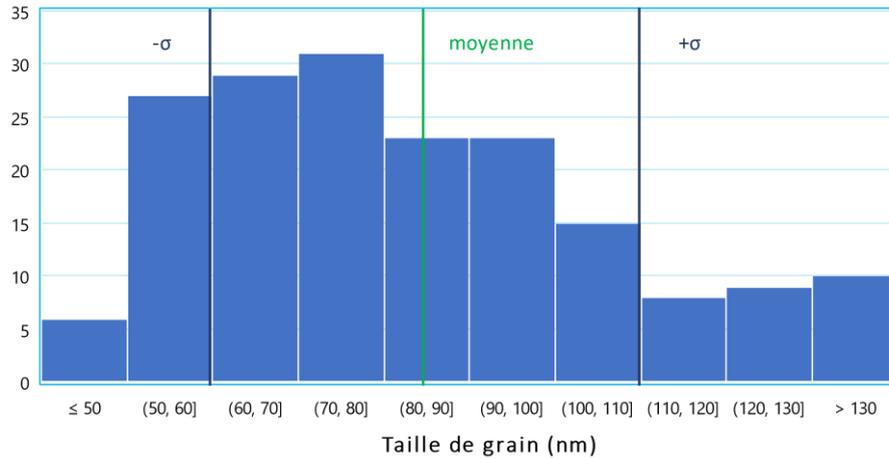


Figure 12 : Distribution de la taille des grains de la couche sensible de BaTiO₃.

Les mesures d'épaisseurs réalisées avec le profilomètre Brucker DEKTAK XT et une pointe de diamant de 2,5 μm de rayon de courbure, dévoilent une épaisseur de ~ 30 μm par la technique de screen printing.

3.4.2. La₂O₂CO₃

Sur la Figure 13, les images MEB montrent que la couche sensible présente des nanostructures. Ces structures sont fortement poreuses (type macroporeux^h désordonnés [49],[50]) avec une taille de pores pouvant atteindre le demi micromètre. Ces structures macroporeuses sont broyées et laissent places à des agrégats de l'ordre de 250 nm ± 110 nm. L'estimation de la distribution de la taille des agrégats a été réalisée selon la méthode manuelleⁱ sur une population de 50 agrégats. La taille varie de 150 nm à 350 nm (±σ), par conséquent, nous obtenons une couche sensible d'agrégats d'environ dix fois plus grand que la taille des cristallites (~27 nm ; analyse DRX).

^h Désignation de la taille des pores supérieure à 50 nm défini par l'IUPAC [49].

ⁱ L'application de la méthode automatique n'est pas possible due à la qualité de l'image et la difficulté de distinguer les agrégats pour ImageJ.

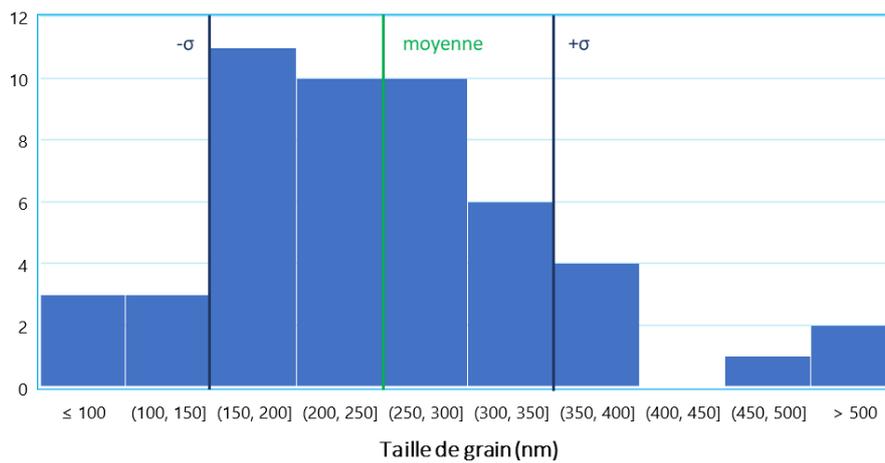
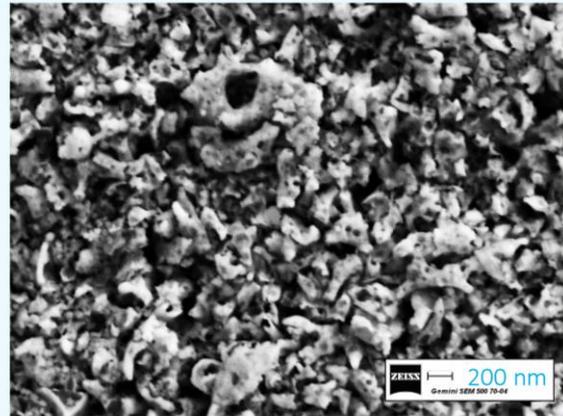
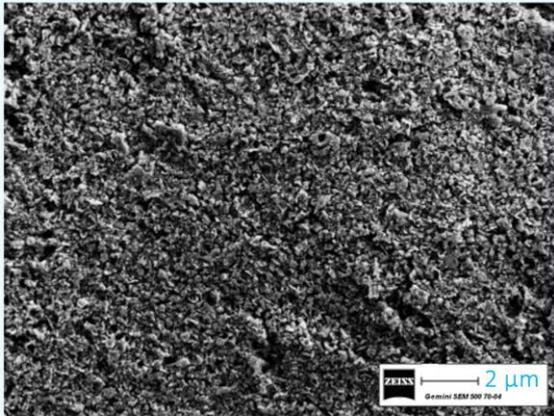


Figure 13 : Haut) images MEB du capteur à base de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à différents grossissements. Bas) Distribution de la taille des grains de la couche sensible de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Les mesures d'épaisseurs réalisées avec le profilomètre dévoilent une épaisseur d'environ 10,05 μm.

Récapitulatif

Après avoir présenté la procédure d'élaboration des films de BaTiO_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, nous avons réalisé l'analyse physico-chimique des matériaux.

A partir de la caractérisation des poudres utilisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) nous avons dans un premier temps identifié les molécules présentes avant et après l'élaboration des suspensions visqueuse déposées par sérigraphie puis traitées thermiquement. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de vérifier la structure cristalline des matériaux constituant les couches déposées et la microscopie électronique à balayage (MEB) la morphologie de surface des films obtenus ainsi que la taille des grains.

Nous avons validé notre voie de synthèse (hydroxylation à air ambiant) qui nous a permis d'obtenir le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ suivant sa structure monoclinique avec un traitement thermique très rapide (450°C durant 3 minutes).

Pour conclure, l'effet du broyage sur la morphologie de la couche sensible est très important et notamment à l'échelle micrométrique. Nous verrons ainsi dans le chapitre 4 l'étude des performances électriques des capteurs élaborés à partir de ces deux types de matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Cheng, « Effect of sintering aids on the electrical properties of positive temperature coefficient of resistivity BaTiO₃ ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 66, n° 3, p. 1382-1387, août 1989, doi: 10.1063/1.344440.
- [2] J. Nowotny et M. Rekas, « Positive temperature coefficient of resistivity for BaTiO₃-based materials », *Ceram. Int.*, vol. 17, n° 4, p. 227-241, janv. 1991, doi: 10.1016/0272-8842(91)90017-T.
- [3] S. R. Gilbert, L. A. Wills, B. W. Wessels, J. L. Schindler, J. A. Thomas, et C. R. Kannewurf, « Electrical transport properties of epitaxial BaTiO₃ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 80, n° 2, p. 969-977, juill. 1996, doi: 10.1063/1.362909.
- [4] N. Sareecha, W. Ali Shah, M. Anis-ur-Rehman, M. Latif Mirza, et M. S. Awan, « Electrical investigations of BaTiO₃ ceramics with Ba/Ti contents under influence of temperature », *Solid State Ion.*, vol. 303, p. 16-23, mai 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2017.02.003.
- [5] Y. Luo et X. Liu, « High temperature NTC BaTiO₃-based ceramic resistors », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 29-30, p. 3881-3884, déc. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.06.065.
- [6] K. Sakayori *et al.*, « Curie Temperature of BaTiO₃ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° Part 1, No. 9B, p. 5443-5445, sept. 1995, doi: 10.1143/JJAP.34.5443.
- [7] S. B. Rudraswamy, P. K. Basu, et N. Bhat, « BaTiO₃ based Carbon-dioxide gas sensor », in *2012 International Conference on Emerging Electronics*, Mumbai, India, déc. 2012, p. 1-4. doi: 10.1109/ICEmElec.2012.6636269.
- [8] B. Liao, Q. Wei, K. Wang, et Y. Liu, « Study on CuO-BaTiO₃ semiconductor CO₂ sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 80, n° 3, p. 208-214, déc. 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00892-9.
- [9] S. B. Rudraswamy et N. Bhat, « Optimization of RF Sputtered Ag-Doped BaTiO₃-CuO Mixed Oxide Thin Film as Carbon Dioxide Sensor for Environmental Pollution Monitoring Application », *IEEE Sens. J.*, vol. 16, n° 13, p. 5145-5151, juill. 2016, doi: 10.1109/JSEN.2016.2567220.
- [10] P. Keller, H. Ferkel, K. Zwiackner, J. Naser, J.-U. Meyer, et W. Riehemann, « The application of nanocrystalline BaTiO₃-composite films as CO₂-sensing layers », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 57, n° 1-3, p. 39-46, sept. 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00151-3.
- [11] M.-S. Lee et J.-U. Meyer, « A new process for fabricating CO₂-sensing layers based on BaTiO₃ and additives », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 68, n° 1-3, p. 293-299, août 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00447-0.
- [12] T. Ishihara, « Application of Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n° 1, p. 173, 1991, doi: 10.1149/1.2085530.
- [13] J. Herrán, G. G^a Mandayo, I. Ayerdi, et E. Castaño, « Influence of silver as an additive on BaTiO₃-CuO thin film for CO₂ monitoring », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 129, n° 1, p. 386-390, janv. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2007.08.036.
- [14] A. M. El-Sayet, F. M. Ismail, et S. M. Yakout, « Electrical Conductivity and Sensitive Characteristics of Ag-Added BaTiO₃-CuO Mixed Oxide for CO₂ Gas Sensing », *J. Mater.*

- Sci. Technol.*, vol. 27, n° 1, p. 35-40, janv. 2011, doi: 10.1016/S1005-0302(11)60022-4.
- [15] T. Suzuki, « Rare-Earth Based Chemoresistive CO₂ Sensors, PhD thesis, University of Tuebingen, 2020. », p. 1309-1312. doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808245.
- [16] P. Thongchai, « An investigation into the thin film deposition of binary oxide, ternary oxide and binary sulphide materials, PhD thesis, University of Bath, 2018. ».
- [17] B. Bakiz *et al.*, « Carbonatation and Decarbonation Kinetics in the La₂O₃-La₂O₂CO₃ System under CO₂ Gas Flows », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2010, p. 1-6, 2010, doi: 10.1155/2010/360597.
- [18] C. Willa, O. Hirsch, et D. Koziej, « Interaction of Rare-earth-based Nanoparticles with Carbon Dioxide », *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 70, n° 4, p. 294-294, avr. 2016, doi: 10.2533/chimia.2016.294.
- [19] M. Kodu, T. Avarmaa, H. Mändar, R. Saar, et R. Jaaniso, « Structure-Dependent CO₂ Gas Sensitivity of La₂O₂CO₃ Thin Films », *J. Sens.*, vol. 2017, p. 1-6, 2017, doi: 10.1155/2017/9591081.
- [20] T. Suzuki *et al.*, « Crystal Structure and CO₂ Sensing Properties of Rare-earth oxycarbonates », in *Proceedings IMCS 2018*, Vienna, Austria, 2018, p. 541-542. doi: 10.5162/IMCS2018/P1GS.12.
- [21] G. Chen, B. Han, S. Deng, Y. Wang, et Y. Wang, « Lanthanum Dioxide Carbonate La₂O₂CO₃ Nanorods as a Sensing Material for Chemoresistive CO₂ Gas Sensor », *Electrochimica Acta*, vol. 127, p. 355-361, mai 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.075.
- [22] D. Ding *et al.*, « Facile synthesis of La₂O₂CO₃ nanoparticle films and Its CO₂ sensing properties and mechanisms », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 426, p. 725-733, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.126.
- [23] T. Suzuki, A. Sackmann, F. Lauxmann, C. Berthold, U. Weimar, et N. Bârsan, « CO₂ sensing with gas sensors based on rare-earth compounds: Material exploration », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 317, p. 128128, août 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128128.
- [24] T. Suzuki, A. Sackmann, A. Oprea, U. Weimar, et N. Bârsan, « Chemoresistive CO₂ Gas Sensors Based On La₂O₂CO₃: Sensing Mechanism Insights Provided by Operando Characterization », *ACS Sens.*, vol. 5, n° 8, p. 2555-2562, août 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c00882.
- [25] P. Fleming, R. A. Farrell, J. D. Holmes, et M. A. Morris, « The Rapid Formation of La(OH)₃ from La₂O₃ Powders on Exposure to Water Vapor », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 4, p. 1187-1194, avr. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03564.x.
- [26] B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, et J.-R. Gavarria, « Elaboration, Characterization Of LaOHCO₃, La₂O₂CO₃ And La₂O₃ Phases And Their Gas Solid Interactions With CH₄ And CO Gases », p. 8.
- [27] Q. Mu et Y. Wang, « Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of La(OH)₃, La₂O₂CO₃, and La₂O₃ nanorods », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 2, p. 396-401, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.041.
- [28] P. Wagner, J. A. O'Rourke, et P. E. Armstrong, « Porosity Effects in Polycrystalline Graphite », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, n° 4, p. 214-219, avr. 1972, doi: 10.1111/j.1151-2916.1972.tb11262.x.

- [29] T. Sun, L. Dong, C. Wang, W. Guo, L. Wang, et T. Liang, « Effect of porosity on the electrical resistivity of carbon materials », *New Carbon Mater.*, vol. 28, n° 5, p. 349-354, oct. 2013, doi: 10.1016/S1872-5805(13)60087-6.
- [30] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, et S. K. Gupta, « Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 241, p. 1170-1178, mars 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.10.018.
- [31] N. Emelianov, « Structure and dielectric properties of composite material based on surface-modified BaTiO₃ nanoparticles in polystyrene », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 69, n° 1, p. 10401, janv. 2015, doi: 10.1051/epjap/2014140343.
- [32] R. Ashiri, « Detailed FT-IR spectroscopy characterization and thermal analysis of synthesis of barium titanate nanoscale particles through a newly developed process », *Vib. Spectrosc.*, vol. 66, p. 24-29, mai 2013, doi: 10.1016/j.vibspec.2013.02.001.
- [33] H. Z. Akbas, Z. Aydin, I. H. Karahan, T. Dilsizoglu, et S. Turgut, « PROCESS CONTROL USING FT-IR ANALYSIS OF BaTiO₃ FROM ULTRASONICALLY ACTIVATED BaCO₃ AND TiO₂ », *Saudi Arab.*, p. 4, 2016.
- [34] J. Herrán *et al.*, « On the structural characterization of BaTiO₃-CuO as CO₂ sensing material », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 133, n° 1, p. 315-320, juill. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.02.052.
- [35] G. D. Webler, M. J. M. Zapata, G. S. Maciel, A. Patra, J. M. Hickmann, et M. A. R. C. Alencar, « Influence of Impurities on the Luminescence of Er³⁺ Doped BaTiO₃ Nanophosphors », *J. Nanomater.*, vol. 2014, p. 1-9, 2014, doi: 10.1155/2014/708719.
- [36] O. Harizanov, A. Harizanova, et T. Ivanova, « Formation and characterization of sol-gel barium titanate », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 106, n° 2, p. 191-195, janv. 2004, doi: 10.1016/j.mseb.2003.09.014.
- [37] P. Durán, D. Gutierrez, J. Tartaj, M. A. Bañares, et C. Moure, « On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO₃ from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 6, p. 797-807, juin 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00392-2.
- [38] C. Hérard, A. Faivre, et J. Lemaître, « Surface decontamination treatments of undoped BaTiO₃—part I: Powder and green body properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, n° 2, p. 135-143, janv. 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)93059-C.
- [39] S. L. M. Brito et D. Gouvêa, « Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos », *Cerâmica*, vol. 56, n° 339, p. 228-236, juill. 2010, doi: 10.1590/S0366-69132010000300004.
- [40] M. del C. B. López, G. Fourlaris, B. Rand, et F. L. Riley, « Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 7, p. 1777-1786, juill. 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01999.x.
- [41] B. Klingenberg et M. A. Vannice, « Influence of Pretreatment on Lanthanum Nitrate, Carbonate, and Oxide Powders », *Chem. Mater.*, vol. 8, n° 12, p. 2755-2768, janv. 1996, doi: 10.1021/cm9602555.
- [42] T. Levan, M. Che, J. M. Tatibouet, et M. Kermarec, « Infrared Study of the Formation and Stability of La₂O₂CO₃ During the Oxidative Coupling of Methane on La₂O₃ », *J. Catal.*, vol. 142, n° 1, p. 18-26, juill. 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1185.

- [43] S. Bernal, F. J. Botana, R. García, et J. M. Rodríguez-Izquierdo, « Thermal evolution of a sample of La_2O_3 exposed to the atmosphere », *Thermochim. Acta*, vol. 66, n° 1-3, p. 139-145, août 1983, doi: 10.1016/0040-6031(93)85026-6.
- [44] N. Razali et J. McGregor, « Improving Product Yield in the Direct Carboxylation of Glycerol with CO_2 through the Tailored Selection of Dehydrating Agents », *Catalysts*, vol. 11, n° 1, p. 138, janv. 2021, doi: 10.3390/catal11010138.
- [45] B. P. Gangwar, V. Palakollu, A. Singh, S. Kanvah, et S. Sharma, « Combustion synthesized La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$: recyclable catalytic activity towards Knoevenagel and Hantzsch reactions », *RSC Adv*, vol. 4, n° 98, p. 55407-55416, oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA08353A.
- [46] S. Valange, A. Beauchaud, J. Barrault, Z. Gabelica, M. Daturi, et F. Can, « Lanthanum oxides for the selective synthesis of phytosterol esters: Correlation between catalytic and acid-base properties », *J. Catal.*, vol. 251, n° 1, p. 113-122, oct. 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2007.07.004.
- [47] M.-I. Baraton, L. Merhari, P. Keller, K. Zweiacker, et J.-U. Meyer, « Novel Electronic Conductance CO_2 Sensors Based on Nanocrystalline Semiconductors », *MRS Proc.*, vol. 536, p. 341, 1998, doi: 10.1557/PROC-536-341.
- [48] N. B. Tanvir, O. Yurchenko, Ch. Wilbertz, et G. Urban, « Investigation of CO_2 reaction with copper oxide nanoparticles for room temperature gas sensing », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 14, p. 5294-5302, 2016, doi: 10.1039/C5TA09089J.
- [49] UIPAC, « Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry », *Pure Appl. Chem.*, vol. 46, n° 1, p. 71-90, janv. 1976, doi: 10.1351/pac197646010071.
- [50] H. Yu, Y. Men, et E. W. Shin, « Structural properties of disordered macroporous $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$ materials prepared by a solution combustion method », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 36, n° 4, p. 522-528, avr. 2019, doi: 10.1007/s11814-019-0239-5.

