THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD

Ecole doctorale n°37
Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques
Doctorat de Chimie des Matériaux

Par
Monsieur MOUSSA Naguy

Contribution au développement de capteurs d'hydrogène à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs par projection plasma de solution : détection de fuites d'hydrogène dans l'air et quantification en milieu anoxique

Thèse présentée et soutenue à Sevenans, le 12 décembre 2025

Composition du Jury :

Monsieur Guipont Vincent	Chargé de recherche – MINES ParisTech	Rapporteur
Monsieur Debliquy Marc	Professeur – Université de Mons	Rapporteur
Monsieur Jouiad Mustapha	Professeur – Université de Picardie Jules Verne	Président, Examinateur
Monsieur Liao Hanlin	Professeur – Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Directeur de thèse
Madame Costil Sophie	Professeur – Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Co-directrice de thèse
Monsieur Impellizzeri Eric	Ingénieur – General Electric Vernova	Co-encadrant de thèse
Monsieur Molière Michel	Docteur Ingénieur – Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Invité
Monsieur Guillien Térence	Ingénieur – STEIM SA	Invité
Monsieur Biehler Pierre	Ingénieur – General Electric Vernova	Invité
Monsieur Walter Dominique	Ingénieur – General Electric Vernova	Invité

Remerciement

Ce manuscrit marque l'aboutissement de plusieurs années de recherche. Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers les personnes et institutions dont le soutien, qu'il soit scientifique, technique, moral ou financier, a été essentiel à la réalisation de ce projet.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Hanlin LIAO, Sophie COSTIL et Michel MOLIERE. Votre encadrement complémentaire, votre confiance, votre disponibilité et votre bienveillance sans faille tout au long de ces trois années ont été essentiels. Hanlin, je te remercie sincèrement pour ton expertise unique sur les procédés de projection thermique. Ta vision exigeante et ton intégrité scientifique ont été des modèles pour moi. Merci de m'avoir transmis ton goût pour l'excellence et de m'avoir guidé avec autant de justesse durant ces années de recherche. Sophie, ta rigueur scientifique, tes conseils avisés sur la caractérisation des matériaux et tes relectures minutieuses ont été essentiels à la qualité de ce travail. Plus encore, je tiens à te remercier pour ton soutien moral et émotionnel qui ne m'a jamais fait défaut ; ta bienveillance a été un pilier indispensable tout au long de ce doctorat. Michel, merci pour ton regard industriel pragmatique, ta connaissance approfondie des enjeux énergétiques, ta capacité à replacer constamment ce travail dans son contexte applicatif, et ton accompagnement constant dans toute les phases d'amélioration des productions écrites de ces trois années.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury. Je remercie le Professeur Mustapha JOUIAD pour avoir accepté d'examiner mon travail et d'en présider le jury. J'adresse une reconnaissance toute particulière au Professeur Marc DEBLIQUY. Membre fidèle de mes comités de suivi individuel de thèse (CSI) tout au long de ces années, je suis profondément touché qu'il ait tenu à conserver son rôle de rapporteur et à assurer sa participation à ma soutenance malgré des soucis de santé préoccupants. Son dévouement et la pertinence constante de ses conseils m'honorent grandement.
Mes remerciements s'adressent enfin à Monsieur Vincent GUIPONT pour le temps consacré à la relecture rigoureuse de ce manuscrit en qualité de rapporteur, ainsi que pour les discussions scientifiques passionnantes qui ouvrent des perspectives précieuses pour la suite de ce projet.

Je remercie également Monsieur Eric GAVIGNET, membre de mon comité de suivi individuel de thèse, pour ces questions pertinentes et ces suggestions constructives lors de nos réunions. Enfin, ma reconnaissance va à l'ensemble des collègues du laboratoire ICB-PMDM de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard, dont l'environnement scientifique stimulant et les discussions informelles ont enrichi ma réflexion. Je n'oublie pas les échanges fructueux avec les partenaires industriels de ce projet CIFRE, GE

Vernova, McPhy, NaTran et STEIM, dont les perspectives ont ancré cette recherche dans des problématiques concrètes.

La réalisation expérimentale de cette thèse, notamment l'optimisation exigeante du procédé SPPS et la caractérisation fine des dépôts, doit beaucoup au soutien technique reçu. Je remercie chaleureusement Joel CHAUVELLOT, Christian ADAM, Pierre BERTRAND et Sihao DENG pour leur maîtrise technique de l'installation de projection plasma et leur aide précieuse lors des nombreuses campagnes d'essais. Je remercie chaleureusement Régis PARVAUD pour son assistance essentielle sur les analyses par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Ma gratitude s'étend également au Professeur Cécile LANGLADE (ICB-PMDM) pour son expertise et son aide sur les caractérisations par Diffraction des Rayons X (DRX) et Spectroscopie Raman. La conception, la construction et l'exploitation du banc d'essai automatisé ont été une entreprise collective majeure. Je tiens particulièrement à remercier Eric IMPELLIZZERI, Pierre BIEHLER et Dominique WALTER ainsi que l'ensemble des ingénieurs spécialisés de GE Vernova pour leur implication dans la conception, la gestion des risques, la méthodologie de projet et la réalisation de la documentation technique. Un immense merci à Térence GUILLIEN de la société STEIM, dont l'engagement a été total, de la fabrication à l'automatisme, la mise en service et l'accompagnement constant durant I toutes les phases d'essais des capteurs ; sa bienveillance et sa bonne humeur ont été grandement appréciées. Je remercie également Jean-Luc FABRE (NaTran) pour son suivi attentif du projet et ses conseils avisés tout au long de ces trois années. Ma reconnaissance va aussi à mon manager industriel chez GE Vernova, Pierre MONTAGNE, pour sa bienveillance, son aide dans la gestion des priorités, la confiance accordée pour ma prise d'autonomie et pour m'avoir orienté vers les personnes qualifiées de l'entreprise. Je n'oublie pas Pierrick PATULA pour la gestion financière cruciale du banc et des consommables, sa participation active aux discussions techniques, sa mobilisation du personnel qualifié et son aide déterminante dans la recherche de solutions pour l'extension du contrat. Enfin, je remercie Cédric DUPUIS de McPhy pour son implication dans ce projet collaboratif.

Ce projet de thèse a bénéficié d'un financement dans le cadre d'une convention CIFRE, cofinancée par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) et le consortium d'entreprises partenaires : General Electric Vernova, McPhy, NaTran et STEIM. Je remercie sincèrement ces institutions et entreprises pour leur engagement financier et leur confiance, qui m'ont permis de mener à bien ce projet de recherche dans d'excellentes conditions matérielles et en lien direct avec des enjeux industriels majeurs de la filière hydrogène.

Enfin, sur un plan plus personnel, cette thèse n'aurait pu aboutir sans le soutien indéfectible de mes proches. Je tiens à remercier du fond du cœur mon épouse, Soukaina. Toi qui partages ma vie depuis plus de sept ans, merci d'avoir accepté de quitter Paris pour m'accompagner à Belfort dans cette aventure doctorale ; ta patience infinie, ta

compréhension face aux exigences de la thèse, ton réconfort dans les moments difficiles, ta joie de vivre et ton amour sans faille ont été ma plus grande force. L'arrivée de notre fils, Arone, l'année dernière, a apporté une nouvelle lumière dans ma vie et une motivation supplémentaire à ce parcours. Je remercie chaleureusement mes parents, Fatima et William, ainsi que ma sœur Isphana, pour leur confiance, leurs encouragements constants et leur soutien depuis toujours. Une pensée toute particulière va à ma tante Linda, qui m'a toujours soutenu et épaulé durant mes études, et à tous les membres de ma famille. Merci également à mes amis : à Omar, mon ami et binôme depuis nos études universitaires ; à Fatimatou, Alexandre et Stéphan, compagnons de route CIFRE chez GE Vernova depuis le début ; ainsi qu'à l'ensemble des doctorants de l'équipe ICB-PMDM – Hassan, Franck, Mohamed, Xinge, Kaichun, Jinyoung, Salima – pour les moments partagés, l'entraide et l'ambiance conviviale au laboratoire. Votre présence et votre amitié ont été essentielles à mon équilibre et ont rendu cette expérience doctorale bien plus agréable. Enfin, un grand merci à Sébastien CAILLAT et Claire ROSEVEGUE qui m'ont soutenu et épaulé durant toute mes études universitaires, de la recherche de stages d'études en passant par ma candidature pour ce doctorat, à mon installation à Belfort.

Introduction générale

La transition énergétique mondiale, motivée par l'impératif de décarbonation pour atteindre la neutralité carbone, a positionné le dihydrogène (H_2), communément appelé hydrogène, comme un vecteur énergétique d'avenir incontournable. Son potentiel à se substituer aux combustibles fossiles dans des secteurs critiques tels que l'industrie lourde, la mobilité et la production d'électricité en fait une pièce maîtresse des stratégies climatiques internationales. La diversification des filières de production, illustrée par le concept de "l'arc-en-ciel de l'hydrogène", témoigne de cette dynamique. Si la production repose encore majoritairement sur des procédés émetteurs de dioxyde de carbone (hydrogène "gris" ou "bleu"), une part croissante s'oriente vers des méthodes durables, notamment l'électrolyse de l'eau alimentée par des énergies renouvelables, donnant naissance à l'hydrogène "vert". C'est l'essor de cette filière décarbonée qui constitue le principal moteur du déploiement de l'économie de l'hydrogène.
La mise en place d'une telle économie repose sur une chaîne de valeur complexe et intégrée, englobant la production, le stockage (par compression ou liquéfaction), le transport et la distribution (par pipelines ou par voie routière), et enfin l'utilisation finale. La viabilité et la sécurité de cette chaîne ne dépendent pas seulement d'avancées technologiques sur chaque maillon, mais aussi et surtout d'une maîtrise rigoureuse des aspects sécuritaires et d'un contrôle précis des procédés opérationnels à chaque étape.

Le déploiement à grande échelle de l'hydrogène est intrinsèquement lié au développement de technologies de détection et de quantification performantes. Cette nécessité est dictée par les propriétés physico-chimiques singulières de la molécule H_2 : sa faible densité, sa diffusivité très élevée qui facilite les fuites, sa très large plage d'explosivité dans l'air (de 4 % à 74 % en volume), sa faible énergie minimale d'inflammation, et le caractère invisible de ses flammes. L'ensemble de ces caractéristiques en fait un gaz particulièrement difficile à confiner, à maîtriser et, par conséquent, à détecter.
C'est précisément dans ce contexte que les travaux de cette thèse ont été initiés pour répondre à un double besoin industriel critique, qui constitue la problématique centrale de cette recherche :

- Le premier axe concerne la **sécurité des opérations** et vise le développement de capteurs fiables pour la **détection de fuites d'hydrogène dans l'air**. Cet enjeu est transversal à l'ensemble de la chaîne de valeur, depuis les sites de production par électrolyse jusqu'aux turbines à gaz de valorisation énergétique, en passant par les infrastructures de transport. L'objectif est de prévenir la formation d'atmosphères explosives en détectant des concentrations de H_2 allant de quelques centaines de ppm (parties par million) jusqu'à sa Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) de 4 % v/v, avec des temps de réponse et de récupération inférieurs à 10 secondes pour permettre une intervention rapide.

- Le second axe, plus complexe et novateur, porte sur le **contrôle des procédés** et la **quantification précise de l'hydrogène dans des mélanges de gaz naturel (H_2NG) en milieu anoxique (plus tard appelé "anaérobie")**, c'est-à-dire en l'absence d'oxygène. Cette mesure est cruciale pour garantir l'efficacité, la stabilité et l'intégrité d'équipements industriels tels que les turbines à gaz, dont les paramètres de combustion doivent être ajustés en temps réel en fonction de la composition du combustible. Ce scénario représente un défi scientifique et technologique majeur, car l'absence d'oxygène rend inopérants les mécanismes de détection conventionnels sur lesquels repose la majorité des capteurs de gaz actuels. Ainsi, cette contrainte industrielle ne se limite pas à un cahier des charges exigeant ; elle nécessite de dépasser les mécanismes de détection fondamentaux et d'explorer des alternatives encore peu connues.

Face à ce double impératif, une analyse comparative des technologies de détection existantes (optiques, acoustiques, catalytiques, électrochimiques, etc.) a conduit à retenir la technologie des capteurs chimiques résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS). Ce choix est motivé par une combinaison d'avantages particulièrement pertinents pour un déploiement industriel à grande échelle : une bonne sensibilité intrinsèque aux gaz réducteurs, des temps de réponse potentiellement très courts, un faible coût de production et une taille réduite facilitant leur intégration massive dans les infrastructures.
Cependant, cette technologie n'est pas exempte de verrous technologiques. Des défis importants subsistent, notamment en ce qui concerne la sélectivité face à d'autres gaz, la stabilité des performances à long terme et la reproductibilité de fabrication, qui freinent encore leur développement à un niveau industriel robuste. Il est aujourd'hui admis que le franchissement de ces obstacles passe par une maîtrise fine de l'ingénierie du matériau constituant la couche sensible du capteur.
Dans cette optique, les travaux se sont concentrés sur deux matériaux de référence pour la détection de gaz : le **dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO).** Ces deux oxydes de type n sont reconnus pour leur sensibilité à l'hydrogène et présentent, selon la littérature, un potentiel pour un fonctionnement en conditions anaérobies. L'hypothèse centrale de ce travail est que les performances métrologiques de ces capteurs sont intrinsèquement gouvernées par les caractéristiques microstructurales de la couche sensible. Par conséquent, l'objectif est d'élaborer des matériaux présentant des attributs spécifiques : une taille de cristallites nanométrique pour maximiser les effets de surface et de volume, une porosité interconnectée pour faciliter la diffusion des gaz jusqu'aux sites actifs, et une grande surface spécifique pour multiplier les points d'interaction entre le gaz et le matériau.

Pour obtenir ces microstructures, la projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) a été sélectionnée comme voie technologique clé pour sa capacité à élaborer, en une seule étape, des couches d'oxydes nanostructurées à partir de précurseurs chimiques en solution. Cette approche offre une grande flexibilité grâce aux multiples paramètres

permettant de contrôler finement la microstructure finale du revêtement, mais leur interaction complexe rend l'optimisation empirique difficile.
Face à ce défi, une stratégie d'optimisation structurée et statistique, basée sur la méthode des plans d'expériences de Taguchi, a été adoptée. Cette approche systématique vise non seulement à identifier les paramètres les plus influents mais aussi à concevoir un procédé robuste, dont les résultats sont peu sensibles aux variations non contrôlables.
L'utilisation de la SPPS comme outil d'ingénierie multi-échelle a permis de révéler un conflit inhérent à la conception des capteurs. Les conditions de procédé favorisant des cristallites fines (faible énergie plasma) sont antagonistes à celles maximisant la rugosité de surface (haute énergie plasma). Ce conflit au niveau du procédé se traduit par une opposition entre la sensibilité (théoriquement favorisée par des grains fins) et la cinétique de détection (théoriquement améliorée par une surface développée importante c'est-à-dire rugueuse et poreuse). La SPPS n'est donc pas qu'un outil de fabrication, mais un instrument permettant de cartographier et de comprendre cet espace de compromis, des paramètres du procédé à la performance du capteur.

Ainsi, en réponse aux verrous technologiques et scientifiques identifiés, ce travail de thèse apporte plusieurs contributions majeures qui s'articulent autour de trois axes principaux.
Le premier axe réside dans **la maîtrise du procédé SPPS pour l'ingénierie de matériaux sur mesure**. Grâce à une stratégie expérimentale robuste combinant une étude de criblage et un plan d'expériences de type Taguchi, des relations quantitatives et robustes entre les paramètres du procédé et la microstructure des oxydes ont été établies. Cette démarche a notamment mis en lumière le rôle fondamental de la chimie du précurseur, révélant des mécanismes de formation distincts pour le ZnO (contrôle thermodynamique) et le SnO_2 (contrôle cinétique). Cette découverte positionne la SPPS non plus comme une simple technique de dépôt, mais comme un réacteur thermochimique complexe dont la maîtrise est essentielle pour une ingénierie rationnelle des matériaux.
La deuxième contribution porte sur **l'élucidation des relations complexes entre la microstructure des couches et leurs propriétés de détection en milieu aérobie**. Les tests fonctionnels des capteurs ont permis de confronter les hypothèses théoriques à la réalité expérimentale, avec des résultats nuancés. Si l'hypothèse selon laquelle des cristallites plus fines confèrent une sensibilité accrue a été validée pour le système ZnO, elle a été invalidée pour le SnO_2. Cette divergence a permis de mettre en évidence la compétition critique entre la "fonction récepteur" (l'efficacité de l'interaction gaz-surface, favorisée par la porosité) et la "fonction transducteur" (l'efficacité du transport de charge au sein du matériau, favorisée par la connectivité des grains fins). L'identification de ce compromis fondamental à plusieurs niveaux (procédé et performance) constitue une conclusion scientifique majeure de ce travail.
Enfin, la troisième et plus novatrice contribution de ce travail est **la démonstration de la capacité de ces capteurs à fonctionner en milieu anaérobie**, ouvrant la voie à des applications jusqu'alors inaccessibles pour cette technologie. Ce résultat fournit une preuve expérimentale de l'activation d'un mécanisme de détection alternatif, indépendant de l'oxygène atmosphérique. Le comportement observé a pu être corrélé

avec le Mécanisme à Oxygène Réticulaire (LOM), un modèle théorique émergent, apportant ainsi une validation expérimentale significative à ce concept. De plus, cette étude a révélé que l'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau intrinsèquement plus adapté que le dioxyde d'étain (SnO_2) pour cette application, en raison de sa capacité de récupération partielle après exposition à l'hydrogène.

Afin de présenter de façon progressive la démarche scientifique suivie lors de ce travail, ce manuscrit est structuré en plusieurs chapitres successifs depuis la définition de la problématique jusqu'à la validation des solutions proposées.

- Le **chapitre 1** dresse un état de l'art exhaustif, présentant le contexte de l'économie de l'hydrogène, une analyse comparative des technologies de détection de gaz, une revue détaillée des mécanismes d'interaction gaz-surface pour les capteurs MOS, y compris les modèles pour le milieu anaérobie, et un panorama des procédés de fabrication des couches sensibles.
- Le **chapitre 2** décrit la méthodologie expérimentale. Il détaille l'ensemble du matériel et des méthodes mis en œuvre, avec un accent particulier sur le procédé SPPS, les différentes techniques de caractérisation physico-chimique des matériaux, ainsi que la conception, la construction et la validation du banc d'essai automatisé pour les tests de détection de gaz.
- Le **chapitre 3** est consacré à l'optimisation du procédé SPPS et à l'ingénierie des microstructures. Il expose la démarche d'optimisation statistique par plans d'expériences de type Taguchi et analyse les relations quantitatives établies entre les paramètres du procédé et les propriétés microstructurales des couches de ZnO et SnO_2. Ce chapitre se conclut par la définition de protocoles de fabrication optimisés.
- Le **chapitre 4** présente la caractérisation des performances de détection des capteurs. Il analyse et interprète les résultats des tests fonctionnels menés en milieu aérobie (détection de fuites) et en milieu anaérobie (quantification dans le gaz naturel), permettant de valider les hypothèses de travail et d'établir la corrélation finale entre la microstructure et les performances.
- Enfin, une **conclusion générale** synthétise les contributions scientifiques et technologiques principales de la thèse, discute les limites identifiées et propose des **perspectives de recherche** à court, moyen et long terme visant à lever les verrous technologiques restants en vue d'une application industrielle.

Ce travail est issu d'une collaboration entre les entreprises General Electric, McPhy, NaTran et STEIM avec le laboratoire ICB-PMDM de l'Université de Technologies de Belfort-Montbéliard (UTBM).

Table des matières

Remerciement I

Introduction générale IV

Chapitre 1 – Etude bibliographique 1

Introduction 2

I. Généralités sur la détection de gaz 6

II. Méthodes de détection de gaz combustibles 7

1. Chromatographie phase gaz 7
2. Méthode spectrométrique : Spectrométrie Raman 9
3. Capteurs optiques 10
4. Capteurs acoustiques 13
5. Capteurs électrochimiques 15
6. Capteur catharométrique 16
7. Capteurs catalytiques 17
8. Capteurs résistifs 19
9. Capteurs à fonction de travail 21

III. Mécanismes d'interaction du gaz cible avec les capteurs résistifs à oxydes métalliques semi-conducteurs 24

1. Mécanisme fondamental 24
2. Rôle de l'oxygène dans le processus de détection de l'hydrogène 26
3. Détection de l'hydrogène en environnement anaérobique 28

3.1. Rôle de l'oxygène réticulaire et des vacances d'oxygène 29
3.2. Cas expérimentaux 31
3.3. Défis et limitations majeurs de la détection anaérobie pour les capteurs MOS 33
3.4. Approches alternatives et modifications pour l'opération sans oxygène 36

IV. Matériaux : choix, contrôle de la microstructures et procédés de fabrication 40

4. Matériaux courants 40

1.1. Dioxyde d'étain (SnO_2) 40

1.2. Oxyde de zinc ZnO ... 45
1.3. Autres Matériaux MOS ... 48
1.4. Eléments dopants ... 50
5. Caractéristiques structurales des matériaux et performances de détection des capteurs MOS ... 51
2.1. Influence de la taille des grains et de la cristallinité ... 52
2.2. Influence de la porosité et de la surface spécifique (SSA) ... 53
2.3. Influence de la morphologie (0D, 1D, 2D, 3D) ... 53
2.4. Influence des défauts cristallins ... 55
2.5. Lien quantitatif avec les performances clés ... 56
6. Procédés usuels de formation des dépôts ... 59
3.1. Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD - Physical Vapor Deposition) ... 59
3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition) ... 64
3.2. Procédés Sol-Gel ... 65
3.3. Sérigraphie (screen printing) ... 66
3.4. Synthèse hydrothermale ... 68
3.5. Electrofilage (electrospinning) ... 69
3.6. Dépôt de Couches Atomiques (ALD - Atomic Layer Deposition) ... 70
3.7. Coprécipitation ... 72
3.8. Projection thermique (Thermal Spray) ... 74
Conclusion du chapitre 1 ... 77
Chapitre 2 – Méthodologie de recherche et matériels ... 79
I. La projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) pour le dépôt de couches minces MOS ... 80
1. Principes fondamentaux ... 80
2. Système de projection plasma ... 81
2.1. Torche plasma Oerlikon Metco F4 ... 81
2.2. Système d'injection de la solution de précurseurs métalliques ... 82
2.3. Substrat : alumine standard et plateformes d'alumine fonctionnalisées ... 83
II. Méthodologie expérimentale pour la fabrication des couches MOS ... 85
1. Préparation des solutions de précurseurs SnO_2 et ZnO ... 85
2. Paramètres du procédé SPPS : stratégie d'optimisation ... 86
3. Protocole de dépôt sur substrat standards et à électrodes interdigitées 87

4. Stratégie d'optimisation des paramètres du procédé SPPS : plan d'expérience 88
4.1. Etude préliminaire et définition de l'espace de conception 89
4.2. Stratégie d'optimisation statistique : le plan d'expérience Taguchi 90
III. Caractérisation des couches MOS 91
1. Analyse de morphologie, d'épaisseur et de taille de grain 91
1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 91
1.2. Diffraction des Rayons X (DRX) 92
2. Evaluation de la topographie de surface et de la surface spécifique ... 93
2.1. Microscope numérique : reconstruction 3D de surface pour l'évaluation de la rugosité 93
3. Spectrométrie Raman : identification chimique et évaluation stœchiométrique 95
IV. Evaluation des performances des capteurs d'hydrogène 98
1. Conception et construction du banc d'essai automatisé pour capteur 98
1.1. Système d'alimentation des gaz 99
1.2. Contrôle des conditions opératoires des essais 100
1.3. Interface électrique et système d'acquisition de données 101
1.4. Conformité aux Directives de Sécurité 101
2. Protocoles de test des capteurs de gaz et critères de performance .. 103
2.1. Essais de Caractérisation Statique 103
2.2. Essais de caractérisation dynamique 104
V. Conclusion du chapitre 2 105
Chapitre 3 – Optimisation du protocole SPPS pour l'élaboration de couches sensibles nanostructurées 106
I. Etude préliminaire : criblage des paramètres SPPS pour la conception d'un plan de Taguchi 108
1. Sélection des précurseurs 110
1.1. Précurseurs de ZnO 110
1.2. Précurseurs de SnO_2 111
2. Sélection du solvant 112
3. Détermination de la concentration de précurseurs en solution 114
4. Détermination du nombre de cycles de balayage 116
5. Ajustement de la plage de débit d'hydrogène 118

6. Débits d'injection de solution 120

II. Stratégie d'optimisation statistique : le plan d'expériences de Taguchi 121

1. Définition des facteurs, niveaux et matrice expérimentale 121

2. Optimisation des propriétés des couches minces de ZnO 122

2.1. Influence des paramètres SPPS sur la taille des cristallites de ZnO 123

2.2. Influences des paramètres SPPS sur la rugosité de surface (Sa) 126

2.3. Influences des paramètres SPPS sur l'homogénéité de surface 128

2.4. Exemples de caractérisations MEB des dépôts de ZnO de l'étude de Taguchi 131

2.5. Conclusion de l'étude des effets des paramètres SPPS sur les dépôts de ZnO : recettes d'optimisation 133

3. Optimisation des propriétés des couches minces de SnO_2 136

3.1. Influence des paramètres SPPS sur la taille des cristallites 136

3.2. Influence des paramètres SPPS sur la rugosité de surface (Sa) et la surface développée (Sdr) 138

3.3. Influence des paramètres SPPS sur l'homogénéité de surface de SnO_2 141

3.4. Exemples de caractérisation MEB des dépôts de SnO_2 du plan de Taguchi 143

3.5. Conclusion de l'étude des effets des paramètres SPPS sur les dépôts de SnO_2 : recettes d'optimisation 146

III. Comparaison des processus de formation des dépôts de ZnO et SnO_2 : implications pour la fabrication des capteurs 148

1. Comparaison des facteurs d'influence : ZnO vs SnO_2 148

2. Recommandations finales pour l'élaboration des couches sensibles 149

3. Caractérisations structurales des couches optimisées 151

3.1. Validation morphologique des configurations optimisées 151

3.2. Validation de la nanocristallinité des configurations optimisées 153

3.3. Analyse par spectroscopie Raman 157

3.4. Caractérisation topographique et validation quantitative 160

Conclusion du chapitre 3 162

Chapitre 4 – Caractérisation des Performances de Détection des Capteurs MOS 164

I. Évaluation des performances en milieu aérobie : détection de fuites de H_2 dans l'air 166

1. Détermination de la température de fonctionnement optimale 166

1.1. Contexte théorique 167

1.2. Présentation et analyse des données ... 167
2. Caractérisation de la réponse et de la sensibilité à l'hydrogène ... 171
2.1. Contexte théorique ... 171
2.2. Analyse des réponses et courbes de calibration ... 172
2.3. Validation de l'hypothèse de sensibilité : effet de la taille des cristallites ... 174
2.4. Stabilité de la réponse ... 176
3. Analyse des cinétiques de détection : temps de réponse et de récupération ... 176
3.1. Méthodologie de calcul ... 176
3.2. Présentation des données ... 177
3.3. Analyse et interprétation ... 179
3.4. Discussion de l'hypothèse relative à l'effet de la cinétique ... 180
4. Synthèse des performances des capteurs en milieu aérobie ... 180
II. Évaluation des performances en milieu anaérobie : mesure des concentrations d'hydrogène dans les gaz naturels (CH_4) ... 181
1. Comportement de la ligne de base et réponse à l'hydrogène ... 181
Analyse du changement de régime ... 181
2. Réponse à l'hydrogène et mécanismes de détection alternatifs ... 183
2.1. Présentation des résultats ... 183
2.2. Interprétation du mécanisme de détection anaérobie et de ses limitations ... 184
2.3. Explication quant à la récupération lente ou nulle constatée ... 185
III. Discussion comparative et synthèse des performances ... 186
1. Comparaison des matériaux : ZnO vs SnO_2 ... 186
2. Validation de la stratégie d'optimisation : corrélation entre microstructure et performances ... 186
IV. Conclusions pour la sélection des capteurs optimisés et perspectives ... 188
Conclusions et Perspectives ... 190
Références ... 197
Annexe A – Méthodologie du plan d'expérience de Taguchi ... 217
I. Sélection de la matrice orthogonale de Taguchi ... 217
1. Calcul du degré de liberté (ddl) ... 217
2. Application des conditions de validité ... 218
3. Sélection de la matrice L_{16} ... 218

4. Réponses mesurées et critères S/N 219
5. Obtention des graphiques d'effets principaux 220
6. Méthodologie de calcul de l'analyse de la variance (ANOVA) 221
II. Optimisation de la microstructure des couches de ZnO 223
1. Matrice orthogonale L_{16} et données expérimentales brutes pour le ZnO 223
2. Analyse de la variance (ANOVA) 225
III. Optimisation de la microstructure des couches de SnO_2 227
1. Matrice orthogonale L_{16} et données expérimentales brutes pour le SnO_2 227
2. Analyse de la variance (ANOVA) pour les dépôts de SnO_2 228
IV. Données complémentaires de rugosités 232
Annexe B – Dossier technique du banc de test automatisé 234
I. Architecture et conception du système fluidique 234
1. Alimentation en gaz et détente haute pression 235
2. Régulation de ligne et sélection de gaz 236
3. Contrôle de débit massique 236
4. Conditionnement thermique du gaz 236
5. Cellule de mesure et interface prototype capteur 237
6. Régulation de contre-pression et évent 237
II. Logique d'automatisation et séquences opératoires 238
1. Séquences de Démarrage et de Purge 239
2. Séquences de Test Automatisées 240
III. Analyse de sécurité et conformité réglementaire 242
1. Analyse des risques d'explosion (Directive ATEX) 243
2. Conformité aux équipements sous pression (directive PED) 244
3. Analyse de risque pour la sécurité (HazOp) et des modes de défaillance (AMDEC/FMEA) 245
Conclusion 248