Chapitre 4 : Etude des performances des micro-capteurs

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons expliqué pourquoi nos études se concentreraient sur l'oxyde de Baryum et de Lanthane. Tout au long de ce chapitre, les performances des microcapteurs réalisés à partir de ces oxydes seront présentés et expliqués.

Après avoir réalisé l'analyse physico-chimique de l'ensemble des matériaux (FT-IR, DRX, MEB-EDX), nous étudierons dans ce qui suit l'influence de la température de fonctionnement et du taux d'humidité sur la réponse ainsi que les performances des capteurs suivant deux critères principaux : la sensibilité, et la répétabilité de la réponse.

Tous les tests ont été effectués dans la même enceinte pour une gamme de température allant de 150°C à 310°C, avec et sans humidité.

1. Caractérisation électrique pour la détection du CO₂

Afin de réaliser cette étude, nous avons fixé pour tous les tests, la tension de polarisation du capteur à **1 volt**, et le débit d'air total à **500 sccm**¹. Les premiers tests portent sur la détermination de la nature de l'interaction entre le gaz et la couche sensible. Les mécanismes de réactions seront également étudiés suivant la réponse du capteur pour une exposition au CO₂.

1.1. Capteurs à base de Titanate de baryum – BaTiO₃

Dans ce paragraphe, nous présenterons nos conditions expérimentales, puis, l'optimisation des paramètres tel que la température de fonctionnement, l'humidité pour étudier la gamme de détection, la répétabilité, la résolution, et la durée de vie des capteurs.

1.1.1. Conditions expérimentales

Un premier test a été effectué pour des capteurs à base de BaTiO₃ sous air sec et pour une concentration de CO₂ de 5 000 ppm. Dans ces conditions, nous n'avons pas relevé de réponse au CO₂ due à une trop forte résistance électrique mesurée par notre système d'acquisition et ce avec une température allant jusqu'à 300°C.

L'ajout d'humidité nous a permis de diminuer la résistance mesurée grâce au caractère réducteur d'H₂O [1]. Ces résultats confirment ceux observés par Ostrick *et al.* [2] qui avaient mentionné que pour que les différentes réactions puissent avoir lieu, la présence d'eau et une température élevée sont nécessaires. Sur la Figure 1, nous présentons la variation de la résistance mesurée en fonction du temps pour une exposition de 5 000 ppm de CO₂ durant 3 minutes avec une température de fonctionnement de 280°C et une humidité relative de 50 %. Sans exposition au CO₂, la résistance est de $1,55 \cdot 10^8 \Omega$. En présence de CO₂, nous constatons une augmentation de la résistance avec $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ égale à 2,27. De plus, nous relevons un temps de réponse (t_{90}) et de recouvrement (t_{10}) de 107 secondes et 353 secondes respectivement.

¹ 1 sccm = 1 standard centimeter cube per minute = 1 cm³/min

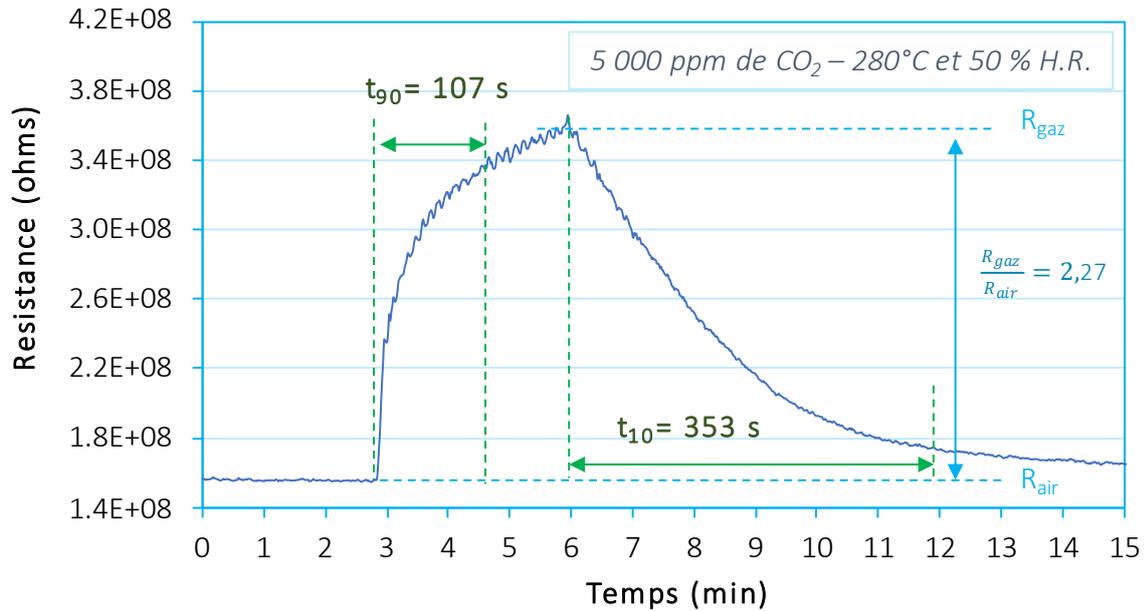
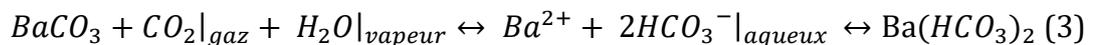
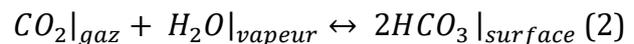
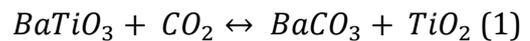


Figure 1 : Résistance électrique du capteur à base de BaTiO₃ suite à une exposition de 5 000 ppm de CO₂ (3 min) à 280°C et 50 % d'humidité.

Dans des conditions humides et de température élevée (300°C), plusieurs espèces ioniques sont présentes à la surface du matériau : Ba²⁺, OH⁻, H⁺, HCO₃⁻ et CO₃²⁻. Nous proposons les mécanismes de réactions indiqués ci-dessous. Ils décrivent la formation de l'espèce à l'origine de la variation de la résistance électrique [2], [3] :



Les mécanismes de réaction proposés ci-dessus montrent que l'élément responsable d'un changement de résistance est le carbonate de baryum (BaCO₃) adsorbé à la surface de BaTiO₃ [4]. A partir de la solvatation du CO₂ gazeux par les molécules d'eau, la formation de l'ion hydrogénocarbonate (HCO₃⁻) s'opère. L'interaction entre HCO₃⁻ et BaCO₃ entraîne une augmentation de la résistance électrique mesurée par leur permutation avec les groupes hydroxydes (OH⁻) à la surface de la couche sensible.

Cependant, l'élaboration d'un capteur à base de BaCO₃ n'est pas envisageable d'un point de vue industriel car il présente une faible adhérence sur le substrat ce qui le rend très fragile par rapport à BaTiO₃ [3].

1.1.2. Détermination de la température de fonctionnement optimale

Dans ce qui suit, nous étudierons l'influence de la température de fonctionnement du capteur en augmentant par pas de 20°C la température entre 200 et 300°C tout en fixant

les autres paramètres : une exposition de 2 minutes, une concentration de 2 000 ppm de CO₂ et une humidité de 50 % HR. La Figure 2 présente six courbes de réponses normalisées. Notons, qu'une résistance de l'ordre de 3.10⁸ Ω est mesurable par notre système d'acquisition à partir d'une température de fonctionnement de 200°C. Lorsque la température augmente la résistance diminue jusqu'à 9.10⁷ Ω pour 300°C, et parallèlement la réponse augmente. Nous obtenons une valeur de R_{gaz}/R_{air} égale à 1,62 et à 2,15 pour une température de fonctionnement de 200°C et de 300°C, respectivement.

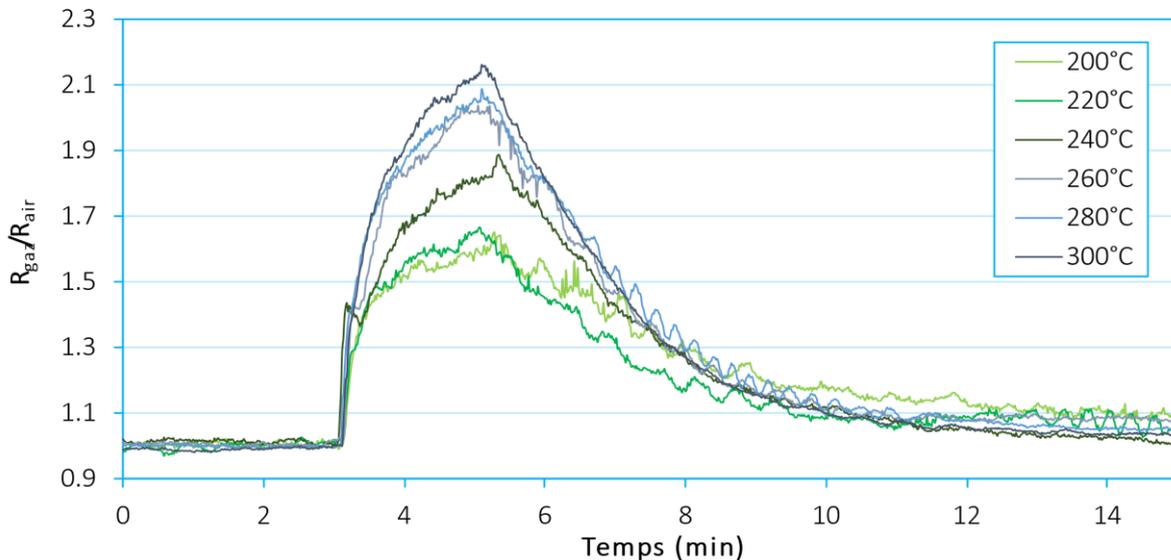


Figure 2 : Dépendance de la sensibilité au CO₂ (2 000 ppm durant 2 minutes) en fonction de la température de fonctionnement à 50 % HR de l'élément sensible BaTiO₃.

Suite à ces mesures, la température optimale de fonctionnement pour une humidité de 50%^k est de 280°C^l. Après avoir fixé la température de fonctionnement, revenons sur l'influence de l'humidité.

1.1.3. Influence de l'humidité sur la sensibilité

La Figure 3 présente la sensibilité du capteur au CO₂ en fonction de l'humidité relative pour une température de fonctionnement de 280°C. Nous avons réalisé l'expérimentation suivant trois taux d'humidité : 20 %, 50 % et 70 %. Comme il a été dit plus haut, la résistance électrique du capteur sous air sec (0 % HR) n'est pas suffisamment basse pour être mesurée par le système d'acquisition. Lorsque nous augmentons le taux d'humidité, nous constatons une diminution de la résistance électrique :

^k Ce taux d'humidité a été choisie par rapport à une valeur moyenne conseillée par la norme NF EN 16798-1 mai 2019.

^l Pour une étude de longue durée, une température de 300°C entraîne des risques de brûlures des fils électriques.

- $3,8 \cdot 10^8 \Omega$ à 20 % HR,
- $1,5 \cdot 10^8 \Omega$ à 50 % HR,
- $9,7 \cdot 10^7 \Omega$ à 70 % HR.

Cette diminution de résistance électrique convient au caractère donneur d'électrons de l'eau (base de Lewis) [5].

Nous constatons que la sensibilité au CO_2 diminue lorsque l'humidité augmente. En effet, pour 2 000 ppm de CO_2 nous mesurons une réponse égale à 2,41 pour 20 %, et pour un taux de 70 % d'humidité, elle décroît jusqu'à 1,74. Ainsi, à un faible taux d'humidité, la réponse est favorisée. A l'inverse, pour une forte humidité les sites d'adsorption sont majoritairement occupés par les groupes hydroxydes. De ce fait, nous observons une diminution de la sensibilité au CO_2 .

A part pour un taux de 70% d'HR, nous observons une évolution de la réponse en fonction de la concentration convenant à une équation de puissance.

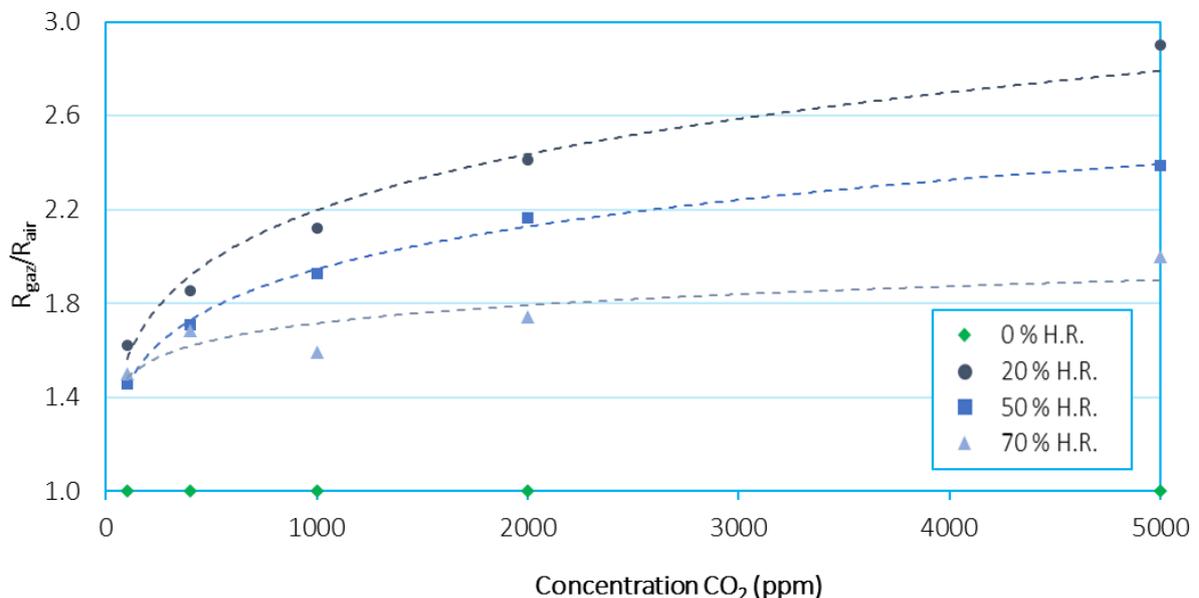


Figure 3 : Influence de l'humidité sur la sensibilité du capteur (BaTiO_3) pour une gamme de concentration de CO_2 avec une température de fonctionnement de 280°C .

Intéressons-nous à présent aux performances des capteurs à base de BaTiO_3 à travers leur gamme de détection, leur sensibilité, la répétabilité des mesures, leur résolution, leur sélectivité et leur durée de vie des capteurs.

1.1.4. Réponses en fonction de la concentration

La Figure 4 présente la résistance en fonction du temps pour six concentrations de CO_2 (100 ppm / 400 ppm / 1 000 ppm / 2 000 ppm / 4 000 ppm / 8 000 ppm) avec une exposition de 3 minutes espacée toutes les 30 minutes. Pour une concentration de 100 ppm, $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 2,06$ et pour une concentration de 8 000 ppm, $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 5,58$. Sur

l'ensemble de la gamme de concentration, de 100 ppm à 8 000 ppm, une fonction de puissance répond à l'évolution de la sensibilité en fonction de la concentration avec un R^2 égal à 0,9901.

Un temps de réponse et de recouvrement moyen a été calculé pour une valeur de 109 secondes (t_{90}) et 331 secondes (t_{10}), respectivement. De plus, le capteur affiche une bonne réversibilité de la réponse avec une exposition effectuée toutes les 30 minutes. Nous déterminons ainsi un retour de la ligne de base à $\sim 2\%$ de la valeur de la résistance avant exposition.

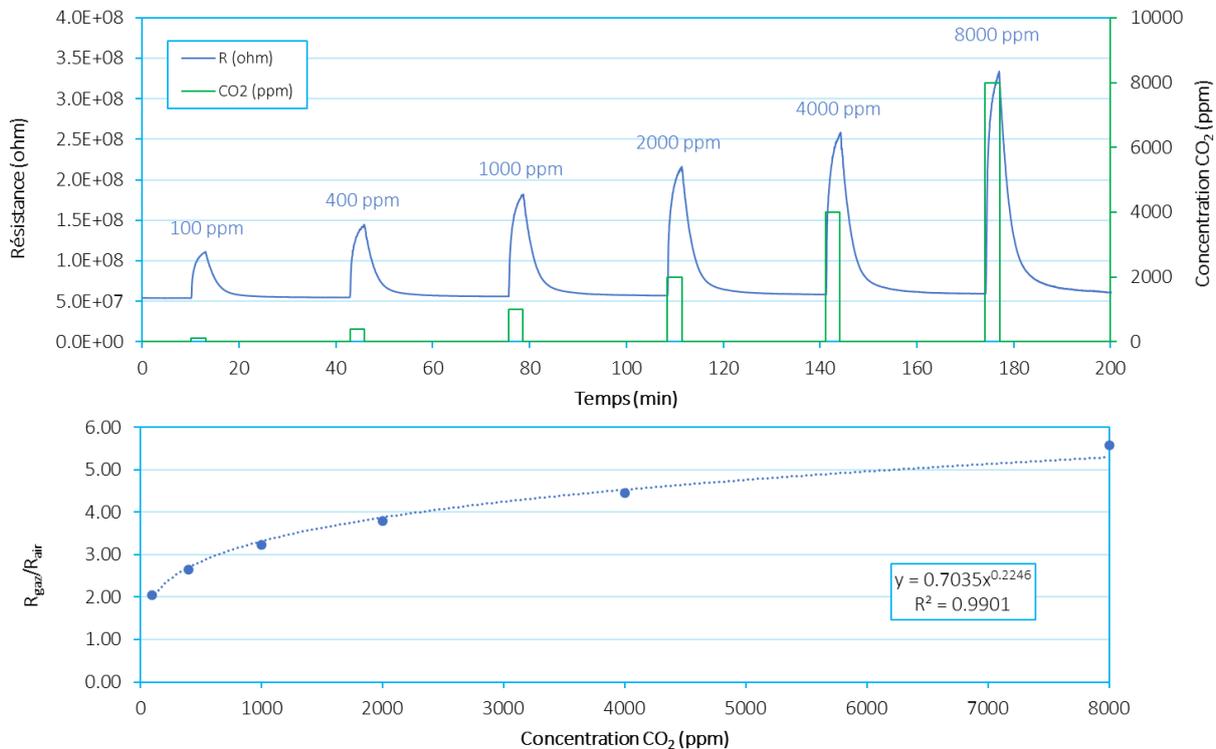


Figure 4 : Résistance électrique et réponse normalisée du capteur de BaTiO₃ pour une exposition de CO₂ durant 3 minutes et une gamme de 100 ppm à 8 000 ppm ($T^\circ = 280^\circ\text{C} / 50\% \text{ HR}$).

Pour évaluer la sensibilité de notre capteur à base de BaTiO₃ nous avons réalisé une approximation linéaire en deux parties distinctes de la courbe présentée en Figure 4, en dessous de 1 000 ppm (Figure 5) et au-dessus. La Figure 5 présente ainsi la résistance électrique pour une gamme de concentration affinée allant de 100 ppm à 1 000 ppm avec un pas de 100 ppm. Nos capteurs permettent de distinguer l'ensemble des concentrations pour une exposition de 3 minutes de CO₂ toutes les 30 minutes dont nous avons calculé un $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ égal à 2,07 pour 100 ppm et de 3,17 pour 1 000 ppm. Pour une gamme de concentration de 100 à 1 000 ppm, la sensibilité est de 72 k Ω /ppm ; et pour une gamme de 1 000 ppm à 8 000 ppm, elle est de 21 k Ω /ppm.

Nous enregistrons un temps de réponse moyen (t_{90}) de l'ordre de 108 secondes et un temps de recouvrement moyen (t_{10}) de l'ordre de 366 secondes. De plus, le retour du

signal affiche une très bonne réversibilité de la réponse avec un écart moyen de 1,4%^m de la valeur initiale.

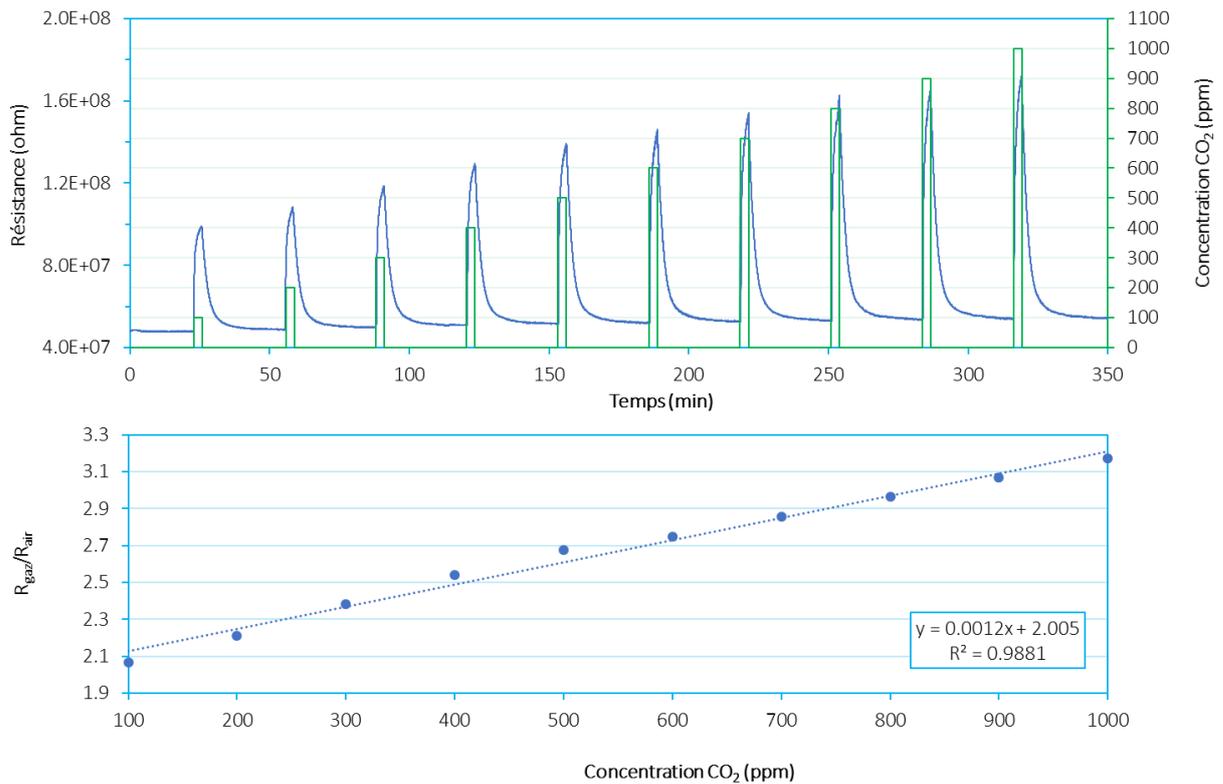


Figure 5 : Résistance électrique et réponse normalisée du capteur de BaTiO₃ pour une exposition de CO₂ durant 3 minutes et une gamme de 100 ppm à 1 000 ppm avec un pas de 100 ppm (T° = 280°C / 50% HR).

Dans l'ensemble, un temps d'exposition de 3 minutes nous permet de distinguer aisément des petites et fortes concentrations de CO₂ pour un temps d'exposition relativement court et une très bonne sensibilité comparée aux travaux présentés dans l'état de l'art.

1.1.5. Répétabilité

Comme nous venons de le voir, les capteurs à base de titanate de baryum peuvent présenter deux comportements linéaires suivant la gamme de concentrations étudiée. Aussi, pour couvrir les deux gammes, l'évaluation du taux de répétabilité des capteurs à base de titanate de baryum a été effectuée pour deux concentrations de CO₂ (400 ppm et 1 500 ppm) pour cinq expositions durant 3 minutes (Figure 6). On obtient ainsi une réponse moyenne de 3,14 et de 4,29 pour 400 et 1 500 ppm de CO₂, respectivement.

Le taux de répétabilité est déterminé suivant le calcul du coefficient de variation en fonction de l'écart-type explicité ci-dessous :

^m Valeur moyenne calculée sur l'ensemble des dix expositions : de 100 ppm à 1 000 ppm.

$$\text{Ecart-type : } \sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (4)$$

$$\text{Coefficient de variation : } C_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} * (100 \%) \quad (5)$$

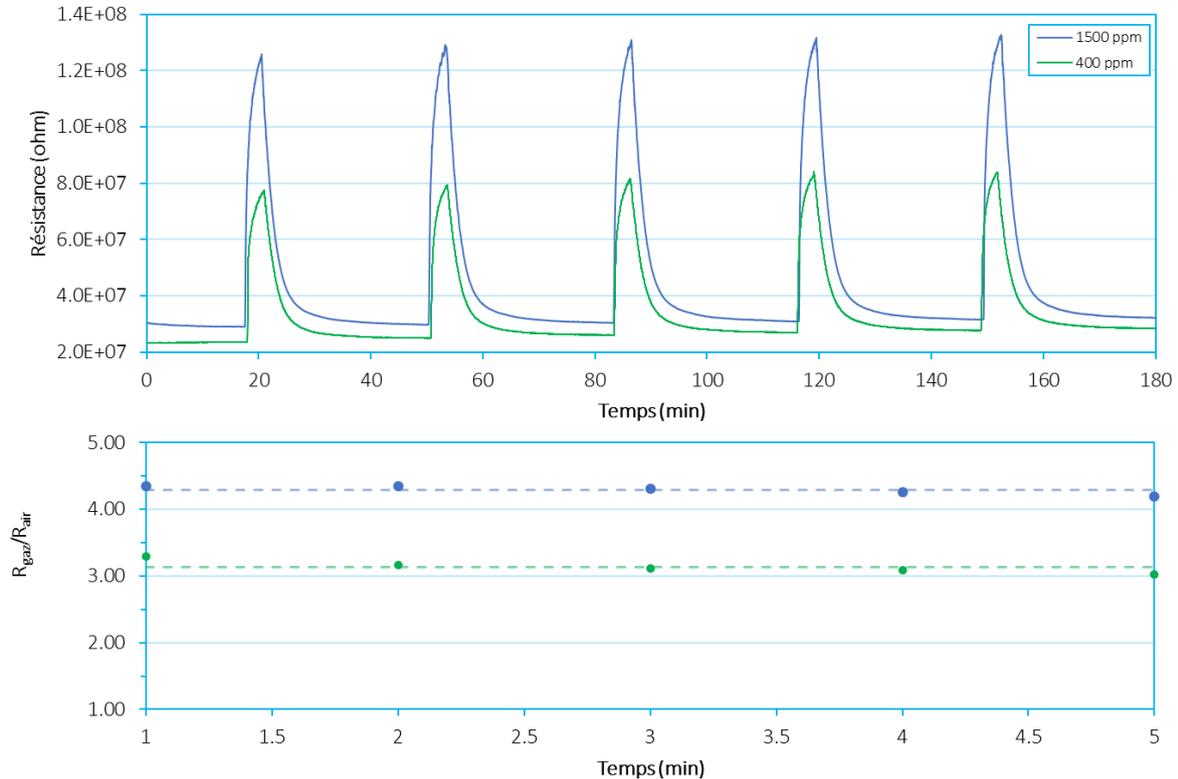


Figure 6 : Résistance électrique et réponse normalisée pour la détermination du taux de répétabilité du capteur pour 400 et 1 500 ppm de CO₂ durant 3 minutes avec T °= 280°C et 50% HR.

Nous obtenons un coefficient de variation de 3,65 % pour 400 ppm et de 1,55 % pour 1 500 ppm. Le retour de la résistance à la ligne de base après l'exposition au CO₂ est évalué à 3,84 % pour 400 ppm et à 2,17 % pour 1 500 ppm.

1.1.6. Résolution

Pour évaluer la valeur minimale distinguable entre deux expositions au gaz du capteur, nous l'avons exposé sur une gamme de 400 à 500 ppm de CO₂ avec un pas de 10 ppm et une exposition durant 3 minutes (Figure 7). A partir de la courbe de la résistance normalisée ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$) en fonction de la concentration de CO₂ (ppm), nous avons ajusté une fonction linéaire suivant trois pas de concentration :

- Pas de 10 ppm ; $R^2 = 0,8599$
- Pas de 20 ppm ; $R^2 = 0,8662$
- Pas de 30 ppm ; $R^2 = 0,9990$

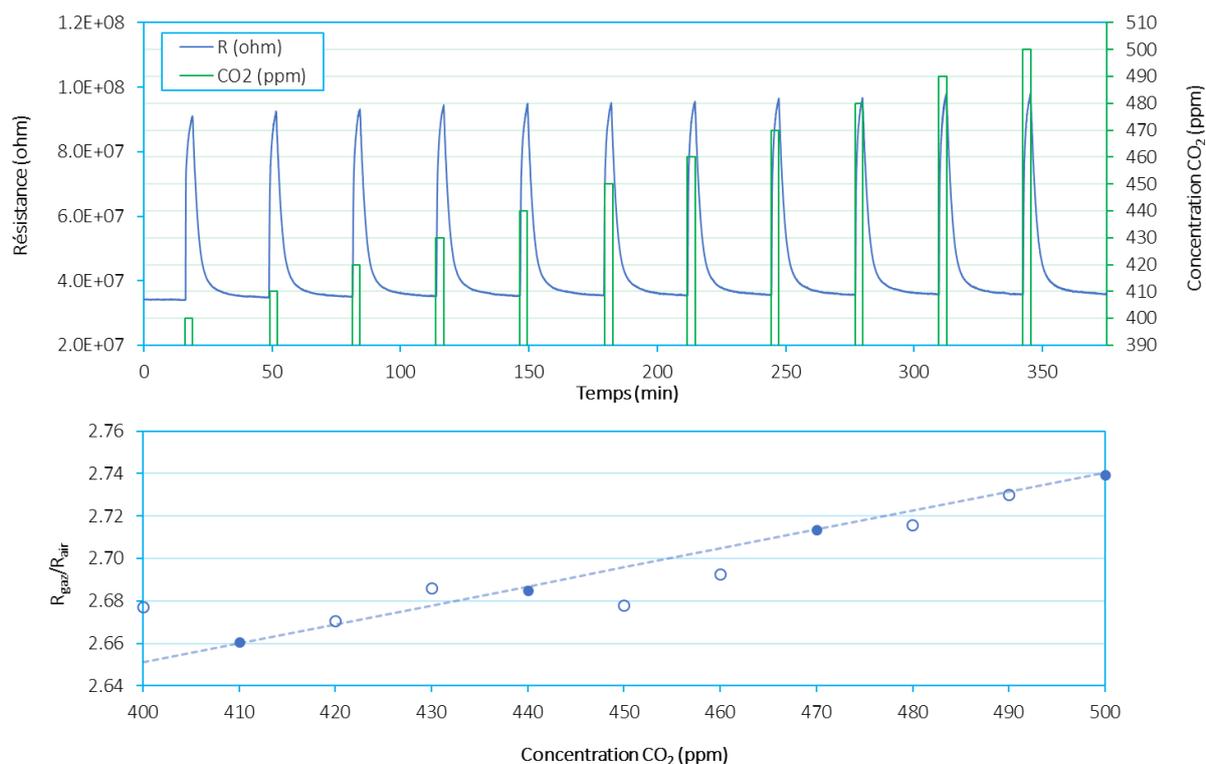


Figure 7 : Résistance électrique et réponse normalisée pour la détermination de la résolution du capteur pour une gamme de CO₂ de 400 ppm à 500 ppm (pas : 10 ppm) durant 3 minutes avec T °= 280°C et 50% HR.

Par comparaison de la valeur du R^2 , nous avons déterminé que la résolution du capteur à base de BaTiO₃ est de 30 ppm. En effet, la valeur minimale distinguable entre deux expositions est de l'ordre de 30 ppm.

Un autre paramètre à prendre en compte pour les capteurs est qu'il peut y avoir plusieurs gaz en même temps.

1.1.7. Réponse du capteur pour d'autres gaz polluants

Le taux de sélectivité a été réalisé suivant deux polluants de l'air intérieur : le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de soufre (SO₂). Nous avons exposé des capteurs durant deux minutes à deux concentrations pour chaque gaz : 30 et 500 ppb de SO₂ ; 3 et 20 ppm de CO. Les valeurs basses ont été choisies en fonction du débit minimal du banc de mesure. Les valeurs hautes du CO et du SO₂ ont été sélectionnées suivant la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) [6], [7]. A noter que les concentrations moyennes dans l'air sont de l'ordre de 1 ppb (1,8 µg.m⁻³) pour le SO₂ ; et de 0,2 ppm (0,2 mg.m⁻³) pour le CO.

La Figure 8 présente la résistance normalisée de la réponse du capteur aux deux gaz comparés à celle du CO₂. Les deux réponses du CO₂ correspondent à la concentration

moyenne du CO₂ dans l'air extérieur (~400 ppm) et une forte concentration (8 000 ppm) étant la concentration maximale atteignable par notre système de dilution.

Nous avons mesuré une faible variation de résistance électrique pour le monoxyde de carbone avec un $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 1,09$ pour 20 ppm. Et nous avons relevé aucun changement de résistance pour une exposition de SO₂.

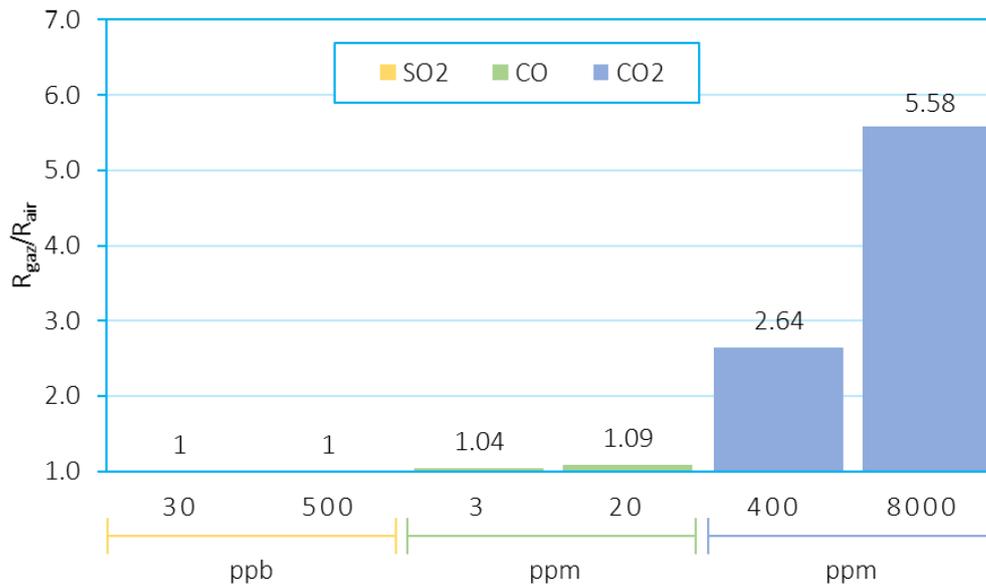


Figure 8 : Réponse normalisée du capteur à base de BaTiO₃ pour trois gaz polluants de l'air intérieur : CO, SO₂ et CO₂.

Ces résultats rendent compte de la très bonne sélectivité de BaTiO₃ pour la détection du CO₂ parmi les deux autres gaz.

1.1.8. Durée de vie

Afin d'étudier la durée de vie du capteur, nous avons itéré 300 fois une exposition de 400 ppm de CO₂ durant 5 minutes toutes les 30 minutes à 50% d'HR et 280°C. La Figure 9 montre ainsi l'évolution de la réponse normalisée ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$) des capteurs et de la ligne de base (R_{air}) en fonction du nombre d'itérations. L'ensemble de ce test a duré 180 heures.

Nous enregistrons une variation de 2,5 à 1,03 pour la réponse normalisée $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ et de $6,6 \cdot 10^7 \Omega$ à $\sim 4 \cdot 10^8 \Omega$ pour la ligne de base R_{air} . La diminution de la réponse suit une équation de puissance.

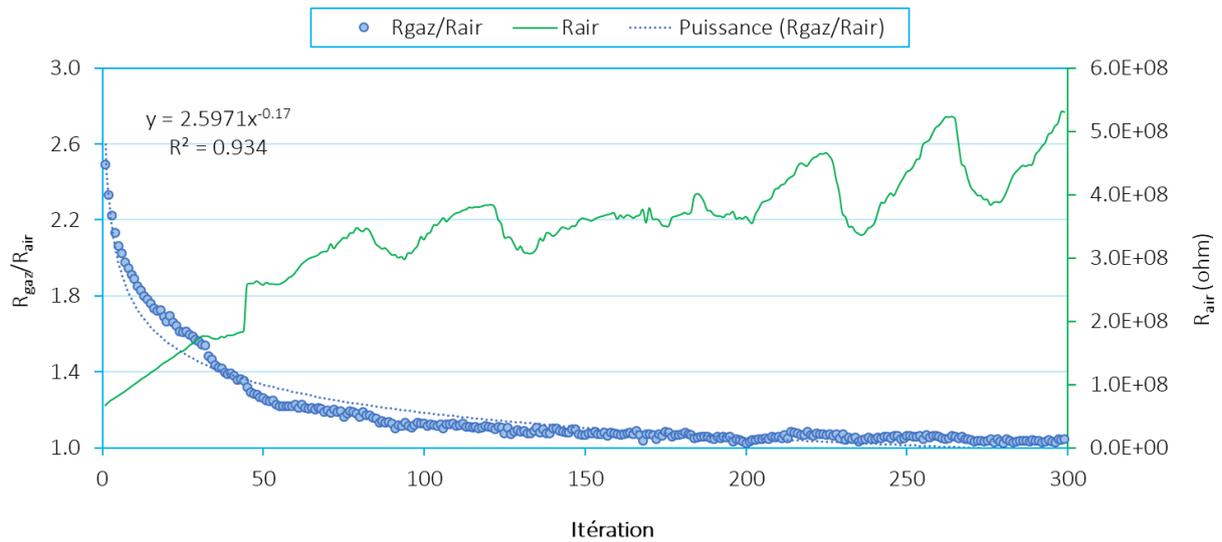


Figure 9 : Evolution de la réponse normalisée et de la résistance en présence d'air humide (50% RH) avant chaque exposition au CO₂ jusqu'à 300 expositions de 400 ppm durant 5minutes.