Liste des figures

Figures du chapitre 1

Figure 1. 1 - "L'arc-en-ciel de l'hydrogène" : les différentes voies de production de H_2 [1] 2
Figure 1. 2 – Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse typique avec ses principaux composants [28] 8
Figure 1. 3 – Représentation schématique des différentes techniques de détection associées aux capteurs optiques [51] 11
Figure 1. 4 - Représentation schématique des différentes techniques de détection associées aux capteurs acoustiques [59] 13
Figure 1. 5 - Représentation schématique d'un analyseur électrochimique [16] 15
Figure 1. 6 - Représentation schématique d'un détecteur catharométrique [16] 16
Figure 1. 7 - Représentation schématique d'un détecteur catalytique [16] 18
Figure 1. 8 - Représentation schématique d'un détecteur résistif [16] 19
Figure 1. 9 - Représentation schématique d'un détecteur MOS résistif [75] 20
Figure 1. 10 - Représentation schématique des trois variantes de détecteurs à fonction de travail [16] ... 21
Figure 1. 11 - Mécanisme de détection de l'hydrogène par un capteur MOS [13] 25
Figure 1. 12 - Schéma énergétique et équations chimiques impliquant les différentes espèces d'oxygène adsorbées à la surface d'un oxyde métallique [94], [96] 27
Figure 1. 13 - Mécanisme de détection de gaz avec participation de l'oxygène de réseau [17] 29
Figure 1. 14 - Rôle des lacunes d'oxygène dans le processus de détection de H_2 31
Figure 1. 15 - Structures cristallines polymorphes du SnO_2 en fonction de la pression [120] 41
Figure 1. 16 - Structures cristallines polymorphes de ZnO [130] 45

Figures du chapitre 2

Figure 2. 1 – Torche Plasma - Metco F4MB-XL 81
Figure 2. 2 – Angle d'injection de la solution de précurseur sur le panache de plasma 82
Figure 2. 3 – Système d'injection de solution de précurseur en solution 83
Figure 2. 4 – Plaquette d'alumine standard 84
Figure 2. 5 – Substrat d'alumine avec électrode de mesure et résistance chauffante interdigitées 84
Figure 2. 6 – Support pour substrat standard (gauche) et à IDE (droite) pour projection plasma 87
Figure 2. 7 – Motif de type snake scan 88
Figure 2. 8 – Microscope numérique Keyence VHX-7000 94
Figure 2. 9 – Spectromètre Raman HORIBA Labram Xplora 96
Figure 2. 10 – Représentation schématique du banc d'essai pour capteur MOS 99
Figure 2. 11 – Représentation schématique de la logique de fonctionnement du banc d'essai des capteurs H_2 100
Figure 2. 12 – Photographies du banc de caractérisation pour capteur H_2 101
Figure 2. 13 – Stratégie d'évaluation des performances de détection des capteur H_2 105

Figures du chapitre 3

Figure 3. 1 – Effet du précurseur sur la morphologie des dépôts de ZnO issus des essais 10 (a) et 12 (b) de la matrice de criblage 111
Figure 3. 2 – Effet du précurseur sur la morphologie des dépôts de SnO_2 issus des essais 7 (a) et 12 (b) de la matrice de criblage 112
Figure 3. 3 – Clichés MEB de dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus à partir de solution de sels dans l'éthanol 113
Figure 3. 4 – Clichés MEB du dépôt de ZnO obtenu à partir de sels dans l'éthanol sous plasma haute enthalpie 113
Figure 3. 5 – Cliché MEB du substrat d'alumine standard brut (avant formation de dépôt) 114
Figure 3. 6 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus à partir d'une concentration de 0,2mol/L avec 7 cycles de balayage 115
Figure 3. 7 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus à partir d'une concentration de 0,2mol/L avec 10 cycles de balayage 115

Figure 3. 8 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus avec 7 cycles de balayages 117
Figure 3. 9 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus avec 10 cycles de balayages 117
Figure 3. 10 – Clichés MEB de dépôts de ZnO obtenues à partir d'un plasma enrichi à 5 NL/min (a) ou 10 NL/min (b) de H_2 118
Figure 3. 11 – Clichés MEB de dépôts de SnO_2 obtenues à partir d'un plasma enrichi à 5 NL/min (a) ou 10 NL/min (b) de H_2 119
Figure 3. 12 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N relatif à la taille des cristallites de ZnO 123
Figure 3. 13 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de la taille des cristallites de ZnO 124
Figure 3. 14 – Effets des paramètres SPPS pour le rapport S/N de la rugosité de surface Sa de ZnO 126
Figure 3. 15 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de rugosité de surface Sa de ZnO 127
Figure 3. 16 – Effets des paramètres SPPS pour le rapport Signal/Bruit (S/N) relatif à l'écart-type de la rugosité de surface Sa des dépôts de ZnO 129
Figure 3. 17 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de l'écart-type de Sa de ZnO 129
Figure 3. 18 – Micrographies MEB des essais 3 (a) et 10 (b) du plan de Taguchi pour ZnO (régime de faible énergie : grains fins) 131
Figure 3. 19 – Micrographies MEB des essais 2 (a) et 11 (b) du plan de Taguchi pour ZnO (régime de haute énergie : gros grains coalescés) 132
Figure 3. 20 – Comparaison des topographies locales des essais 2 (a) et 3 (b) de ZnO produits respectivement à haute et faible énergie 132
Figure 3. 21 – Comparaison des topographies locales des essais 10 (a) et 11 (b) de ZnO produits respectivement à faible et haute énergie 133
Figure 3. 22 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N obtenu durant la mesure de la taille des cristallites de SnO_2 137
Figure 3. 23 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de la taille des cristallites de SnO_2 .. 137
Figure 3. 24 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N relatif à la surface développée des dépôts de SnO_2 139
Figure 3. 25 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de la surface développée de SnO_2 ... 140
Figure 3. 26 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N relatif aux écart-types de la rugosité Sa des dépôts de SnO_2 141
Figure 3. 27 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de l'écart-type de Sa de SnO_2 142
Figure 3. 28 – Micrographies MEB de l'essai 3 de SnO_2 à grossissement x25k (a) et x300k (b) (trempe cinétique : grains très fins) 143
Figure 3. 29 – Micrographies MEB des essais 4 (a) et 6 (b) de SnO_2 (faible vitesse : frittage, grains plus gros) 144
Figure 3. 30 – Micrographies MEB de l'essai 7 de SnO_2 à grossissement x5k (a) et x50k (b) (nucléation : morphologie "chou-fleur") 144
Figure 3. 31 – Micrographies MEB des essais 9 (a) et 10 (b) de dépôts de SnO_2 (opposition de deux topographies de surface différentes en fonction des paramètres d'essai) 145
Figure 3. 32 – Micrographies MEB du dépôt de ZnO obtenu par le protocole -Opti1 151
Figure 3. 33 – Micrographies MEB du dépôt de ZnO obtenu par le protocole -Opti2 152
Figure 3. 34 – Micrographies MEB du dépôt de SnO_2 obtenu par le protocole -Opti1 152
Figure 3. 35 – Micrographies MEB du dépôt de SnO2 obtenu par le protocole -Opti2 153
Figure 3. 36 – Diffractogramme du dépôt de ZnO réalisé à partir du protocole -Opti1 154
Figure 3. 37 – Diffractogramme du dépôt de ZnO réalisé à partir du protocole -Opti2 154
Figure 3. 38 – Diffractogramme du dépôt de SnO_2 réalisé à partir du protocole -Opti1 155
Figure 3. 39 – Diffractogramme du dépôt SnO_2 réalisé à partir du protocole -Opti2 155
Figure 3. 40 – Spectre Raman du dépôt de ZnO réalisé avec le protocole "Opti1" 158
Figure 3. 41 – Spectre Raman du dépôt de ZnO réalisé avec le protocole "Opti2" 158
Figure 3. 42 – Spectre Raman du dépôt de SnO_2 réalisé avec le protocole "Opti1" 159
Figure 3. 43 – Spectre Raman du dépôt de SnO2 réalisé avec le protocole "Opti2" 159

Figures du chapitre 4

Figure 4. 1 – Amplitude de variation de la résistance électrique d'un prototype SnD2P-Opti2 au cours du temps en réponse à des changements de gaz et en fonction de la température de fonctionnement 168
Figure 4. 2 - Température optimale de fonctionnement des prototypes capteurs en fonction de la température 169

Figure 4. 3 – Courbes de réponses des prototypes capteurs aux températures de fonctionnement optimales en présence de 2000 ppm de H_2 172
Figure 4. 4 – Courbes de réponses S = (Ra – Rg)/Ra des prototypes en fonction de la concentration de H_2 (ppm) et représentées en échelles log-log. 173
Figure 4. 5 – Courbes de réponses S = Ra/Rg des prototypes en fonction de la concentration de H_2 (ppm) et représentées en échelles log-log. 173
Figure 4. 6 – Courbes d'évolution de t_{90} (réponse) et t_{10} (récupération) en fonction de la concentration en H_2 178
Figure 4. 7 – Valeurs de résistances dans l'air (a) et dans le CH_4 (b) des quatre prototypes 182
Figure 4. 8 – Evolution de la résistance électrique des prototypes lors du passage de CH_4 vers le mélange CH_4-H_2 (20%) 183

Figures de l'annexe A

Figure A. 1 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la taille des cristallites de ZnO 225
Figure A. 2 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la rugosité de surface de ZnO 226
Figure A. 3 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur l'homogénéité de surface pour ZnO 227
Figure A. 4 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la taille des cristallites pour SnO_2 229
Figure A. 5 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la rugosité de surface pour SnO_2 230
Figure A. 6 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur le taux de surface développée pour SnO_2 230
Figure A. 7 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur l'homogénéité de surface (écart-type Sa) pour SnO_2 231

Figures de l'annexe B

Figure B. 1 – Schéma P&ID détaillé du banc d'essai 235
Figure B. 2 - Visuelle schématique et photo de la cellule de mesure et de ses équipements 237
Figure B. 3 – Logigramme simplifié des séquences de fonctionnement du banc d'essai 239
Figure B. 4 – Logigramme complet des séquences de fonctionnement du banc d'essai 242
Figure B. 5 – Résultats de l'étude de conformité PED du banc d'essai 244

Liste des tableaux

Tableaux du chapitre 1

Tableau 1. 1 - Comparaison synthétique des différentes technologies de détection 23
Tableau 1 .2 - Comparaison synthétique des performances des capteurs MOS en conditions aérobies et anaérobies (type n) 35
Tableau 1. 3 - Stratégies alternatives pour l'opération anaérobie des capteurs MOS 39
Tableau 1. 4 - Oxydes métalliques couramment utilisés pour la détection de l'hydrogène 49
Tableau 1.5 - Effet de diverses nanostructures de ZnO et SnO_2 sur les performances en détection H_2 58

Tableaux du chapitre 2

Tableau 2. 1 – Paramètres du procédé SPPS et plages étudiées 86
Tableau 2. 2 – Synthèse des paramètres du procédé SPPS de l'étude préliminaire 90
Tableau 2. 3 – Récapitulatif des techniques de caractérisations 97

Tableaux du chapitre 3

Tableau 3. 1 – Matrice d'essai de l'étude de criblage du système ZnO 109
Tableau 3. 2 – Matrice d'essai de l'étude de criblage du système SnO_2 109
Tableau 3. 3 – Synthèse des paramètres fixés et des plages d'études issus de l'étude de criblage 121
Tableau 3. 4 – Facteurs et niveaux pour le plan d'expériences de Taguchi L_{16} 122
Tableau 3. 5 – Matrice d'essai de Taguchi $L_{16}(2^6)$ et réponses pour ZnO 122
Tableau 3. 6 – Configurations optimales pour la robustesse (S/N) de chaque réponse étudiée pour ZnO 134
Tableau 3. 7 – Matrice d'essai de Taguchi $L_{16}(2^6)$ et réponses pour SnO_2 136
Tableau 3. 8 – Configurations optimales pour la robustesse (S/N) de chaque réponse étudiée pour SnO_2 146

Tableau 3. 9 – Jeux de paramètres SPPS optimisés recommandés pour la fabrication de capteurs à base de ZnO et SnO_2 150
Tableau 3. 10 – Taille moyenne des cristallites (en nm) estimée par l'équation de Scherrer 156
Tableau 3. 11 – Mesures de rugosité de surface pour les configurations optimisées..... 161

Tableaux du chapitre 4

Tableau 4. 1 – Données de résistance et réponse calculée des capteurs en fonction de la température sous une atmosphère de 2000 ppm de H_2 dans l'air 168
Tableau 4. 2 – Valeurs des exposants α obtenues à partir des deux types de courbes de réponse en fonction de la concentration de H_2 (ppm) 174
Tableau 4. 3 – Temps de réponse et de récupération moyens pour une exposition à 2000ppm de H_2..... 179
Tableau 4. 4 – Synthèses des performances des capteurs en milieu aérobie..... 181
Tableau 4. 5 – Variation de la résistance électrique des prototypes lors du passage de l'air vers le CH_4.. 183
Tableau 4. 6 – Synthèse des performances des capteurs en milieu anaérobie 185

Tableaux de l'annexe A

Tableau A. 1 – Facteurs et niveaux du plan d'expériences de Taguchi L_{16}..... 219
Tableau A. 2 – Matrice orthogonale L_{16} et résultats bruts pour les dépôts de ZnO 224
Tableau A. 3 – Analyse ANOVA pour la taille des cristallites des dépôts de ZnO 225
Tableau A. 4 – Analyse ANOVA pour la rugosité de surface (Sa) des dépôts de ZnO 226
Tableau A. 5 – Analyse ANOVA pour l'écart-type de rugosité de surface (Sa) des dépôts de ZnO 227
Tableau A. 6 – Matrice orthogonale L_{16} et résultats bruts pour les dépôts de SnO_2..... 228
Tableau A. 7 – Analyse ANOVA pour la taille des cristallites des dépôts de SnO_2 229
Tableau A. 8 – Analyse ANOVA pour le taux de surface développé (Sdr) des dépôts de SnO_2..... 229
Tableau A. 9 – Analyse ANOVA pour l'écart-type de rugosité de surface (Sa) des dépôts de SnO_2..... 231
Tableau A. 10 – Données de rugosité pour le plan d'expérience ZnO (ZnDOE2) 232
Tableau A. 11 - Données de rugosité pour le plan d'expérience SnO_2 (SnDOE2)..... 233

Tableaux de l'annexe B

Tableau B. 1 – Liste des composants principaux du banc d'essai..... 238
Tableau B. 2 – Caractéristiques des fluides inflammables (H_2 et CH_4) 243
Tableau B. 3 – Dispositifs de protection contre les surpressions 245
Tableau B. 4 – Exemples de cas d'analyse des modes de défaillance (AMDEC) 247

Chapitre 1 – Etude bibliographique

Introduction

Dans le cadre de la transition énergétique vers la neutralité carbone, le dihydrogène (H_2), communément appelé hydrogène, se positionne comme un vecteur énergétique d'avenir incontournable. Actuellement, sa production repose majoritairement sur des procédés émetteurs de dioxyde de carbone, tels que le reformage du méthane à la vapeur (conduisant à de l'hydrogène qualifié de "gris" ou de "bleu") et la gazéification du charbon (produisant de l'hydrogène "noir" ou "brun"). Cependant, une fraction croissante de sa production s'oriente vers des méthodes plus durables, notamment par électrolyse de l'eau alimentée par des énergies renouvelables : l'électricité d'origine éolienne ou hydraulique pour l'hydrogène dit "vert" ou d'origine solaire pour l'hydrogène "jaune". En ajoutant l'électricité nucléaire qui créerait de l'hydrogène "rose" ou "violet", il se dessine ainsi ce que l'on nomme "l'arc-en-ciel de l'hydrogène" [1].

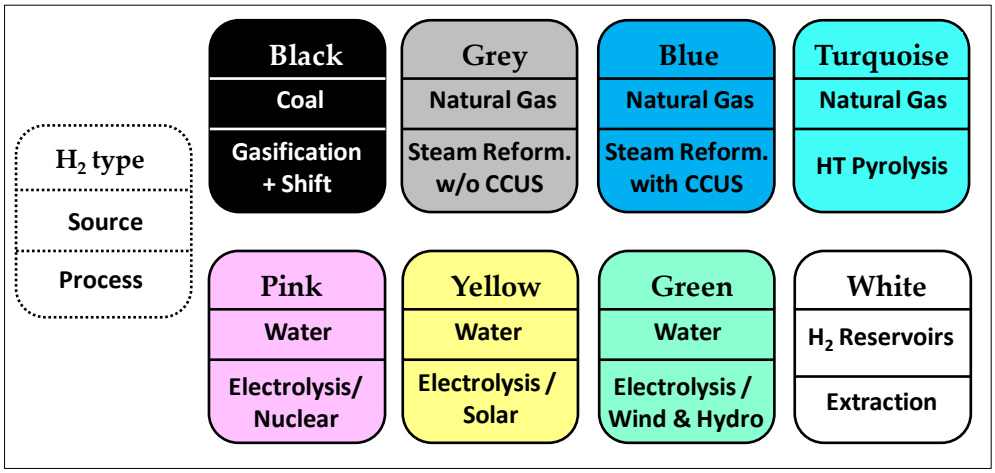


Figure 1. 1 - "L'arc-en-ciel de l'hydrogène" : les différentes voies de production de H_2 [1]

L'utilisation de l'hydrogène, notamment dans des installations de combustion pour la production d'électricité (systèmes "gas-to-power") promet une combustion propre, exempte d'émissions de CO_2, qui constituerait une solution radicale aux pollutions urbaines et une voie vers la neutralité carbone [2].

Dans ce contexte, et face à l'essor des énergies renouvelables intermittentes qui tend à générer des surplus de production électrique, notamment aux heures d'ensoleillement maximal, la conversion de cette électricité excédentaire en hydrogène (systèmes "power-to-gas") prend tout son sens et justifie la multiplication d'initiatives mondiales visant à créer des chaînes de valeur cohérentes de l'hydrogène.

Chaque maillon de cette chaîne – production, compression/stockage, transport/distribution, et utilisation finale – pose des défis technologiques et sécuritaires spécifiques.

En effet, la sécurité et la fiabilité de l'ensemble de ces processus sont primordiales et nécessitent un contrôle rigoureux, notamment en raison des propriétés physico-chimiques particulières de l'hydrogène [3], [4], [5] :

- sa faible densité
- sa diffusivité élevée

et surtout :

- sa très large plage d'explosivité : dès 4 et jusqu'à 74% % v/v dans l'air
- sa faible énergie d'inflammation qui s'ajoute à l'invisibilité de ses flammes.

Par conséquent, le développement et le déploiement de capteurs d'hydrogène performants sont des requis indispensables pour développer les chaînes d'hydrogène. Les capteurs à mettre en œuvre devront répondre à un double besoin : d'une part, assurer la sécurité des opérations en détectant les fuites et en évitant les atmosphères potentiellement explosives, et d'autre part, garantir la fiabilité des procédés en fournissant des analyses précises de la composition de gaz riches en hydrogène en anaérobie, en particulier de mélanges hydrogène-gaz naturel également appelés « H_2NG ».

La chaîne de valeur considérée dans cette thèse implique plusieurs requis en matière de performances de détection :

- **La production d'hydrogène** sera envisagée ici par électrolyse de l'eau, un procédé dans lequel on décompose la molécule d'eau en hydrogène et oxygène par passage d'un courant électrique continu [6]. En termes de sécurité, il est nécessaire de disposer de capteurs d'H_2 capables de détecter des fuites de H_2 à partir de 200 ppm et au-dessus de 4 % v/v, qui est la Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) de H_2, avec des temps de réponse/récupération inférieurs à 10 secondes. En termes de qualité du produit, les fabricants et les utilisateurs d'électrolyseurs doivent également contrôler rigoureusement la pureté des gaz, c'est-à-dire la composition des produits H_2 et O_2. Plus spécifiquement, le contrôle de la pureté commerciale de H_2 exige une limite de détection meilleure que 10 ppm pour les espèces autres que l'hydrogène, avec une précision de 5 à 10 ppm.
- **Le transport de l'hydrogène** peut s'effectuer via des réseaux de pipelines réservés à de l'hydrogène pur ou transportant des mélanges d'hydrogène et de gaz naturel, ce qui peut se faire dans les réseaux existants, en posant toutefois des défis techniques en termes de compatibilité des matériaux et de sécurité [7], [8]. Quelle que soit l'option choisie, la sécurité de ce maillon nécessite une surveillance plus stricte des fuites d'hydrogène, qui peuvent notamment se produire au niveau des brides entre les conduites, en raison de sa forte diffusivité. De plus, la plupart des gazoducs étant enterrés, les systèmes de détection doivent être capables de traiter des échantillons de gaz provenant de flux souterrains présentant des niveaux d'humidité et de température variables (pouvant atteindre -20 °C dans les régions nordiques) et des pressions variables (jusqu'à 90 bars dans les réseaux de gaz naturel actuels). Enfin, il est nécessaire d'assurer des analyses précises de la composition des mélanges H_2GN transitant dans les réseaux et alimentant ses utilisateurs (sensibilité de 0.5% de H_2).
- **La valorisation énergétique de l'hydrogène** consiste à utiliser l'hydrogène comme une énergie primaire pour produire de l'électricité : il s'agit de la filière "gas-to-power" [2]). Celle-ci met en œuvre des turbines à gaz capables de brûler de

l'hydrogène pur ou des mélanges d'hydrogène et de gaz naturel en proportions variables, en fonction des besoins spécifiques des clients et aux contraintes du réseau [9], [10]. Là encore, d'un point de vue sécurité, il est essentiel d'assurer une surveillance de l'environnement afin de détecter rapidement des fuites de H_2 (temps de réponse et de récupération inférieurs à 10 secondes) sur la plage 200 ppm à plus de 4% v/v (LIE). D'un point de vue qualité et utilisation, la différence de densité de H_2 par rapport aux composant du gaz naturel implique la possibilité de formation de nuage d'hydrogène au sein des différentes sections de la turbine à gaz, impactant fortement son efficacité étant donné que ses paramètres d'utilisation sont préalablement définis pour une composition de gaz précise. Il est donc nécessaire d'assurer une analyse de la composition du mélange H_2GN en continu et à différentes sections de la turbine à gaz.

Une analyse comparative des technologies de détection existantes (tableau 1) a révélé que les capteurs chimiques résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS) présentent des avantages distinctifs. Ils se distinguent en effet par leur bonne sensibilité intrinsèque, leurs temps de réponse potentiellement très courts, leur stabilité et leur faible coût de production, bien que des défis subsistent pour leur développement jusqu'à un niveau industriel, notamment en ce qui concerne leur sélectivité et la reproductibilité de leurs performances [11], [12], [13].

La compréhension fine des mécanismes d'interaction entre le gaz à détecter et la surface sensible des capteurs MOS est essentielle pour optimiser les performances de ces derniers. Le modèle de base de ces mécanismes repose sur l'adsorption de l'oxygène atmosphérique à la surface du semi-conducteur chauffé ; il s'agit du modèle dit « d'ionosorption » dans lequel se forment à la surface du matériau sensible des espèces O_2^-, O^-, O^{2-} (selon la température [14], [15], [16]) susceptibles de réagir avec l'hydrogène environnant induisant la modulation de la conductivité du matériau. Dans ce modèle de base, ces processus sont mis en défaut lorsque la disponibilité de l'oxygène est limitée à la surface du capteur. Cependant, des recherches récentes ont souligné l'importance de mécanismes alternatifs. Ainsi, la participation de l'oxygène du réseau cristallin (« $O_{lattice}$ ») [17], [18] et l'implication de vacances d'oxygène (V_O) [14], [18], [19] dans le processus de détection ouvrent des perspectives intéressantes pour le fonctionnement des capteurs en environnement anaérobie. Ceci est essentiel pour des applications telles que la surveillance de la teneur en hydrogène dans le gaz naturel au sein des pipelines et de certains circuits de turbines à gaz, dans lesquels l'oxygène est évidemment absent.

C'est sur ces bases que les travaux présentés dans cette thèse ont été conduits, en se concentrant sur la conception et la fabrication de capteurs MOS résistifs. Une attention particulière a été portée, d'une part, sur l'optimisation des performances de détection des capteurs en vue de la détection de fuites d'hydrogène et, d'autre part, sur la quantification de ce dernier dans un mélange contenant du gaz naturel. Ce dernier point a exigé de « s'atteler » au fonctionnement de capteurs en conditions aérobies et anaérobies, sujet qui

a été très peu exploré jusqu'à présent. Sur la bases des recherches bibliographiques, le choix des matériaux s'est porté sur l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), deux oxydes de « type n » reconnus pour leur sensibilité à l'hydrogène et leur capacité à fonctionner en conditions anaérobies [17], [20], [21]. L'optimisation de la microstructure de ces matériaux a été donc un axe central du travail, avec, comme objectifs-clefs, les tâches suivantes : maximiser la surface spécifique accessible, minimiser la taille des cristallites et créer une porosité interconnectée [13], [22], [23]. Par conséquent, la morphologie des couches et la densité des défauts de surface actifs, comme les vacances d'oxygène, font l'objet d'une attention particulière. Pour élaborer ces couches sensibles nanostructurées, la technique de projection-plasma de précurseurs métalliques en solution (SPPS) a été sélectionnée : ce choix a été motivé par la grande flexibilité de cette technique et son potentiel pour le contrôle de la nanostructure [24], [25], [26].

Ce premier chapitre propose une étude bibliographique approfondie destinée à établir l'état de l'art des technologies de détection de gaz et dans laquelle sont identifiés les mécanismes d'interaction gaz-surface mis en jeu dans les capteurs MOS tout comme l'influence des matériaux et des procédés de fabrication sur leurs performances. C'est sur ces bases qu'ont été réalisés les choix technologiques en matière de matériaux et d'équipements pour atteindre les objectifs de cette thèse.

I. Généralités sur la détection de gaz

Afin de réaliser cette étude de façon rationnelle, il est nécessaire de définir clairement les critères qui caractérisent un capteur [27] ainsi que les performances requises.
Le signal que fournit le capteur durant une mesure est appelé la réponse. La réponse obtenue dépend de la technologie de détection employée. Par exemple, dans le cas de la détection électrochimique, la réponse obtenue sera une différence de potentiel (tension) ou la variation d'un courant. Plusieurs critères peuvent donc être retenus :

- **La sensibilité** d'un capteur définit la variation de sa réponse par rapport à la variation de concentration du « gaz cible ». En d'autres termes, plus un capteur peut détecter de faibles variations de concentration **ΔC** de gaz avec une variation conséquente de sa réponse **ΔR**, plus il est sensible. L'équation 1 ci-dessous permet de quantifier la sensibilité Sb d'un capteur.

$$\mathrm{Sb} = \frac{\Delta \mathrm{R}}{\Delta \mathrm{C}} \quad \text{en unité de réponse/ppm}$$

  Beaucoup de travaux donnent une définition différente de la sensibilité ; une variante est par exemple : $S = (Ra - Rg)/Ra$ où Ra est la réponse du capteur dans l'air et Rg sa réponse en présence du gaz cible [11], [12], [13].

  A partir de la sensibilité d'un capteur, il est également possible de définir les **limites de détection inférieure et supérieure**, soit respectivement la plus petite concentration et la plus grande concentration détectable par le capteur.

- **La sélectivité** d'un capteur correspond à sa capacité à fournir une réponse spécifique du gaz cible indépendamment des autres espèces contenues dans son environnement. La mesure de la sélectivité **St** d'un capteur s'exprime par le rapport des sensibilités de deux gaz $\mathbf{Sb_{gaz\,1}}$ et $\mathbf{Sb_{gaz\,2}}$ comme l'exprime l'équation 2 ci-dessous.

$$\mathrm{St} = \frac{\mathrm{Sb}_{\mathbf{gaz\ 1}}}{\mathrm{Sb}_{\mathbf{gaz\ 2}}} = \frac{\Delta \mathrm{R}_{\mathrm{gaz\ 1}} \times \Delta \mathrm{C}_{\mathrm{gaz\ 2}}}{\Delta \mathrm{R}_{\mathrm{gaz\ 2}} \times \Delta \mathrm{C}_{\mathrm{gaz\ 1}}}$$

  Cette formule indique que, plus la valeur du rapport obtenue sera élevée, plus le capteur sera sélectif par rapport au gaz 1. Inversement, plus la valeur du rapport sera faible, plus le capteur sera sélectif par rapport au gaz 2.

- **Le temps de réponse « t »** d'un capteur correspond au temps nécessaire pour obtenir 15% (t_{15}), 50% (t_{50}) ou 90% (t_{90}) de sa réponse finale. Dans nos travaux, seul le temps de réponse t_{90} sera considéré.

- De la même manière, **le temps de récupération** (T_{rec} ou t_{10}) correspond au temps nécessaire pour que le signal du capteur ne soit plus qu'à 10% de la réponse qu'il a fourni lors de la mesure qui a précédé. La capacité d'un capteur à revenir à la ligne de base et sans variation au cours du temps est appelée **la réversibilité**.

- **La stabilité** de la réponse d'un capteur représente sa capacité à fournir une réponse sans dérive de celle-ci au cours du temps lors d'une même mesure.

- **La répétabilité** d'un capteur représente sa capacité à fournir la même réponse pour différentes acquisitions réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, Soit $\Delta R = 0$

- Dans ce manuscrit, un capteur sera dit **reproductible** lorsque sa fabrication dans des conditions identiques, et éventuellement en série, permettra d'obtenir des performances de détection globalement identiques (amplitude de variation de résistance, sensibilité et cinétiques de détection).

L'objectif recherché sera donc ici d'optimiser l'ensemble des performances précédemment citées et en procédant pour cela en plusieurs étapes, la première consistant à sélectionner la technologie de détection la plus adaptée à la problématique.