La dégradation de la couche sensible s'explique par la formation de carbonate à la surface de BaTiO₃ [4]. Cette formation de carbonate à la surface induit une augmentation de la résistance électrique mesurée. On observe ainsi une diminution de la sensibilité.

2. Capteur à base de dioxycarbonate de lanthane – $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Reprenons à présent les différents résultats pour les capteurs ayant pour matériau sensible une couche de dioxycarbonate de lanthane.

2.1. Conditions expérimentales

La Figure 10 représente la variation de la résistance d'un capteur à base de dioxycarbonate de lanthane lors d'une exposition au CO_2 en fonction du temps. De même que pour le BaTiO_3 , la première observation porte sur la nécessité de la présence d'humidité afin d'obtenir une résistance suffisamment basse pour être mesurable par notre système d'acquisition.

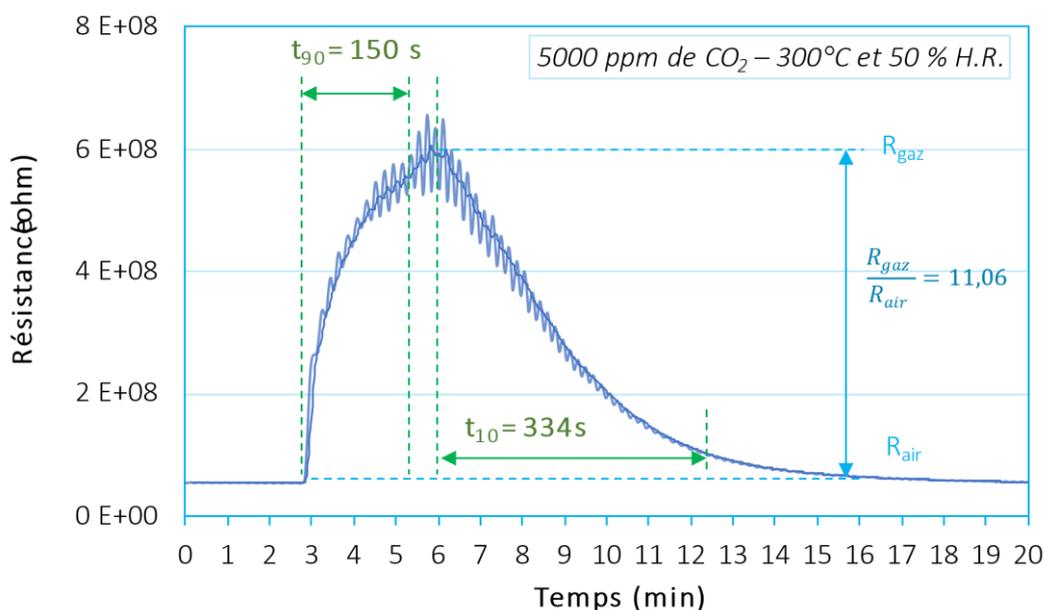
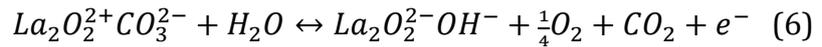


Figure 10 : Résistance électrique de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ suite à une exposition de 5000 ppm de CO_2 durant 2 minutes avec une température de fonctionnement de 290°C et 50% d'humidité.

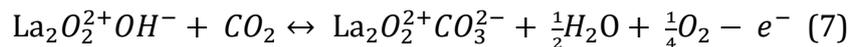
Nous avons ainsi réalisé un premier test pour une exposition de 5000 ppm de CO_2 durant 3 minutes avec une température de fonctionnement de 300°C et 50% d'humidité relative. Avec une résistance sous air sec de $5,4 \cdot 10^7 \Omega$, nous mesurons une réponse de $11,06$ ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$). Le temps de réponse pour atteindre 90% de la valeur maximale est de 150 secondes et le temps correspondant à 90% du recouvrement totale de la résistance est de 334 secondes.

De même que pour les capteurs à base de BaTiO_3 , les mécanismes de réactions mis en jeu lors d'une exposition au CO_2 sont complexes. Suzuki et al. [8] montrent à partir d'analyse FTIR qu'à la surface de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se forme l'espèce chimique $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ réagissant avec les adsorbats : CO_3^{2-} , OH^- et O^{2-} . La présence de molécule d'eau lors de nos analyses,

la réaction de surface induite est décrite par l'équation ci-dessous :



La permutation de l'ion carbonate (CO_3^{2-}) par l'ion hydroxyde (OH^-) libère des électrons à la surface de notre matériau. Il en résulte une augmentation de la conductivité donc une diminution de la résistance. La sensibilité au CO_2 est basée sur une adsorption compétitive entre les groupes d'adsorbats cités ci-dessus. Pour le dépôt par screen printing avec une température de $290^\circ C$ et 50% d'humidité, nous obtenons une augmentation de la résistance qui est décrite par le mécanisme de réaction suivant :



Lors de l'exposition en CO_2 , la substitution de l'ion hydroxyde par l'ion carbonate implique l'appauvrissement des porteurs de charges à la surface du matériau par la libération d'électrons de la bande conduction et entraîne à l'augmentation de la résistance électrique mesurée.

Les microcapteurs réalisés selon notre procédé de fabrication, dépôt par screen printing, affiche une très forte réponse au CO_2 plus importante que celle mesurée pour les capteurs à base de $BaTiO_3$. La porosité intergranulaire produite lors du broyage de la nanopoudre explique cette forte variation de résistance croissante par l'augmentation de la surface spécifique [9]. Plus la surface spécifique est grande et plus les sites d'adsorption sont multipliés [10], nous obtenons un accroissement de la réponse au CO_2 .

2.2. Détermination de la température optimale de fonctionnement

La Figure 11 présente l'influence de la température de fonctionnement sur la réponse au CO_2 pour 50 % HR. Nous mesurons une résistance électrique suffisamment basse pour notre système d'acquisition à partir d'une température de fonctionnement de $250^\circ C$. Nous relevons une résistance électrique de $2,8.10^8 \Omega$ pour $250^\circ C$ et elle diminue jusqu'à $5,4.10^7 \Omega$ pour une température de $300^\circ C$. A $275^\circ C$, nous observons une fluctuation notable lors de l'exposition au CO_2 mais nous pouvons déterminer une réponse R_{gaz}/R_{air} de l'ordre de 16. En deçà, le bruit lors d'une exposition ne permet pas d'évaluer le taux de réponse. Lorsque la température augmente, la sensibilité diminue.

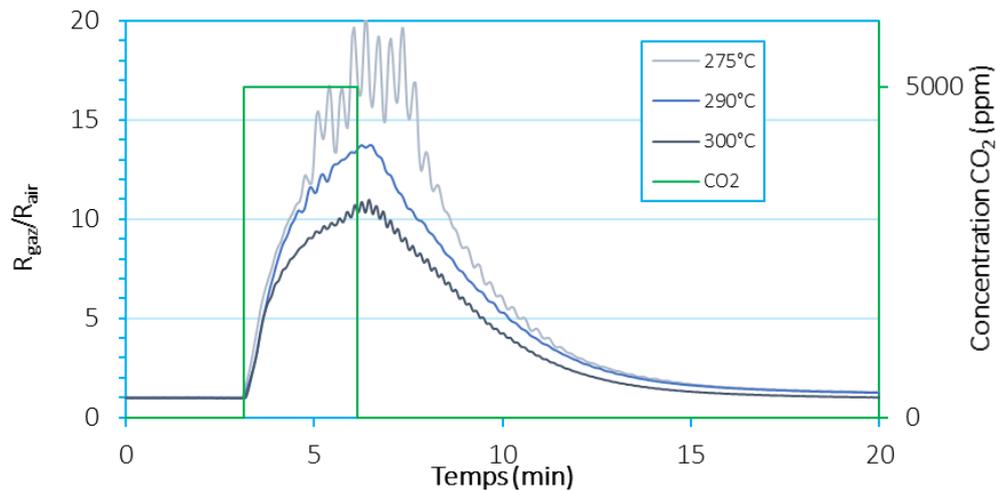


Figure 11 : Dépendance de la sensibilité au CO₂ par rapport à la température de fonctionnement et de la présence de l'humidité.

On obtient une réponse seulement sous humidité (50 % d'HR). Comme il a été vu précédemment, l'humidité est nécessaire dans notre cas pour réaliser la détection du CO₂. L'humidité adsorbée à la surface des films de La₂O₂CO₃ abaisse la résistance par son caractère réducteur, ce qui est un avantage pour notre étude du fait que le dioxycarbonate de lanthane est reconnu comme étant un matériau très résistif [11]–[14].

La Figure 12 résume l'influence de l'humidité sur la réponse au CO₂ suivant la température de fonctionnement.

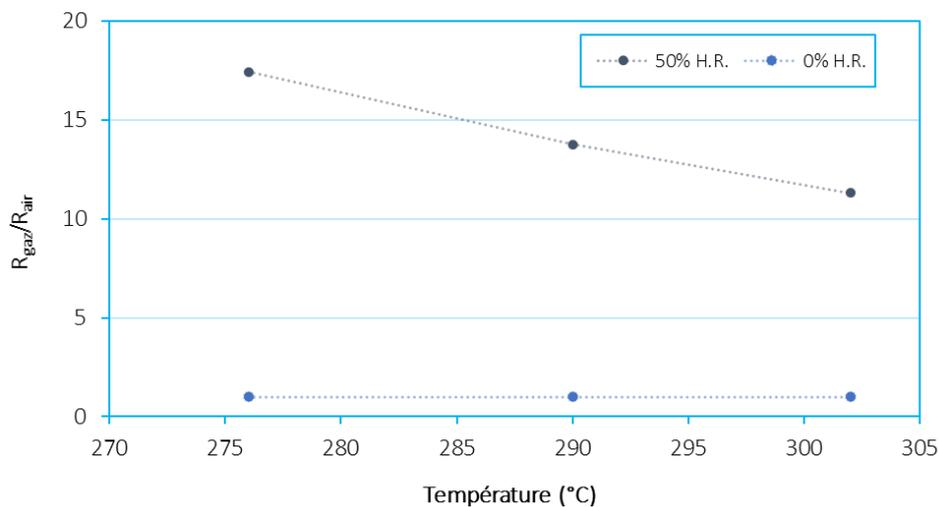


Figure 12 : Influence de l'humidité sur la réponse de La₂O₂CO₃.

Nous observons une forte influence de l'humidité et une forte sensibilité en présence d'humidité due à la grande surface spécifique liée à la porosité du matériau. Le choix des paramètres de fonctionnement a été fixé à une humidité de 50 % et une température de 290°C.

2.3. Réponses en fonction de la concentration de CO₂

Dans ce paragraphe, nous présenterons l'étude de la gamme de détection de CO₂ pour des paramètres d'acquisition fixés, c'est-à-dire pour une température de fonctionnement de 290°C et 50% d'humidité et un débit de sortie de 500 sccm. La mesure de différentes concentrations de CO₂ avec le film de La₂O₂CO₃ déposé par screen printing montre une sensibilité 2 fois plus grande que celle obtenue avec des capteurs à base de BaTiO₃. En effet, nous avons mesuré une variation de la résistance électrique entre 100 ppm et 8 000 ppm pour une variation normalisée respective de 5,5 et 15,5 pour un temps d'exposition de 3 minutes (Figure 13).

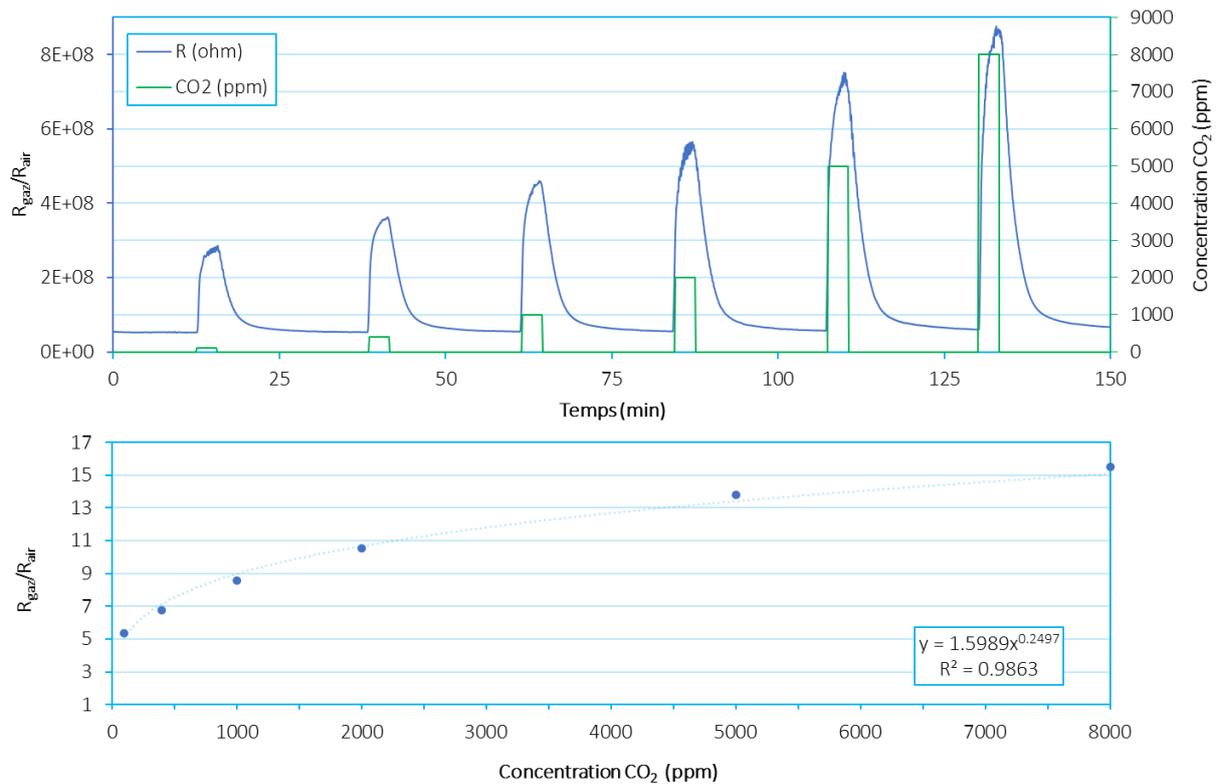


Figure 13 : Réponse en résistance électrique et normalisée de La₂O₂CO₃ déposé par screen printing pour différentes concentrations de CO₂ avec une température de 290°C et 50% HR.

L'augmentation de la réponse satisfait une équation de puissance croissante avec l'augmentation de la concentration. Nous obtenons un temps de réponse à 90% de la valeur maximale mesurée de 62 secondes pour une concentration de 100 ppm et de 84 secondes pour une concentration de 8 000 ppm. Par rapport au temps de recouvrement, on mesure respectivement un temps de 280 secondes et 297 secondes pour ces concentrations.

De la même manière que le capteur à base de BaTiO₃, pour évaluer la sensibilité du capteur à base de La₂O₂CO₃ nous avons réalisé une approximation linéaire en deux parties de la courbe de résistance électrique (Figure 13) : en-dessous de 1 000 ppm de CO₂ et au-

dessus. Pour une gamme de concentration de 100 à 1 000 ppm, la sensibilité est de 190 k Ω /ppm ; et pour une gamme de 1 000 ppm à 8 000 ppm, elle est de 54 k Ω /ppm.

2.4. Répétabilité

L'évaluation du taux de répétabilité de la réponse du capteur à base de dioxycarbonate de lanthane pour 400 ppm de CO₂ (durant 3 minutes) donne également de bons résultats (Figure 14). En effet, nous obtenons une valeur moyenne de 6,56 avec un coefficient de variation égal à 2,65% entre les expositions. Le temps de réponse et de recouvrement moyen a été déterminé à 82 secondes ($C_v = 2,38\%$) et 278 secondes ($C_v = 2,06\%$) respectivement.

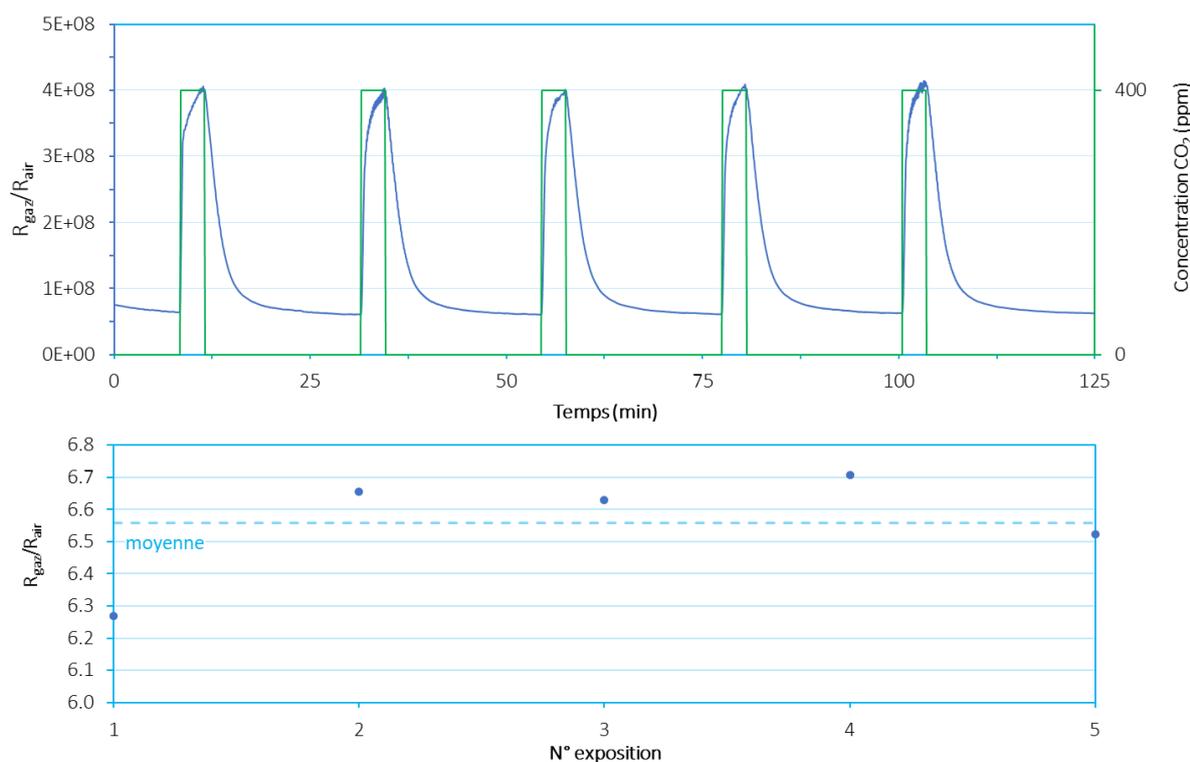


Figure 14 : Détermination du taux de répétabilité de La₂O₂CO₃ déposé par screen printing pour une température de 290°C et 50% HR - Réponse en résistance électrique et normalisée du capteur pour une concentration de 400 ppm de CO₂ durant 3 minutes.

De plus, le retour à la ligne de base est pratiquement atteint avec une durée de 30 minutes entre chaque exposition avec un écart moyen de 1%. Nous observons ainsi que les films de La₂O₂CO₃ sont moins dégradés par la formation des carbonates que les films de BaTiO₃ lors d'une exposition au CO₂.

2.5. Réponse du capteur pour d'autres gaz polluants

Nous avons évalué la sélectivité de nos capteurs à base de La₂O₂CO₃ pour les mêmes gaz polluants et concentrations que les capteurs à base de BaTiO₃ : 30 et 500 ppb de SO₂ ;

3 et 20 ppm de CO. La Figure 15 présente la résistance normalisée de la réponse du capteur exposé aux deux gaz comparés à celle obtenue lors des expositions au CO₂.

Pour une faible concentration en dioxyde de soufre (30 ppb) et monoxyde de carbone (3 ppm), la réponse normalisée est calculée à 1,1 pour les deux. En comparaison à la réponse correspondant à la concentration moyenne du CO₂ en air extérieur ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 6,7$ pour 400 ppm), le capteur est sélectif vis à vis de ces deux gaz. Notamment du fait que les concentrations minimales de CO et SO₂ testées sont supérieures aux taux moyens présents dans l'air.

Pour de fortes concentrations, le capteur reste peu réactif au SO₂ ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 1,4$ pour 500 ppb). Néanmoins, pour une concentration de 20 ppm de CO, le capteur affiche un $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 3,7$. Cette valeur reste inférieure à celle de 400 ppm de CO₂.

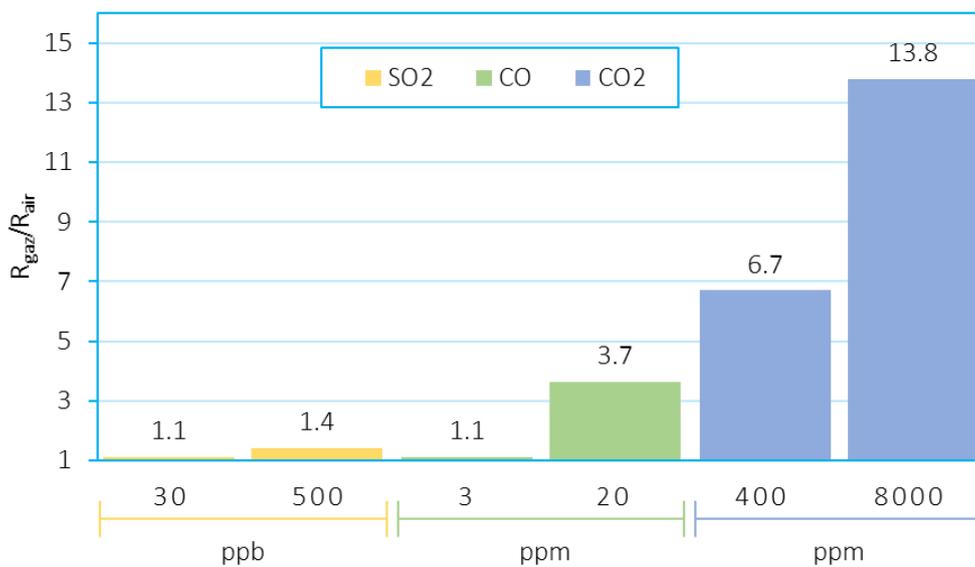


Figure 15 : Réponse du capteur à base de La₂O₂CO₃ pour trois gaz polluants de l'air intérieur : CO, SO₂ et CO₂.

Tout comme pour les capteurs à base de BaTiO₃, ces mesures laissent présager un comportement sélectif des capteurs à base de La₂O₂CO₃ à une exposition au CO₂.

Des expositions à un mélange des gaz permettrait de déterminer le comportement sélectif des capteurs en condition réelle mais n'ont pas pu être réalisées durant nos études.

3. Sélection du matériau

Le Tableau 1 résume les résultats notables au cours de notre étude. La réponse est donnée pour 400 ppm suivant les paramètres de fonctionnement définis.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des performances des matériaux pour la détection du CO₂.

Matériau	BaTiO ₃ (type n)		La ₂ O ₂ CO ₃ (type p)	
Structure Cristalline	Tétraгонаle		Monoclinique	
HR (%)	0	50	0	50
Température (°C)	-	280	-	290
R _{gaz} /R _{air} 400 ppm de CO ₂	-	2,64	-	6,70
Caractère de la réponse	-	Oxydant	-	Réducteur
t _{rép.} / t _{rec.}	-	108 s / 366 s	-	83 s / 284 s

Par rapport à une poursuite d'étude pour la détection du CO₂ dans le cadre de la qualité de l'air, nous avons sélectionné le La₂O₂CO₃. Malgré une sélectivité légèrement moins bonne que le BaTiO₃, il présente une meilleure sensibilité au CO₂. Son taux de répétabilité pour une concentration de 400 ppm est évalué par un coefficient de variation égal à 2,65 %.

Le Tableau 2 compare nos résultats à ceux issus de l'état de l'art dont Suzuki *et al.* [8] présente la réponse la plus élevée pour 400 ppm de CO₂. Nous obtenons ainsi une réponse (R_{gaz}/R_{air} = 6,7 @ 400 ppm CO₂) relativement proche de celle de Suzuki *et al.* [8] (R_{gaz}/R_{air} ≈ 7,4 @ 400 ppm CO₂) pour le même matériau mais avec un temps d'exposition très faible (3 minutes) par rapport à celui de l'auteur (1 h et 30 minutes). A notre connaissance, les performances des capteurs à base de La₂O₂CO₃ placent ce matériau sensible comme le meilleur matériau parmi l'ensemble des matériaux étudiés dans la littérature.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des performances des matériaux pour la détection du CO₂.

Matériau	Méthode de dépôt	Sensibilité	Temp. (°C) / R.H. (%)	Temps d'exposition	Référence
CuO-Au	Thermal evaporation – drop coating	≈2,9 pour 500 ppm	300 / 50	5 min	[15]
SnO ₂ @LaOCl	electrospinning Drop-coating	3,7 pour 500 ppm	400 / H ₂ O ads	200 s	[16]
La ₂ O ₂ CO ₃	Screen printing	≈7,4 pour 400 ppm	300 / 50	1,5 h	[8]
BaTiO ₃	Screen printing	2,6 pour 400 ppm	280 / 50	3 min	Mes travaux
La ₂ O ₂ CO ₃	Screen printing	6,7 pour 400 ppm	290 / 50	3 min	Mes travaux

Conclusion

La caractérisation électrique de nos capteurs, nous a permis de valider le procédé de synthèse, simple et rapide, opéré pour former le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Afin d'évaluer les performances des capteurs de gaz, de nombreuses caractérisations électriques sont nécessaires. Dans un premier temps, nous avons fixé les conditions expérimentales de nos capteurs. Nous enregistrons une température de fonctionnement optimale de l'ordre de 280°C et 290°C pour le BaTiO_3 et le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ respectivement. Pour les deux matériaux, nous avons des matériaux très résistifs. De ce fait, la présence d'humidité lors de la caractérisation électrique est primordiale de par son caractère réducteur (diminution de la résistance). Pour évaluer la performance de chaque capteur, nous avons réalisé les expositions au CO_2 avec un taux de 50% d'humidité relative. Les deux matériaux montrent une très bonne sensibilité au CO_2 avec une augmentation de la résistance électrique lors de l'exposition. Cette observation est en contradiction avec les propriétés électriques du BaTiO_3 et du $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ assimilés à des semiconducteurs de type n et p respectivement. Cependant, il a été reporté dans la littérature que le dioxyde de carbone peut se comporter comme un gaz réducteur [17]–[20] ou oxydant [21]–[25]. Dans notre cas, nous supposons que la variation de résistance provient de la permutation des groupes carbonates avec des groupes hydroxydes issus de l'humidité. Les mécanismes de réactions concordent avec les réponses des capteurs lors d'une exposition au CO_2 en environnement humide. La comparaison des performances entre les deux matériaux que nous avons testés montre que le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ affiche une très forte sensibilité ainsi qu'un très faible coefficient de variation pour des expositions répétées. A l'inverse, le BaTiO_3 a montré une dégradation de sa surface par l'accumulation de carbonate ce qui le rend vite inutilisable.

Dans l'ensemble, nous avons réussi à développer des microcapteurs pour la détection du CO_2 appliqué à la qualité de l'air intérieur. Le processus de fabrication que nous proposons est simple et rapide tout en obtenant des performances plus élevées par rapport aux travaux issus de l'état de l'art.

Dans une voie d'optimisation de notre capteur pour la détection du CO_2 , nous sélectionnons le dioxycarbonate de lanthane comme notre choix de matériau suivant les avantages présentés ci-dessus. De plus, la maîtrise du processus de broyage des nanopoudres nous apporterait un fort taux de reproductibilité de la fabrication de microcapteurs. L'ajout de catalyseur est également à envisager afin d'améliorer notre réponse et de stabiliser notre ligne de base.

Bibliographie

- [1] I. Djerdj *et al.*, « Neodymium Dioxide Carbonate as a Sensing Layer for Chemoresistive CO₂ Sensing », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 22, p. 5375-5381, nov. 2009, doi: 10.1021/cm9013392.
- [2] B. Ostrick, M. Fleischer, H. Meixner, et C.-D. Kohl, « Investigation of the reaction mechanisms in work function type sensors at room temperature by studies of the cross-sensitivity to oxygen and water: the carbonate-carbon dioxide system », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 68, n° 1-3, p. 197-202, août 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00429-9.
- [3] J. Herrán, G. G. Mandayo, et E. Castaño, « Physical behaviour of BaTiO₃-CuO thin-film under carbon dioxide atmospheres », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 127, n° 2, p. 370-375, nov. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.04.035.
- [4] S. W. Lu, B. I. Leea, et L. A. Mann, « Characterization of carbonate on BaTiO₃ ceramic powders », *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, n° 8, p. 1303-1312, juin 2000, doi: 10.1016/S0025-5408(00)00331-7.
- [5] J.-P. Jolivet, M. Henry, et J. Livage, *De la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse: chimie de surface des oxydes*. 1994. Consulté le: 18 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur : <https://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=344566>
- [6] « Effets du dioxyde de soufre sur la santé ». <https://www.gazdetect.com/informations-gaz/detecteur-gaz-so2/>
- [7] « Effets du monoxyde de carbone sur la santé ». <https://www.gazdetect.com/informations-gaz/detecteur-gaz-co/>
- [8] T. Suzuki, A. Sackmann, A. Oprea, U. Weimar, et N. Bârsan, « Chemoresistive CO₂ Gas Sensors Based On La₂O₂CO₃: Sensing Mechanism Insights Provided by Operando Characterization », *ACS Sens.*, vol. 5, n° 8, p. 2555-2562, août 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c00882.
- [9] B. P. Gangwar, V. Palakollu, A. Singh, S. Kanvah, et S. Sharma, « Combustion synthesized La₂O₃ and La(OH)₃: recyclable catalytic activity towards Knoevenagel and Hantzsch reactions », *RSC Adv*, vol. 4, n° 98, p. 55407-55416, oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA08353A.
- [10] M. A. Han, H.-J. Kim, H. C. Lee, J.-S. Park, et H.-N. Lee, « Effects of porosity and particle size on the gas sensing properties of SnO₂ films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, p. 133-137, juill. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.043.
- [11] G. Chen, B. Han, S. Deng, Y. Wang, et Y. Wang, « Lanthanum Dioxide Carbonate La₂O₂CO₃ Nanorods as a Sensing Material for Chemoresistive CO₂ Gas Sensor », *Electrochimica Acta*, vol. 127, p. 355-361, mai 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.075.
- [12] A. Haensch, D. Borowski, N. Barsan, D. Koziej, M. Niederberger, et U. Weimar, « Faster Response Times of Rare-Earth Oxycarbonate Based CO₂ Sensors and Another Readout Strategy for Real-World Applications », *Procedia Eng.*, vol. 25, p. 1429-1432, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.12.353.

- [13] D. Ding *et al.*, « Facile synthesis of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanoparticle films and Its CO_2 sensing properties and mechanisms », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 426, p. 725-733, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.126.
- [14] M. Kodu, T. Avarmaa, H. Mändar, R. Saar, et R. Jaaniso, « Structure-Dependent CO_2 Gas Sensitivity of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Thin Films », *J. Sens.*, vol. 2017, p. 1-6, 2017, doi: 10.1155/2017/9591081.
- [15] R. Wimmer-Teubenbacher *et al.*, « CuO Thin Films Functionalized with Gold Nanoparticles for Conductometric Carbon Dioxide Gas Sensing », *Chemosensors*, vol. 6, n° 4, p. 56, nov. 2018, doi: 10.3390/chemosensors6040056.
- [16] D. D. Trung, L. D. Toan, H. S. Hong, T. D. Lam, T. Trung, et N. Van Hieu, « Selective detection of carbon dioxide using LaOCl-functionalized SnO_2 nanowires for air-quality monitoring », *Talanta*, vol. 88, p. 152-159, janv. 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2011.10.024.
- [17] Y. M. Hunge, A. A. Yadav, S. B. Kulkarni, et V. L. Mathe, « A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO_2 gas sensing applications », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 274, p. 1-9, nov. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.07.117.
- [18] D. Wang *et al.*, « CO_2 -sensing properties and mechanism of nano- SnO_2 thick-film sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 227, p. 73-84, mai 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.12.025.
- [19] X. Wang, H. Qin, L. Sun, et J. Hu, « CO_2 sensing properties and mechanism of nanocrystalline LaFeO_3 sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 188, p. 965-971, nov. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.07.100.
- [20] N. Rajesh, J. C. Kannan, T. Krishnakumar, A. Bonavita, S. G. Leonardi, et G. Neri, « Microwave irradiated Sn-substituted CdO nanostructures for enhanced CO_2 sensing », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 10, p. 14766-14772, déc. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.208.
- [21] C. Abdelmounaïm, Z. Amara, A. Maha, et D. Mustapha, « Effects of molarity on structural, optical, morphological and CO_2 gas sensing properties of nanostructured copper oxide films deposited by spray pyrolysis », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 43, p. 214-221, mars 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.12.019.
- [22] F. Le Pennec et M. Bendahan, « CO_2 Detection by Barium Titanate Deposited by Drop Coating and Screen-Printing Methods », p. 10, 2020.
- [23] M. Son *et al.*, « Charge transfer in graphene/polymer interfaces for CO_2 detection », *Nano Res.*, vol. 11, n° 7, p. 3529-3536, juill. 2018, doi: 10.1007/s12274-017-1857-z.
- [24] Y. Li *et al.*, « Poly(ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO_2 », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 66, p. 8222, 2012, doi: 10.1039/c2cc33365a.
- [25] K. R. Nemade et S. A. Waghuley, « Chemiresistive Gas Sensing by Few-Layered Graphene », *J. Electron. Mater.*, vol. 42, n° 10, p. 2857-2866, oct. 2013, doi: 10.1007/s11664-013-2699-4.

Conclusion générale

La mobilisation des organisations nationales (ANSES, INERIS) et internationales (OMS, Europe) ont permis d'établir des réglementations pour prévenir des risques liés à la pollution de l'air intérieur. Les études sont unanimes, le taux de pollution d'un espace clos où nous passons la plus grande partie de notre temps, a des effets indésirables, voir néfastes sur la santé. Les répercussions économiques de cette pollution ont également été chiffrées par l'observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI) et estimées à 19 milliards d'euros par an en France. Les solutions pour améliorer la qualité de l'air intérieur sont nombreuses et s'appliquent à divers niveaux (épuration de l'air, réduction des émissions de polluants à leur source, etc.). Une solution rapide et directe pour améliorer la qualité de l'air et ainsi de réduire les risques au niveau de la santé serait l'aération des espaces clos en diminuant le taux de polluants.

Le suivi du taux de CO₂ a été choisi dans les établissements publics comme un indicateur du confinement de l'air. Ainsi, Le temps entre chaque aération est mieux contrôlé pour limiter les déperditions énergétiques inutiles. Les analyseurs sont connus pour être onéreux et volumineux. A l'inverse, les microcapteurs de CO₂ ont un encombrement limité et un faible coût, ils se présentent ainsi comme l'une des meilleures solutions. En outre, l'article 8 (différé), décret n° 2015-1000 du 17 août 2015, préconise pour la mesure du CO₂ dans le cadre de la qualité de l'air que le capteur ait : un domaine de mesure minimum de 0 à 5 000 ppm ; une résolution de 1 ppm ; un temps de réponse de 200 secondes ; une fréquence de mesure toutes les dix minutes ; et une capacité d'enregistrement des données couvrant un minimum de huit jours sur un pas de temps de dix minutes.

Dans le premier chapitre, une synthèse des normes et décret en vigueur en France a été dressée ; puis le choix des capteurs résistifs expliqué en s'appuyant sur leurs divers avantages dont leur faible coût à la production, leur forte sensibilité au gaz à détecter et leur forte capacité à être miniaturisé. Un des éléments majeurs de ce type de capteur étant sa couche sensible et notamment la nature du matériau qui la compose, l'étude de ces derniers a été au cœur de mes travaux de recherche.

Mon étude bibliographique m'a permis de conclure qu'il n'existait pas de consensus vers un matériau en particulier pour la détection du CO₂. Mes premiers travaux de thèse se sont donc concentrés sur la sélection d'un matériau sensible au CO₂. Dans cette voie, j'ai testé de nombreux matériaux, listés ci-dessous : CaO, In₂O₃, NiO, MgO, CuO, WO₃, SnO₂, ZnO, BaTiO₃, La₂O₂CO₃. Ces tests comparatifs m'ont permis de n'en sélectionner que deux pour approfondir mes travaux de recherche. Ainsi, mon travail de thèse a consisté à

développer des capteurs résistifs à base de baryum titanate (BaTiO_3) et de dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), respectivement pour la détection de CO_2 .

Après avoir présenté dans le chapitre 2 les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse, et les moyens de caractérisations physico-chimiques et électriques employés ; la procédure de fabrication des capteurs validée par ces travaux a été décrite au chapitre 3.