II. Méthodes de détection de gaz combustibles

Outre le respect des critères de performance qui viennent d'être définis, d'autres « critères pratiques » doivent être pris en compte lors du choix d'une technologie de détection. Parmi eux, les plus importants sont : la fréquence d'étalonnage, la robustesse, le prix, la maintenabilité et éventuellement la compatibilité avec l'installation-hôte, par exemple sur le plan de la sécurité et éventuellement de la faisabilité d'installation (taille ; complexité). Les prochains paragraphes de cette section présenteront les techniques de détection les plus répandues et les évaluations par rapport à leurs performances de détection. Seront examinés également leurs avantages et inconvénients potentiels par rapport aux différentes utilisations dans la chaîne de valeur de l'hydrogène.

1. Chromatographie phase gaz

La chromatographie en phase gazeuse (« CG ») permet d'effectuer la séparation et la détection de mélanges gazeux par diffusion au sein d'une phase stationnaire qui est généralement sous la forme d'une « colonne chromatographique ». Le principe de fonctionnement de la chromatographie est présenté sur la Figure 1.2

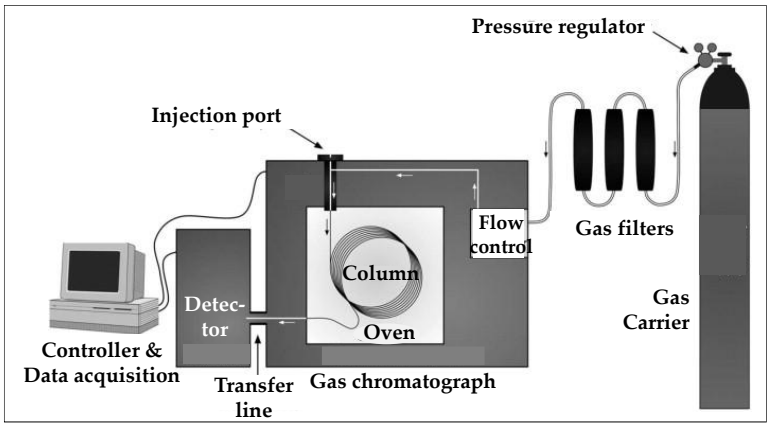


Figure 1. 2 – Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse typique avec ses principaux composants [28].

L'échantillon gazeux est injecté dans la colonne et transporté le long de celle-ci par un gaz porteur approprié (Ar ; He ; N_2). Pendant son transit dans la colonne, le mélange gazeux est « élué », c'est-à-dire qu'il est séparé en ses composants moléculaires qui atteignent ainsi, à des « temps de rétention » différents, un détecteur installé en aval de la colonne. Chaque composant a ainsi un « temps de rétention » caractéristique [28], [29], [30]. À chaque passage d'une molécule, le détecteur génère un courant électrique qui est enregistré sous forme de pic, dont l'aire est proportionnelle à la concentration du composant détecté. L'ensemble des pics constitue un chromatogramme dont la ligne de base correspond au gaz porteur seul. Le type de détecteur dépend de la nature et des propriétés physiques et éventuellement chimiques des composants à analyser [30], [31], [32], [33]:

- Les **détecteurs catharométriques**, (en anglais : **Thermal Conductivity Detector** (TCD)) sont utilisés pour les espèces ayant des conductivités thermiques beaucoup plus élevées que le gaz porteur (voir section II.6).
- Les **détecteurs à ionisation de flamme** (en anglais : FID – Flame Ionization Detector) sont destinés aux composants combustibles : ceux-ci sont brûlés dans une flamme qui génère des ions qui sont collectés et quantifiés [34].
- Les **détecteurs à capture d'électrons** (ECD – Electron Capture Detector) sont utilisés pour les molécules dites « électroactives » telles que les composés halogénés.
- Les **détecteurs à photométrie de flamme** (FPD – Flame Photometry Detector) utilisent les photons émis lors de la combustion de certains composés (contenant par exemple du soufre ou du phosphore).
- Les **détecteurs à émission atomique** (AED – Atomic Emission Detector), basés sur des plasmas d'argon ou d'hélium, sont des détecteurs polyvalents capables de détecter de nombreuses espèces. Celles-ci sont atomisées et ionisées dans le plasma, passant de leur état fondamental à des états excités. Leur processus de relaxation émet des ondes électromagnétiques qui sont détectées à l'aide de dispositifs optiques (voir section II.3) [33], [35], [36].

- La **spectrométrie de masse** est un mode de détection largement utilisé [28], [37], [38]. Elle mesure l'abondance des molécules fragmentées et ionisées dont les signaux apparaissent sur le spectre de masse dans un ordre défini par leur rapport (m/z) (m pour masse, z pour charge ionique) [38]. De plus, il existe certains détecteurs spécifiques pour des composés contenant de l'azote ou du phosphore.

Les performances de la CG dépendent à la fois de la qualité de séparation de la colonne et de celle du dispositif de détection.

Grâce à sa fonction de séparation et à ses multiples dispositifs de détection, la chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse polyvalente, sensible et sélective offrant de faibles limites de détection. La CG couplée au TCD est largement utilisée dans l'industrie pour analyser les mélanges gazeux de procédé avec une sensibilité allant jusqu'à 0,5 ppm et des temps de réponse relativement courts [39], [40], [41]. Comme H_2 a une conductivité thermique très élevée, il peut être analysé dans de nombreuses matrices, y compris dans l'air (applications de sécurité), dans l'oxygène (applications d'électrolyse) et dans les mélanges de gaz naturel (en amont des équipements de combustion) [42], [43]. Elle a été qualifiée par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) [39]. En outre, les réétalonnages des chromatographes en phase gazeuse peuvent être relativement espacés dans le temps (par exemple, seulement tous les trois mois [41]).

Néanmoins, La durée du processus d'élution empêche des temps de réponse très courts et de plus les mesures sont séquentielles et non continues. Un effet défavorable est donc observé sur le plan de la sécurité qui exige plutôt une surveillance en continu par exemple pour détecter des fuites dans l'air ambiant. De plus, les réétalonnages ne sont pas faciles à automatiser; cependant, des recherches sont en cours pour, d'une part, assurer une mesure continue [32] et, d'autre part, produire des appareils de petite taille [38], [44].

En résumé, la CG est une technique très utile pour les processus nécessitant des « analyses compositionnelles » (c'est-à-dire pour déterminer les concentrations de l'ensemble des composants d'un gaz) des mélanges gazeux.

2. Méthode spectrométrique : Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman (SR) est basée sur les processus de vibration qui affectent les liaisons moléculaires. Mais contrairement à la spectrométrie infrarouge (IR), elle mesure l'intensité d'une onde électromagnétique monochromatique très intense, qui est diffusée de façon inélastique. Qu'il s'agisse d'un matériau solide, vitreux, liquide ou gazeux, les molécules du matériau changent de polarisation, absorbent une petite fraction de l'intensité de l'onde et diffusent de manière élastique et inélastique la fraction restante.

L'analyse de l'onde diffusée inélastiquement permet d'identifier et de quantifier le composant cible [45].

La SR a été appliquée avec succès aux composants du GN [45] et est prometteuse pour les matrices contenant de l'hydrogène [46], [47] y compris les mélanges H_2GN [48], [49]; les limites inférieures de détection de H_2 dans N_2 sont d'environ 2 ppm [50].

Cependant, comme la CG, la SR n'est pas très adaptée aux mesures continues mais, là encore, des recherches sont menées pour répondre à ce besoin. Environ 30 secondes sont nécessaires pour obtenir un spectre, ce qui est relativement court mais est considéré comme trop long dans certaines applications de sécurité, notamment celles impliquant des turbines à gaz dans lesquelles les processus et le besoin en temps de réponse sont très courts [45]. De plus, comme pour la CG, le coût et la taille des dispositifs de spectrométrie Raman ne sont pas propices aux applications d'analyse multipoints.

Ainsi, outre les techniques sophistiquées de CG et de SR, il est intéressant de s'intéresser à des techniques de détection alternatives impliquant des équipements de plus petites tailles et plus faciles à configurer et à intégrer dans des installations industrielles réelles. Par conséquent, deux autres catégories d'appareils peuvent être considérées comme :

- les capteurs physiques, notamment les techniques de détection acoustique, optique et à conductivité thermique,
- les capteurs chimiques, notamment les techniques catalytiques, électrochimiques, résistives et à fonction de travail.

3. Capteurs optiques

Les capteurs optiques sont des dispositifs très « populaires ». Ils sont basés sur des techniques spectroscopiques, notamment l'infrarouge, l'UV-visible et la spectrométrie Raman (décrite ci-dessus), qui reposent sur la réponse de groupements chimiques. Depuis la large dissémination des technologies utilisant des fibres optiques, de nombreux dispositifs de détection efficaces ont émergé. Une fibre optique est un tube de verre ou de plastique étroit et flexible qui transmet la lumière d'une extrémité à l'autre : la paroi (la « gaine ») permet une réflexion interne totale de la lumière transportée dans le « cœur », agissant ainsi comme un guide d'ondes. La notion de « mode » définit le mécanisme électromagnétique selon lequel la lumière est transmise : il existe des fibres « monomodes » ou « multimodes ». Cinq types de dispositifs sont couramment utilisés [51]; ils impliquent les processus ou les dispositifs suivants (i) la réflectivité sur des micromiroirs ; (ii) les fibres à réseau de Bragg ; (iii) l'interférométrie ; (iv) la résonance plasmonique de surface, et (v) l'interaction avec un champ évanescent. La Figure 1.3 schématise ces variantes techniques qui correspondent à différentes méthodes de détection.

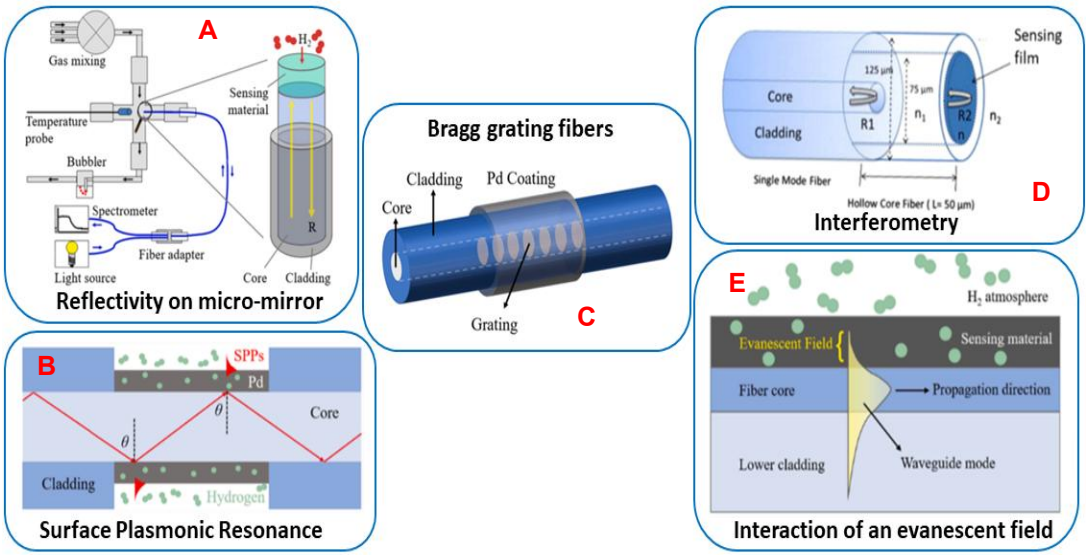


Figure 1. 3 – Représentation schématique des différentes techniques de détection associées aux capteurs optiques [51]

- La technique de réflectivité sur micromiroirs ou RMM (figure 1.3.A) mesure la variation de l'intensité lumineuse réfléchie par de fines couches d'un matériau sensible (le plus souvent du palladium), également appelé micromiroir, disposé à l'intérieur de la gaine optique. Cette variation d'intensité lumineuse est caractéristique du gaz en présence et proportionnelle à sa teneur [16], [52].

- La technique de résonnance plasmonique de surface (SPR pour Surface Plasmon Resonnance, figure 1.3.B), est basée sur la génération de plasmons [53] qui sont des ondes électromagnétiques dont la propagation sur une surface métallique dépend de l'état physico-chimique de la surface du métal et qui change lorsque l'analyte gazeux y est adsorbé. Les plasmons générés sont excités à l'aide de mécanismes de coupleurs prismatiques, de fibres optiques ou encore des guides d'ondes. On mesure alors la variation de la longueur d'onde de résonance de ces plasmons, qui dépend de la nature du gaz adsorbé sur le métal [16], [51], [53].

- Les fibres à réseaux de Bragg (FBG pour Fiber Bragg Gratting, figure 1.3.C) sont des fibres optiques dans lesquelles un réseau de deux couches alternées de matériaux ayant des indices de réfraction différents a été spécifiquement gravé au cœur de la fibre optique selon la loi de Bragg. Cela permet d'assurer une modulation périodique de l'indice de réfraction tout au long du chemin de propagation. Les réseaux gravés sont recouverts d'un matériau sensible au gaz à détecter et dont l'indice de réfraction est différent de celui du matériau du cœur de la fibre. Ainsi, le signal obtenu par cette méthode est la variation de la longueur d'onde de Bragg correspondant à la différence maximale de réflectivité entre les matériaux sensibles au gaz et le matériau du cœur. La nature et la concentration de l'analyte gazeux conditionnent la réflectivité du matériau sensible, ce qui permet d'analyser ce gaz. [54].

- L’interférométrie (figure 1.3.D), mesure l'interférence entre plusieurs ondes cohérentes. La longueur d'onde des interférences constructives dépend du très faible changement de taille du matériau sensible utilisé comme détecteur. Ce changement de taille résulte de l'adsorption d'un analyte gazeux. En particulier, l'hydrogène a la capacité de diffuser à l'intérieur de certains métaux et de provoquer ainsi leur expansion. On mesure le changement de la longueur d'onde constructive qui est associé à l'analyte gazeux [16], [51], [55].

- La méthode d’interaction d’un champ évanescent (figure 1.3.E) se réfère à la perte d'intensité lumineuse causée par l'interaction entre l'analyte gazeux et une onde électromagnétique traversant une fibre optique modifiée. On réalise une modification de la fibre qui consiste à remplacer des portions du matériau de la gaine par un autre qui est sensible à l'analyte et à travers lequel l'onde passe. Cela crée un « champ évanescent ». À la surface du matériau sensible, le gaz induit une variation de l'intensité lumineuse du champ évanescent. Cette variation est proportionnelle à sa concentration superficielle. L'amplitude de l'onde diminue exponentiellement lorsque la distance par rapport à la source augmente. Le matériau sensible peut être revêtu de substances absorbantes spécifiques pour améliorer la sensibilité [16], [56].

Globalement, ces cinq méthodes optiques présentent une excellente sensibilité aux gaz tout en permettant un fonctionnement dans divers environnements dans lesquels la présence d'oxygène n’est pas nécessaire.

Néanmoins, leurs inconvénients majeurs sont (i) un coût de production élevé ; (ii) des dispositifs encombrants et (iii) une grande sensibilité aux conditions externes, ce qui les rend difficiles à mettre en œuvre et à régler en milieu industriel [51], [57]. Une étude récente menée dans des environnements souterrains, notamment dans des mines, a révélé des problèmes majeurs en termes de temps de réponse et de récupération, et, en conséquence, des exigences en termes de performances du matériau sensible choisi et d’épaisseur du revêtement [58]. Cette étude a certes montré que ce type de capteur peut fonctionner en temps réel en utilisant des épaisseurs réduites de matériaux appropriés. Toutefois, comme la sensibilité et la stabilité de la détection augmentent avec l'épaisseur du matériau sensible, il est difficile d'obtenir un bon compromis entre sensibilité, stabilité et temps de réponse et de récupération.

En conclusion et globalement, les capteurs optiques, en particulier ceux de type SPR, semblent pouvoir assurer la détection de fuites d'hydrogène dans un environnement ambiant exempt de changements majeurs de température et d'humidité. Lorsque la température, la pression et l'humidité peuvent être bien contrôlées, il devrait être possible d'effectuer des analyses H_2NG avec une bonne sensibilité et des temps de réponse/récupération corrects.

4. Capteurs acoustiques

Les capteurs acoustiques, parfois aussi appelés « capteurs mécaniques », reposent sur la détection d'ondes acoustiques modulées résultant de l'adsorption d'un gaz sur une surface réactive. Cette adsorption provoque soit un changement de température, soit un signal piézoélectrique, soit un changement dans la propagation des ondes acoustiques à l'intérieur du matériau. Trois types de dispositifs de détection sont utilisés : la microbalance à cristal de quartz, le capteur à ondes acoustiques de surface et le capteur à ultrasons. La figure 1.4 présente de manière schématique ces différentes technologies.

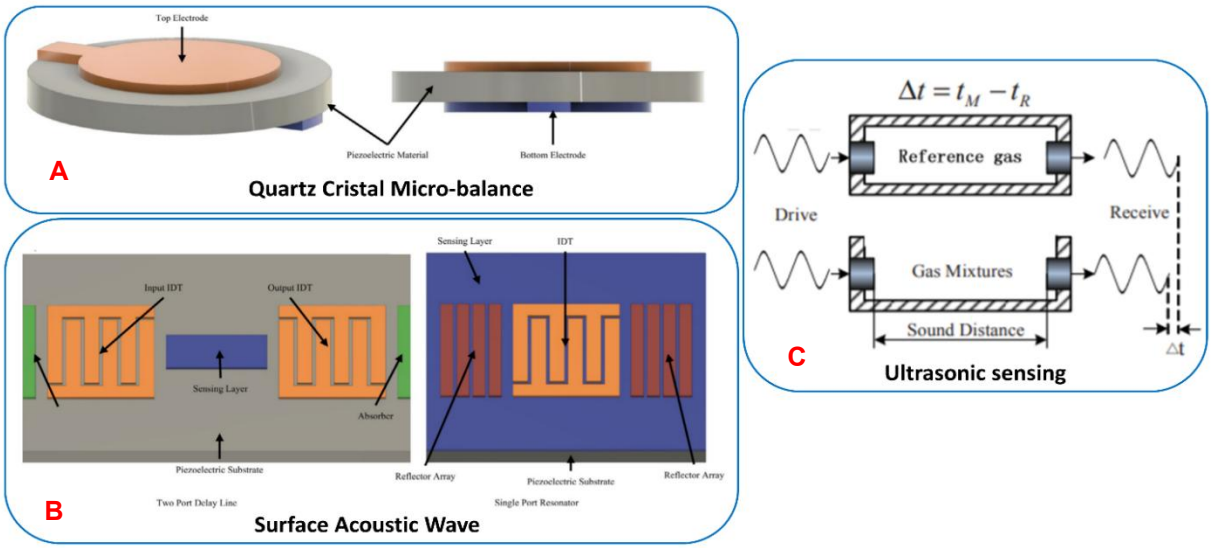


Figure 1. 4 - Représentation schématique des différentes techniques de détection associées aux capteurs acoustiques [59]

- La microbalance à cristal de quartz (QCM pour Quartz Cristal Microbalance) représentée en figure 1.4.A, est historiquement, le premier dispositif de détection acoustique. Le cristal de quartz, matériau piézoélectrique, est comprimé entre deux électrodes. Sa résonance à une fréquence connue crée une onde acoustique confinée à l'intérieur du cristal. Lorsque l'analyte gazeux s'adsorbe à sa surface, la fréquence de résonance varie en raison du changement de masse. Il en résulte une modulation de l'onde acoustique à l'intérieur du matériau. Cette modulation est fonction de la masse du gaz adsorbé. Le cristal de quartz est en lui-même incapable de différencier un gaz d'un mélange de gaz, donc pour obtenir une certaine sélectivité, un matériau catalytique (métal ou polymère) est ajouté au quartz. Cela fournit une composante de réponse supplémentaire à la variation de masse. Typiquement, la surface du matériau subira une oxydation catalytique par l'hydrogène qui induira une variation de la température de surface. [60], [61].

- La détection basée sur les ondes acoustiques de surface (SAW pour Surface Acoustic Waves) représentée figure 1.4.B, utilise un principe semblable à celui des QCM du fait

de l'utilisation d'un matériau piézoélectrique. La différence est que deux transducteurs « interdigités » (TID) placés de part et d'autre du matériau piézoélectrique sont utilisés, d'une part, pour faire résonner ce dernier, ce qui génère une onde acoustique de Rayleigh à partir d'un signal électrique, d'autre part, pour convertir l'onde acoustique ayant traversé le matériau en signal électrique. On mesure la variation de l'amplitude des ondes acoustiques générées en surface laquelle dépend de la nature et de la concentration du gaz adsorbé. [62], [63].

- La technique de mesure par ultrason ou « Ultrasonic sensing (US) » (figure 1.4.C) utilise le principe du sonar. Un matériau est ici irradié à l'aide d'un laser qui génère des ondes US qui sont réfléchies par la surface du matériau. La propagation de ces ondes dépend de la nature et de la concentration du gaz. Un récepteur d'ondes US analyse le changement du temps de réception des ondes réfléchies, c'est-à-dire le changement de leur vitesse de propagation causé par le gaz adsorbé. [64].

Un avantage considérable de ces trois techniques de détection est leur capacité à fonctionner dans des matrices gazeuses exemptes d'oxygène, ce qui est le cas lorsqu'il s'agit des applications H_2GN. Il est difficile de quantifier la sensibilité des capteurs acoustiques telle que définie par l'équation 1 (voir Section I), car les sensibilités sont exprimées soit en Hz, en Hz/vol ou en Hz/ppm. Cependant, les informations pertinentes peuvent être tirées de l'analyse des variations du signal [59]. Les méthodes de détection QCM et SAW ont des sensibilités relativement bonnes pour la détection des gaz légers : avec les capteurs SAW, on peut ainsi détecter des variations de 2-3% v/v de teneur en H_2 [63], [65].

Néanmoins, les réponses sont très dépendantes des paramètres environnementaux tels que l'humidité et la température [16], [59]. De plus, le mécanisme de la détection nécessite de trouver un matériau spécifique pour répondre sélectivement à l'analyte gazeux donné [59]. La détection US permet de corriger ce manque de sélectivité grâce à son principe de fonctionnement. Ce processus d'analyse qui repose sur un principe mécanique assure une bonne sélectivité qui peut en outre être améliorée par le choix judicieux du matériau [66].

La détection US est compatible avec un fonctionnement en temps réel et a des temps de réponse et de récupération de l'ordre de la seconde, ce qui n'est pas le cas des techniques QCM et SAW. La détection US semble donc plus adaptée à des applications telles que la détection de fuites et l'analyse de mélanges gazeux H_2GN.

5. Capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques font partie des technologies de détection les plus employées du fait de leur relative sélectivité pour le gaz cible, de leur très bonne sensibilité (quelques ppm) à condition d'opérer à température ambiante. Cette technologie de détection est particulièrement employée pour la mesure de traces et la détection de fuites. Ces capteurs utilisent deux à trois électrodes (de mesure, auxiliaire et éventuellement de référence) qui plongent dans un électrolyte chargé d'assurer la mobilité des porteurs de charges entre elles, l'ensemble étant entouré par une membrane perméable au gaz à détecter.
Deux dispositifs de détection sont couramment utilisés :

- Les dispositifs ampérométriques qui fonctionnent à potentiel constant. Le courant résultant du transfert d'électrons entre les électrodes est mesuré et la loi de Faraday est appliquée afin de relier la quantité de courant mesurée à la concentration du gaz cible [67].

- Les dispositifs potentiométriques fonctionnent à courant nul. Ici, la différence de potentiel aux bornes des électrodes de mesure (travail) et de référence. La loi de Nernst relie cette différence de potentiel à la concentration du gaz ainsi qu'à sa nature à partir de la valeur de potentiel standard du couple oxydant-réducteur associé à cette espèce.

La figure 1.5 illustre le principe de fonctionnement de ces capteurs électrochimiques. Le dispositif utilisé peut être qualifié de cellule électrochimique. Dans le cas représenté, il s'agit d'un dispositif de détection ampérométrique de l'hydrogène, avec un électrolyte liquide protoné (donneur d'ions H^+), l'acide sulfurique étant couramment utilisé.

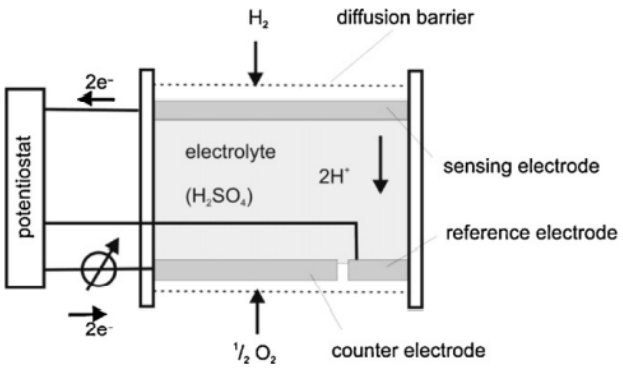


Figure 1. 5 - Représentation schématique d'un analyseur électrochimique [16]

Grâce à leur coût très modéré, leur bonne sensibilité, leur simplicité d'utilisation, les capteurs électrochimiques sont adaptés à la détection de fuites d'hydrogène dans l'air, ceci malgré, toutefois, des temps de réponse de l'ordre d'une minute. Ils sont également adaptés pour surveiller la pureté de H_2 produit par exemple par un électrolyseur

industriel de l'eau, car il est également possible de détecter l'oxygène (par réduction cathodique) ainsi que d'autres substances à des niveaux de concentration pertinents en utilisant des compositions d'électrolyte appropriées [68].

Néanmoins, des étalonnages réguliers sont nécessaires. De plus, la nécessité d'isoler la cellule électrochimique par une membrane crée un retard lié à la diffusion de l'analyte gazeux vers l'électrode de travail, ce qui entraîne des temps de réponse accrus. Ceux-ci dépendent également de la pression partielle de l'analyte, et par conséquent non seulement de la concentration du gaz cible mais aussi de la pression totale du mélange gazeux. Le temps de réponse typique est d'environ 50 secondes pour 1% de H_2 lorsqu'on utilise, par exemple, une électrode en platine, une membrane en Nafion [69] ou en Téflon [70] et une solution d'électrolyte de sels de Pt concentrée à 0,1M.
En résumé, cette technique n'est pas adaptée lorsque des temps de réponse moyens sont requis et lorsqu'il s'agit de mesures de longue durée (telles que les analyses H_2GN) en raison de la consommation du réactif électrochimique, qui provoque une dérive progressive de la mesure.

6. Capteur catharométrique

La catharométrie, aussi appelée « mesure de conductivité thermique » permet la détection de gaz à haute conductivité thermique en effectuant une mesure de conductivité thermique. L'hydrogène est l'espèce chimique qui possède l'une des conductivités thermiques les plus élevés (environ 10 fois plus importante que celle du méthane). De ce fait il est possible de détecter la présence de l'hydrogène dans un mélange de plusieurs gaz tels que le gaz naturel bien que la détermination de sa teneur ne soit pas directe. La Figure 1.6 ci-dessous illustre le principe de fonctionnement de cette technologie.

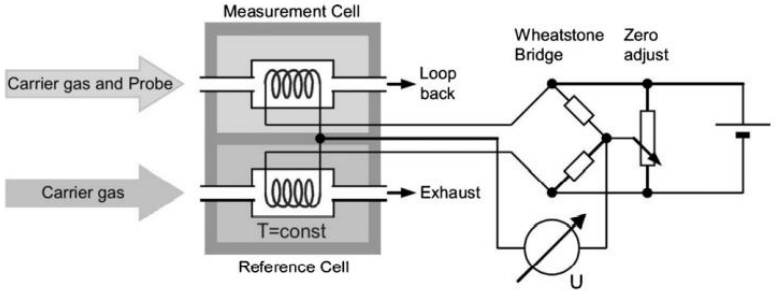


Figure 1. 6 - Représentation schématique d'un détecteur catharométrique [16]

Le matériau sensible de ce type de capteur est chauffé à une température donnée. Lorsque le gaz cible entre en contact avec le matériau, il refroidit ce dernier qui perd de sa chaleur proportionnellement à la valeur de conductivité thermique du gaz cible.
Suivant ce principe de détection, deux types de dispositifs différents peuvent être employés :

- La configuration Pellistor (représentée Figure 5) est composée de 2 cellules, une cellule de mesure dans laquelle un matériau sensible (platine ou palladium le plus

souvent) chauffé électriquement est en contact avec le gaz à détecter, et une cellule de référence dans laquelle un matériau sensible est en contact avec un milieu invariable, qui peut être le milieu ambiant.
Le gaz à détecter possédant une conductivité thermique propre, la quantité de chaleur transférée du matériau vers ledit gaz permet de déterminer sa concentration.

- La seconde configuration est de structure beaucoup plus simple que la première. Deux perles catalytiques maintiennent une différence de température constante. Lorsque le gaz cible passe, il emporte une quantité de chaleur en fonction de sa conductivité thermique. Ainsi la variation du courant ou de la tension nécessaire pour maintenir la différence de température entre les deux perles permet de remonter à la valeur de conductivité thermique du gaz, et donc sa teneur.

Cette technique de détection a l'avantage d'être robuste sur le plan de la stabilité de la réponse et la durée de vie du matériau sensible est élevée. Le choix du palladium, du platine ou de l'or [71] comme matériau de détection assure la meilleure sensibilité, ce qui rend possible la détection des fuites d'hydrogène et l'analyse des mélanges H_2NG [72].

En revanche, cette technique ne s'applique qu'aux analytes gazeux individuels ayant une conductivité thermique beaucoup plus élevée que celle des autres composants de la matrice gazeuse (hydrocarbures, air), ce qui est le cas de l'hydrogène. De plus, il est nécessaire de contrôler les conditions environnantes, en particulier la température et la pression. Enfin, même dans le cas de l'hydrogène, de faibles variations de concentration peuvent ne pas être détectables, ce qui limite l'utilisation de ce type de capteur. En particulier, la technique catharométrique ne semble pas adaptée pour analyser la pureté de l'hydrogène à la sortie des électrolyseurs, car de très faibles teneurs en O_2 (plusieurs ppm) n'entraîneraient pas de changements détectables de conductivité thermique.