Après avoir rappelé les propriétés du BaTiO_3 et du $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, nous avons proposé une procédure de dépôt rapide. Dans le but de réaliser une comparaison la plus juste possible entre les deux matériaux, nous nous sommes efforcés de minimiser les étapes de dépôt de la couche sensible. Dans cette voie, notre choix s'est porté vers le dépôt du matériau par screen printing. Cette méthode nous a permis de tester de nombreux protocoles avec un gain de temps considérable. La pâte à screen printing a été réalisée à partir d'un mélange de glycérol et de nanopoudres du matériau.

Pour le BaTiO_3 , nous sommes partis d'une poudre commerciale de nanoparticules. Tandis que pour le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, étant introuvable commercialement sous la forme de nanopoudres à notre connaissance, nous avons dû réaliser sa synthèse. Nous avons opté pour la formation du dioxycarbonate depuis l'hydroxylation de sa forme oxydé (La_2O_3) comme voie de synthèse. Ce procédé a été retenu pour sa simplicité et la rapidité pour obtenir le matériau voulu. Comparé à d'autres travaux de recherche, l'obtention d'une réponse au CO_2 pour $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a validé l'efficacité de notre procédé de synthèse. De plus, les analyses physico-chimiques nous ont permis de déterminer la composition chimique de nos matériaux (FTIR, EDX) et leurs structures cristallines (DRX : structure tétragonale pour le BaTiO_3 et monoclinique pour le $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)

Un point primordial lors de l'élaboration des capteurs a été d'effectuer le broyage de la pâte à screen printing au mortier-pilon pour diminuer la résistance électrique trop élevée et donc non mesurable par nos instruments de mesure. Les images MEB ont confirmé l'effet du broyage sur la nanopoudre, avec la réduction de la taille des agrégats, initialement, de dizaines de micromètres à des centaines de nanomètres et donc l'augmentation de la conductivité. Lorsque la taille des agrégats diminue, la surface spécifique augmente, ce qui se traduit par une augmentation du nombre de sites d'adsorption et par conséquent, une augmentation de la sensibilité.

Dans le chapitre 4, nous avons présenté les performances électriques des capteurs à base de BaTiO_3 et de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pour la détection du CO_2 . Nous avons expliqué l'effet de l'humidité et de la température de fonctionnement et déterminer les conditions expérimentales optimales pour évaluer les performances de nos capteurs suivant plusieurs critères : la sensibilité, le temps de réponse et de recouvrement, la répétabilité, la résolution, la sélectivité.

Pour les deux matériaux et sur une gamme de température allant de 150°C à 300°C ,

nous avons observé que sans humidité la résistance électrique mesurée était trop grande. De ce fait, la présence de l'humidité jouerait un double rôle lors de détection du CO₂ à savoir :

- Diminuer la résistance électrique par les propriétés réductrice des groupes hydroxyles formés à la surface de la couche sensible.
- Favoriser la réaction avec le CO₂

Les mécanismes de réactions entre le CO₂ et le matériau ont également été discutés. Malgré des porteurs de charges majoritaires différents entre les deux matériaux, type n pour le BaTiO₃ et type p pour le La₂O₂CO₃, nous avons observé une augmentation de la résistance électrique lors d'une exposition au CO₂ pour les deux matériaux. Nous expliquons ce phénomène par la permutation ou la réaction des groupes hydroxydes (OH⁻), présents à la surface due à l'humidité, par des groupements carbonatés (CO₃²⁻). La diminution des groupes hydroxydes entrainerait une augmentation de la résistance électrique.

Nous avons étudié la dépendance de la réponse au CO₂ en fonction du taux d'humidité pour le capteur à base de BaTiO₃ et montré que plus le taux d'humidité augmente, plus la réponse du capteur diminue. Cette observation s'expliquerait par la saturation de la surface de notre capteur par l'humidité formant une couche compacte de Stern (couche d'eau d'hydratation de plusieurs niveaux) et limitant la permutation avec les carbonates. Un taux d'humidité de 50 % a été appliqué pour l'évaluation des performances de nos capteurs ; cette valeur correspond au taux moyen d'humidité en air intérieur.

Nous avons montré que l'augmentation de la température de fonctionnement de nos capteurs avait pour effet de diminuer la résistance électrique de ces derniers. De plus, elle permet d'améliorer la réponse au CO₂ pour le BaTiO₃. A l'inverse, la réponse du capteur à base de La₂O₂CO₃ se retrouve diminuée. Nous sommes parvenus à un compromis pour obtenir la meilleure sensibilité suivant la température la plus basse possible. Pour choisir entre les deux matériaux, nous nous sommes intéressés à leur performances respectives résumé ci-dessous : les deux matériaux montrent une très bonne sensibilité pour une large gamme de concentration en CO₂ allant de 100 ppm à 8 000 ppm. Le temps d'exposition est de 3 minutes toutes les 30 minutes. Pour BaTiO₃, nous avons calculé une résistance normalisée de 2,06 et de 5,58 pour 100 et 8 000 ppm de CO₂ respectivement. Et pour La₂O₂CO₃, nous obtenons 5,5 et 15,5 dans les mêmes conditions. Le coefficient de variation pour 400 ppm de CO₂ exposé durant 3 minutes est de 3,65% pour BaTiO₃ et de 2,65% pour La₂O₂CO₃. A 400 ppm de CO₂, nous relevons un temps moyen de réponse et de recouvrement respectif de 108 secondes et 366 secondes pour BaTiO₃ ; et de 83 secondes et 284 secondes pour La₂O₂CO₃. Dans les deux cas, les capteurs montrent une bonne sélectivité au CO₂ par comparaison à des gaz polluants d'air intérieur, le dioxyde de soufre (SO₂) et le monoxyde de carbone (CO).

Suite à l'évaluation du matériau constituant la couche sensible, notre choix pour des études approfondies s'est orienté sur $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Il présente la meilleure performance par rapport au BaTiO_3 . Néanmoins, nous notons que BaTiO_3 présente une meilleure sélectivité que $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Cependant, une forte dégradation de la réponse au CO_2 se produit par l'accumulation de groupe carbonate à sa surface.

Pour conclure, nous avons réussi à développer et comparer des microcapteurs pour la détection du CO_2 appliquée au suivi de la qualité de l'air intérieur. En effet, ils remplissent deux critères recommandés par la législation française pour la mesure du CO_2 dans le cadre de la qualité de l'air. La gamme de concentration de CO_2 pour laquelle nos capteurs répondent (0 – 8 000 ppm) dépasse celle qui est préconisée (0 – 5 000 ppm). Le temps de réponse calculé est inférieur à 200 secondes tout en obtenant une très bonne sensibilité comparée aux études issues de la bibliographie. Nous avons également développé un procédé de dépôt rapide, simple et efficace, qui a été validé par l'analyse physico-chimique et la caractérisation électrique. De plus, nous sommes parvenus à sélectionner un matériau pour constituer la couche sensible d'un microcapteur pour la détection du CO_2 , le dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Notre choix s'est reposé sur deux critères : la sensibilité au CO_2 et la répétabilité de la réponse.

Ces travaux ouvrent de larges perspectives quant à l'optimisation du procédé de dépôt de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, à commencer par l'étude de l'influence du broyage sur la morphologie (porosité intergranulaire, taille des grains, surface spécifique, etc.). La maîtrise du broyage avec un instrument automatisé nous permettrait ainsi d'améliorer le taux de reproductibilité de la morphologie et donc par conséquent, celle de la réponse des capteurs au CO_2 . De plus, la diminution de la taille des agrégats permettrait d'augmenter la sensibilité de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en augmentant la surface spécifique. L'étude de l'influence de la structure cristalline de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ par rapport à la stabilité dans le temps de sa ligne de base est également considérée. L'utilisation du FT-IR lors d'une exposition au CO_2 permettrait de vérifier les hypothèses par rapport aux mécanismes de réactions proposés correspondant à nos résultats. D'autres voies d'amélioration ont également été abordées mais non finalisées par manque de temps comme l'adaptation de notre méthode de dépôt à des micro-plateformes qui permettent de réduire le temps de réponse et d'être moins énergivore ; de même l'étude d'ajout de catalyseurs métalliques à notre couche sensible offrirait une meilleure stabilité de sa ligne de base. Ces travaux de thèse ouvrent donc un grand champ d'études pour la détection de CO_2 pour la première fois étudiée au sein de l'équipe MCI De l'IM2NP.

Annexe

Tests préliminaires

L'étude bibliographique nous a permis de sélectionner les matériaux suivants pour réaliser nos tests préliminaires : le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cuivre (CuO), le titanate de baryum (BaTiO_3) et le dioxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Chaque matériau a été déposé par sérigraphie sur le même transducteur interdigité (Si/SiO_2 et Pt/Ti) et testé à partir du même banc de mesure, dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous présentons ainsi, l'étude des matériaux (SnO_2 , ZnO , CuO) qui n'ont pas été détaillés dans le manuscrit dans un souci de clarté pour le lecteur. Nous présenterons dans cette annexe les résultats concernant leurs différentes caractérisations physico-chimiques (FTIR, DRX, EDX et MEB), et leurs caractérisations électriques en fonction de la température de fonctionnement et de l'humidité relative.

A. Elaboration des éléments sensibles des capteurs

De même que la pâte à screen printing à base de BaTiO_3 , la réalisation de la pâte se présente en deux étapes pour l'ensemble des matériaux. La première étape est l'ajout du glycérol aux nanopoudres commerciales des matériaux. La pâte est homogénéisée et broyée au mortier-pilon dans un bol en agate, elle est ainsi prête à être déposée par screen printing sur le transducteur.

Après avoir déposé la pâte sur le transducteur sous forme de couche épaisse, nous avons appliqué un traitement thermique dans le but d'éliminer le glycérol. Une température de 130°C a été choisie pour éviter son point d'ébullition et donc l'évaporer sans altérer la morphologie de la couche sensible. En vue d'éliminer les dernières traces de solvant, un deuxième traitement thermique (450°C) est appliqué durant trois minutes.

B. Dioxyde d'étain - SnO_2

Présentation du matériau

Le dioxyde d'étain est un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le milieu des micro-capteurs de gaz et fait l'objet de nombreuses études de par sa bonne stabilité et sensibilité. Défini comme un semi-conducteur de type n et généralement utilisé selon une structure tétragonale, la résistivité de SnO_2 a été mesurée sur une plage de 10^{-5} à $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$.

Caractérisations physico-chimiques

La spectroscopie FT-IR de la poudre de dioxyde d'étain en figure 1 montre une large bande de 492 à 583 cm^{-1} correspondant au mode de vibration de flexion asymétrique de la liaison Sn-O. Nous observons également la trace de plusieurs adsorbats ; le pic à 1637 cm^{-1} est assigné aux vibrations d'étirement du groupe -OH à la surface de SnO_2 ; et celui à 1371 cm^{-1} se réfère aux vibrations de déformation des molécules d' H_2O .

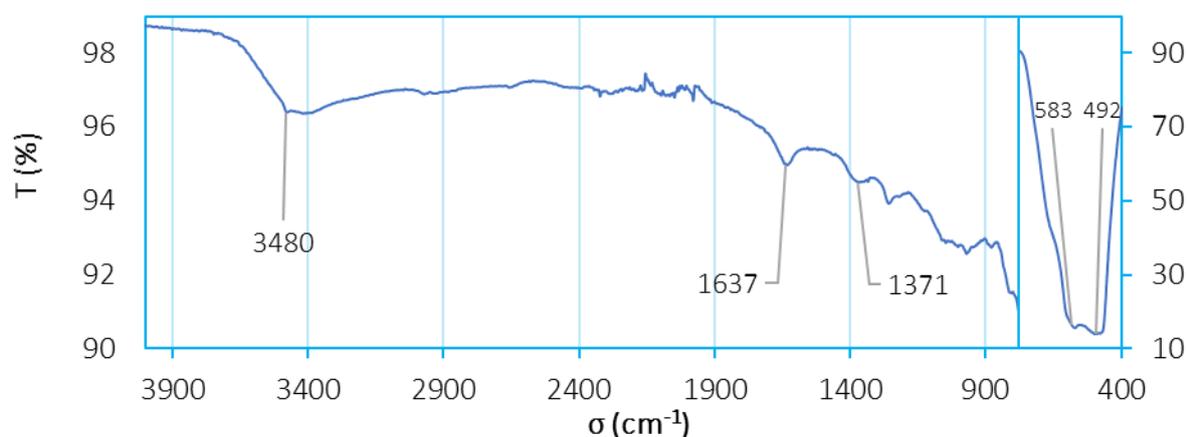


Figure 1 : Spectre FTIR (@298K) en transmission de la poudre de SnO_2 après le procédé de dépôt (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

De même, le spectre EDS nous confirme bien la présence des éléments d'étain et d'oxygène dont les pics des raies d'émissions caractéristiques sont présentés sur la Figure 2.

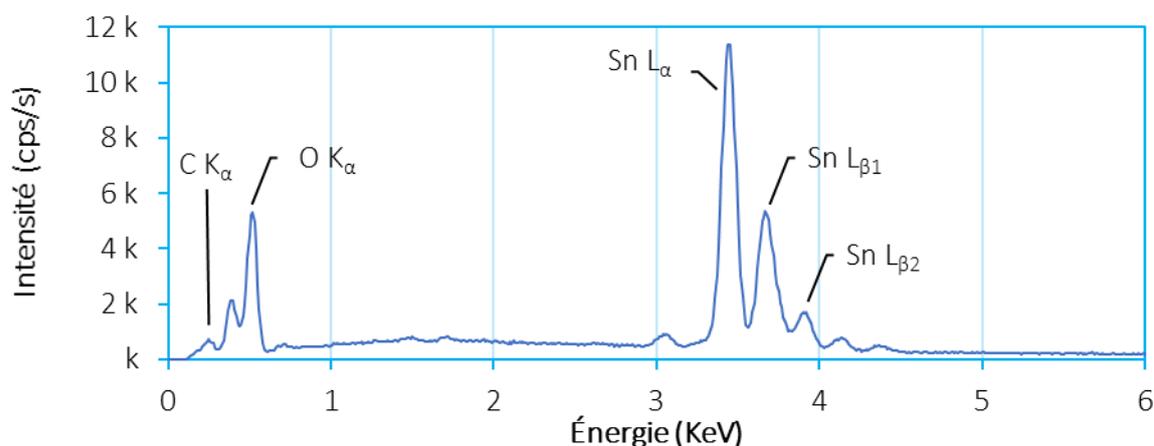


Figure 2 : Spectre EDS du capteur à base de SnO_2 déposé par sérigraphie.

Sur la Figure 3, l'analyse par diffraction de rayonnement X confirme une structure de type tétragonale du matériau suivant la fiche de référence JCPDS : 01-071-0652. Également, la taille des cristallites a été déterminée à 42 nm selon la formule de Scherrer pour des cristallites étant supposées de forme sphérique.

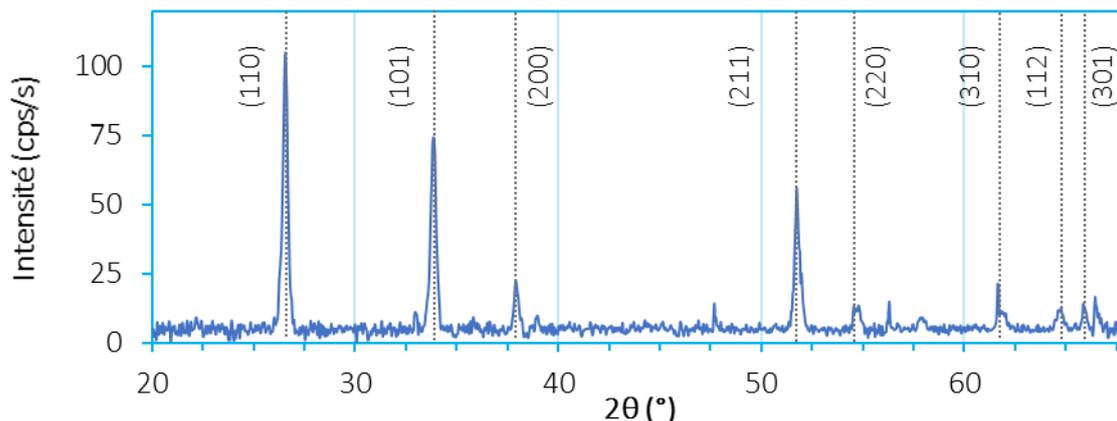


Figure 3 : Diffractogramme de rayonnements X (DRX) de SnO₂ (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

Nous avons réalisé des images MEB présentées dans la Figure 4. Les nanograins se présentent sous une forme de polyèdre avec majoritairement trois diamètres : une forme plus petite ($D_{\text{moy}} \approx 20$ nm), une forme intermédiaire ($D_{\text{moy}} \approx 50$ nm), et une forme plus massive ($D_{\text{moy}} \approx 150$ nm). A partir du traitement des acquisitions MEB par le logiciel « ImageJ », nous avons évalué la moyenne de la taille des nanograins à environ 52 nm. Ces mesures sont proches de celles des tailles des cristallites déterminées à partir du diffractogramme.

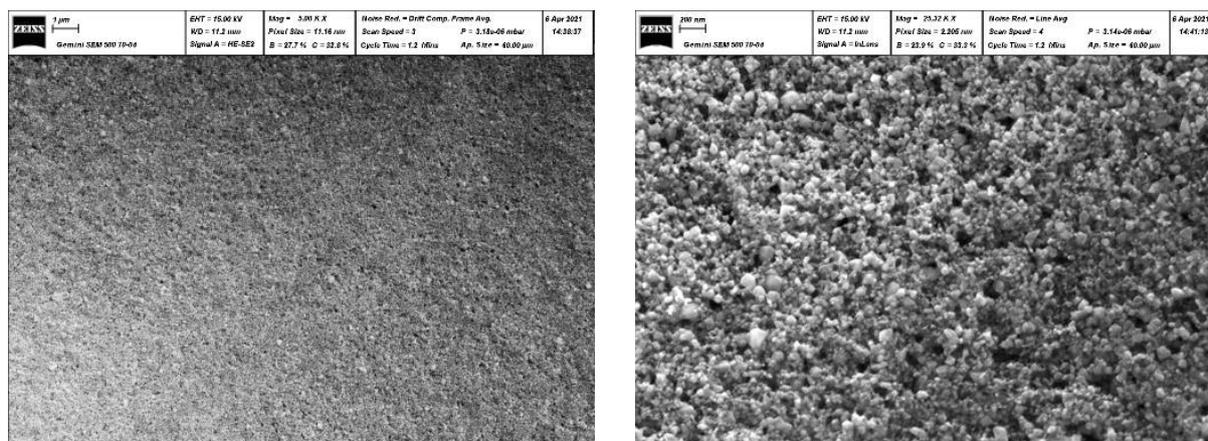


Figure 4 : Images MEB du capteur à base de SnO₂ à différents grossissements.

De plus, à partir des mesures d'épaisseurs réalisées avec le profilomètre, nous avons déterminé une épaisseur de ~ 4.05 μm .

Caractérisations électriques

Les caractérisations électriques ont été effectuées pour exposition de 2 minutes avec une concentration de 5 000 ppm de CO₂. La figure 5 présente ainsi la résistance électrique en fonction du temps du capteur à base de SnO₂ avec une température de fonctionnement de 150°C et une humidité relative de 50% ; et la courbe de la réponse normalisée en fonction de la température et de l'humidité.

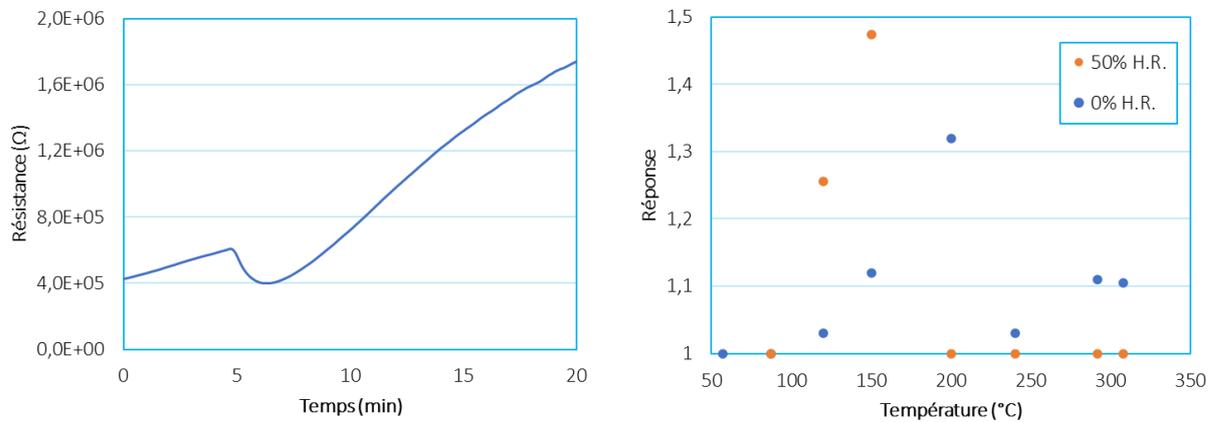


Figure 5 : A gauche) Résistance électrique en fonction du temps du capteur à base de SnO₂ pour une concentration de 5 000 ppm de CO₂ (2 minutes, 150 °C et 50% HR) ; A droite) Réponses normalisées du capteur à base de SnO₂ en fonction de la température en présence de 50% d'humidité et sans humidité.

Le capteur à base de SnO₂ présente une faible sensibilité au dioxyde de carbone avec une réponse de $\approx 1,5$ pour une température optimale de 150°C et 50 % HR. De plus, sa ligne de base est instable dans le temps dans la gamme de température étudiée avec et sans humidité.

C. Oxyde de zinc – ZnO

Présentation du matériau

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau très utilisé pour ses propriétés physiques dont ses propriétés optiques ou piézoélectriques. C'un matériau semi-conducteur de type n avec une structure cristalline de type hexagonale. Dans la littérature, nous observons une large gamme de résistivité électrique ($8.10^{-5} - 10^{13} \Omega.cm$). Elle est influencée par la méthode de dépôt du matériau, par l'introduction de défauts par dopage, par la morphologie et la température de fonctionnement du matériau.

Caractérisations physico-chimiques

La Figure 6 montre le spectre FT-IR de la poudre d'oxyde de zinc utilisée. Le spectre affiche une tête de bande d'absorption à 491 cm⁻¹ induit par le mode de vibration

d'élongation caractéristique de la liaison Zn-O. La forme de la bande est dépendante de l'absorption des rayonnement IR par les liaisons Zn-O selon la forme géométrique des nanoparticules. En effet, La forme des grains influence l'intensité des pics d'absorptions ; cube plat : 406-580 cm^{-1} , sphère : 494 cm^{-1} et cylindre : 378-530 cm^{-1} . Ainsi, l'analyse FT-IR de notre matériau est en accord avec l'observation de ces trois formes de nanograins observées depuis nos acquisitions MEB (Figure 6). Nous relevons la présence d'humidité suite à l'observation d'un pic de faible intensité à 1632 cm^{-1} spécifique des vibrations de déformation des molécules d' H_2O . D'autres pics sont présents et confirment la présence d'impuretés organiques : à 986 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 695 cm^{-1} .

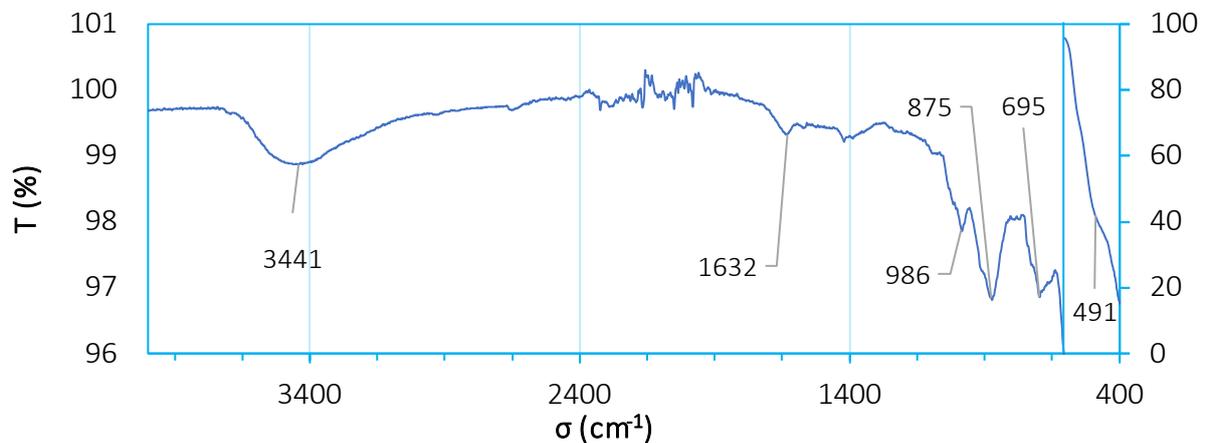


Figure 6 : Spectre FTIR (@298K) en transmission de la poudre de ZnO après le procédé de dépôt (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

L'analyse spectrale des rayons X à dispersion d'énergie présentée dans la Figure 7 montre les raies d'émissions caractéristiques des éléments de zinc et d'oxygène. Le taux d'impuretés est quasi inexistant avec une faible déposition de carbone lors de l'analyse.

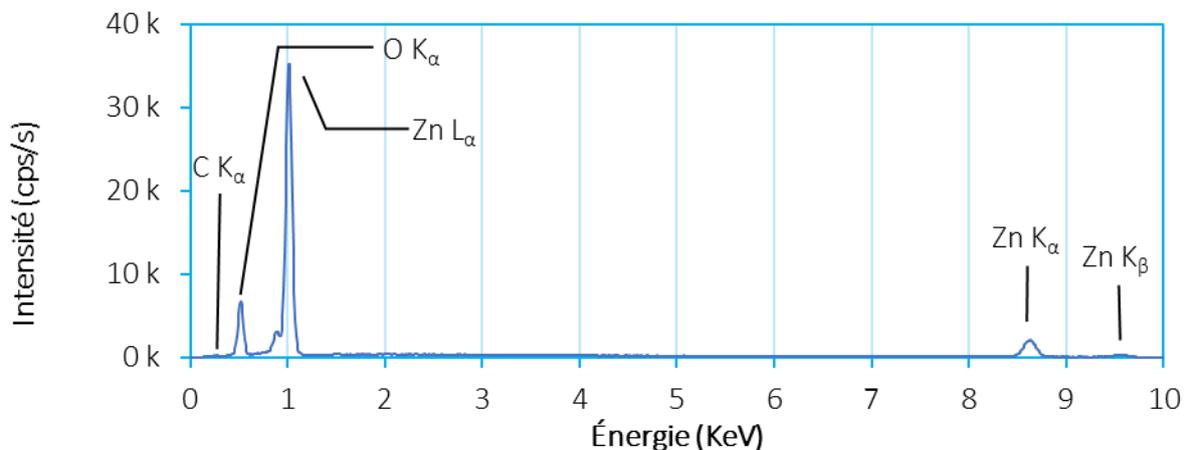


Figure 7 : Spectre EDX du capteur à base de ZnO déposé par sérigraphie.

Sur la Figure 8, le diffractogramme de rayonnement X obtenu montre une structure de type wurtzite hexagonal de l'oxyde de zinc en accord avec la fiche JCPDS : 00-036-1451.

Suivant la formule de Scherrer, nous avons déterminé une taille moyenne des cristallites égale à 56 nm.

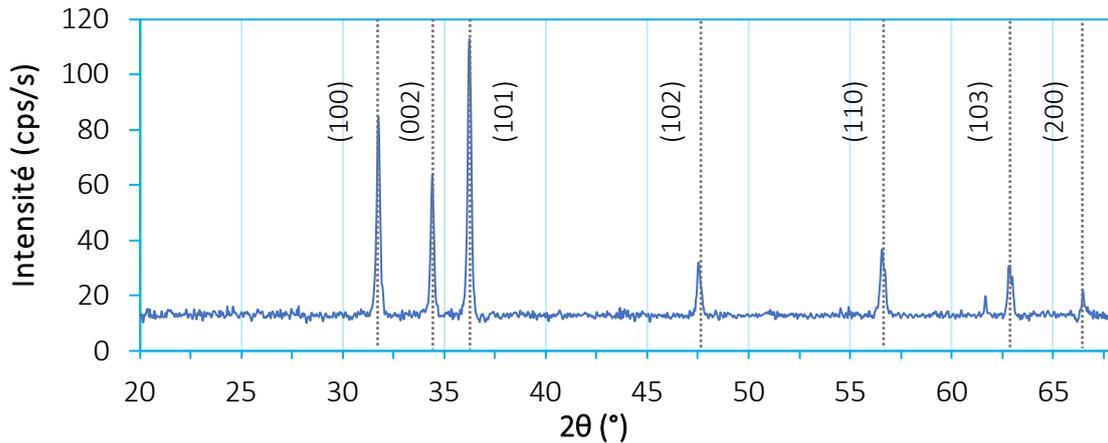


Figure 8 : Diffractogramme de rayonnements X (DRX) de ZnO (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

Comme il a été mentionné précédemment, nous voyons figure 9b, trois types de grains selon leur forme : octaédrique (bleu), sphérique (vert) et cylindrique (rouge). Les différentes tailles sont ainsi répertoriées suivant les formes : Octaédriques | $D_{moy} \approx 193$ nm ; sphériques | $D_{moy} \approx 57$ nm ; et cylindriques $H_{moy} \approx 189$ nm ; et $D_{moy} \approx 57$ nm. En comparaison avec les mesures provenant des diffractogrammes, nous avons des valeurs équivalentes par rapport aux grains de formes sphériques. On suppose de ce fait que les octaèdres et les cylindres sont des agrégats des cristallites de formes sphériques.

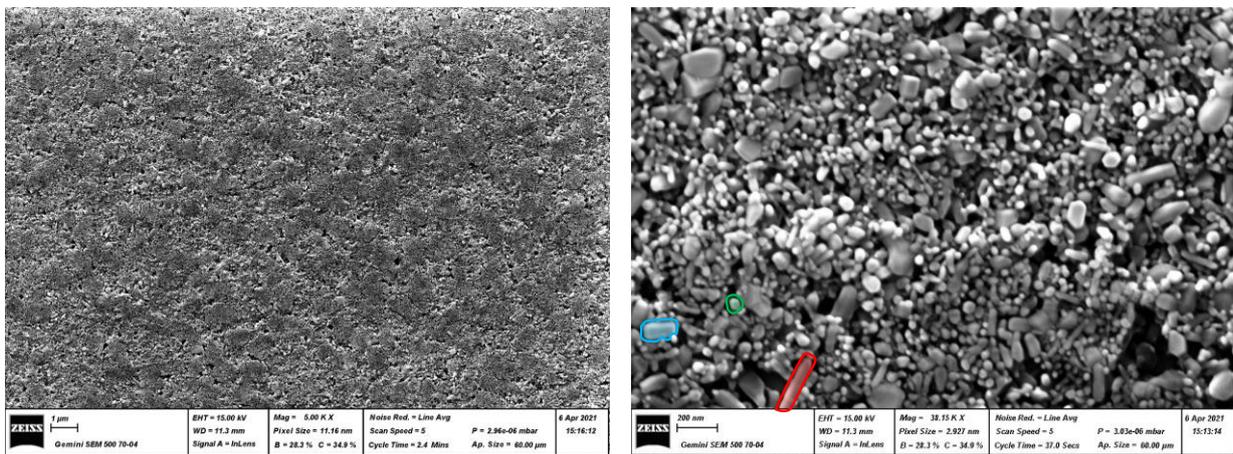


Figure 9 : Images MEB du capteur à base de ZnO à différents grossissements.

Les mesures d'épaisseurs réalisées avec le profilomètre dévoilent une épaisseur de ~ 22.5 μm par screen printing.

Caractérisations électriques

Les caractérisations électriques ont été effectuées pour exposition de 2 minutes avec une concentration de 5 000 ppm de CO₂. La figure 10 présente ainsi la résistance électrique en fonction du temps du capteur à base de ZnO avec une température de fonctionnement de 300°C et une humidité relative de 0% ; et la courbe de la réponse normalisée en fonction de la température et de l'humidité. Notons que le capteur à base de ZnO ne répond pas à une concentration de CO₂ en présence d'humidité.

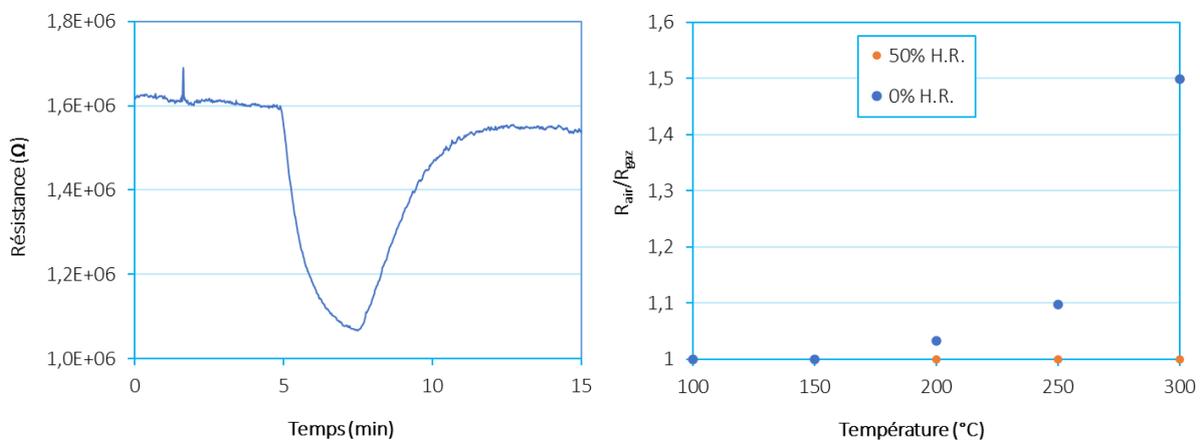


Figure 10 : A gauche) Résistance électrique en fonction du temps du capteur à base de ZnO pour une concentration de 5 000 ppm de CO₂ (2 minutes, 300 °C et 0% HR) ; A droite) Courbes des réponses normalisées du capteur à base de ZnO en fonction de la température en présence de 50% RH et sans humidité.

Le capteur à base de ZnO présente une faible sensibilité au dioxyde de carbone avec une réponse normalisée égale à environ 1,5 pour une température optimale de 300°C et sans humidité. En présence d'humidité, ZnO ne répond pas au CO₂. De plus, sa ligne de base est légèrement instable dans le temps dans la gamme de température étudiée.

D. Oxyde de cuivre – CuO

Présentation du matériau

L'oxyde de cuivre (CuO), ou ténorite, a de nombreuses applications comme par exemple dans les cellules solaires, les électrodes lithium-ion ou encore les capteurs de gaz. Il présente une structure monoclinique et il est considéré comme un semi-conducteur de type p. Au regard de sa résistivité électrique, il présente une large gamme induite par plusieurs facteurs dont la méthode du dépôt de la couche de CuO.

Caractérisations physico-chimiques

L'analyse du spectre FT-IR de la poudre de CuO (Figure 11) révèle les deux pics majeurs situés à 480 et 604 cm^{-1} . Ils correspondent aux modes de symétrie (A_u et B_u) des vibrations de déformation de la liaison Cu-O. Les autres pics observés sont sous formes de traces mais confirment bien la présence seule de CuO. Tel que le pic à 1064 cm^{-1} qui correspond également à la vibration de déformation de la liaison Cu-O. Le pic à 1638 cm^{-1} indique la vibration d'élongation de la liaison Cu-O. La bande d'absorption autour de 3441 cm^{-1} présente sous forme de trace appartient à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison O-H et indique donc la présence d'humidité. De plus, les trois pics apparents à 1638 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} et 1358 cm^{-1} sont respectivement caractéristiques de la vibration des liaisons C-O, C=O et N-H dont leurs présences sont issues de la synthèse des nanoparticules de CuO.

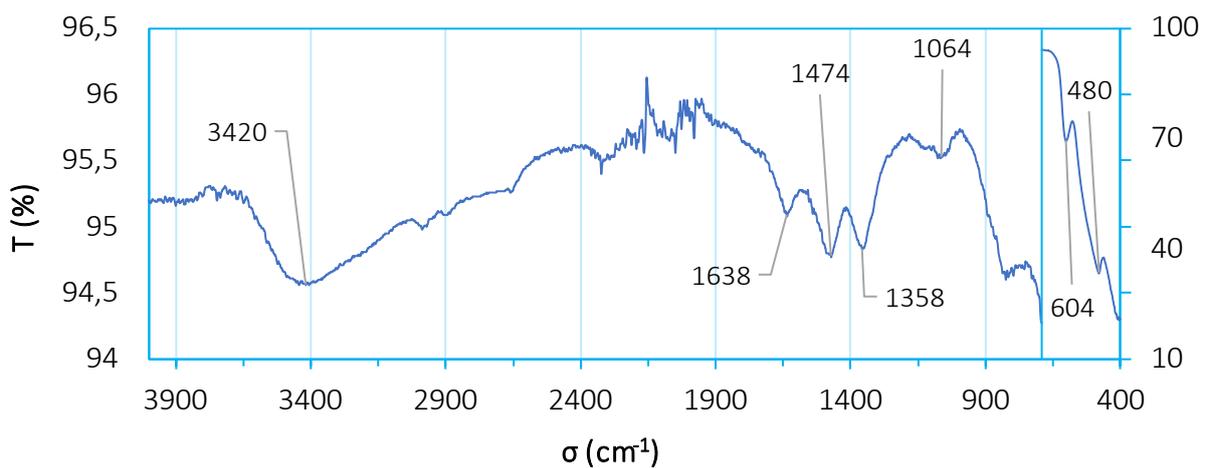


Figure 11 : Spectre FTIR (@298K) en transmission de la poudre de CuO après le procédé de dépôt (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

L'analyse EDX (Figure 12) réalisée présente les raies d'émissions caractéristiques des éléments du cuivre et de l'oxygène dont la stœchiométrie résultante est en accord avec l'oxyde de cuivre. Le taux d'impuretés est quasi inexistant avec une faible déposition de carbone.