7. Capteurs catalytiques

Un capteur catalytique fait intervenir au moins deux réactifs mis en contact avec un catalyseur qui accélère la réaction entre ces deux réactifs. Dans le cas d'une réaction de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air, la réaction catalytique est une combustion exothermique. C'est sur la mesure de la chaleur émise par cette réaction que repose le principe de détection de la technologie catalytique. La figure 1.7 schématise cette technologie de détection.

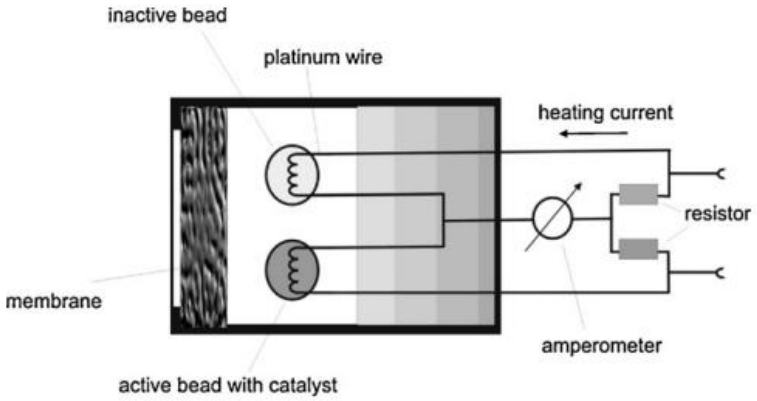


Figure 1. 7 - Représentation schématique d'un détecteur catalytique [16]

Il existe deux types de configurations employées :

- La configuration Pellistor utilise deux bobines chauffantes constituées de platine qui servent également de résistance électrique. Les bobines recouvrent des perles catalytiques poreuses appelées « perles Pellistor » qu'elles chauffent par effet Joule. L'une de ces perles constitue la partie active servant à la détection, tandis que l'autre perle n'est pas réactive au gaz et sert donc de référence afin de s'affranchir de l'influence de l'environnement.
  Les bobines sont montées au sein d'un circuit électrique du type pont de Wheatstone. Ce montage permet la mesure de faibles variations de résistance électrique.
  Dans le cas de la technologie Pellistor, c'est la chaleur générée par la réaction de combustion du gaz cible (l'hydrogène) à la surface de la perle active qui engendre une variation de la résistance électrique de cette dernière car cette chaleur de réaction (la combustion de l'hydrogène) est proportionnelle à la concentration du gaz cible.

- La configuration basée sur l'effet thermoélectrique, aussi appelé effet Seebeck, repose sur la différence de température entre 2 matériaux de nature différentes ayant des propriétés de conduction ou de semi-conduction et reliés entre eux en deux points de jonctions. Du fait de la réaction exothermique entre l'oxygène et l'hydrogène à la surface du matériau sensible, une différence de température entre les deux matériaux est générée, se traduisant par une différence de potentiel mesurée et permettant de déterminer la nature et la teneur en hydrogène.

Les pellistors et les dispositifs thermoélectriques sont disponibles à des coûts modérés et sont utilisés largement et avec succès pour la détection de gaz combustibles dans l'air. De plus, les capteurs catalytiques présentent un grand intérêt pour la surveillance des fuites de gaz ; en effet, non seulement ils donnent un signal qui tient compte de toutes les espèces combustibles contenues dans le combustible, mais aussi ce signal est simplement proportionnel à la concentration molaire du mélange gazeux global dans l'air. Ceci est d'un intérêt primordial du point de vue de la sécurité car il n'est pas nécessaire d'accéder à la composition complète du combustible pour contrôler sa LIE [9], [73].

Cependant, parce que la plupart des espèces combustibles (en particulier CH_4) sont réactives vis-à-vis des perles catalytiques usuelles (Pt ou Pd), la sélectivité vis-à-vis de l'hydrogène est médiocre. Un autre inconvénient est que les perles actives sont facilement désactivées par les espèces halogénées et les siloxanes qui sont souvent utilisées pour le nettoyage lors des procédures de maintenance. Il devient nécessaire donc de les protéger lors de ces opérations et de vérifier périodiquement leur opérabilité et leur étalonnage.

Comme ces capteurs ont besoin d'oxygène pour effectuer la réaction d'oxydation, ils sont adaptés à la détection de gaz dans l'air mais pas à l'analyse des mélanges H_2NG. La sélectivité dépend de la nature du matériau sensible utilisé, qui doit répondre sélectivement à l'analyte.

8. Capteurs résistifs

Les capteurs résistifs (figure 1.8) reposent sur la variation de la résistance électrique d'un matériau semi-conducteur lorsqu'il adsorbe l'analyte gazeux. Ce type de capteur met en œuvre une résistance chauffante, qui est placée sur un substrat le plus souvent en céramique. Cette résistance chauffante est en contact direct avec une couche isolante (substrat), qui est elle-même en contact avec une couche du matériau sensible. En fonction de la tension électrique appliquée, la résistance chauffante monte en température et chauffe la couche de matériau sensible, ce qui permet au gaz d'être plus ou moins adsorbé, selon la température, à la surface de ladite couche.
Lorsque le gaz est adsorbé, un transfert électronique entre ce gaz et la surface du matériau semi-conducteur a lieu, induisant un changement de la résistance électrique de ce dernier. Cette variation de résistance électrique est proportionnelle au nombre d'électrons transférés et donc à la concentration du gaz adsorbé.

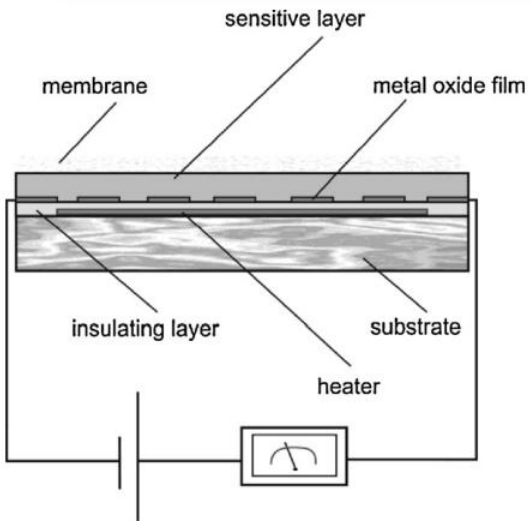


Figure 1. 8 - Représentation schématique d'un détecteur résistif [16]

Deux types de matériaux sont couramment employés dans le cadre de cette technologie :

- Les matériaux à **oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS)** (figure 1.9) : lorsque la surface de l'oxyde métallique est chauffée, l'oxygène de l'air est adsorbé en surface et change son degré d'oxydation en fonction de la température de la couche et du nombre d'électrons capturé à la surface de l'oxyde métallique. Lorsqu'un gaz combustible, tel que l'hydrogène, réagit avec les espèces oxygénées à la surface du matériau sensible, une réaction d'oxydo-réduction s'opère, induisant :
    - un transfert d'électrons entre l'espèce $OH_{(ads)}$ et le matériau,
    - un changement de conductivité électrique et donc de résistance du matériau,
    - la désorption de l'oxygène adsorbé (avec formation de H_2O) et donc le retour à la valeur de départ de la résistance électrique du matériau [11], [74].

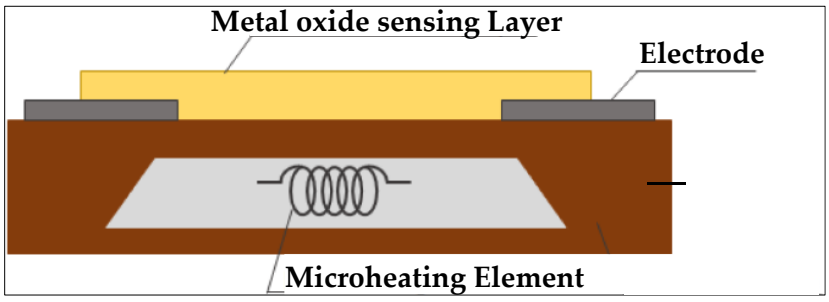


Figure 1. 9 - Représentation schématique d'un détecteur MOS résistif [75]

- Les matériaux métalliques semi-conducteurs reposent sur le même principe mais contrairement aux oxydes métalliques, la présence d'oxygène n'est pas requise pour induire le processus de transfert d'électron entre celui-ci et la couche sensible [71], [76], [77].

Une faible variation de la concentration des composants gazeux réactifs induit une variation significative de la résistance électrique du matériau. C'est donc une technique très sensible dans la gamme, par exemple, de 20 ppm [78]. De plus, la cinétique des processus de transfert électronique étant très rapide, cette technique permet des temps de réponse et de récupération de l'ordre de la seconde pour les capteurs les plus performants [79], [80]. De plus, les capteurs résistifs peuvent détecter sélectivement un composant gazeux donné dans un mélange à condition que le matériau sensible ait la meilleure affinité possible pour ce composant. Enfin, en fonction des matériaux utilisés pour la couche sensible, les capteurs résistifs peuvent avoir de larges plages de détection et des durées de vie allant de 5 à 10 ans dans des matrices exemptes d'humidité [16], [27].

Néanmoins, pour obtenir des temps de réponse courts, il est essentiel d'utiliser de fines couches de matériau sensible, ce qui tend à réduire la sensibilité des capteurs résistifs [81]. Le méthane (principal composant du gaz naturel) interfère avec l'hydrogène car les

deux espèces sont des réducteurs chimiques. De plus, dans le cas des MOS, la présence d'oxygène est nécessaire. C'est pourquoi, à l'heure actuelle, la technique MOS n'est pas adaptée aux applications exemptes d'oxygène telles que les analyses de mélanges H_2NG, bien que de récentes études exposant différents mécanisme de détection laissent suggérer la possibilité d'un fonctionnement en mode anaérobie (voir section III.3) [14], [17], [18], [21]. Enfin, les deux types de dispositifs sont sensibles à l'humidité et à l'empoisonnement par certaines espèces chimiques telles que les composés soufrés (notamment les odorisants incorporés à des fins de sécurités dans les GN commerciaux), ce qui réduit leur durée de vie.

9. Capteurs à fonction de travail

La « fonction de travail » d'un matériau représente l'énergie, exprimée en eV, qui est nécessaire pour extraire un électron de sa surface. Les dispositifs de détection qui reposent sur la fonction de travail mettent en œuvre un substrat semi-conducteur sur lequel on place une couche isolante (souvent à base d'un oxyde métallique) et une couche métallique supérieure qui constituera la partie sensible du système. Lorsque, par exemple, de l'hydrogène est adsorbé à la surface du système sensible, il se dissocie en deux atomes d'hydrogène qui se polarisent en prenant des charges opposées et créent ainsi une couche dipolaire à la surface. Cette polarisation des atomes H induit une modification des niveaux d'énergie à la jonction entre les couches métal et d'oxyde, ce qui modifie la fonction de travail du matériau. Cette variation de la fonction de travail est quantifiée par des mesures intensité-potentiel et sa valeur permet d'identifier la teneur du gaz adsorbé. [82], [83], [84].
Il existe 3 configurations de capteurs à fonction de travail, représentées sur la figure 1.10.

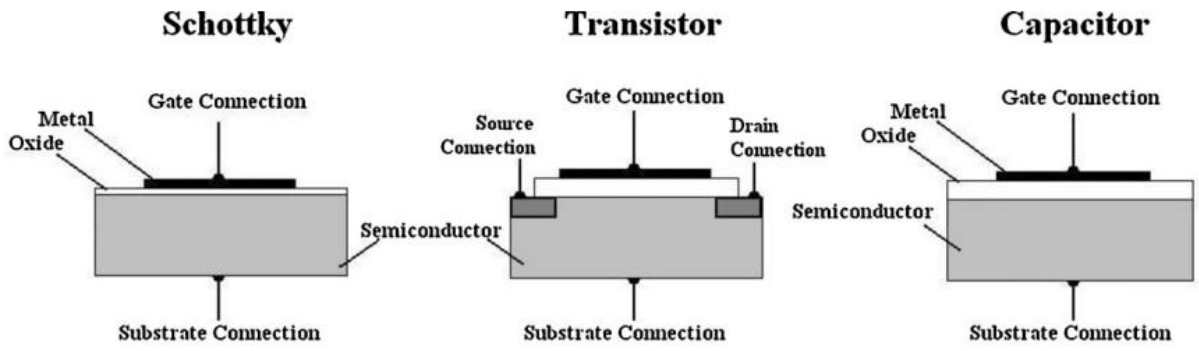


Figure 1. 10 - Représentation schématique des trois variantes de détecteurs à fonction de travail [16]

- La configuration « diode de Schottky » repose sur le principe de modification des bandes d'énergies des matériaux lors de la mise en contact du métal sensible et de la couche semi-conductrice. L'augmentation de la température de travail d'un matériau induit un changement de la répartition des électrons au sein des bandes d'énergies dudit matériau. Les électrons vont se répartir en partant des niveaux les plus bas en

énergie vers les plus haut (des bandes de valence vers les bandes de conduction). Le niveau d'énergie le plus haut que les électrons peuvent atteindre pour une température donnée est le niveau de Fermi. La hauteur énergétique de ce niveau permet d'évaluer si des électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction et donc d'évaluer le comportement isolant ou conducteur d'un matériau en fonction de la température de travail.
Ainsi, lorsqu'un métal et un semi-conducteur sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'alignent induisant une variation du niveau d'énergie égale à la différence de leurs deux fonctions de travail qui est « la hauteur de la barrière de Schottky ».
En reprenant le principe de fonctionnement des capteurs à fonction de travail, la couche dipolaire formée par suite de l'adsorption du gaz à la surface du métal induit une modification de la hauteur de barrière de Schottky et donc, une modification de la mesure intensité-potentiel permettant de caractériser le gaz en présence.

- La configuration « Transistor à Effet de Champs » utilise un champ électrique pour moduler les propriétés conductrices d'un matériau et par conséquent, sa fonction de travail. Une tension est appliquée sur le métal disposé en surface, créant ainsi une polarisation positive de celui-ci. Ce changement de polarité permet la formation d'un canal au sein du matériau semi-conducteur dans lequel les électrons vont circuler d'un point « source » vers un point « drain », induisant ainsi un signal électrique que l'on mesure. Il sera possible ainsi, suivant le principe de fonctionnement des capteurs à fonction de travail, de caractériser la concentration du gaz en surface.

- La configuration « condensateur » est similaire à celle en diode de Schottky, avec la différence que l'épaisseur de la couche isolante (ou oxyde) est nettement plus importante. Par suite de la modification des niveaux de Fermi et donc des fonctions de travail des matériaux métalliques et semi-conducteurs, les électrons vont s'accumuler au sein du semi-conducteur du côté où nait la polarisation. Cette accumulation d'électrons induit une modification importante de la capacité électrique du matériau. Lors de l'adsorption d'un gaz à la surface du métal et selon le principe de la technologie à fonction de travail, les niveaux d'énergie des matériaux vont être modifiés ainsi que la quantité d'électrons accumulés et donc la capacité du matériau semi-conducteur. La mesure de l'évolution de la capacité du matériau et de sa différence de potentiel permet de caractériser le gaz présent et sa concentration.

Les capteurs à fonction de travail offrent, comme les capteurs résistifs, de nombreuses possibilités d'optimisation des performances en permettant le choix de matériaux aux propriétés optimales [83]. Ils sont généralement très sensibles et offrent une large plage de détection (de 50 ppm à 500 000 ppm à température ambiante [83]). Ils ont également l'avantage d'assurer des temps de réponse et de récupération rapides lorsque le matériau est correctement choisi [82], [84], [85].

Néanmoins, un problème majeur rencontré avec cette technique réside dans la stabilité et la précision de la réponse, qui subit le plus souvent des dérives irréversibles. Cette technique de détection n'est donc pas assez robuste pour les applications ciblées [16], [86], [87].

Le tableau 1.1 résume les caractéristiques des différentes technologies qui viennent d'être décrites, par rapport aux spécifications du dispositif à développer qui reflètent elles-mêmes les requis des cahiers des charges industriels.

Tableau 1. 1 - Comparaison synthétique des différentes technologies de détection

		Sensibilité	Sélectivité	Temps de réponse / récupération	Stabilité	Coût et taille	Fonctionnement en anaérobie
Chromatographie gaz avec TCD		+++	+++	+/-	+	X/X	Oui
Spectrométrie Raman		+++	+++	+/+	+	X/X	Oui
Optique	RMM	+	+	-/-	+	X	Oui
	SPR	+	+	-/-	+	X	Oui
	FBG	+	-	+/-	+	X	Oui
	Interférométrie	+	-	+/+	+	X	Oui
	Ondes évanescentes	+ +	+	X/X	-	X	Oui
Acoustique	QCM	++	-	X/X	X	-	Oui
	SAW	++	-	+/+	+	-	Oui
	Ultrasonique	+++	+	++ +/X	+	X	Oui
Electrochimique	Amperométrique	++	+	+/-	X	+	Oui
	Potentiométrique	++	+	+/+	X	+	Oui
Catharométrique		+	-	+/-	-	+	Oui
Catalytique		+	-	-/-	-	+	Non
Résistif	MOS	+ +	+	++/+	+	+	Non (potentiel)
	MS	+	+ +	++/+	-	+	Oui
Fonction de travail	Schottky	-	-	+/+	X	+	Oui
	Transistor	+ + +	++	-/-	X	+	Oui
	Capacité	+++	+ +	+/+	X	+	Oui

Après examen des diverses méthodes de détection de gaz combustibles et de leurs spécificités (tableau 1.1), **la technologie des capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS) a été retenue pour la suite de ces travaux**.
Ce choix est motivé par des avantages clés tels qu'un coût de production modéré, une facilité de fabrication et une taille réduite facilitant l'intégration. De manière cruciale, les capteurs MOS offrent une optimisation poussée de leurs performances (sensibilité, sélectivité, temps de réponse) par une ingénierie ciblée des matériaux (choix de l'oxyde, microstructure, dopage). Cette flexibilité les rend particulièrement adaptés pour répondre aux cahiers des charges industriels.
De plus, un atout déterminant est leur potentiel de fonctionnement en milieu anaérobie, essentiel pour des applications comme la détection d'hydrogène dans le gaz naturel. Ce fonctionnement est envisageable grâce à des mécanismes de détection alternatifs, qui seront détaillés dans la section suivante. La technologie MOS résistive constitue ainsi une plateforme polyvalente et prometteuse pour le développement des capteurs d'hydrogène visés par cette thèse.

III. Mécanismes d'interaction du gaz cible avec les capteurs résistifs à oxydes métalliques semi-conducteurs

Le mécanisme fondamental de détection de l'hydrogène à l'aide de capteurs résistifs MOS implique une série de réactions entre le gaz cible et la surface de l'oxyde métallique. Cette section a pour but de mettre en lumière ces mécanismes en présentant tout d'abord le principe fondamental d'interaction entre le gaz cible et le matériau MOS

A noter que l'ensemble des mécanismes d'adsorption du gaz cible à la surface du semi-conducteur peuvent être classés en deux catégories qui mettent en œuvre respectivement des processus de physisorption et de chimisorption.

1. Mécanisme fondamental

Le mécanisme de détection le plus largement accepté pour les capteurs MOS en conditions atmosphériques usuelles repose sur des réactions d'oxydoréduction qui se produisent à la surface du matériau semi-conducteur chauffé. Le processus débute par l'adsorption de molécules d'oxygène (O_2) atmosphérique sur la surface de l'oxyde métallique.
Une fois adsorbées, et grâce à l'énergie thermique fournie par l'élément chauffant, ces molécules d'oxygène capturent des électrons libres de la bande de conduction du semi-conducteur (lorsque ce dernier est du type n) ou bien favorisent l'accumulation de trous (lorsque ce dernier est du type p). Ce transfert d'électrons conduit à la formation d'espèces oxygénées chargées négativement, qui sont qualifiées d'« ionosorbées » à la surface. Selon la température de fonctionnement, différentes espèces adsorbées vont prédominer : O_2^- (ion moléculaire superoxide), O^- (ion atomique), ou O^{2-} (ion oxyde).

Ce processus (figure 1.11) conduit à la formation d'une couche qui présente (i) soit une déplétion électronique près de la surface du semi-conducteur lorsqu'il est du type n, ce qui augmente la résistance de ce dernier, (ii) soit une accumulation de trous près de la surface du semi-conducteur lorsqu'il est du type p, ce qui diminue la résistance de ce dernier [13], [15], [74], [88].

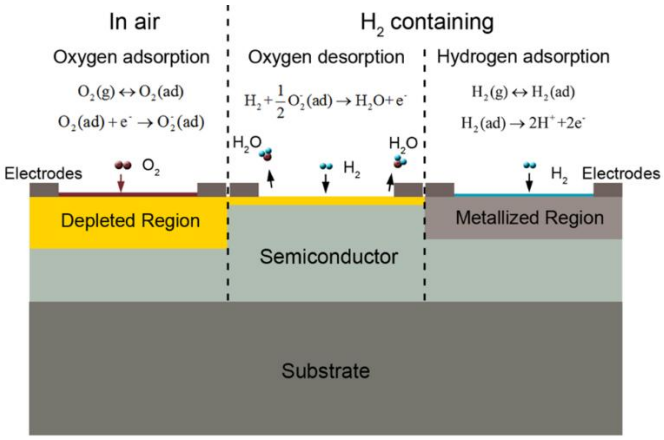


Figure 1. 11 - Mécanisme de détection de l'hydrogène par un capteur MOS [13]

Dans le cadre de ce mécanisme, lorsque de l'hydrogène gazeux entre en contact avec la surface de l'oxyde métallique, il réagit avec les espèces d'oxygène adsorbées. Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'hydrogène réduit l'oxygène adsorbé. Cette réaction entraîne, dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la libération des électrons piégés qui retournent dans la bande de conduction, ce qui augmente la concentration des porteurs de charges et par conséquent augmente la conductivité et diminue la résistance électrique. Dans le cas des semi-conducteurs de type p, la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène adsorbé réduit le nombre de trous accumulés près de la surface et donc, accroît la résistance électrique du matériau [15], [74]. Pour les deux types de semi-conducteurs, de l'eau (H_2O) est formé (produit de cette réaction).

Les spécificités des réactions chimiques, et de ce fait les espèces d'oxygène adsorbées prédominantes (O_2^-, O^-, O^{2-}), sont directement dépendantes de la nature de l'oxyde métallique et de la température de fonctionnement [14], [15], [17].
La nature des espèces d'oxygène adsorbées détermine la voie réactionnelle spécifique qu'emprunte l'hydrogène et qui définit l'énergie requise et le nombre d'électrons libérés.

L'interaction de l'hydrogène avec la surface de l'oxyde métallique modifie directement la concentration des porteurs de charge (électrons ou trous), ce qui se traduit par un changement de la résistance électrique du matériau semi-conducteur [16], [89], [90].

La variation de la résistance (ou de la conductivité) est directement liée à la concentration de l'hydrogène gazeux. Cette relation permet d'établir une courbe de calibration pour le capteur, qui peut ensuite être utilisée pour déterminer quantitativement la concentration d'hydrogène dans un environnement donné. La réponse du capteur, c'est-à-dire le changement de sa résistance, varie de façon proportionnelle ou logarithmique avec la concentration du gaz [91], [92].

2. Rôle de l'oxygène dans le processus de détection de l'hydrogène

Outre les facteurs que sont la surface spécifique, la porosité et la température de fonctionnement des capteurs MOS, l'interaction de l'hydrogène avec l'oxygène pré-adsorbé est l'étape clé du processus de détection dans de nombreuses configurations de capteurs MOS [15], [74], [93].

Le processus commence par l'adsorption physique de l'oxygène moléculaire (O_2) sur la surface de l'oxyde métallique [15], [74]. Sous l'effet de la température de fonctionnement, cette molécule peut capturer un électron (e^-) de la bande de conduction du semi-conducteur (type n) pour former l'ion moléculaire superoxide O_2^-[94]. Cette espèce est généralement considérée comme prédominante à des températures relativement basses, typiquement inférieures à 150-200°C [93], [94].

$O_{2(gaz/phys)} + e^- \rightarrow O_{2^-(ads)}$ ($T < 150\text{-}200°C$)

Lorsque la température augmente, l'ion O_2^- adsorbé devient moins stable et peut capturer un électron supplémentaire, conduisant à sa dissociation en deux ions atomiques monovalent O^-[95]. Cette espèce ionique monovalente O^- est considérée comme la principale espèce réactive dans la gamme de température de fonctionnement typique de nombreux capteurs MOS, soit environ 150-400°C [93], [94].

$O_{2^-(ads)} + e^- \rightarrow 2O^-_{(ads)}$ ($150°C < T < 400°C$)

À des températures encore plus élevées, généralement au-dessus de 400 °C, cet ion monovalent O^- peut à son tour capturer un autre électron pour former l'ion divalent O^{2-}[95].

$O^-_{(ads)} + e^- \text{—>} O^{2-}_{(ads)}$ ($T > 400°C$)

Il est important de noter la nécessité de la distinction entre O^{2-} adsorbé ($O^{2-}_{(ads)}$) et un ion oxygène appartenant au réseau de surface de l'oxyde ($O^{2-}_{(lattice)}$), qui peut être subtile [94], [96], [97]. En effet, certains modèles considèrent que $O^{2-}_{(ads)}$ s'incorpore rapidement au réseau. Ce point sera abordé plus en détail dans la section III.3.

Ces réactions successives de captures d'électrons par l'oxygène sont responsables de la création de la zone de déplétion électronique et de l'augmentation de la résistance de base du capteur dans l'air [15], [74], [95]. La nature de l'espèce oxygénée prédominante à une température donnée influence la réactivité de la surface vis-à-vis des gaz cibles [94]. L'adsorption, tant de l'oxygène que de l'hydrogène, est donc fondamentale pour le mécanisme de détection. La rapidité du processus d'adsorption du gaz est directement liée à la sensibilité et au temps de réponse du capteur [15], [74].

Il est également reconnu que les défauts ponctuels qui existent dans le réseau cristallin de l'oxyde métallique, en particulier les vacances d'oxygène (V_O, sites où un atome d'oxygène est manquant), jouent un rôle important [15], [17], [94], [95].
Ces vacances agissent comme :

- Des sites préférentiels pour l'adsorption et la dissociation des molécules d'O_2 [14].
- Des donneurs d'électrons intrinsèques dans les semi-conducteurs de type n, contribuant à la conductivité de base [14].
- Des sites potentiellement impliqués dans des mécanismes de détection alternatifs, notamment en l'absence d'oxygène atmosphérique (voir Section III.3).

Les vacances d'oxygène augmentent le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption d'oxygène, ce qui conduit à une concentration plus élevée d'espèces d'oxygène réactives susceptibles d'interagir avec l'hydrogène, ce qui améliore la sensibilité du capteur[14], [17].
La concentration et le type de vacances d'oxygène (à simples ou doubles charges) conditionnent de manière significative les propriétés électroniques du matériau (bande interdite, conductivité) ainsi que sa capacité à adsorber et à réagir avec les gaz [17], [98].
La formation d'espèces d'oxygène chimisorbées (O_2^-, O^-, O^{2-}) est indispensable à la réaction avec l'hydrogène [89], [94].
La concentration de ces vacances est elle-même conditionnée par la méthode de synthèse, les traitements thermiques, le dopage ou l'interaction avec l'atmosphère gazeuse [24].
La nature de l'espèce oxygénée (O_2^-, O^-, O^{2-}) qui prédomine à une température donnée n'est pas sans conséquence sur les performances du capteur. Comme l'illustre la figure 10, chaque étape de transformation ($O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$) implique la capture d'électrons supplémentaires venant du semi-conducteur [94], [95], [96]. Ainsi, la formation d'espèces comme O^- ou O^{2-} a un impact électronique plus important, par molécule d'oxygène initiale, que la formation de O_2^-. La température de fonctionnement optimale d'un capteur MOS est donc souvent un compromis complexe : elle doit être suffisamment élevée pour permettre la formation d'espèces oxygénées réactives et assurer une cinétique de réaction rapide avec le gaz cible, mais pas trop élevée pour éviter la désorption de ces espèces ou la déstabilisation du matériau.

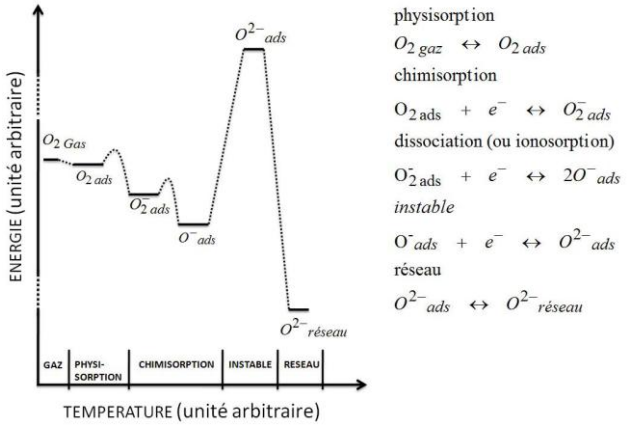


Figure 1. 12 - Schéma énergétique et équations chimiques impliquant les différentes espèces d'oxygène adsorbées à la surface d'un oxyde métallique [94], [96]

La distinction entre l'ion O^{2-} adsorbé ($O^{2-}_{(ads)}$) et l'ion oxygène du réseau ($O^{2-}_{(lattice)}$) est donc une zone d'incertitude qui se situe à la limite entre le modèle d'ionosorption classique et les mécanismes alternatifs. Si l'espèce O^{2-} formée à haute température est considérée comme faisant partie intégrante de la surface du réseau [14], sa consommation lors de la réaction avec un gaz réducteur implique une modification directe du matériau lui-même, et non plus seulement la consommation d'une espèce adsorbée considérée comme "externe". Cela ouvre la voie à l'hypothèse, discutée dans la section suivante, où l'oxygène du réseau peut directement participer à la réaction de détection, en particulier en l'absence d'oxygène atmosphérique pour régénérer les espèces adsorbées [17].

3. Détection de l'hydrogène en environnement anaérobique

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'oxygène atmosphérique joue un rôle fondamental et indispensable dans le fonctionnement des capteurs MOS [74]. Il remplit plusieurs fonctions clés :

- **Établissement de la résistance de base :** L'ionosorption de l'oxygène crée la zone de déplétion et la barrière de potentiel qui définissent la résistance initiale du capteur dans l'air (R_{air}). Cette résistance de base définit la ligne de base qui sert de référence pour mesurer les variations induites par le gaz cible.
- **Fourniture des sites réactifs :** Les espèces oxygénées ionosorbées (O_2^-, O^-, O^{2-}) constituent les principaux sites de réaction pour les gaz réducteurs. Sans elles, l'interaction redox décrite ne peut avoir lieu.
- **Modulation de la Conductivité :** Le processus de capture et de libération d'électrons lié à l'adsorption/désorption de l'oxygène et à sa réaction avec les gaz cibles est le cœur même du mécanisme de « transduction chimi-résistif ».

Par conséquent, dans le cadre de ce modèle conventionnel, l'absence d'oxygène atmosphérique constitue un obstacle majeur à l'utilisation de capteurs MOS dans des environnements dépourvus d'oxygène, dits anaérobies ou anoxiques.
Sans l'étape initiale de formation des espèces O^-(ads), O_2^-(ads) ou O^{2-}(ads) à partir de l'O_2 ambiant, il n'y a pas de sites réactifs préformés pour interagir avec les gaz réducteurs selon le schéma classique, et la résistance de base n'est pas modulée de la manière attendue. Cette limitation théorique a longtemps freiné l'utilisation des MOS dans les environnements anaérobies.

La question de la faisabilité d'une opération en milieu anaérobie nécessite donc d'explorer des mécanismes alternatifs qui ne dépendent pas de l'oxygène gazeux ambiant.

3.1. Rôle de l'oxygène réticulaire et des vacances d'oxygène

Face à des observations expérimentales parfois contradictoires avec le modèle standard, des mécanismes alternatifs ont été proposés pour expliquer la détection de gaz par les MOS, tout particulièrement dans des conditions de faible concentration ou d'absence d'oxygène.

3.1.1. Mécanisme impliquant l'oxygène réticulaire (Lattice Oxygen Mechanism - LOM)

Cette hypothèse, qui a fait l'objet d'un article dédié par Li et al., 2024 [17] et qui gagne en reconnaissance, suggère que les atomes d'oxygène appartenant au réseau cristallin de l'oxyde métallique lui-même, en particulier ceux situés en surface ou proche de la surface, peuvent participer directement aux réactions redox de détection. Le mécanisme, illustré sur la figure 1.13, implique qu'un gaz suffisamment réducteur (comme H_2) peut réagir directement avec un ion oxygène du réseau ($O_{lattice}$) en l'extrayant pour former un produit (qui est habituellement H_2O). Cette extraction laisse derrière elle une vacance d'oxygène ($V_O^{\circ\circ}$ d'oxygène doublement ionisée selon la notation de Kröger-Vink) dans le réseau et libère des électrons (typiquement deux par vacances créées par la formation d'un ion O^{2-}) dans la bande de conduction du semi-conducteur (type n). Ceci provoque une diminution de la résistance [17].

$$H_{2(gaz)} + O^{2-}_{lattice} \rightarrow H_2O_{(gaz)} + V_O^{\circ\circ} + 2e^-$$

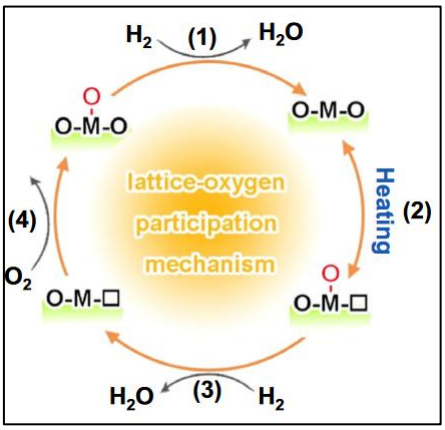


Figure 1. 13 - Mécanisme de détection de gaz avec participation de l'oxygène de réseau [17]

Plusieurs résultats expérimentaux appuient cette hypothèse :

- **Détection sous vide ou atmosphère inerte :** des études ont montré que certains capteurs MOS, notamment à base de SnO_2, peuvent détecter l'hydrogène (H_2) même sous vide ou dans une atmosphère inerte (comme l'argon, Ar), conditions où la concentration d'oxygène moléculaire adsorbé est négligeable voire nulle. De manière

surprenante, la réponse du capteur dans ces conditions peut être similaire, voire supérieure, à celle observée dans l'air.

- **Caractérisations in-situ :** Des techniques comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance diffuse (DRIFTS) et la spectroscopie Raman, appliquées in-situ pendant l'exposition au gaz cible, ont permis d'observer des modifications à la surface de l'oxyde (par exemple, SnO_2 dopé au Germanium, Ge) qui sont interprétées comme la participation active de l'oxygène du réseau aux réactions de détection de H_2 [17]. Cette étude suggère que l'oxygène réticulaire peut se transformer en espèces réactives de surface.
- **Calculs théoriques (DFT) :** La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour modéliser l'interaction gaz-surface. Ces calculs indiquent que certains dopants (comme Ge dans SnO_2 dans l'étude [17]) peuvent abaisser l'énergie nécessaire pour extraire un atome d'oxygène du réseau (énergie de formation de vacance) et modifier la structure électronique (position de la bande p de l'oxygène), rendant ainsi la participation de l'oxygène réticulaire thermodynamiquement plus favorable.

L'étude menée par Li et al., (2024) [17] conclut que la participation de l'oxygène réticulaire est un mécanisme essentiel, particulièrement pertinent dans des conditions de faible teneur en oxygène, et que la facilité de cette participation est bénéfique pour obtenir une réponse élevée du capteur. Ces résultats conduisent à une compréhension différente du mécanisme de détection des MOS et ouvrent des voies pour la conception rationnelle de capteurs plus performants, applicables notamment dans des environnements anaérobies.

3.1.2. Mécanisme de "Conductivité de Surface" Modulé par les Vacances d'Oxygène

Un autre modèle alternatif, parfois appelé "mécanisme de conductivité de surface" ou "modèle basé sur les vacances", postule pour que la conductivité (et donc la résistance) du capteur soit principalement contrôlée par la concentration des vacances d'oxygène (V_O) présentes à la surface ou à proximité de la surface du matériau [14], [18]. Dans ce cadre, l'interaction avec un gaz modifie cet équilibre de vacances :

- Les gaz réducteurs (comme CO) peuvent réagir avec l'oxygène du réseau pour créer de nouvelles vacances (V_O) et libérer des électrons, augmentant la conductivité (diminuant la résistance).
- Les gaz oxydants (comme O_2 atmosphérique, s'il est présent) peuvent "guérir" les vacances existantes en fournissant de l'oxygène pour réintégrer le réseau, consommant des électrons et diminuant la conductivité (augmentant la résistance).

{1} Création de V_O : $CO_{(gaz)} + O^{2-}_{lattice} \longrightarrow CO_{2(gaz)} + V_O^{\circ\circ} + 2e^-$
{2} « Guérison » de V_O : $O_{2(gaz)} + V_O^{\circ\circ} + 2e^- \longrightarrow O^{2-}_{lattice}$

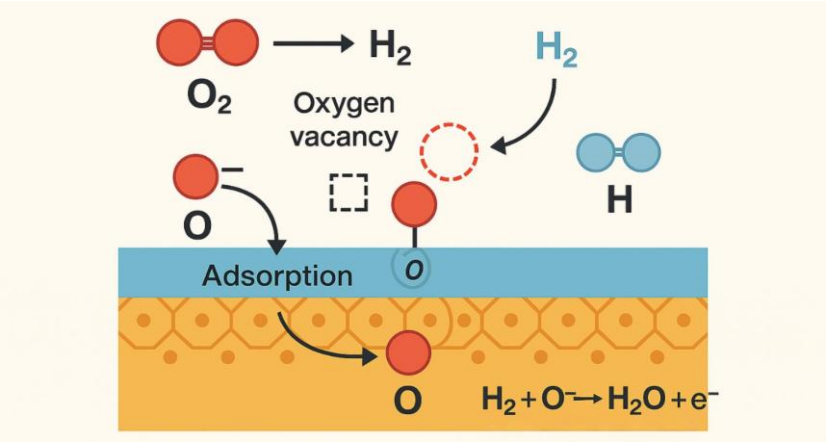


Figure 1. 14 - Rôle des lacunes d'oxygène dans le processus de détection de H_2

Ce modèle a l'avantage de ne pas nécessiter l'existence d'espèces $O^-_{(ads)}$ [18]. Il peut expliquer la faisabilité de la détection en l'absence d'O_2 atmosphérique si le gaz cible est capable de réduire directement l'oxyde superficiel. L'état de la surface résulte alors d'un équilibre dynamique entre la création de vacances par le gaz réducteur et leur éventuelle guérison par d'autres espèces présentes ou par des processus de réarrangement internes [14], [18].

3.2. Cas expérimentaux

La faisabilité de l'opération anaérobie a été démontrée expérimentalement dans plusieurs cas spécifiques :

- **Détection de H_2 :**
  L'hydrogène est le gaz pour lequel la détection anaérobie par MOS a été le plus étudiée et semble la plus prometteuse. Des études sur SnO_2 sous forme de nanofibres, notamment dopé au Germanium (Ge), ont clairement montré l'existence d'une réponse à H_2 sous vide ou en atmosphère d'Argon (Ar), avec parfois une sensibilité accrue par rapport à l'air [17]. Le mécanisme impliquant l'oxygène réticulaire est fortement suggéré pour le système SnO_2-Ge. Des nanofibres de ZnO modifiées au Palladium (ZnO/Pd) ont également démontré une sensibilité exceptionnellement élevée à H_2 dans des atmosphères contenant très peu d'oxygène (jusqu'à 0.0005% O_2 dans N_2). Ici, le mécanisme hypothétique consiste en une interaction initiale de H_2 avec le catalyseur Pd (dissociation de H_2), suivie d'un "spillover" des atomes d'hydrogène sur ZnO (voir section IV. 1.3.4) où ils réagissent avec la surface de l'oxyde, en consommant éventuellement de l'oxygène réticulaire ou en interagissant avec des défauts [21].

  Bien que la sensibilité puisse être très élevée et le temps de réponse rapide [17], l'obtention d'un temps de récupération suffisamment rapide reste un défi potentiel, comme cela est suggéré par la persistance d'une faible résistance après l'arrêt de l'exposition dans l'étude concernant H_2 sur ZnO/Pd [21].

- **Détection du monoxyde de carbone CO :**
  L'étude précédemment citée sur les nanofibres de ZnO/Pd a montré que la réponse à CO est assez peu affectée par la diminution de la concentration d'oxygène, contrairement à H_2 et NH_3 [21]. Cela suggère que le mécanisme de détection de CO sur ce matériau spécifique est soit moins dépendant de l'O_2 atmosphérique, soit que le mécanisme alternatif envisagé dans cette étude (LOA) n'est pas significativement plus efficace.
  Cette information peut s'avérer intéressante dans le cadre de ce travail de recherche. En effet, le CO est une molécule relativement réactive étant donné sa structure bivalente et la présence de deux liaisons π nucléophiles, en comparaison à la molécule de méthane CH_4 qui est tétravalente avec quatre liaisons σ, donc relativement stable. Par conséquent, cette étude laisserait supposer que la sensibilité du système ZnO/Pd vis-à-vis de l'hydrogène (qui est lui-même plus réactif que CO) pourrait être supérieure à la sensibilité vis-à-vis de CH_4.

Ces exemples confirment qu'une détection anaérobie est expérimentalement possible pour certains systèmes gaz/matériau, particulièrement pour l'hydrogène, en s'appuyant sur les mécanismes alternatifs qui reposent sur une interaction directe avec l'oxyde de surface du matériau MOS.

L'émergence de ces mécanismes alternatifs (oxygène réticulaire, modulation des vacances) change considérablement les perspectives concernant les interactions gaz-capteur. Contrairement au modèle standard où l'oxygène adsorbé agit comme un intermédiaire réactif "renouvelable" par l'atmosphère, ces nouveaux modèles décrivent une interaction directe et beaucoup plus intime entre le gaz cible et le matériau sensible lui-même. La réaction implique soit la consommation d'une partie constituante du matériau ($O_{lattice}$), soit une modification de sa structure de défauts (création/annihilation de V_O) [17]. Toutefois, la question de la réversibilité de ce mécanisme constitue un point crucial. En effet, en l'absence d'oxygène atmosphérique pour "réparer" ces modifications (par exemple, par guérison des vacances d'oxygène créées), la réversibilité du processus de détection et la stabilité à long terme du capteur deviennent des préoccupations centrales et des défis majeurs, comme il sera détaillé dans les sections suivantes.
De plus, la capacité d'un capteur MOS à fonctionner en mode anaérobie semble fortement conditionnée par la nature du gaz cible et les propriétés intrinsèques du matériau semi-conducteur. Les gaz très réducteurs, comme l'hydrogène, semblent plus aptes à initier ces mécanismes alternatifs en extrayant l'oxygène réticulaire ou en créant des vacances [17]. De même, les matériaux d'oxyde métallique qui possèdent une énergie de formation de vacances d'oxygène intrinsèquement plus faible pourraient être plus sensibles en conditions anaérobies, car leur oxygène réticulaire est plus "labile" [17]. Cependant, cette facilité à céder de l'oxygène pourrait aussi se traduire par une instabilité structurelle accrue et une dégradation plus rapide du capteur lors d'une utilisation prolongée en l'absence d'un environnement ré-oxydant. Un équilibre délicat doit donc être trouvé entre la réactivité souhaitée pour la détection et la stabilité nécessaire à une opération fiable.

3.3. Défis et limitations majeurs de la détection anaérobie pour les capteurs MOS

L'utilisation de capteurs MOS chimi-résistifs en l'absence d'oxygène atmosphérique, bien que possible dans certains cas spécifiques et souligné précédemment, se heurte à une série de défis fondamentaux et de limitations qui entravent leur déploiement pratique et fiable dans de telles conditions. En invalidant le mécanisme de fonctionnement standard, l'absence d'oxygène ambiant pourrait entraîner des conséquences profondes sur toutes les caractéristiques de performance clés des capteurs MOS chimi-résistifs.

Sensibilité

L'impact sur la sensibilité (précédemment définie, pour un MOS de type n, comme $Sb = R_a/R_g$ dans le cas d'un gaz réducteur et comme $Sb = R_g/R_a$ dans le cas d'un gaz oxydant) est complexe et potentiellement ambivalent :

- **Diminution ou perte de sensibilité :** Si le mécanisme de détection repose exclusivement sur la réaction avec l'oxygène ionosorbé à partir de l'air, alors la sensibilité devrait logiquement disparaître en l'absence d'oxygène [99]. Le capteur devient "aveugle" au gaz cible selon le modèle standard.
- **Augmentation apparente de la sensibilité :** Si un mécanisme alternatif (impliquant l'oxygène réticulaire ou les vacances) est activé, la situation est différente. Comme R_a (mesurée en atmosphère inerte) est beaucoup plus faible, même une variation absolue de résistance ($\Delta R = |R_a - R_{gaz}|$) similaire ou plus faible que celle observée dans l'air peut conduire à un ratio R_a/R_{gaz} mathématiquement plus élevé [21]. Il s'agit du scénario rapporté par les auteurs des études réalisés pour ZnO/Pd dans laquelle ils ont observé une sensibilité accrue à H_2 ou NH_3 en présence d'une très faible concentration d'O_2 [21], [99]. Cependant, cette sensibilité "accrue" doit être interprétée avec prudence : elle peut être le reflet d'une ligne de base très basse et potentiellement instable, et ne garantit pas une meilleure capacité de détection ou une meilleure résolution en concentration. La signification pratique d'une haute sensibilité basée sur un R_a instable reste donc limitée en elle-même.

La sensibilité peut donc soit disparaître si le mécanisme dépend entièrement de l'oxygène adsorbé, soit devenir instable et difficile à interpréter si elle repose sur une ligne de base très basse et fluctuante ou sur un mécanisme anaérobie moins efficace ou moins reproductible que le « mécanisme aérobie standard ». La quantification précise des concentrations de gaz deviendrait alors ardue.

Sélectivité

La sélectivité, qui est déjà un point faible des capteurs MOS en conditions normales [16], [74], devrait probablement encore se dégrader en l'absence d'oxygène. Dans le fonctionnement standard, la température de fonctionnement influence la nature des espèces oxygénées présentes (O_2^-, O^-, O^{2-}) et leur réactivité qui est différente vis-à-vis des divers gaz cibles, ce qui contribue ainsi (partiellement) à fixer la sélectivité globale

des capteur MOS [100]. Sans cette médiation par l'oxygène ionosorbé, les interactions pourraient devenir plus directes entre le gaz cible et la surface de l'oxyde. De ce fait, ces interactions directes pourraient être moins spécifiques, conduisant à des réponses similaires pour différents gaz réducteurs ayant une capacité comparable à interagir avec la surface de l'oxyde (par exemple, en créant des vacances d'oxygène) [18]

Une exception pourrait exister néanmoins si un gaz cible particulier interagit de manière unique et très efficace via un mécanisme anaérobie (par exemple, extraction très facile de l'oxygène réticulaire par H_2 mais pas par CO comme reporté dans l'étude sur le capteur à base de nanofibres de ZnO/Pd [21]), mais cela reste une hypothèse à vérifier au cas par cas.

Temps de réponse

L'effet des mécanismes alternatifs sur le temps de réponse n'est pas évident a priori. Si l'interaction directe via un mécanisme anaérobie est cinétiquement rapide, le temps de réponse pourrait être court [17]. Cependant, si l'activation de ce mécanisme (par exemple, la création initiale de vacances d'oxygène) est lente, le temps de réponse pourrait augmenter. Les données expérimentales disponibles (par exemple, pour ZnO/Pd en faible O_2) ne montrent pas nécessairement une dégradation significative du temps de réponse [21].

Temps de récupération et réversibilité

C'est sans doute la limitation la plus critique et la plus fréquemment rencontrée ou anticipée [101]. Le retour du capteur à son état initial (à sa résistance de base avant exposition) après le retrait du gaz cible est essentiel pour des mesures répétitives. Ce processus de récupération implique typiquement la désorption des produits de réaction et la ré-oxydation de la surface du semi-conducteur (ou le remplissage des vacances d'oxygène créées) [18]. En l'absence d'oxygène atmosphérique, cet agent ré-oxydant, dont le rôle est essentiel, fait défaut.
Dans ces conditions, la désorption des espèces formées ou la réintégration de l'oxygène dans le réseau est cinétiquement très lente, voire thermodynamiquement défavorable [101]. Le capteur peut rester dans un état modifié (souvent plus conducteur pour un type n après exposition à un réducteur, c'est-à-dire moins résistif), rendant la mesure suivante erronée ou impossible [21]. Ce manque de réversibilité impose soit des temps d'attente très longs entre les mesures (temps de récupération), soit la nécessité de cycles de régénération actifs. En l'état, ce manque de réversibilité compromet gravement la capacité des capteurs MOS à effectuer des mesures répétables et fiables.

Ce problème de récupération n'est pas simplement une question de cinétique lente, mais touche à l'équilibre thermodynamique fondamental du système. La réaction de détection (oxydation du gaz cible par le capteur) est souvent thermodynamiquement favorisée. La réaction inverse (ré-oxydation du capteur) nécessite un agent oxydant. Sans cet agent (comme O_2), il n'y a pas de force motrice suffisante pour ramener spontanément le

système à son état initial oxydé [21]. De plus, dans la mesure où les produits de la réaction directe entre le gaz cible et la surface de l'oxyde peuvent s'accumuler et ne pas être éliminés [102], on peut observer un empoisonnement plus ou moins rapide du capteur, c'est-à-dire une perte irréversible de sensibilité due au blocage des sites actifs.

Dérive accrue de la ligne de base

En présence d'air, la résistance de base d'un semi-conducteur de type n est élevée en raison de la zone de déplétion d'électrons créée par l'oxygène ionosorbé [95]. En l'absence d'oxygène, cette principale source de piégeage d'électrons disparaît. Par conséquent, la résistance de base du capteur de type n devrait chuter de manière significative, se rapprochant de la résistance intrinsèque du matériau, qui est principalement déterminée par sa structure, ses défauts natifs (comme les vacances d'oxygène préexistantes) et la température [21]. Inversement, pour un semi-conducteur de type p, l'absence d'oxygène (accepteur d'électrons) conduirait à une augmentation de la résistance de base.
Cette nouvelle résistance de base, établie en atmosphère inerte, est susceptible d'être beaucoup moins stable que celle obtenue dans l'air. Elle n'est plus régulée par l'équilibre dynamique avec l'oxygène atmosphérique et peut être fortement influencée par des facteurs difficiles à contrôler. Elle peut donc dériver considérablement au fil du temps en raison de [103] :

- Changements progressifs dans la stœchiométrie de surface (accumulation de défauts comme les V_O).
- Adsorption/désorption lente du gaz cible ou encore d'impuretés présentes dans le gaz porteur.
- Modifications structurales ou morphologiques induites par le fonctionnement à haute température sans l'effet "passivant" de l'oxygène.

Cette dérive risque de compliquer considérablement la calibration et l'interprétation des mesures à long terme et pourrait par ailleurs impacter l'ensemble des performances de détection.

Le tableau 1.2 résume l'ensemble des problématiques attendues pour chacune des performances de détection précédemment discutés.

Tableau 1 .2 - Comparaison synthétique des performances des capteurs MOS en conditions aérobies et anaérobies (type n)

Métrique de Performance	**Condition Aérobie (Standard, avec O_2)**	**Condition Anaérobie (Sans O_2)**	**Réf.**
Résistance de Base (R_a)	Élevée (due à $O^-_{(ads)}$)	Très faible	[21]
Stabilité R_a	Relativement stable (équilibre avec O_2)	Potentiellement instable, sensible aux défauts/impuretés	[103]
Sensibilité ($S = R_a/R_g$)	Dépend du gaz/matériau	Peut augmenter (ratio mathématique) ou diminuer/disparaître	[17], [21]

Sélectivité	Limitée	Probablement réduite (perte de la médiation par $O^-_{(ads)}$)	[16], [21], [74]
Temps de Réponse	Variable (secondes à minutes)	Variable (potentiellement rapide ou lent)	[17], [21]
Temps de Récupération	Variable, parfois lent (minutes)	Très lent ou incomplet (problème majeur)	[17], [21], [101]
Dérive (Baseline/Sensibilité)	Présente, gérable avec calibration	Probablement accrue et plus complexe	[103]

Bien que les mécanismes alternatifs (LOM, modulation des V_O) offrent des explications plausibles pour la détection anaérobie, leur compréhension détaillée est encore incomplète et fait l'objet de recherches actives [17], [18], [21], [97]. Le mécanisme prédominant peut dépendre fortement du matériau spécifique, du dopant éventuel, de la morphologie, de la température, et du gaz cible. Cette incertitude rend de fait difficile la conception rationnelle de capteurs optimisés pour l'opération anaérobie.
Face à ces défis, en particulier le problème critique de la récupération, il est possible que l'utilisation de capteurs MOS en anaérobie nécessite un changement de paradigme. Plutôt que de viser un fonctionnement continu et réversible comme dans l'air, certaines applications pourraient devoir envisager des capteurs fonctionnant sur un mode "à usage unique" ou, plus probablement, intégrant des cycles de "régénération active" périodiques. Ces cycles pourraient impliquer une brève exposition contrôlée à un agent oxydant (O_2 ou autre), une impulsion thermique intense, ou une activation par UV pour forcer la désorption et la ré-oxydation de la surface avant la mesure suivante. De telles stratégies complexifient cependant significativement la conception du système de mesure et son mode opératoire.

3.4. Approches alternatives et modifications pour l'opération sans oxygène

Face aux limitations inhérentes à l'utilisation des capteurs MOS standard en milieu anaérobie, plusieurs stratégies alternatives et modifications matérielles sont explorées pour tenter de permettre ou d'améliorer leur fonctionnement dans ces conditions difficiles.

3.4.1. Exploitation et contrôle de l'oxygène réticulaire et des vacances

Plutôt que de subir passivement les mécanismes alternatifs, une approche consiste à essayer de les maîtriser. Cela implique de concevoir des matériaux où l'implication de l'oxygène réticulaire ($O_{lattice}$) ou la modulation des vacances d'oxygène (V_O) est non seulement possible mais aussi contrôlée et, idéalement, réversible.

- **Ingénierie des défauts par dopage :** l'introduction contrôlée d'atomes étrangers (dopants) dans le réseau de l'oxyde métallique peut modifier l'énergie de liaison de l'oxygène réticulaire et l'énergie de formation des vacances d'oxygène [74]. Comme démontré avec le dopage Ge dans SnO_2 pour la détection de H_2 ou encore avec le Pd

dans ZnO, un dopage approprié peut faciliter la participation de l'oxygène réticulaire (bien que pour ce dernier exemple, il n'a pas été clairement démontré que l'oxygène réticulaire participe au mécanisme de détection) [17], [21]. Le défi est de trouver des dopants et leurs proportions adéquates permettant d'améliorer la sensibilité anaérobie sans compromettre excessivement la stabilité ou la réversibilité du matériau [104].

- **Contrôle de la stœchiométrie :** des méthodes de synthèse ou des post-traitements spécifiques pourraient permettre de créer une concentration initiale contrôlée de vacances d'oxygène en surface, qui pourraient servir de sites actifs pour une détection anaérobie [14].

3.4.2. Utilisation d'autres agents oxydants

Puisque le principal problème qui se pose en mode anaérobie est l'absence d'un agent oxydant pour la régénération, une idée est de remplacer l'oxygène atmosphérique par une autre source d'oxydant.

- **Introduction d'un gaz oxydant contrôlé :** l'introduction délibérée d'une très faible concentration contrôlée d'un autre gaz oxydant (par exemple, NO_2, O_3, N_2O) dans l'atmosphère anaérobie pourrait être envisagée. Cet oxydant pourrait jouer un rôle similaire à celui de O_2, en maintenant une certaine population stationnaire d'espèces oxydantes adsorbées ou en facilitant la ré-oxydation de la surface après détection. Cependant, cela complexifie l'environnement gazeux et pose des problèmes de contrôle précis des concentrations et d'interférences potentielles [97]. Les processus anaérobies biologiques utilisant le nitrite ou le nitrate comme accepteurs d'électrons [105] offrent une analogie conceptuelle, mais leur transposition à un système MOS solide est difficile principalement en raison de la complexité de fabrication et du coût associé [106].
- **Génération in-situ d'oxydants :** une approche innovante a été démontrée pour accélérer la récupération de capteurs NH_3 à base de MoS_2 (ce matériau est du type « 2D », mais son principe est potentiellement adaptable) : l'utilisation d'une grille ionique gazeuse (Gas-Ion Gate - GIG) pour générer localement des ions O_2^- près de la surface du capteur. Ces ions O_2^- réagissent par exemple avec l'ammoniac adsorbé (NH_3^+) et facilitent sa désorption, ce qui permet une récupération ultra-rapide [107]. L'applicabilité de cette technique aux MOS classiques reste à explorer.

3.4.3. Modes d'opération spécifiques

Modifier la manière dont le capteur est opéré peut aider à surmonter certaines limitations.

- **Modulation de température (Temperature Cycled Operation - TCO / Temperature Modulation - TM) :** au lieu de fonctionner à une température constante, le capteur est soumis à des cycles de température rapides et programmés [27], [108], [109]. L'analyse de la réponse dynamique de la résistance pendant ces cycles fournit une

"empreinte" beaucoup plus riche en informations qu'une mesure statique [27], [101], [109]. Cette technique est connue pour améliorer la sélectivité et peut aider à compenser la dérive [27], [109]. En contexte anaérobie, l'application de brèves impulsions à haute température pendant le cycle pourrait être particulièrement utile pour forcer la désorption des espèces adsorbées et aider à la récupération, même sans oxygène.

- **Photoactivation (illumination UV) :** l'exposition du capteur à une lumière ultraviolette (UV) peut avoir plusieurs effets bénéfiques. Elle génère des paires électron-trou dans le semi-conducteur, augmentant la concentration de porteurs et modifiant la réactivité de surface [110]. L'énergie UV peut également faciliter la désorption des espèces adsorbées (y compris l'oxygène résiduel ou les produits de réaction) et activer les réactions de surface à des températures plus basses, réduisant la consommation d'énergie et potentiellement améliorant la cinétique de réponse et de récupération [111]. En mode anaérobie, l'énergie apportée par les photons UV pourrait être cruciale pour surmonter les barrières d'activation des réactions de surface ou des processus de désorption.

3.4.4. Modifications avancées du matériau

Au-delà du simple dopage, des modifications plus profondes de la composition et de la structure du matériau peuvent être explorées.

- **Hétérostructures :** la combinaison de deux oxydes métalliques différents (ex: ZnO/SnO_2) ou d'un oxyde métallique avec un autre matériau (métal noble, graphène, autre semi-conducteur) crée une interface (hétérojonction) avec des propriétés électroniques uniques [79], [112]. Ces jonctions peuvent :

1. Moduler la barrière de potentiel et la largeur de la zone de charge d'espace de manière plus complexe,
2. Faciliter la séparation et le transfert des charges (électrons/trous) générées lors de l'interaction avec le gaz,
3. Fournir des sites catalytiques spécifiques grâce à la présence d'un métal noble (ex: Pd pour la dissociation de H_2) [74]. L'effet catalytique peut être particulièrement important en l'absence d'oxygène pour initier la réaction avec le gaz cible.

- **Nanostructuration :** Le contrôle précis de la morphologie à l'échelle nanométrique (nanofils, nanotubes, nanosphères poreuses, couches hiérarchiques) permet d'optimiser la surface spécifique exposée aux gaz, la porosité pour la diffusion des gaz, et la proportion de sites actifs (comme les joints de grains ou les défauts de surface) [13], [74], [89]. Une grande surface spécifique et une bonne accessibilité sont essentielles pour maximiser l'interaction gaz-surface, ce qui pourrait être encore plus critique en mode anaérobie dans lequel les mécanismes peuvent être moins efficaces.