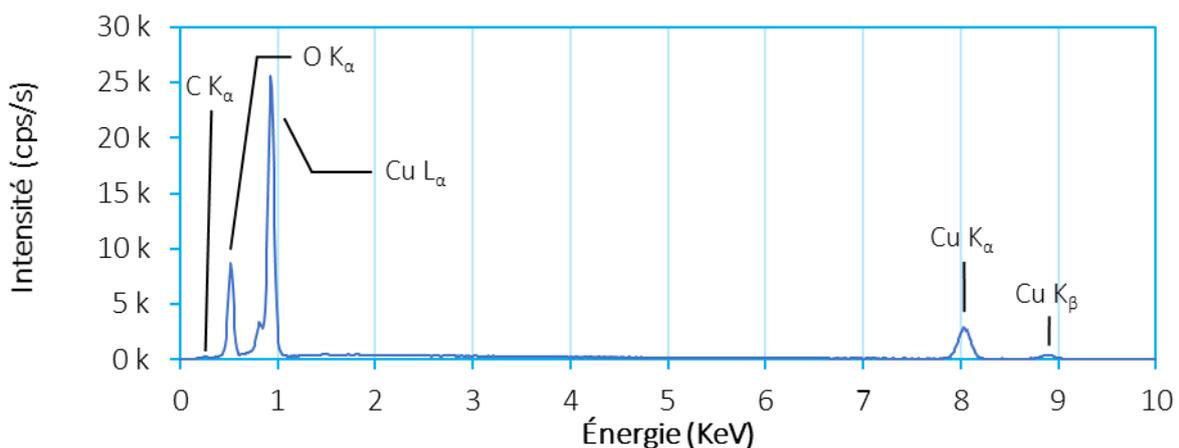


Figure 12 : Spectre EDX du capteur à base de CuO déposé par sérigraphie.

Sur la Figure 13, le diffractogramme montre bien une structure de l'oxyde de cuivre de type ténorite monoclinique en accord avec fiche JCPDS : 00-002-1040. La présence d'autres pics est induite par l'absorption du substrat Si/SiO₂ dont l'offset n'était pas suffisant pour éliminer les pics. La taille des cristallites a été déterminée à 27 nm selon la formule de Scherrer.

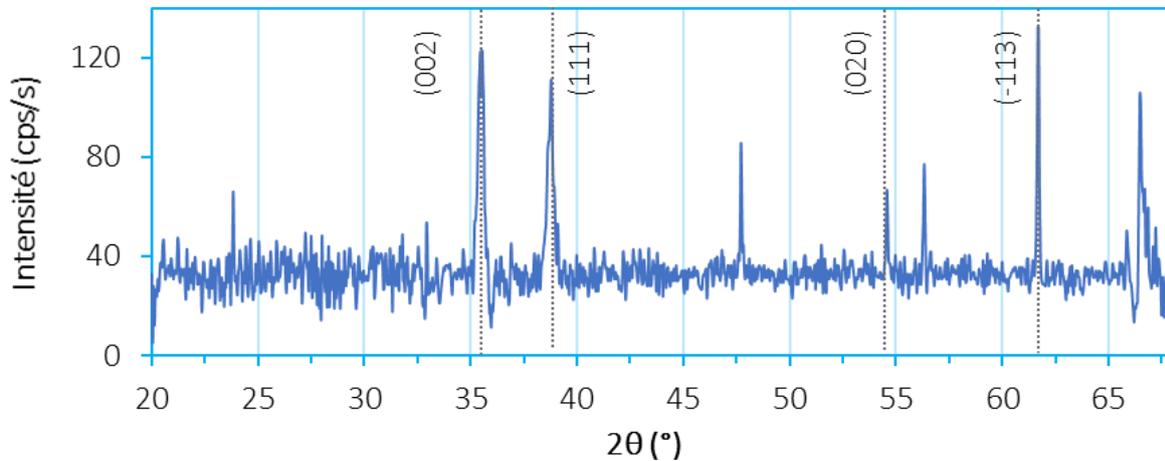


Figure 13 : Diffractogramme de rayonnements X (DRX) de CuO (poudre de la suspension visqueuse déposée par sérigraphie après traitement thermique).

Les images MEB sont présentées suivant deux échelles. Nous avons déterminé une valeur moyenne de la taille des grains, $D_{\text{moy}} \approx 89$ nm. La taille des grains est quatre fois plus grande que celles des cristallites calculées à partir des diffractogrammes de DRX, nous admettons ainsi que nous observons des agrégats sur les acquisitions MEB.

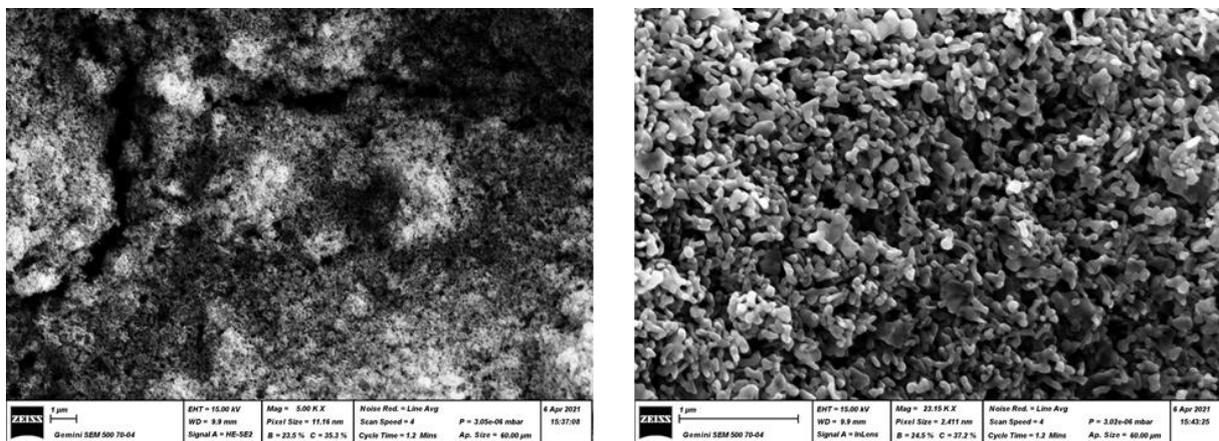


Figure 14 : Images MEB du capteur à base de CuO à différents grossissements.

De plus, les mesures d'épaisseurs révèlent une épaisseur d'environ 13.45 μm pour ces couches de CuO déposées par screen printing.

Caractérisations électriques

Les caractérisations électriques ont été effectuées pour exposition de 2 minutes avec une concentration de 5 000 ppm de CO₂. La figure 15 présente ainsi la résistance électrique en fonction du temps du capteur à base de CuO avec une température de fonctionnement de 320°C et une humidité relative de 50% ; et la courbe de la réponse normalisée en fonction de la température et de l'humidité.

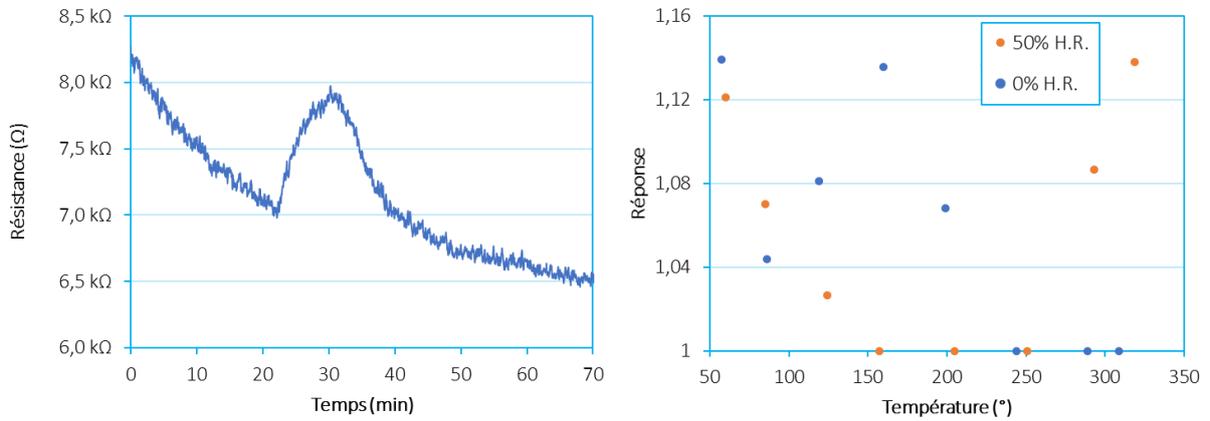


Figure 15 : A gauche) Résistance électrique en fonction du temps du capteur à base de CuO pour une concentration de 5 000 ppm de CO₂ (2 minutes, 320 °C et 50% HR) ; A droite) Courbes des réponses normalisées en fonction de la température en présence de 50% RH et sans humidité.

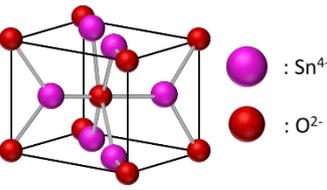
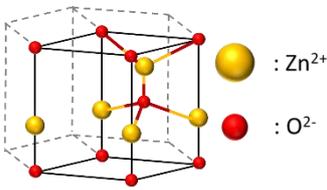
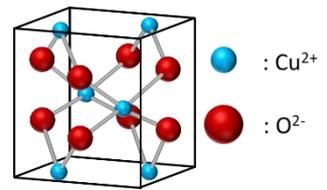
Le capteur à base de CuO présente une faible sensibilité au dioxyde de carbone avec une réponse de $\approx 1,2$ pour une température optimale de 150°C (0 % HR) et 300°C (50 % HR). De plus, sa ligne de base est bruitée et instable dans le temps dans la gamme de température étudiée.

E. Récapitulatif

Nous avons ainsi présenté les caractérisations physico-chimiques et électriques des trois matériaux (SnO_2 , ZnO et CuO) qui ont été choisis pour réaliser l'étude préliminaire. Le Tableau 1 rassemble l'ensemble des propriétés vue ci-dessus pour chaque matériau.

Propriétés physico-chimiques des matériaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des propriétés des matériaux choisies

Matériaux	Type de semi-conducteur	Taille des cristallites (nm)	Taille des Grains (nm)	Structure crystal	Schéma de la structure
SnO_2	n	42	73	Tétragonale	
ZnO	n	56	125	Hexagonale	
CuO	p	27	89	Monoclinique	

Propriétés électriques des matériaux

Le Tableau 2 répertorie pour les trois matériaux la réponse du capteur pour une exposition de 2 minutes de CO_2 d'une concentration de 5 000 ppm. Pour chaque matériau, suivant le taux d'humidité, 0% RH et 50% RH, la valeur la plus élevée de la réponse est donnée en fonction de la température de fonctionnement.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif de la réponse des matériaux pour la détection du CO_2 .

Matériau	SnO_2		ZnO		CuO	
	0	50	0	50	0	50
HR (%)	0	50	0	50	0	50
Température (°C)	200	150	300	-	150	320
$R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ 5 000 ppm de CO_2	1,3	1,5	1,5	-	1,2	1,2

Pour conclure, SnO_2 , ZnO et CuO présentent une faible sensibilité au dioxyde de carbone. Leur ligne de base sont instables dans le temps dont celle de CuO est également bruitée. Par comparaison à BaTiO_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, leurs sensibilités sont faibles. De ce fait, ces matériaux n'ont pas fait l'objet d'une étude aussi approfondie que les deux matériaux choisis et détaillés dans le manuscrit.

Liste de publications et participation aux conférences

ACL : Article avec comité de lecture

- **F. Le Pennec**, El Halabi Amine, S. Bernardini, C. Perrin-Pellegrino, K. Aguir, and M. Bendahan; Comparison of CO₂ sensor performance according to the deposition technique of the sensitive element, International Journal on Advances in Systems and Measurements (IARIA, 2020), vol. 13 (n°3&4), p. 333-342, (hal-03182649)

ACTI : Communications avec actes dans un congrès international

- M. Hijazi, S. Bernardini, **F. Le Pennec**, K. Aguir, J-L Seguin and M. Bendahan; CO₂ gas sensor based on BaTiO₃ thin film deposited via ultrasonic spray; Proceedings IEEE 2018 + POSTER (New Delhi, India)
- M. Hijazi, **F. Le Pennec**, S. Bernardini, J-L Seguin, K. Aguir, C. Perrin-Pellegrino and M. Bendahan; Synthesis of BaTiO₃-CuO mixed oxides for CO gas sensing; Proceedings IMCS 2020 + ORAL (Montréal, Canada)
- **F. Le Pennec**, El Halabi Amine, S. Bernardini, C. Perrin-Pellegrino, K. Aguir, and M. Bendahan; Screen Printed BaTiO₃ for CO₂ Gas Sensor, ALLSENSORS 2020, **Prix «Best Paper Award»** + ORAL (valence, Espagne)
- **F. Le Pennec**, El Halabi Amine, S. Bernardini, C. Perrin-Pellegrino, K. Aguir, and M. Bendahan; BaTiO₃ sensitive film enhancement for CO₂ detection; Proceedings IEEE 2020, Sensor Materials, Processing and Fabrication + ORAL (Rotterdam, Pays-Bas)
- **F. Le Pennec**, L. Le Roy; C. Perrin-Pellegrino, M. Bendahan, and S. Bernardini; Influence of Lanthanum Oxycarbonate Deposition on Carbon Dioxide Detection,"IEEE sensors 2021, Australia", (2021) <https://2021.ieee-sensorsconference.org/>

Communication dans un congrès national

- **F. Le Pennec**, S. Bernardini, and M. Bendahan, Développement de micro-capteurs chimiorésistifs pour la mesure de Dioxyde de Carbone (CO₂) dans l'air intérieur, The 4th annual workshop of the IEEE SENSORS France Chapter-2021 – Marseille, November 18 -19.

Présentations internes :

- **F. Le Pennec** ; Journée DETECT, 27/05/2019, Marseille, présentation orale
- **F. Le Pennec** ; Journée recherche IUT Aix-Marseille, 02/04/2019, Aix-en-Provence, présentation orale
- **F. Le Pennec** ; journée de l'IM2NP 2019, 11 Juin, Peypin : prix poster 1^{ère} année de thèse

Résumé

L'OMS estime à environ 3,8 millions, le nombre de décès par an provoqué par la pollution intérieure. De ce fait, le suivi de la qualité de l'air intérieur est un des sujets de préoccupations de la santé publique. Le renouvellement de l'air se présente comme une solution simple et efficace face à ce danger. La mesure du niveau du dioxyde de carbone (CO₂) est un bon indicateur du confinement de l'air. Son évaluation éviterait l'accumulation de particules polluantes.

Les micro-capteurs de type « chemiresistor » présentent de nombreux avantages, tels que leur forte sensibilité, leur miniaturisation, leur faible coût. Le phénomène de détection s'établit sur la variation de la résistance électrique de l'élément sensible en réponse à un taux d'adsorption du gaz. Mes travaux de recherches se sont concentrés sur l'étude de la couche sensible. Deux matériaux ont été sélectionnés : le titanate de baryum (BaTiO₃) et le dioxyde de lanthane (La₂O₂CO₃).

La première étape de mes travaux a concerné l'élaboration de la couche sensible. Nous avons utilisé la méthode de dépôt par screen printing, technique simple, rapide et peu coûteuse. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet de la morphologie sur la sensibilité du matériau. Différentes techniques de caractérisations physico-chimiques ont ainsi été utilisées (DRX, MEB et FTIR). De ce fait, la structure cristalline et la morphologie ont pu être déterminées ainsi que l'identification des substances chimiques présentes dans nos matériaux.

Lors de l'évaluation des performances de nos capteurs, nous avons étudié l'effet de la température de fonctionnement et l'influence de l'humidité sur la réponse. Nos résultats ont montré que les capteurs réalisés à base de La₂O₂CO₃ présentent les meilleures performances, avec une très forte sensibilité ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}} = 6,7$; @400 ppm (CO₂), 290°C & 50% H.R.) et un très bon taux de répétabilité ($C_v = 2,65$ % ; @400 ppm (CO₂), 290°C & 50% H.R.). La réduction de la porosité (effet de broyage) nous a permis d'avoir une résistance électrique suffisamment basse pour être mesurable. De plus, nos résultats montrent que la présence d'humidité et la morphologie induite ont une forte influence sur la détection du CO₂.

Mots clés : dépôts de films sensibles, détection de CO₂, microcapteurs de gaz suivi de la qualité de l'air, caractérisations électriques, caractérisations physico-chimiques

Abstract

The WHO estimates that around 3.8 million deaths per year are caused by indoor pollution and therefore indoor air quality is a matter of public health concern. The air renewal is presented as a simple and an effective solution to this serious threat. Measuring the level of carbon dioxide (CO₂) has proven to be a good indicator of air containment. Its sensing would prevent the accumulation of polluting particles.

Micro-sensors of the chemiresistor type have many advantages, such as their sensitivity, their miniaturization, their low cost. The detection phenomenon is based on the variation in the electrical resistance of the sensing element in response to an adsorption rate of the gas. My research work focused on its study and in particular on its selection. Among several materials, I selected two materials: barium titanate (BaTiO₃) and lanthanum dioxycarbonate (La₂O₂CO₃). This choice of materials was motivated by the existing literature and our first experimental results which show good sensitivity to CO₂.

The first stage of my work was the realization of the sensitive layer. We used the deposition by screen printing to study the effect of morphology on the sensitivity of the material. From a rapid heat treatment of the sensitive layer after deposition (450 ° C for 3 minutes), we validated the material used from DRX, SEM and FTIR. As a result, the crystal structure and the morphology were determined as well as the identification of the chemical species present in our materials.

During the first stage of evaluating our sensor performances, we determined the operating temperature and the influence of humidity on the sensor responses. Our results indicate that La₂O₂CO₃ exhibits better sensitivity than BaTiO₃. Lanthanum dioxycarbonate obtains the best performance with very high sensitivity ($R_{\text{gas}} / R_{\text{air}} = 6.7$; @ 400 ppm (CO₂), 290 ° C & 50% RH) and a very good repeatability rate even at lower concentration ($C_v \approx 2.65\%$; @ 400 ppm (CO₂), 290 ° C & 50% RH). The decreasing porosity (grinding effect) allowed us to obtain a sufficiently low electrical resistance to be measured by our acquisition system. In addition, our results show that the presence of humidity and the morphology have both a strong influence on the detection of CO₂.

Keywords: *sensitive film deposition, CO₂ detection, gas microsensors, air quality monitoring, electrical characterizations, physico-chemical characterizations*