Le tableau 1.3 résume l'ensemble des stratégies alternatives que l'on peut envisager pour assurer le fonctionnement de capteurs MOS en mode anaérobie.

Tableau 1. 3 - Stratégies alternatives pour l'opération anaérobie des capteurs MOS

Stratégie	Principe de fonctionnement	Avantages potentiels en anaérobie	Inconvénients/défis	Réf.
Exploitation $O_{lattice}$/Vo	Favoriser/contrôler la participation de $O_{lattice}$ ou la modulation des V_O par dopage / synthèse.	Permet la détection sans O_2 atm., potentiellement haute sensibilité pour certains gaz.	Stabilité du matériau, réversibilité difficile, contrôle précis complexe.	[17]
Autre agent oxydant	Remplacer O_2 atm. par un autre oxydant (gaz ajouté, généré in-situ, interne).	Pourrait permettre la régénération / récupération.	Complexité du système, contrôle difficile, interférences, faisabilité incertaine.	[97]
Modulation température (TCO/TM)	Cycles de température rapides pour obtenir une réponse dynamique et forcer la désorption.	Améliore sélectivité, compense dérive, peut aider à la récupération via pulses haute T°.	Consommation d'énergie, complexité de l'analyse des données.	[27], [108], [109]
Photoactivation (UV)	Utiliser la lumière UV pour activer la surface, générer porteurs, faciliter désorption.	Permet opération basse T°, améliore cinétique réponse / récupération, fournit énergie alternative.	Efficacité dépend du matériau / gaz, coût / complexité de la source UV.	[110], [113]
Dopage	Introduire hétéroatomes pour créer défauts (V_O), modifier propriétés électroniques / catalytiques.	Module sensibilité / sélectivité, peut favoriser mécanismes anaérobies.	Effets parfois difficiles à prédire / contrôler, impact sur stabilité / récupération.	[17], [21], [74]
Hétérostructures	Combiner MOS avec autre MOS, métal noble, graphène... pour créer interfaces spécifiques.	Améliore transfert de charge, catalyse, modulation barrière de potentiel.	Complexité de fabrication, stabilité interface, compréhension mécanismes jonction.	[74], [79], [112]
Nanostructuration	Contrôler morphologie (nanofils, sphères poreuses...) pour maximiser surface / sites actifs.	Augmente surface interaction, améliore diffusion gaz, peut exacerber effets quantiques.	Stabilité mécanique/thermique des nanostructures, reproductibilité fabrication.	[13], [74], [89]

Ces stratégies alternatives montrent que la recherche de capteurs susceptibles de fonctionner en mode anaérobie requiert des options plus sophistiquées pour tenter de relever les défis que pose ce mode de fonctionnement. Aucune solution unique n'émerge, et la combinaison de plusieurs approches (par exemple, un matériau hétérostructuré et nanostructuré avec un dopage par des métaux nobles opéré en mode TCO et/ou sous activation UV) pourrait être la bonne option pour obtenir des performances satisfaisantes dans des applications spécifiques.

IV. Matériaux : choix, contrôle de la microstructures et procédés de fabrication

Comme exposé précédemment, les performances des capteurs MOS sont liées non seulement aux matériaux employés mais aussi à leurs caractéristiques structurales à l'échelle micro et nanométrique. En effet, la manière dont ces matériaux sont "construits" – c'est-à-dire les méthodes de synthèse employées – détermine directement leur microstructure (taille des grains, morphologie, porosité) et, par conséquent, leurs propriétés fonctionnelles et leurs performances en tant que capteurs [13]. Par conséquent, une compréhension approfondie de la relation entre la synthèse, la structure et les performances est fondamentale pour le développement de capteurs d'hydrogène suffisamment efficaces.
Cette section a donc pour objectif de fournir une présentation des matériaux couramment utilisés pour la détection de H_2 en mettant un accent particulier sur les oxydes ZnO et le SnO_2 qui ont présentés, dans d'autres travaux, des résultats intéressants en mode anaérobie. Une analyse approfondie du lien entre les caractéristiques structurales des matériaux et les performances clées des capteurs MOS sera présentée.
Cela permettra de mettre en lumière la manière dont ces caractéristiques structurales influencent les indicateurs clés de performance des capteurs, tels que la sensibilité, la sélectivité, les temps de réponse et de récupération, la température de fonctionnement optimale, la stabilité à long terme et la limite de détection. De façon pratique, cette section devra aussi aborder l'influence des procédés de synthèse sur ces caractéristiques structurales, en mettant spécifiquement l'accent sur les techniques de projection thermique, et plus particulièrement la projection-plasma de précurseurs métalliques en solution.

4. Matériaux courants

L'analyse de la littérature montre qu'un large éventail d'oxydes métalliques semi-conducteurs a été étudié sous l'angle de leur capacité à détecter l'hydrogène gazeux. Parmi eux, le dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont les plus largement employés et étudiés en raison de leurs propriétés intrinsèques favorables et de la possibilité de moduler leurs performances par nanostructuration et fonctionnalisation. D'autres oxydes comme le dioxyde de titane (TiO_2), le trioxyde de tungstène (WO_3) et l'oxyde d'indium (In_2O_3) présentent également un intérêt.

1.1. Dioxyde d'étain (SnO_2)

Le dioxyde d'étain (SnO_2 : semi-conducteur de type n) est l'un des capteurs les plus populaire et le plus utilisé commercialement dans les applications de détection de gaz, notamment pour l'hydrogène [58], [82], [95], [96], [97], [98], [99]. Sa sensibilité à divers

gaz, sa stabilité et son faible coût [118] en font un matériau de choix pour de nombreuses applications.

1.1.1. Structures cristallographiques

La forme cristalline la plus courante et la plus stable de l'oxyde SnO_2 dans les conditions ambiantes est la structure rutile tétragonale connue sous le nom de cassitérite [119]. Cette structure appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$. Les paramètres de maille typiques pour le SnO_2 pur sous cette forme sont approximativement a=b≈4.738 A° et c≈3.187 Å [119]. Dans la structure rutile, chaque atome d'étain (Sn) est coordonné à six atomes d'oxygène, formant des octaèdres SnO_6, et chaque atome d'oxygène est coordonné à trois atomes d'étain. D'autres polymorphes du SnO_2 existent, notamment sous haute pression.

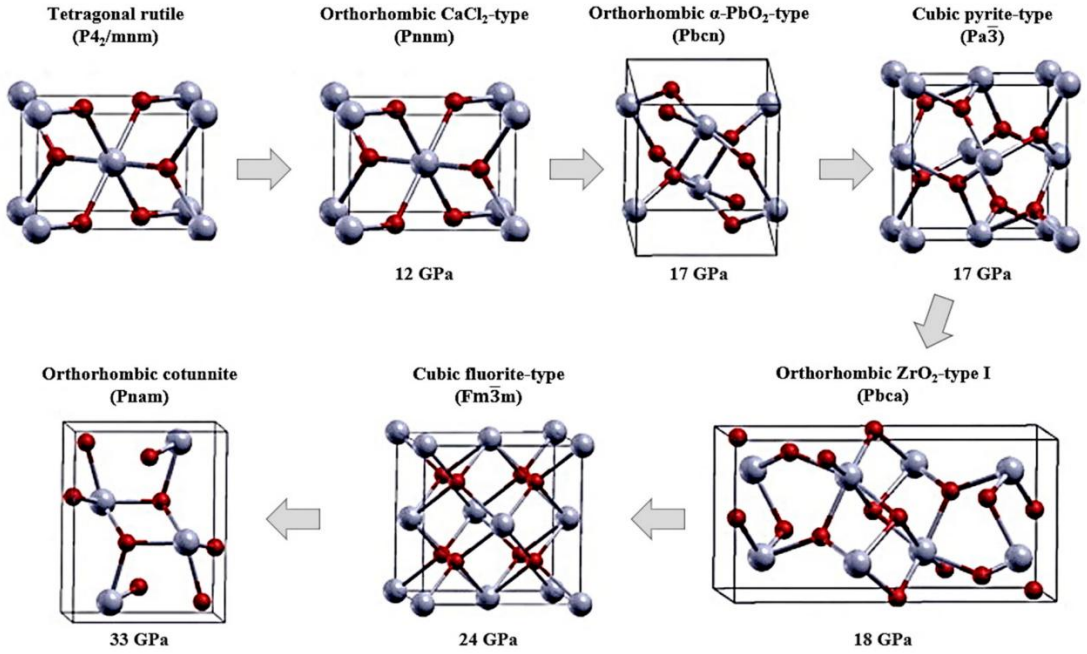


Figure 1. 15 - Structures cristallines polymorphes du SnO_2 en fonction de la pression [120]

Par exemple, des phases orthorhombiques de type $\alpha-PbO_2$ (groupe d'espace Pbcn) ou de type $CaCl_2$ (groupe d'espace Pnnm) peuvent se former à des pressions supérieures à environ 12-17 GPa [20]. Bien que la phase rutile soit la plus pertinente pour la plupart des applications de capteurs de gaz en raison de sa stabilité, l'implication de phases métastables ou de surfaces spécifiques pourrait ouvrir des perspectives pour moduler les propriétés de détection. La capacité à contrôler la phase cristalline et l'orientation préférentielle des nanostructures de SnO_2 est donc un aspect important de la synthèse des matériaux pour capteurs. Il a été rapporté que l'orientation préférentielle (101) permet l'obtention d'une meilleure sensibilité [13]

1.1.2. Propriétés électriques

L'oxyde SnO_2 est un semi-conducteur de type n intrinsèque [119]. Sa conductivité de type n est principalement attribuée à la présence de défauts natifs dans le réseau cristallin, en

particulier la présence de lacunes d'oxygène (V_O) [18], [119]. Ces lacunes d'oxygène agissent comme des centres donneurs, libérant des électrons dans la bande de conduction et augmentant ainsi la concentration des porteurs de charge majoritaires (électrons). La concentration de ces défauts, et donc la conductivité, sont influencées par les conditions de synthèse, les traitements thermiques et le dopage. SnO_2 présente également une bonne mobilité des porteurs de charge, ce qui est favorable à une réponse rapide du capteur [121].

1.1.3. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de SnO_2 sont très similaires à celles de ZnO en ce qui concerne les mécanismes d'interaction avec l'oxygène et les gaz réducteurs. En présence d'air, les molécules d'oxygène s'adsorbent à la surface du SnO_2 et capturent des électrons de sa bande de conduction pour former des espèces d'oxygène ioniques (O_2^-, O^-, O^{2-}) [118]. Ce phénomène conduit à la formation d'une couche de déplétion en électrons à la surface du matériau, augmentant sa résistance électrique. La réactivité de ces espèces d'oxygène adsorbées avec les gaz cibles est la base du mécanisme de détection résistif. Le SnO_2 est reconnu pour sa bonne stabilité chimique et thermique dans une large gamme de températures, ce qui le rend apte à fonctionner dans des conditions environnementales variées et à des températures de fonctionnement élevées, souvent nécessaires pour optimiser la cinétique des réactions de surface et la désorption des produits de réaction [119].

1.1.4. Propriétés optiques

Le SnO_2 est un semi-conducteur à large bande interdite directe, avec une valeur d'E_{gap} généralement qui vaut environ 3.6 eV à la température ambiante (300 K) [20], [119]. Des valeurs légèrement différentes, telles que 3.78 eV [119] ou une plage de 3.6 à 3.8 eV [122], ont également été mentionnées, reflétant une variabilité due à la morphologie, la stœchiométrie et la méthode de mesure.

En ce qui concerne les niveaux d'énergie des bandes de conduction (E_{CBM}) et de valence (E_{VBM}) par rapport au niveau du vide, des études XPS ont permis de localiser le niveau E_{VBM} du SnO_2 non dopé à environ 3.140 eV en dessous du niveau de Fermi (E_{Fermi}) [119]. Le niveau de Fermi (E_{Fermi}) est un concept fondamental en physique de la matière condensée, nécessaire à la compréhension des propriétés électroniques des solides, notamment des semi-conducteurs comme le SnO_2. De manière simplifiée, au zéro absolu (0 Kelvin), le niveau de Fermi représente l'énergie la plus élevée qu'un électron peut occuper dans le matériau [74].

À des températures supérieures à zéro absolu, la distribution des énergies des électrons suit la statistique de Fermi-Dirac, et le niveau de Fermi est défini comme l'énergie pour laquelle la probabilité de trouver un état électronique occupé est de 50%.

Ainsi, il est possible d'estimer la position la limite inférieure de la bande de conduction E_{CBM} à partir de la formule suivante :

$E_{gap} = E_{CBV} - E_{CBM}$

$\leftrightarrow E_{CBM} \approx -3{,}6 + (E_{Fermi} + 3{,}140)$

$\leftrightarrow E_{CBM} - E_{Fermi} \approx 0{,}460$ eV

Cela suggère que la limite inférieure de la bande de conduction est située à environ 0,460 eV au-dessus du niveau de Fermi dans ce cas spécifique de SnO_2. La position du niveau de Fermi au sein de la bande interdite est un indicateur important des propriétés électriques du semi-conducteur.

Il est important de souligner que le dopage et les défauts de surface peuvent influencer de manière significative la structure électronique superficielle du SnO_2. Par exemple, des études théoriques (DFT) sur le SnO_2 dopé au plomb (Pb) suggèrent que l'incorporation de Pb abaisse le niveau E_{CBM}, ce qui augmente l'affinité électronique $\chi(E_{ionisation} - E_{gap})$, et rend le travail de sortie plus faible [123]. De même, des traitements de surface peuvent modifier la position du niveau E_{VBM} et la densité d'états [20], [123]. Ces modifications de la structure électronique de surface ont des implications directes sur les mécanismes d'adsorption et de réaction des gaz, et donc sur la réponse du capteur.

1.1.5. Mécanisme de détection de H_2

Le mécanisme de détection de H_2 par les capteurs à base de SnO_2 est fondamentalement similaire à celui observé pour d'autres oxydes métalliques de type n et implique des réactions de surface qui modulent la conductivité du matériau comme présenté dans la section III.1. et III.2 [74], [118].

En l'absence de H_2 (sous air), les molécules d'oxygène de l'air s'adsorbent à la surface du SnO_2 et capturent des électrons de la bande de conduction, formant des espèces d'oxygène ioniques dont la présence et la nature dépendent de la température ($O_2^-{}_{(ads)}$, $O^-_{(ads)}$, $O^{2-}_{(ads)}$ [13], [15], [95]. Cette adsorption d'oxygène crée une couche de déplétion électronique (EDL) à la surface du SnO_2, augmentant sa résistance électrique (Ra) [15], [118].

En présence de H_2, lorsque le capteur est exposé à des molécules d'hydrogène, ces dernières réagissent avec les espèces d'oxygène adsorbées à la surface du SnO_2. Cette réaction de réduction libère les électrons précédemment piégés, qui retournent à la bande de conduction du SnO_2. Par exemple, la réaction avec $O_2^-{}_{(ads)}$ et $O^-_{(ads)}$ peut s'écrire [124], [125]:

(1) $2\ H_{2(g)} + O_2^-{}_{ads} \rightarrow 2\ H_2O_{(g)} + e^-$
(2) $H_{2(g)} + O^-_{ads} \rightarrow\ H_2O_{(g)} + e^-$.

L'augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction réduit

l'épaisseur de l'EDL et, par conséquent, diminue la résistance du capteur (R_{gaz}) [117], [126].

Il a également été suggéré qu'en l'absence d'oxygène ambiant, l'hydrogène peut réagir avec l'oxygène du réseau SnO_2 pour former des groupes hydroxyles superficiels (Sn-OH) agissant comme des donneurs d'électrons et modifiant la conductivité. En effet, Une revue récente (Chen et al. , 2024) sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs fabriqués par électrofilage souligne le rôle crucial de l'oxygène du réseau cristallin et des défauts associés, tels que les lacunes d'oxygène, dans les mécanismes de détection des gaz [127]. Les auteurs de cet article expliquent comment diverses stratégies, incluant le dopage par des métaux nobles (e.g., Ag) ou par divers ions métalliques (terres rares, cations) ou encore l'incorporation de structures cristallines spécifiques (spinelles, pérovskites), permettent de moduler la concentration de ces défauts de réseau. Cette modulation des lacunes d'oxygène et de la teneur en oxygène du réseau influerait directement sur l'adsorption de l'oxygène, la concentration des porteurs de charge et par conséquent sur la réactivité de surface du matériau MOS, ce qui est susceptible d'induire des améliorations significatives de la sensibilité, de la sélectivité et d'autres performances clés des capteurs. Les auteurs concluent que la compréhension de ces mécanismes impliquant le réseau cristallin est essentielle pour la conception rationnelle de matériaux de détection plus performants.

L'hypothèse d'un mécanisme alternatif pour le SnO_2 impliquant la participation de l'oxygène du réseau cristallin a également été décrite par Li et al. (2024) [17] (plus de détails sont donnés dans la section III.3.1.1. et III.3.2.)

Une autre étude a suggéré que pour la détection de H_2 par SnO_2, deux mécanismes peuvent coexister en fonction de la pression partielle d'oxygène ambiant [128] :

1. La réaction classique entre H_2 et les espèces d'oxygène pré-adsorbées.
2. La formation de groupes hydroxyles donneurs ($OH^+_{(lattice)}$) à la surface du SnO_2 par l'adsorption dissociative de H_2, surtout en l'absence ou en faible concentration d'oxygène adsorbé.

$$\frac{1}{2}H_{2(gaz)} + O_{(lattice)} \leftrightarrow OH^+_{(lattice)} + e^-$$

Ce mécanisme peut expliquer la réponse du capteur même dans des atmosphères inertes. La prédominance de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes dépendra des conditions opératoires et de l'état de la surface du SnO_2.

1.2. Oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un autre matériau semi-conducteur de type n couramment employé car réputé pour sa sensibilité particulière à l'hydrogène [11], [93], [115], [116]. Des études ont notamment montré que ZnO, notamment sous forme de nanostructures, présente des performances prometteuses pour la détection de faibles concentrations d'hydrogène [21], [92].

1.2.1. Structures cristallographiques

Le ZnO est connu pour cristalliser principalement sous trois formes polymorphiques : la wurtzite hexagonale, la zinc-blende cubique (phase métastable) et la structure cubique type NaCl (phase stabilisée à partir de 10GPa) [129].

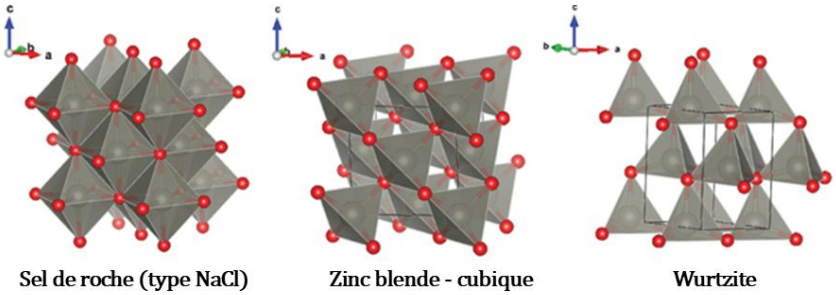


Figure 1. 16 - Structures cristallines polymorphes de ZnO [130]

La structure wurtzite est la phase la plus courante et la plus stable dans les conditions ambiantes, à la pression standard. Elle appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, avec des paramètres de maille typiques a = b = 3.2495 A° et c = 5.2069 A°, et possède une densité de 5.605 g/cm^3 [129]. Dans cette structure, chaque atome de zinc (Zn) est coordonné tétraédriquement à quatre atomes d'oxygène (O), et vice-versa. Cette coordination tétraédrique induit une axisymétrie polaire le long de l'axe c, ce qui signifie que les plans suivant la direction (0001*) terminés par un atome de zinc et (000-1) terminés par un atome d'oxygène ont des propriétés de surface distinctes [129]. Cette polarité peut influencer de manière significative l'adsorption des espèces gazeuses et, par conséquent, la sensibilité et la sélectivité du capteur. Il a été rapporté que la croissance préférentielle des nanostructures de ZnO, telles que les nanobatonnets (nanorods), se produit souvent le long du plan (002) [131].

La morphologie des nanostructures de ZnO peut être contrôlée afin d'exposer préférentiellement certaines facettes cristallines. Des études ont montré que les faces non polaires, telles que les facettes {10-{1}0} (souvent désignées comme {100} par simplification), peuvent présenter une capacité d'adsorption et une activité catalytique accrues pour certaines molécules, y compris l'hydrogène [132]. La capacité à synthétiser des nanostructures de ZnO avec une exposition majoritaire de ces facettes {100} est donc une voie prometteuse pour améliorer la détection de H_2 [132].

* Note : les indices de Miller-Bravais (hkil) à quatre axes permettent de mieux refléter la symétrie du système hexagonale

1.2.2. Propriétés électriques

Comme indiqué précédemment, le ZnO est intrinsèquement un semi-conducteur de type n [133]. Sa conductivité est principalement attribuée à la présence de défauts natifs, tels que des lacunes d'oxygène (V_O) et des atomes de zinc en position interstitielle (Zn_i), qui agissent comme des centres donneurs d'électrons [133]. Ces défauts créent des niveaux d'énergie peu profonds sous la bande de conduction, facilitant l'excitation thermique des électrons vers cette dernière et augmentant ainsi la concentration de porteurs de charge majoritaires (électrons).
Une caractéristique importante du ZnO est sa mobilité électronique relativement élevée, rapportée comme pouvant atteindre 200 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$ dans certains cas, bien que cette valeur puisse varier considérablement en fonction de la morphologie, de la cristallinité et de la pureté du matériau [134]. Une haute mobilité des électrons est avantageuse pour les capteurs de gaz car elle favorise un transfert de charge efficace entre le matériau sensible et les espèces adsorbées, ainsi qu'une transduction rapide du signal électrique [134]. La conductivité du ZnO peut être significativement modifiée par des facteurs externes tels que la température, l'exposition à la lumière, ou l'adsorption de gaz chimiques, ce qui constituent des atouts importants dans le cadre de son utilisation comme capteur [15], [16], [74].

1.2.3. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques du ZnO, en particulier celles de sa surface, sont au cœur de son application dans les capteurs de gaz. En conditions ambiantes, les molécules d'oxygène de l'air s'adsorbent à la surface du ZnO [74], [133]. Ces molécules capturent des électrons libres de la bande de conduction du ZnO, formant diverses espèces d'oxygène ioniques telles que O_2^-, O^-, $O^{2-}_{(ads)}$, en fonction de la température de fonctionnement du capteur. Ce processus de piégeage d'électrons conduit à la formation d'une couche de déplétion d'électrons (Electron Depletion Layer, EDL) près de la surface du ZnO. L'EDL est caractérisée par une concentration réduite en porteurs de charge et induit, en surface, une courbure des bandes d'énergie vers le haut, créant une barrière de potentiel qui entrave le flux d'électrons, notamment aux joints de grains dans les matériaux polycristallins [74]. Il en résulte une augmentation de la résistance électrique du matériau.
Le ZnO est un oxyde amphotère, ce qui signifie qu'il peut réagir avec les acides et les bases. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais se dissout dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique [129]. Sa stabilité chimique et thermique est un atout important pour les capteurs de gaz, qui fonctionnent souvent à des températures élevées pour améliorer la cinétique des réactions de surface et la désorption des produits [134].

1.2.4. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe, avec une valeur d'énergie de gap (E_{gap}) qui est typiquement évaluée à 3.3 eV à 3.37 eV à température ambiante [129], [133]. Cette large bande interdite lui confère une transparence dans le spectre visible et une forte absorption dans le domaine ultraviolet (UV) [129]. Concernant les niveaux d'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) par rapport au niveau du vide, comme pour le SnO_2 et de nombreux autres semi-conducteurs, les valeurs peuvent varier en fonction de la stœchiométrie, de la morphologie, du dopage, des traitements de surface et des techniques de mesure.
L'affinité électronique (χ) du ZnO, qui est l'énergie requise pour extraire un électron du bas de la bande de conduction jusqu'au niveau du vide, est souvent rapportée autour de 4.3 eV à 4.5 eV [135]. Pour un ZnO fortement dopé de type n, dans lequel le niveau de Fermi (E_{Fermi}) est proche du minimum de la bande de conduction (E_{CBM}), le travail de sortie (Φ), qui est l'énergie pour amener un électron depuis le niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide, peut être assimilé à l'affinité électronique [135].

Des études expérimentales utilisant la spectroscopie photoélectronique (XPS, UPS) ont permis de sonder ces niveaux. Par exemple, une étude sur des films de ZnO dopés à l'aluminium (AZO) a montré que le travail de sortie pouvait varier de ~5.53 eV à ~6.05 eV en fonction des traitements thermiques, cette variation étant attribuée à la modification de la concentration des lacunes d'oxygène et des porteurs de charge [136]. Pour du ZnO non dopé, le maximum de la bande de valence (E_{VBM}) a été mesuré par XPS à 1.78 eV en dessous du niveau de Fermi [137]. Des calculs DFT combinés à des données expérimentales suggèrent que pour le niveau E_{VBM} de ZnO pourrait se situer autour de -7.7 eV par rapport au vide, et E_{CBM} autour de -4.3 eV, ce qui correspond à un E_{gap} d'environ 3.4 eV [138].
Il est important de noter la dispersion des valeurs rapportées dans la littérature, ce qui souligne la nécessité de caractérisations spécifiques pour chaque système ZnO étudié, car les propriétés de surface et électroniques sont très sensibles à la préparation et à l'environnement du matériau.
L'oxyde ZnO est également connu pour ses propriétés thermochromiques, changeant de couleur du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air à partir de 300°C, et revenant au blanc en refroidissant [129].

1.2.5. Mécanismes de détection de H_2

Le mécanisme de détection de H_2 par l'oxyde de zinc (ZnO) est sensiblement similaire à celui de SnO_2 ainsi qu'à ceux des autres semi-conducteurs de types n. L'exposition à l'hydrogène gazeux provoque une réaction avec les ions d'oxygène chargés négativement à la surface de ZnO, produisant des molécules d'H_2O et libérant les électrons piégés qui retournent vers la bande de conduction. L'augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction réduit l'épaisseur de l'EDL et, par conséquent, diminue la résistance électrique du capteur (R_{gaz}) [98], [139], [140].

Comme pour le SnO_2, les lacunes d'oxygène à la surface du ZnO sont des sites d'adsorption préférentiels pour l'oxygène et peuvent également jouer un rôle dans l'interaction avec H_2. Une étude sur des nanobatonnets de ZnO dans lesquels dominent les faces {100} suggère un mécanisme de détection de H_2 qui n'est pas seulement régi par les lacunes d'oxygène mais implique également la formation d'une couche d'accumulation d'électrons après l'exposition à H_2 [132]. Cela indique que l'hydrogène pourrait interagir directement avec la surface du ZnO pour injecter des porteurs de charge, en plus de son rôle dans l'élimination des espèces d'oxygène adsorbées.

1.3. Autres Matériaux MOS

Outre ZnO et SnO_2, d'autres oxydes métalliques semi-conducteurs ont démontré leur potentiel pour la détection de H_2.

1.1.1. Dioxyde de Titane TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur de type n bien connu, apprécié pour sa stabilité chimique, sa faible toxicité et son faible coût, bien qu'il nécessite souvent des températures de fonctionnement plus élevées pour atteindre une détection efficace de l'hydrogène [141], [142].

Il existe principalement sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite [143]. Les phases anatase et rutile sont les plus répandues pour les applications de capteurs. L'E_{gap} de l'anatase est d'environ 3.2 eV, tandis que celle du rutile est d'environ 3.0 eV [144]. L'affinité électronique de l'anatase est rapportée comme étant supérieure à celle du rutile [145]. Des valeurs typiques pour l'affinité électronique sont d'environ 3.9 eV pour l'anatase et 4.4 eV pour le rutile, conduisant à des positions de E_{CBM} autour de -4.2 eV et -4.4 eV (vs vide) respectivement, et E_{VBM} autour de -7.4 eV pour les deux [146]. Pour la détection de H_2, le TiO_2 est souvent modifié par nanostructuration (par création de nanoparticules, surtout de nanotubes,), par dopage avec des métaux nobles (Pt, Pd) ou par formation d'hétérojonctions [144]. La formation d'hétérojonctions TiO_2 rutile/anatase s'est avérée bénéfique, améliorant le transfert de charge et la formation d'espèces O^{2-} en surface, ce qui est favorable pour la détection des gaz [145]. Le mécanisme de détection de H_2 est similaire à celui du ZnO et du SnO_2, impliquant la réaction de H_2 avec les espèces d'oxygène adsorbées (O^-_{ads}) [141], [147].

1.1.2. Trioxyde de tungstène WO_3

Le trioxyde de tungstène est un autre MOS de type n, dont l'E_{gap} varie entre 2.5 eV et 3.2 eV en fonction de la phase cristalline, de la stœchiométrie (présence de lacunes d'oxygène) et de la température [148]. Il peut exister sous plusieurs phases cristallines (monoclinique, hexagonale, orthorhombique, etc.), la phase hexagonale étant souvent considérée comme plus performante pour certaines applications électrochimiques en raison de ses canaux ouverts facilitant l'intercalation ionique [149]. Le travail de sortie

(Φ) et l'affinité électronique (χ) du WO_3 sont liés par $\Phi=\chi+(E_{CBM}-E_{Fermi})$ et sont fortement influencés par les espèces adsorbées en surface [150].

En ce qui concerne la détection de H_2, l'oxyde WO_3 est souvent utilisé en combinaison avec des catalyseurs tels que les métaux nobles pour améliorer sa réponse et sa sélectivité [11], [78], [93]. En plus de la réaction avec les espèces d'oxygène adsorbées, l'hydrogène dissocié (sa dissociation étant facilitée par un catalyseur comme le palladium) réagit avec le WO_3 pour former un bronze de tungstène ($HxWO_3$), ce qui modifie les propriétés électriques du matériau [151], [152], [153].

D'une façon générale, on peut donc noter que, bien que les oxydes ZnO et SnO_2 soient les matériaux prédominants pour concevoir des capteurs d'hydrogène, d'autres oxydes (TiO_2, WO_3, In_2O_3 de types n et NiO, CuO de types p) offrent des alternatives intéressantes, surtout lorsqu'ils sont judicieusement modifiés par dopage, nanostructuration ou formation d'hétérojonctions [93], [127], [154]. Leurs mécanismes de détection de H_2 sont globalement similaires et reposent sur des réactions de surface avec l'oxygène adsorbé. Cependant, leurs propriétés électroniques et structurales distinctes (bande interdite, affinité électronique, structure cristalline) influencent la formation de la barrière de surface, la cinétique des réactions d'adsorption/désorption, la stabilité thermique ce qui permet d'explorer différentes fenêtres de température de fonctionnement en vue d'optimiser la sensibilité. Par exemple, WO_3 est connu pour ses propriétés électrochromiques en présence de H_2, ce qui constitue un mécanisme de détection optique alternatif ou complémentaire [155]. L'oxyde In_2O_3 quant à lui qui a une conductivité généralement élevée due à des défauts intrinsèques, pourrait être utilisé avantageusement pour des capteurs fonctionnant à plus basse température [110], [156].

Le Tableau 1.4 ci-dessous, vise à fournir une comparaison directe et rapide des propriétés fondamentales des principaux oxydes métalliques utilisables, en guise de référence pour comprendre leurs différences de comportement et guider le choix des matériaux.

Tableau 1. 4 - Oxydes métalliques couramment utilisés pour la détection de l'hydrogène

Propriété	**ZnO**	**SnO_2**	**TiO_2 (anatase/rutile)**	**WO_3**
Structure cristalline typique	Wurtzite ($P6_3mc$) *[129]*	Rutile ($P4_2/mnm$) *[119]*	Anatase ($I4_1/amd$) / Rutile ($P4_2/mnm$) *[144]*	Monoclinique (γ-WO_3), Hexagonale (h-WO_3) *[149]*
Paramètres de maille typiques	a=3.25 Å, c=5.21 Å *[129]*	a=4.74 Å, c=3.19 Å *[119]*	Ana: a=3.78 Å, c=9.51 Å; Rut: a=4.59 Å, c=2.96 Å *[144]*	Varie selon la phase
E_{gap} typique (eV)	3.3-3.37 *[157]*	3.6 *[119]*	Ana: 3.2 / Rut: 3.0 *[144]*	2.5-3.2 *[158]*

E_{CBM} (vs vide, eV)	~ -4.3 *[138]* (varie)	~ -3.5 à -4.5 (varie, dépendant de χ et dopage)*[20]*	Ana: ~ -4.2 / Rut: ~ -4.4 (varie) *[145]*	~-0.24[144], *[158]*, [157]
E_{VBM} (vs vide, eV)	~ -4.3 *[138]* (varie)	~ -7.1 à -8.1 (varie) *[119]*, *[160]*, *[161]*	Ana: ~ -7.4 / Rut: ~ -7.4 (varie) *[145]*	Varie, typ. ~ -2.74 à -3.44 *[162]*, *[163]*
Affinité électronique (χ, eV)	~4.3 - 4.5 *[135]*	~3.5 - 4.6 *[160]*, *[161]*	Ana: ~3.9 / Rut: ~4.4 (varie) *[145]*, *[160]*	~3.33 – 5.0 (varie) *[150]*, *[159]*
Travail de sortie (Φ, eV)	~4.5 - 6.0 (dopé, surface) *[135]*, *[160]*	~4.3 - 5.0 (varie) *[119]*, *[160]*, *[161]*	Ana: ~4.8-5.0 / Rut: ~4.9-5.1 (varie) *[146]*, *[160]*	~4.5 – 6.1 (varie) [144], *[164]*

*Note : Les valeurs de E_{CBM}, E_{VBM}, χ, et Φ sont approximatives et peuvent varier considérablement en fonction de la morphologie, du dopage, de l'orientation cristalline, des défauts de surface et des méthodes de mesure/calcul. Elles sont fournies à titre indicatif pour illustrer les ordres de grandeur.

1.4. Eléments dopants

Le dopage par des catalyseurs du type métaux nobles, tels que le palladium (Pd) et le platine (Pt), est une option utile pour optimiser la sensibilité, la sélectivité, la température de fonctionnement, les temps de réponse et de récupération des capteurs. Dans le cas du Pd, qui est l'un des éléments dopant parmi les plus employés [75], [89], [152], sa présence crée des sites d'interface métal-oxyde actifs. Le contact entre les atomes de Pd et les oxydes métalliques peut former une barrière de Schottky, dont la hauteur est sensible à l'adsorption de H_2 sur le Pd [21], [99], [131]. Le palladium facilite la dissociation catalytique de H_2 en atomes d'hydrogène, qui peuvent ensuite migrer vers la surface du MOS (effet de "spillover") et interagir plus efficacement avec les espèces d'oxygène adsorbées ou directement avec les surfaces MOS comme c'est la cas avec l'oxyde ZnO [21], [99], [131]. De plus, le couple redox Pd^{2+}/Pd^0 joue un rôle dans la « sensibilisation électronique[1] » en modifiant l'arrangement des électrons à la surface de l'oxyde métallique et en influençant ainsi sa conductivité [131]. La modification des niveaux de Fermi locaux et la création d'états de défauts à l'interface Pd/MOS peuvent également faciliter le transfert d'électrons entre H_2 et l'oxyde métallique, ce qui est un facteur déterminant de la sensibilité au gaz [131].

[1] Sensibilisation électronique : modification des propriétés électroniques du matériau par modulation de la densité et la distribution des électrons à la surface de l'oxyde métallique par participation de réaction redox avec un couple secondaire, ici Pd^{2+} et Pd^0.

Plusieurs mécanismes contribuent à cette amélioration :

1. **Dissociation catalytique :** Le palladium est un excellent catalyseur pour la dissociation des molécules de H_2 en atomes d'hydrogène (H) hautement réactifs, même à température ambiante [21], [131]
2. **Effet de "spillover" :** Les atomes d'hydrogène adsorbés sur le Pd peuvent migrer de la surface des nanoparticules de Pd vers la surface de l'oxyde métallique [71], [152].
3. **Réactions à la surface de l'oxyde métallique :** Les atomes d'hydrogène réactifs peuvent alors interagir plus efficacement avec les espèces d'oxygène adsorbées sur l'oxyde métallique (ex. ZnO : $H_{(ads)} + O^-_{(ads)} \rightarrow OH^-_{(ads)}$ suivi de $H_{(ads)} + OH^-_{(ads)} \rightarrow H_2O_{(g)} + e^-$) ou directement avec le réseau de l'oxyde métallique, par exemple en réduisant la surface ou en interagissant avec les lacunes d'oxygène (ex. SnO_2 et ZnO, mécanisme LOM [17], [21], [127]).
4. **Modulation de la barrière de Schottky :** L'adsorption de H_2 sur le Pd modifie le travail de sortie du Pd. Comme ce dernier forme une jonction de type Schottky avec l'oxyde métallique, cette modification du travail de sortie du Pd module la hauteur de la barrière de Schottky à l'interface Pd-MOS, ce qui influence directement la résistance du capteur [131].
5. **Mécanisme atypique de variation de résistance :** Il est intéressant de noter que certaines études rapportent une *augmentation* de la résistance (diminution de la conductivité) de capteurs MOS décorés au Pd lors de l'exposition à H_2 [131]. Ce comportement est contraire à la réponse typique d'un semi-conducteur de type n à un gaz réducteur. Lustosa et al., (2025) [131] suggère que les atomes H réagissent à la surface de l'oxyde métallique (ici le ZnO) en piégeant des électrons, ce qui élargit la couche de déplétion et diminue la conductivité. Lustosa et al., [116] indique également que les molécules H_2 retirent des électrons de la couche de déplétion. Ce phénomène pourrait être lié à la formation d'hydrure de palladium (PdHx) qui a des propriétés électroniques différentes du Pd pur, ou à un mécanisme de surface dans lequel les atomes H agissent comme des accepteurs d'électrons ou créent des états de surface qui piègent les électrons de l'oxyde métallique. Cette divergence par rapport au mécanisme classique est un point important à considérer et suggère que la nature exacte de l'interaction H-MOS, médiée par le Pd ou le Pt, peut être complexe et dépendre de conditions spécifiques et de la morphologie de l'interface.

5. Caractéristiques structurales des matériaux et performances de détection des capteurs MOS

Les performances clés des capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS), telles que la sensibilité (ou réponse), la sélectivité, les temps de réponse et de récupération, la température de fonctionnement optimale, la stabilité à long terme et la limite de détection (LOD), sont intrinsèquement et profondément influencées par les

caractéristiques structurales du matériau sensible qui prévalent à l'échelle nanométrique et microscopique [13], [74], [165]. La maîtrise de ces caractéristiques structurales est donc essentielle pour concevoir des capteurs H_2 performants.

2.1. Influence de la taille des grains et de la cristallinité

2.1.1. Taille des grains

La taille des cristallites (ou grains) constitutifs du film sensible est un paramètre structural de première importance. Il est bien établi que la réduction de la taille des grains jusqu'à une dimension critique, souvent comparée à deux fois la longueur de Debye (LD) du semi-conducteur, peut augmenter de manière exponentielle la réponse du capteur [74], [166]. La longueur de Debye caractérise l'extension de la zone de charge d'espace (ou couche de déplétion) à la surface du grain du fait de l'adsorption d'oxygène. Lorsque le diamètre du grain (D_{grain}) est significativement plus grand que 2LD. La modulation de la conductivité est principalement due aux variations de hauteur des barrières de potentiel inter-grains. En revanche, lorsque $D_{grain} \leq 2LD$, la couche de déplétion peut s'étendre à travers tout le volume du grain. Dans ce cas, l'interaction avec le gaz cible module la concentration de porteurs dans l'ensemble du grain, conduisant à une variation de résistance beaucoup plus importante et donc à une sensibilité accrue [74], [166].
Des exemples concrets illustrent ce principe : pour le SnO_2, des films nanocristallins, obtenus typiquement via des méthodes sol-gel suivies de recuits contrôlés ont montré une haute sensibilité à H_2 [13]. De même, pour le ZnO, des tailles de grains plus petites sont généralement associées à une meilleure réponse au gaz [167].
Cependant, une réduction excessive de la taille des grains n'est pas sans inconvénients. Les nanoparticules très fines ont une forte tendance à l'agglomération lors de la fabrication du film ou pendant le fonctionnement à haute température, ce qui tend à réduire la surface spécifique effective et la porosité accessible. De plus, la stabilité thermique de très petits grains peut être compromise, ce qui conduit à une croissance granulaire au fil du temps et donc à une dérive des performances du capteur [168]. Il existe donc une taille de grain optimale, spécifique à chaque matériau et chaque application, qui maximise la sensibilité tout en maintenant une stabilité adéquate.

2.1.2. Cristallinité

Le degré de cristallinité du matériau MOS et la présence de phases cristallines spécifiques jouent également un rôle crucial. Une haute cristallinité est généralement recherchée car elle implique moins de défauts volumiques (autres que les lacunes d'oxygène souhaitées), des propriétés électroniques mieux définies et une plus grande stabilité chimique et thermique du matériau [13]. Des matériaux amorphes ou peu cristallins peuvent contenir une forte densité de pièges à charges ou de centres de recombinaison qui peuvent affecter négativement le transport des porteurs et la réponse du capteur.
Par exemple, des nanofils de ZnO monocristallins ont montré une bonne stabilité à long

terme pour la détection de H_2 [13]. La nature de la phase cristalline est également déterminante ; par exemple, comme nous l'avons indiqué dans la section précédente relative à l'oxyde TiO_2, les phases anatase et rutile présentent des réactivités de surface et des propriétés électroniques distinctes qui influencent leurs performances en tant que capteurs de gaz [145]. Un contrôle précis de la cristallinité et de la phase lors de la synthèse est donc essentiel.

2.2. Influence de la porosité et de la surface spécifique (SSA)

La porosité et la surface spécifique (SSA : specific surface area) sont des caractéristiques structurales intimement liées qui ont un impact majeur sur les performances des capteurs de gaz MOS. Une porosité élevée, surtout si elle est interconnectée et accessible aux molécules de gaz, et une grande SSA sont généralement souhaitables car:

1. elles augmentent considérablement le nombre de sites actifs superficiels disponibles pour l'adsorption de molécules d'oxygène et leur réaction subséquente avec le gaz cible (H_2 dans notre cas) [13], [22].
2. elles facilitent la diffusion des molécules de gaz à travers la couche sensible vers ces sites actifs, ainsi que la désorption des produits de réaction. Cela favorise des temps de réponse et de récupération plus rapides [169].

Des exemples illustrent bien ces effets : les films de SnO_2 mésoporeux, caractérisés par une structure poreuse ordonnée et une SSA élevée, ont montré une réponse accrue à H_2, en partie grâce à l'augmentation des sites d'adsorption et potentiellement à un effet de « tamisage moléculaire » qui améliorent la sélectivité [118]. De même, des nanostructures poreuses de TiO_2 [13] et de SnO_2 [170] ont présenté une sensibilité améliorée à divers gaz.

La morphologie des matériaux est souvent conçue pour maximiser intrinsèquement la SSA et la porosité. Par exemple, les nanofleurs, les nanotubes poreux, ou les structures hiérarchiques sont des architectures qui offrent naturellement une grande surface exposée et des canaux améliorant la diffusion des gaz [23].
Il est crucial de noter qu'une SSA élevée est une condition souvent nécessaire mais pas toujours suffisante pour d'excellentes performances. En effet, la nature chimique des sites de surface, les défauts de surface comme les lacunes d'oxygène, et la présence de facettes cristallines particulières, sont également des paramètres déterminants pour la réactivité envers H_2. De plus, la porosité doit être ouverte et interconnectée pour être efficace ; des pores fermés ou inaccessibles ne permettront pas d'améliorer la détection [168].

2.3. Influence de la morphologie (0D, 1D, 2D, 3D)

La morphologie des nanostructures d'un MOS a un impact profond sur ses propriétés de détection de gaz, car elle détermine sa surface spécifique, l'accessibilité des sites actifs, les chemins de transport électronique et la diffusion des gaz [13], [20], [23].

2.3.1. Nanostructures 0D (Nanoparticules)

Les nanoparticules (NPs) offrent intrinsèquement une grande surface spécifique en raison de leur petite taille [23]. Cependant, leur efficacité peut être limitée par l'agglomération, qui réduit la surface accessible, et par la résistance de contact élevée aux jonctions interparticulaires, qui peut ralentir la réponse globale du capteur. Pour le ZnO, des nanoparticules décorées de Pd ont été utilisées pour la détection de H_2 dissous dans l'huile et ont permis d'atteindre une limite de détection (LOD) de 2.8 ppm à la température ambiante [131]. Pour le SnO_2, des capteurs à base de nanoparticules de SnO_2 dopées au Pt ont permis de détecter 1000 ppm de H_2 à température ambiante avec un temps de réponse de 20 s et une sensibilité (Ra/Rg) de 10500, valeur exceptionnellement élevée [171].

2.3.2. Nanostructures 1D (nanofils NWs, nanobatonnets NRs, nanotubes NTs)

Ces structures (NWs, NRs) sont particulièrement prometteuses en raison de leur très grand rapport surface/volume, de leurs chemins de conduction électronique potentiellement directs le long de l'axe de la nanostructure, et de la facilité de diffusion des gaz autour d'elles [13], [172]. Elles présentent souvent une sensibilité plus élevée, des temps de réponse plus courts et des températures de fonctionnement plus basses que celles de films minces.
Des nanorods de ZnO (ZnO NRs) ont montré une variation de résistance de 65.5 % pour des concentrations d'hydrogène de 1000 ppm (0,1%) à température ambiante, et de 81.5 % à 200 °C (avec des temps de réponse de l'ordre de 10s et des temps de récupération de l'ordre de 27s) [173]. Des nanofils de ZnO dopés à l'europium (ZnO:Eu NWs) ont atteint une réponse (Ra/Rg) d'environ 7860 pour 100 ppm de H_2 [174]. Pour le SnO_2, des nanofils décorés au Pd (Pd-SnO_2 NWs) ont démontré une sensibilité très élevée (Ra/Rg~103) pour 10000 ppm de H_2 à la température ambiante, avec un temps de réponse inférieur à 2 s, grâce à l'effet de "spillover" [13]. Des nanobatonnets de SnO_2 ont également permis la détection de 100 ppm de H_2 à température ambiante [175].

2.3.3. Nanostructures 2D (nanofeuillets, films minces)

Les nanofeuillets offrent une grande surface accessible par unité de volume. Les films minces, bien que potentiellement moins sensibles que les structures 1D ou 3D en raison d'une surface spécifique structurellement plus faible, sont plus facilement intégrables dans les dispositifs microélectroniques et leur morphologie (taille de grain, orientation) peut être contrôlée via des techniques spécifiques de déposition [13].
Des films minces de ZnO ont montré des réponses significatives vis-à-vis de l'hydrogène lorsqu'ils sont activés par la lumière UV [176]. Des films de MgZnO ont présenté une réponse de 2.46 pour 1000 ppm de H_2 à 300 °C [140].
Dans le cas de l'oxyde SnO_2, des films minces nanocristallins ont atteint une sensibilité (Ra/Rg) de 3475 (ou 3475%) pour 100 ppm de H_2 à 125 °C [177]. Des nanofeuillets de

SnO_2 ont eu une réponse (Rg/Ra) de 9.3 pour une teneur en H_2 de 500ppm, avec un temps de réponse de 4s et un temps de récupération de 42s [178].

2.3.4. Nanostructures 3D (Structures hiérarchiques/poreuses : nanofleurs ou autres)

Ces architectures, souvent assemblées à partir de nanostructures de plus faible dimensionnalité (0D, 1D, 2D), sont conçues pour maximiser la surface spécifique, améliorer la porosité et l'accessibilité des gaz, et multiplier les sites de réaction [23]. Des nanobatonnets (« NR ») de ZnO arrangés en structures hiérarchiques (réseaux de nanobatonnets verticaux et obliques) ont montré une sensibilité de 500% pour 1000 ppm de H_2 à température ambiante, et de 4000% à 250 °C [179].
Dans le cas de SnO_2, des structures hiérarchiques SnO_2/ZnO (nanobols de SnO_2 associés à des nanofils de ZnO) ont été développées pour la détection de H_2S et ont montré une sensibilité élevée ($S = 6.24$ pour 1 ppm H_2S, 250 °C) et des temps de réponse/récupération rapides (14s / 39s) [180]. Bien qu'il s'agisse de H_2S, gaz très réactif, ces résultats illustrent le potentiel des structures hiérarchiques.

En général, les morphologies 1D et 3D hiérarchiques semblent offrir les meilleures performances globales pour la détection de H_2. Elles combinent une grande surface active, une bonne diffusion des gaz et des chemins de conduction électronique efficaces. Les films minces (2D), bien que plus faciles à intégrer dans les procédés de microfabrication, nécessitent souvent des températures de fonctionnement plus élevées ou des modifications de surface importantes (comme l'ajout de catalyseurs) pour atteindre des performances comparables à celles des nanostructures 1D ou 3D [23], [89], [173].

2.4. Influence des défauts cristallins

Comme exposé précédemment dans la section III. 2, les défauts ponctuels existant ou créés dans les oxydes métalliques, en particulier les lacunes d'oxygène (V_O), jouent un rôle ambivalent mais souvent crucial dans les mécanismes de détection des gaz.

Dans les semi-conducteurs de type n, comme ZnO et SnO_2, les lacunes V_O agissent comme des donneurs d'électrons, en augmentant la concentration de porteurs de charge et donc la conductivité de base du matériau [18], [149]. Plus important encore pour la détection de gaz, ces lacunes V_O sont considérées comme des sites actifs pour la chimisorption des molécules d'oxygène de l'air ($O_2 + V_O + ne^- \rightarrow O^{n-}_{ads}$) et pour la réaction qui suit avec les molécules du gaz cible [23]. Une densité optimale de V_O peut donc améliorer la sensibilité du capteur en augmentant le nombre de sites réactifs en surface.
Des exemples illustrent cette influence : pour l'oxyde ZnO, l'ingénierie d'une structure poreuse enrichie en V_O (formant une phase ZnO_x non stœchiométrique) a permis la détection de H_2S et de NO_2 à des niveaux sub-ppm et à basse température [181]. Dans le cas du SnO_2, il a été démontré que l'augmentation de la concentration de V_O, par exemple

par dopage (avec F, N, Er, Gd, Pr) ou par des traitements thermiques rapides comme la trempe, peut améliorer la sensibilité à divers gaz [182].
Cependant, une concentration excessive de V_O peut avoir des effets négatifs. Elle peut, par exemple, augmenter la résistivité si les V_O agissent comme des centres de piégeage profonds de l'analyte, ou si elles perturbent trop fortement le réseau cristallin. [19]. De plus, une forte densité de défauts peut compromettre la stabilité à long terme du capteur, car ces sites peuvent être instables ou favoriser la croissance des grains à haute température, entraînant une dérive des performances [13].
Par conséquent, l'ingénierie des défauts, et notamment le contrôle précis de la concentration et de la distribution des lacunes d'oxygène, est une stratégie intéressante mais délicate. Il s'agit de trouver un équilibre pour maximiser le nombre de sites actifs et la réactivité de surface sans pour autant dégrader la conductivité de base du matériau, sa stabilité structurale ou sa durée de vie. La nature et la concentration des lacunes V_O sont influencées par les conditions de synthèse (atmosphère, température), les traitements post-synthèse (recuit sous différentes atmosphères) et le dopage.

2.5. Lien quantitatif avec les performances clés

Il a été démontré dans plusieurs études que les caractéristiques structurales discutées ci-dessus influencent directement et quantitativement les performances clés des capteurs de H_2 [16], [74], [173].

Sensibilité
Elle est généralement augmentée par une petite taille de grain (idéalement $D_{grain} \approx 2LD$), une grande aire de surface spécifique (SSA), une porosité élevée, des morphologies 1D ou 3D hiérarchiques, une densité optimisée de lacunes d'oxygène et l'utilisation de catalyseurs (notamment Pd, Pt pour H_2).

- Exemple ZnO : Nanofils de ZnO:Eu, S (Ra/Rg) ~7860 pour 100 ppm H_2 [174].
- Exemple SnO_2 : Nanoparticules de SnO_2 dopées Pt, S (Ra/Rg) = 10500 pour 1000 ppm H_2 à température ambiante [171].

Sélectivité
La sélectivité peut être améliorée par :

- L'utilisation de catalyseurs spécifiques tels que le Pd et le Pt est connue pour favoriser la détection de H_2 sur SnO_2 et ZnO [71], [118], [121].
- L'application de filtres moléculaires : une couche de SiO_2 sur SnO_2 peut améliorer la sélectivité à H_2 en limitant la diffusion de plus grosses molécules [118].
- Le contrôle de la température de fonctionnement : différents gaz ont des températures optimales de réaction [15], [16].
- L'ingénierie de la morphologie et l'exposition de faces cristallines spécifiques : certaines faces peuvent avoir une affinité plus élevée pour H_2 [13], [132], [145].
- Le dopage : Le dopage peut modifier la réactivité de surface. Par exemple, le dopage de SnO_2 avec du Rh a montré une haute sélectivité pour H_2 [118]. Des capteurs ZnO

structuré en nanobatonnets (NRs) ont montré une bonne sélectivité pour H_2 par rapport à NO_2, CO, H_2S, NH_3 à 50°C [183].

Temps de réponse/récupération (T_{resp} ou t_{90} / T_{rec} ou t_{10})

Ces temps sont généralement raccourcis par une surface spécifique (SSA) et une porosité élevée qui facilitent la diffusion rapide des gaz vers les sites actifs et l'évacuation des produits de réaction. Les morphologies 1D et les catalyseurs peuvent également accélérer la cinétique de surface. Par exemple :

- Avec des nanobatonnets de ZnO : $t_{90} \approx 10s$ et $T_{rec} \approx 27s$ à 200°C [173].
- Avec des nanofils de SnO_2 décorés au Pd : $t_{90} < 2s$ à température ambiante (T_{rec} non communiqué) [13], [184].

Température de fonctionnement ($T°_{work}$ ou T_{Opti})

Elle peut être réduite par l'utilisation de catalyseurs (Pd, Pt qui abaissent l'énergie d'activation de la réaction avec H_2), par une petite taille de grain (qui augmente la réactivité de surface), et par certaines morphologies nanostructurées.

- Par exemple, l'ajout de Pt à SnO_2 a permis de réduire la $T°_{work}$ de 180°C à 85°C [53].

Limite de Détection (LOD)

Une LOD plus basse est généralement associée à une sensibilité plus élevée et est favorisée par une grande SSA, une nanostructuration fine ou l'utilisation de catalyseurs. Par exemple :

- Avec des nanobatonnets de ZnO:Pd:PDMS : LOD ~2.8ppm H_2 [131].
- Avec des films minces nanocristallins de SnO_2,: LOD = 3ppm H_2 à température ambiante [177].

Stabilité à long terme

La stabilité est un défi majeur dans le cas de capteurs nanostructurés. Elle peut être affectée par la croissance des grains à $T°_{work}$ élevée, la dégradation des contacts électriques, l'empoisonnement de la surface par l'humidité ou d'autres espèces chimiques. Une bonne cristallinité, des structures morphologiquement robustes, et des températures de fonctionnement plus basses contribuent à une meilleure stabilité [13], [23], [74], [173]. Par exemple :

- Avec des nanobatonnets de ZnO : on atteint une stabilité de 10 mois [183].
- Avec des nanofilms de Pt/Pd/Sb : on atteint une stabilité de 7-8 jours en utilisation thermocyclé [185].

Il est important de reconnaître qu'il est souvent nécessaire d'établir des compromis entre ces différentes performances. Par exemple, abaisser la température de fonctionnement pour réduire la consommation d'énergie peut entraîner des temps de réponse et de récupération plus longs ou une plus grande sensibilité à l'humidité [13]. De même, la réduction extrême de la taille des grains pour augmenter la sensibilité peut nuire à la

stabilité thermique à long terme [167]. L'optimisation d'un capteur pour une application spécifique nécessite donc de trouver le meilleur équilibre entre ces différentes caractéristiques.

Le tableau 1.5 illustre par des exemples quantitatifs comment les modifications structurales influencent les performances de détection. Il est important de noter que les conditions de test (concentration de H_2, humidité, gaz porteur) varient entre les différentes études, ce qui rend les comparaisons directes parfois difficiles.

Tableau 1.5 - Effet de diverses nanostructures de ZnO et SnO_2 sur les performances en détection H_2

Matériau Sensible	**Caractéristique structurale dominante**	**Gaz cible (ppm H_2)**	**$T°_{work}$ (°C)**	**Sensibilité (Ra/Rg ou S%)**	**t_{90} (s)**	**T_{rec} (s)**	**LOD (ppm)**	**Réf.**
ZnO NRs	Nanobatonnets (D ~100-300nm)	1000	200	81.5%	~10	~27	NC	[173]
ZnO:Eu NW (unique)	Nanofil dopé Eu	100	300	~7860 (Ra/Rg)	NC	NC	NC	[174]
ZnO NRs (hiérarchique)	Nanobatonnets verticaux/obliques	1000	250	4000%	NC	NC	NC	[179]
ZnO:Pd:PDMS NRs	Nanobatonnets, décorés Pd, couche PDMS	<10 (détection)	ambiante	NC (LOD atteinte)	NC	NC	~2.8	[131]
SnO_2 film nanocrist.	Nanocristallin (sol-gel)	100	125	3475%	NC	NC	3	[177]
SnO_2 NPs (Pt-load)	Nanoparticules, dopées Pt	1000	ambiante	10500 (Ra /Rg)	20	NC	NC	[177]
SnO_2 NWs (Pd-decor)	Nanofils, décorés Pd	10000	ambiante	103 (Ra /Rg)	<2	NC	40	[13]
SnO_2 mésoporeux (m-SnO_2)	Mésoporeux, modifiée sur SnO_2 commercial	1000	400	22.2 (Ra /Rg)	NC	NC	NC	[118]
SnO_2 Nanofeuilles	Nanofeuilles	NC	NC	9.3 (Rg /Ra)	4	42	NC	[178]

*NC : Non communiqué dans les travaux sources pour cette performance spécifique.
*La définition de la sensibilité (S% ou Ra/Rg) peut varier entre les études.

6. Procédés usuels de formation des dépôts

Il est largement reconnu que les performances finales d'un capteur MOS sont intrinsèquement liées aux propriétés physico-chimiques de la couche sensible. Ces propriétés – notamment la morphologie (dense, poreuse, nanostructurée), la taille et la distribution des grains, la cristallinité, la surface spécifique, la stœchiométrie, la présence de défauts ponctuels ou de vacances d'oxygène – sont directement déterminées par les procédés de fabrication utilisés pour élaborer le matériau [13], [142].

Par conséquent, le choix et l'optimisation des techniques de fabrication sont d'une importance capitale pour surmonter les limitations mentionnées et produire des capteurs d'hydrogène performants. L'omniprésence des défis liés à la sélectivité et à la température de fonctionnement dans la littérature scientifique indique clairement que les efforts de recherche en matière de fabrication doivent être orientés vers la résolution de ces problèmes spécifiques. Cette orientation se traduit non seulement par le choix des techniques de dépôt mais aussi par le développement de stratégies d'amélioration telles que le dopage, la nanostructuration ou la création d'hétérostructures, qui visent précisément à améliorer ces aspects critiques.
Cette section a donc pour objectif de fournir une analyse approfondie des procédés de fabrication disponibles pour les capteurs d'hydrogène résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs. Les techniques courantes de dépôts en couches minces et épaisses (PVD, CVD, Sol-Gel, Sérigraphie, Projection Thermique) ainsi que d'autres méthodes pertinentes (Hydrothermale, Électrofilage, ALD, etc.) seront alors explorées. Pour chaque technique, le principe de fonctionnement, les avantages et inconvénients (coût, possibilité d'application à grande échelle, contrôle des propriétés du film), et l'impact sur les performances du capteur H_2 (sensibilité, sélectivité, temps de réponse/récupération, stabilité, température de fonctionnement) seront analysés. La structure typique du dispositif capteur et l'intégration des différentes étapes de fabrication seront également examinées. Enfin, une comparaison approfondie des procédés, suivie d'une discussion sur les avancées récentes et les tendances émergentes visant à améliorer les performances des capteurs d'hydrogène à base de MOS sont envisagées.

3.1. Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD - Physical Vapor Deposition)

Les techniques PVD reposent sur la création d'une vapeur à partir d'un matériau source solide par des moyens purement physiques (chauffage intense ou bombardement par des particules énergétiques) dans un environnement sous vide ou à très basse pression. Cette vapeur se condense ensuite sur le substrat pour former un film mince [186]. Un vide poussé (typiquement 10^{-6} à 10^{-9} Torr pour l'évaporation thermique [187], ou un vide élevé pour la pulvérisation [186]) est essentiel pour minimiser la contamination par des gaz résiduels et assurer un long libre parcours moyen suffisant des atomes/molécules vaporisés, leur permettant d'atteindre le substrat sans collisions excessives [187].

3.1.1. Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible solide (cathode), constituée du matériau à déposer, avec des ions positifs énergétiques (généralement des ions d'un gaz inerte comme l'Argon, Ar^+) accélérés depuis un plasma [186]. L'impact de ces ions provoque l'éjection ("sputtering" en anglais) d'atomes ou de molécules de la cible. Ces particules éjectées traversent l'enceinte sous vide et viennent se condenser sur le substrat, formant ainsi le film mince visé [188]. Plusieurs variantes existent, notamment la pulvérisation DC (courant continu, pour les cibles conductrices), RF (radiofréquence, pour les cibles isolantes comme les oxydes), et magnétron [189]. La pulvérisation magnétron utilise un champ magnétique intense généré près de la surface de la cible pour confiner les électrons du plasma, augmentant ainsi la densité ionique et l'efficacité de la pulvérisation [189], [190]. Pour déposer des composés comme les oxydes métalliques, on peut soit utiliser une cible d'oxyde directement (en mode RF), soit utiliser une cible métallique et introduire dans l'enceinte un gaz réactif (comme le dioxygène) en plus du gaz inerte (Ar), ce que conduit à la technique de pulvérisation réactive [189]. Les atomes métalliques pulvérisés réagissent alors avec l'oxygène en vol ou sur le substrat pour former le film d'oxyde souhaité.

La pulvérisation assure un excellent contrôle de l'épaisseur du film (jusqu'au nanomètre près) et de sa composition (stœchiométrie), notamment en mode réactif ou par co-pulvérisation de plusieurs cibles [186]. Elle permet de déposer une très large gamme de matériaux, y compris les métaux, les alliages, les céramiques (oxydes) et de façon générale tout matériau à haut point de fusion, ce qui n'est pas toujours facile par évaporation [186]. Les films déposés par pulvérisation ont généralement une bonne adhérence au substrat, grâce à l'énergie cinétique très élevée des atomes déposés [189] ; ils peuvent être très denses [186]. Une bonne uniformité d'épaisseur peut être obtenue sur de grandes surfaces, souvent en imposant une rotation au substrat [189].

Cependant, l'équipement de pulvérisation est généralement plus complexe et plus coûteux que celui d'évaporation thermique [186]. Le procédé nécessite un vide poussé et un contrôle précis du plasma et des flux de gaz [186]. La vitesse de déposition peut être plus lente que celle de l'évaporation thermique pour certains matériaux [189]. Obtenir une uniformité parfaite sur de très grandes surfaces ou sur des substrats avec des topographies complexes (couverture de marches) peut nécessiter des optimisations spécifiques [186]. Le bombardement énergétique du substrat par des ions ou des neutres énergétiques peut parfois les endommager lorsqu'ils sont sensibles.

Or, la capacité de contrôler précisément l'épaisseur de la couche MOS est cruciale, car l'épaisseur influence directement la résistance de base, la sensibilité et le temps de réponse du capteur [186]. La pulvérisation permet ici de déposer de manière contrôlée des films dopés, par exemple en utilisant une cible dopée ou par pulvérisation réactive

avec un gaz dopant, ou encore par co-pulvérisation. Le dopage par des métaux nobles comme le Palladium (Pd) est une stratégie clé pour améliorer la sensibilité et la sélectivité à l'hydrogène, et la pulvérisation réactive de Pd-SnO_2 a ainsi été rapportée [13]. De plus, cette technique permet également de créer des hétérostructures par dépôts séquentiels [191], [192]. La bonne adhérence des films favorise la stabilité mécanique et la durée de vie du capteur [193]. Enfin, la pulvérisation (notamment RF et magnétron) permet parfois d'obtenir des films avec une orientation cristalline préférentielle, ce qui peut influencer la réactivité de surface et donc la réponse à H_2 [13].

3.1.2. Evaporation sous vide (vacuum evaporation)

L'évaporation thermique consiste à chauffer un matériau source (la cible) placé dans un creuset à l'intérieur d'une chambre à vide, jusqu'à ce qu'il atteigne une température suffisamment élevée pour que sa pression de vapeur devienne significative, ce qui provoque sa vaporisation (par sublimation ou ébullition) [189], [194]. Les atomes ou molécules vaporisés se propagent ensuite dans l'enceinte sous vide et se condensent sur le substrat, qui est maintenu à une température plus basse [187], [189], [194]. Le chauffage de la source peut être réalisé de différentes manières : par **chauffage résistif**, à l'aide d'un courant électrique passant à travers un filament résistant (souvent en tungstène, molybdène ou tantale) qui chauffe le creuset ou le matériau source directement (**thermal evaporation**)[188], [189] ; ou par bombardement par faisceau d'électrons **(electron beam evaporation)**, procédé dans lequel un faisceau d'électrons de haute énergie est focalisé sur le matériau source et le porte localement à très haute température [189].

L'évaporation sous vide est une technique relativement simple et économique, en particulier celle procédant par chauffage résistif [187], [188], [194]. Elle peut produire des vitesses de déposition élevées de nombreux matériaux [187], [189]. De plus, si le vide est de bonne qualité et si le matériau du creuset est inerte vis-à-vis de celui de la source, des films de haute pureté peuvent être obtenus [187], [194]. L'évaporation sous vide et particulièrement celle par faisceau d'électrons, permet d'évaporer des matériaux ayant des points de fusion très élevés (matériaux réfractaires) ou des diélectriques, qui sont difficiles à chauffer par résistance [186], [189], [194].

Néanmoins, le contrôle de l'uniformité de l'épaisseur du film sur de grandes surfaces ou sur des substrats ayant une topographie complexe est souvent difficile en raison de la nature directionnelle (selon une "line of sight") de l'évaporation et de la distribution non uniforme du flux de vapeur. La gamme de matériaux déposables est plus limitée qu'en pulvérisation, surtout avec la technique de chauffage résistif car limité par la température atteignable et la compatibilité source/creuset [188]. Le dépôt d'alliages avec des pressions de vapeur très différentes pour chaque composant est difficile, tout comme le contrôle précis de la stœchiométrie des composés (oxydes) car les éléments s'évaporent généralement à des vitesses différentes [195], [196]. Il existe un risque de contamination du film par le matériau du creuset chauffé [195]. Les films déposés peuvent être moins

denses et moins adhérents que ceux obtenus par pulvérisation [186], [195]. L'évaporation e-beam est plus complexe et coûteuse que l'évaporation résistive [187], [189], [195].

Ainsi, l'évaporation sous vide peut être utilisée pour déposer des couches MOS ou des électrodes métalliques en vue de la fabrication de tels capteurs. Sa simplicité et son coût limité sont avantageux. Cependant, les limitations potentielles en termes d'uniformité, de densité et de contrôle de la stœchiométrie peuvent affecter la reproductibilité des performances du capteur et sa stabilité à long terme [186]. Néanmoins, l'évaporation par faisceau d'électrons a été utilisée avec succès pour fabriquer des films composites de nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNT) utilisés comme dopant de l'oxyde WO_3 et a conduit à une sensibilité et une sélectivité améliorées vis-à-vis de l'hydrogène, ainsi qu'à une réduction de la température de fonctionnement [13]. Cela montre que malgré ses limites, la technique est utilisable pour des matériaux et des structures spécifiques.

3.1.3. Dépôt par ablation laser pulsée (PLD : Pulsed Laser Deposition)

Le dépôt par ablation laser pulsée, également classée dans les techniques PVD, utilise un faisceau laser pulsé de haute énergie [197]. Ce faisceau est focalisé sur une cible du matériau à déposer placée à l'intérieur d'une chambre à vide ou sous atmosphère contrôlée [198]. L'interaction entre les impulsions laser (de l'ordre de quelques nanosecondes) et la surface de la cible provoque ici un chauffage extrêmement rapide et localisé, conduisant à la fusion, la vaporisation et l'ablation du matériau cible. Ce processus d'ablation génère un panache de plasma, une expansion de matière ionisée et excitée composée d'atomes neutres, d'ions, de molécules, d'électrons énergétiques, et parfois d'agrégats ou de nanoparticules [198]. Ce panache de plasma se propage perpendiculairement à la surface de la cible et vient se condenser sur un substrat, chauffé ou non et positionné en face de la cible : on forme ainsi un film mince du matériau [198].
Plusieurs paramètres clés gouvernent le processus PLD et influencent de manière critique les propriétés du film déposé. Ceux-ci comprennent la longueur d'onde du laser, sa fluence (énergie par unité de surface), la durée et la fréquence de répétition des impulsions, la distance entre la cible et le substrat, la température de ce dernier, ainsi que la nature et la pression du gaz ambiant dans la chambre (par exemple, oxygène pour la croissance d'oxydes, ou gaz inerte) [199]. La maîtrise de ces paramètres permet de contrôler l'énergie cinétique des espèces dans le panache, le taux de dépôt, la stœchiométrie, la cristallinité et la morphologie du film.

L'un des atouts majeurs de la PLD est sa capacité à transférer fidèlement la composition stœchiométrique de cibles complexes, y compris multi-élémentaires, vers le film en cours de déposition [198]. Cela est dû à l'ablation rapide et quasi-athermique de la cible, où tous les éléments sont éjectés simultanément. Pour les capteurs MOS, maintenir la stœchiométrie précise de l'oxygène ou la concentration de dopants dans des matériaux comme SnO_2 ou TiO_2 dopés est vital, car cela affecte directement leurs propriétés semi-conductrices et la chimie des défauts (notamment les lacunes d'oxygène) qui régissent

l'interaction avec le gaz [13]. La PLD permet de déposer des films denses, épitaxiés (sur substrats monocristallins adaptés) ou hautement cristallins, avec une microstructure contrôlée [198]. Elle est également capable de produire des films ultra-minces et des multicouches avec des interfaces nettes [200].
Une vaste gamme de matériaux, comprenant les oxydes, les nitrures, les métaux, certains polymères, et les composés multi-élémentaires complexes sont compatibles avec ce procédé [199], [200].
En ajustant les paramètres de dépôt, il est possible de contrôler finement l'épaisseur du film, sa morphologie (par exemple, la porosité), sa cristallinité et la qualité des interfaces [200], [201].
Le dépôt peut être réalisé sous vide poussé ou dans une atmosphère réactive contrôlée (par exemple, O_2 pour les oxydes), ce qui minimise les risques de contamination du film [197].
Enfin, la PLD peut permettre la croissance de films cristallins à des températures de substrat plus basses, réduisant ainsi le budget énergétique du procédé, ce qui est avantageux pour certains substrats ou dispositifs sensibles à la chaleur [197], [198].

Un problème majeur et inhérent à la PLD est l'éjection de gouttelettes de matériau fondu ou de fragments solides (particules macroscopiques) depuis la cible lors de l'ablation laser. Ces particules, de taille micrométrique, peuvent s'incorporer dans le film en croissance et créer des défauts de surface et de volume gênants [197]. Pour les capteurs, ces particules peuvent en effet agir comme des chemins de fuite de courant, réduire l'uniformité du film, altérer localement les propriétés de détection, et diminuer le rendement de fabrication ainsi que la fiabilité des dispositifs.
Il est difficile d'obtenir un dépôt uniforme sur de grandes surfaces de substrat (plusieurs centimètres de diamètre) avec les configurations PLD classiques. Le panache du plasma a une distribution angulaire spécifique, ce qui limite la zone de dépôt homogène. Ceci rend la PLD coûteuse et peu adaptée à la production industrielle de capteurs, la confinant souvent aux laboratoires de recherche et développement ou à des applications spécialisées à haute valeur ajoutée [197].

Ainsi, la maîtrise de la morphologie du film par PLD, notamment la création de structures poreuses, augmente considérablement la surface spécifique effective disponible pour l'interaction avec le gaz, ce qui améliore sa sensibilité [200], [202]. En effet, une pression de gaz plus élevée durant le dépôt PLD entraîne davantage de collisions au sein du panache plasma, ce qui réduit l'énergie cinétique des espèces déposées et favorise la formation de films plus poreux. Une morphologie poreuse permet également des temps de réponse et de récupération plus courts en raison d'une plus grande surface d'interaction et d'une diffusion facilitée du gaz et des produits de réaction [13], [22].
De plus, la capacité de la PLD à déposer des couches catalytiques (par exemple, du palladium) présentant une morphologie contrôlée sur la surface du MOS est un atout majeur pour l'optimisation des performances de capteurs H_2 [198], [199].
La PLD permet également la fabrication d'hétérostructures [200], [201]. La qualité du film

et de l'interface (par exemple, entre deux matériaux MOS ou entre le catalyseur et le MOS) peut influencer la cinétique de transfert de charge, affectant ainsi les temps de réponse.
La capacité de "transfert stœchiométrique" de la PLD [198] est essentielle non seulement pour obtenir les bons rapports stœchiométriques entre éléments, mais aussi pour maintenir la chimie des défauts souhaitées dans l'oxyde métallique.
Néanmoins, il existe un inconvénient considérable : alors que la PLD peut produire des films cristallins de haute qualité [198], bénéfiques pour la stabilité et le transport électronique, le problème simultané de la formation de particules [198], [202] introduit des défauts significatifs ce qui est alors préjudiciable pour la fiabilité du capteur.

3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition)

La technique de dépôt CVD est un processus dans lequel des précurseurs chimiques en phase gazeuse réagissent chimiquement sur ou à proximité d'une surface de substrat chauffée, conduisant à la formation d'un film solide [189], [194]. Contrairement à la PVD, la CVD implique des réactions chimiques pour former le matériau du film. Les paramètres clés qui contrôlent le processus sont la température du substrat, la pression dans la chambre de réaction, la nature et le débit des gaz précurseurs, et la chimie spécifique des réactions impliquées [117], [193], [197]. Il existe de nombreuses variantes de CVD, telles que la CVD à pression atmosphérique (APCVD), la CVD à basse pression (LPCVD), la CVD assisté par plasma (PECVD, qui autorise des températures de dépôt plus basses grâce à l'activation des précurseurs par plasma), et la CVD organométallique (MOCVD, utilisant des précurseurs organométalliques) [189].

La CVD est capable de produire des films de haute pureté avec une excellente qualité cristalline, y compris des films épitaxiés (monocristallins) sur des substrats appropriés [203]. Elle offre une excellente uniformité d'épaisseur et une très bonne conformité, ce qui permet de recouvrir uniformément des substrats de formes complexes ou des structures présentant un relief important. L'adhérence du film au substrat est généralement bonne. La CVD est souvent bien adaptée à la production à grande échelle (scalabilité) [204]. D'après Shekhirev et al. [205], elle permettrait également la croissance directe du matériau sensible sur le dispositif capteur, simplifiant potentiellement le processus de fabrication en évitant les étapes de transfert du film.

Néanmoins, la CVD exige souvent des températures de substrat élevées (parfois $>$ 500-1000°C, bien que la PECVD puisse opérer plus bas), ce qui peut limiter le choix des matériaux de substrat et être incompatible avec certaines étapes de fabrication microélectronique [206]. Les précurseurs gazeux utilisés peuvent être coûteux, toxiques, corrosifs ou inflammables et nécessiter des systèmes de manipulation et de sécurité complexes. Le contrôle des réactions chimiques peut être délicat pour obtenir la stœchiométrie et la microstructure souhaitées. L'utilisation des précurseurs peut être inefficace, avec une partie importante ne contribuant pas au film (dépôt sur les parois de la chambre) [207], [208]. Le contrôle de l'épaisseur au niveau atomique est relativement

précis mais moins qu'avec d'autres méthodes comme l'ALD (décrite ci-dessous à la section IV.3.8). La mise en œuvre de la croissance directe sur des dispositifs complexes peut être difficile à optimiser [209]. L'applicabilité matérielle peut être limitée par la disponibilité des précurseurs appropriés [203].
Ainsi, la CVD est une méthode de choix pour synthétiser des nanostructures MOS bien définies, comme des nanofils de SnO_2 [203], avec un bon contrôle de la cristallinité. Une structure cristalline de haute qualité est bénéfique pour la stabilité et la reproductibilité de la réponse du capteur. La capacité à doper le matériau pendant la croissance (dopage in-situ) ou via des techniques assistées par plasma (comme le dopage Pd de SnO_2 par PECVD [209]) est un avantage majeur pour améliorer la sensibilité et la sélectivité à H_2. L'excellente adaptation du CVD à la géométrie des substrats est utile pour réaliser de façon précise des architectures de capteurs complexes ou des électrodes pré-structurées [204], [207]. La croissance directe de nanorubans de graphène par CVD a également été utilisée pour la détection de gaz [209], ce qui illustre la polyvalence de la technique au-delà des oxydes.

3.2. Procédés Sol-Gel

La méthode sol-gel est une approche chimique en phase liquide ("wet chemistry") pour synthétiser des matériaux solides, typiquement des oxydes métalliques ou des céramiques. Elle part d'une solution colloïdale stable (le "sol") contenant des précurseurs moléculaires, le plus souvent des alcoxydes métalliques (M(OR)n) ou des sels métalliques (chlorures, nitrates, acétates) dissous dans un solvant (eau, alcool)[189], [210], [211]. Par des réactions d'hydrolyse (réaction avec l'eau) et de condensation (formation de liaisons M-O-M), les précurseurs forment progressivement un réseau tridimensionnel solide qui s'étend à travers le liquide, formant progressivement un "gel"[189], [211]. Ce gel, qui est un édifice biphasique (réseau solide + phase liquide piégée), est ensuite traité. Le dépôt sur un substrat peut se faire à partir du sol ou du gel par diverses techniques comme l'enduction par centrifugation (spin-coating), l'enduction par trempage (dip-coating) ou la pulvérisation. Après le dépôt, le film à base du gel est séché pour éliminer le solvant, puis généralement calciné (chauffé à haute température dans l'air ou une atmosphère contrôlée) pour décomposer les résidus organiques, densifier le matériau et induire la cristallisation de la phase oxyde désirée [189], [210], [211].

Le procédé sol-gel est réputé pour son faible coût, tant en termes d'équipement que de précurseurs [189], [212]. Il est relativement simple à mettre en œuvre en laboratoire [213]. Il permet d'obtenir une excellente homogénéité chimique à l'échelle moléculaire car les précurseurs sont pré-mélangés en solution [214]. Il offre un bon contrôle de la composition (dopage facile par ajout de précurseurs dans le sol initial) et de la microstructure, notamment la porosité et la surface spécifique, en ajustant la chimie du sol et les conditions de séchage/calcination [13], [211], [212]. Il permet de préparer des films nanocristallins [13]. Le traitement initial (formation du sol, dépôt) peut se faire à

basse température [213], bien qu'une calcination soit souvent nécessaire ensuite. La technique est adaptable à la production à grande échelle [213].

En revanche, le processus complet peut être long, notamment les étapes de vieillissement du gel et de séchage contrôlé pour éviter les fissures [213]. Un retrait volumique important se produit pendant le séchage et la calcination, ce qui peut générer des contraintes importantes et provoquer des fissures, ce qui limite l'épaisseur des films réalisables en une seule couche [210], [212]. Pour obtenir une bonne cristallinité, une stabilité thermique et des propriétés mécaniques suffisantes, une étape de calcination à haute température (souvent > 400-500°C) est de plus indispensable [13], [189], ce qui peut être un inconvénient pour les substrats sensibles à la température ou pour l'intégration avec d'autres composants. Le contrôle de l'épaisseur du film est moins précis que celui offert par les techniques en phase vapeur comme PVD ou ALD. Le rendement en produit peut être faible dans certains cas [213].

Ainsi, la méthode sol-gel est très efficace pour fabriquer des films MOS nanocristallins possédant une grande surface spécifique [13] qui est un des paramètres clés favorisant l'adsorption des gaz et les réactions de surface, ce qui est bénéfique pour la sensibilité du capteur H_2 [13]. La porosité contrôlable facilite également la diffusion de l'hydrogène à travers le film [213]. La stabilité à haute température des grains nanocristallins formés après calcination est un atout pour le fonctionnement du capteur [13]. La facilité d'incorporation de dopants dans la solution initiale permet de modifier les propriétés du matériau pour améliorer la réponse vis-à-vis de l'hydrogène, par exemple en ajoutant des précurseurs de métaux nobles comme le Pd dans un sol de WO_3 [215] ou en créant des composites [215], [216]. Enfin, des traitements spécifiques pendant le fonctionnement, comme un chauffage pulsé, peuvent être utilisés pour améliorer la stabilité et réduire l'influence de l'humidité sur les capteurs fabriqués par sol-gel comme cela a été démontré par l'étude réalisée par Adamyan et al., [217], [218] sur les films fins de SnO_2.

3.3. Sérigraphie (screen printing)

La sérigraphie est une technique d'impression appartenant à la catégorie des méthodes de fabrication de films épais (typiquement supérieur à 1 µm et souvent de plusieurs dizaines de µm). Elle consiste à préparer une pâte ou une encre épaisse ayant des propriétés rhéologiques spécifiques (dont une viscosité élevée). Cette encre contient typiquement la poudre du matériau actif MOS, un liant organique (pour donner une consistance pâteuse et assurer la cohésion temporaire), un liant minéral ou une fritte de verre (pour l'adhérence et la cohésion finale après cuisson), et un solvant organique [219], [220]. L'encre est ensuite appliquée sur un écran (un cadre tendu avec une toile à mailles fines) sur lequel un motif (le pochoir – stencil mask) a été défini (les zones où l'encre ne doit pas passer sont bloquées). Une racle (squeegee) est déplacée sur l'écran, forçant l'encre à passer à travers les mailles ouvertes du pochoir et à se déposer sur le substrat placé en dessous [219], [220]. Après l'impression, le film est séché pour évaporer

le solvant, puis subit un traitement thermique à haute température (recuit ou frittage, souvent à plus de 600-800°C) pour brûler le liant organique, fritter les particules de MOS entre elles et assurer l'adhérence au substrat grâce au liant minéral [219], [220].

Le principal avantage de la sérigraphie est son très faible coût de production, ce qui la rend extrêmement attractive pour la fabrication en grande série [221], [222]. Le procédé est relativement simple, rapide et ne nécessite pas d'équipement sophistiqué (pas de vide).[50] Il est très polyvalent et peut être utilisé avec une large gamme de matériaux (tant qu'ils sont disponibles sous forme de poudre) et sur divers types de substrats, y compris les céramiques robustes utilisées pour les capteurs de gaz [222]. Il est bien adapté à la fabrication de dispositifs multicouches [221], [222].

Cependant, la résolution spatiale de la sérigraphie est limitée par la taille des mailles de l'écran et la viscosité de l'encre et est généralement limitée à 50 à 100 µm ou plus [219], [221], [222], ce qui la rend inadaptée à la micro ou nano-structuration fine. Le contrôle de l'épaisseur et de l'uniformité du film déposé est moins précis que pour les techniques de films minces [219], [221], [222]. La formulation de l'encre est critique et nécessite une optimisation pour obtenir les propriétés rhéologiques souhaitées [219], [221], [222]. La présence des liants, en particulier organiques, est essentielle dans le processus mais peut être préjudiciable aux performances finales : leur combustion crée une porosité, ce qui peut être un avantage pour la diffusion des gaz mais peut aussi laisser des résidus carbonés et diminuer la conductivité électrique [219], [220]. Les liants minéraux, bien qu'améliorant l'adhérence et la robustesse mécanique, sont souvent isolants et peuvent également dégrader les propriétés électriques [219], [220], [222]. L'adhérence au substrat peut être problématique en l'absence de ces liants minéraux ou d'additifs spécifiques [219], [220]. Enfin, le procédé nécessite une étape de recuit à haute température, ce qui limite le choix des substrats et peut entraîner une croissance importante des grains du matériau MOS et réduire ainsi la surface spécifique [222].

Ainsi, la sérigraphie produit des films épais et intrinsèquement poreux, ce qui favorise la diffusion de l'hydrogène au cœur de la couche sensible et augmente la surface disponible pour les réactions et peut être bénéfique pour la sensibilité, du moins pour des concentrations élevées de l'analyte [223]. Cependant, la microstructure qui en résulte (grains souvent plus gros que dans les films minces ; connectivité entre grains potentiellement moins bonne ; présence possible de résidus de liants) peut limiter la sensibilité aux faibles concentrations et ralentir les temps de réponse et de récupération par rapport aux films minces nanostructurés [223]. Les stratégies clés que l'on peut utiliser pour obtenir des capteurs H_2 sérigraphiés performants (haute sensibilité, bonne répétabilité et stabilité) sont : (i) l'optimisation de la formulation de l'encre est cruciale à savoir l'ajustement de la teneur en liant organique [220] ; (ii) le remplacement du liant minéral par un précurseur se transformant en oxyde métallique comme SnO_2 (précurseur du type alcoxyde, par exemple [220]) pour améliorer à la fois l'adhérence et la conductance et (iii) l'ajout de catalyseurs comme le Pd ou le Pt [220], [224] directement

dans l'encre. Enfin, les films épais sérigraphiés pourraient être plus adaptés à la détection à haute température de gaz réducteurs comme H_2 que ne le sont les films minces qui répondent plutôt mieux aux oxydants dans ces conditions [223].

3.4. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale (et sa variante utilisant des solvants organiques, dite solvothermale) est une méthode chimique qui procède en solution et s'effectue dans un récipient pressurisé appelé autoclave. Une solution aqueuse (ou organique) contenant les précurseurs métalliques (sels, oxydes, hydroxydes) est chauffée à une température supérieure au point d'ébullition normal du solvant, typiquement entre 100°C et 250°C [213]. De ce fait, la pression à l'intérieur de l'autoclave augmente considérablement en raison de la pression de vapeur du solvant. Ces conditions de haute température et haute pression favorisent la dissolution des précurseurs et la cristallisation directe de la phase oxyde souhaitée sous forme de nanostructures [225].

La morphologie, la taille et la cristallinité du produit final peuvent être contrôlées en ajustant divers paramètres expérimentaux : température, pression (liée à la température et au taux de remplissage de l'autoclave), durée de la réaction, pH de la solution, nature et concentration des précurseurs, et utilisation éventuelle d'agents structurants ou de surfactants [213].

Cette méthode est appréciée pour sa relative simplicité et son faible coût par rapport aux techniques en phase vapeur [213]. Elle permet de synthétiser une grande variété de nanostructures MOS (nanoparticules, nanofils, nanobatonnets, nanofeuillets, nanofleurs, sphères creuses ou poreuses) avec un bon contrôle morphologique [213]. Les températures de traitement sont généralement plus basses que celles requises pour les réactions en phase solide ou certaines méthodes de dépôt [213]. Les produits obtenus sont souvent de haute pureté et présentent une bonne cristallinité [225]. La méthode est considérée comme ayant un bon potentiel pour la production à grande échelle et peut conduire à des matériaux d'une bonne stabilité à long terme [213].

Néanmoins, la cinétique de réaction peut être lente, nécessitant parfois des temps de réaction de plusieurs heures voire de plusieurs jours [213]. L'utilisation d'autoclaves capables de résister à de hautes pressions est indispensable. Il est souvent difficile de déposer directement des films minces uniformes sur de grandes surfaces. La méthode produit typiquement des poudres de nanomatériaux qui doivent ensuite être déposées sur le substrat par une autre technique (par exemple par drop-casting ou sérigraphie). Lorsqu'elle permet la croissance de nanostructures directement sur des substrats immergés dans la solution, l'uniformité du dépôt peut être limitée. Selon les précurseurs et les conditions utilisés, des sous-produits potentiellement toxiques peuvent être générés [214].

Ainsi, la synthèse hydrothermale est largement utilisée pour préparer une vaste gamme de nanostructures MOS (ZnO, SnO_2, In_2O_3, CeO_2, WO_3, etc. [213]) avec une surface spécifique élevée, ce qui est très bénéfique pour augmenter la sensibilité à l'hydrogène. Elle permet l'incorporation facile de dopants, par exemple du cérium dans In_2O_3 [213], de l'yttrium dans CeO_2 pour la détection de CO_2 à température ambiante [226], ou encore du palladium dans SnO_2/MoS_2 [227], ou la formation directe de composites pendant la synthèse [228], [229]. Le contrôle précis de la morphologie (par exemple, de nanobatonnets de SnO_2 [225], de nanofleurs et nanobâtonnets de ZnO [230]) permet d'optimiser la structure pour une meilleure interaction avec H_2 et une meilleure conduction électrique.

3.5. Electrofilage (electrospinning)

L'électrofilage est une technique permettant de produire des fibres polymériques ou céramiques de diamètre submicronique ou nanométrique. Elle utilise un champ électrique intense (typiquement plusieurs kV) appliqué entre une aiguille (ou une filière) contenant une solution de polymère (souvent mélangée à des précurseurs du matériau MOS) et un collecteur conducteur [127]. Lorsque le champ électrique dépasse un seuil critique, il dépasse la force de cohésion assurée par la tension superficielle de la solution à la pointe de l'aiguille, ce qui éjecte un fin jet de liquide chargé électriquement. Ce jet subit un étirement et un amincissement considérables du fait des forces électriques et une instabilité de flexion ("whipping instability") pendant son trajet vers le collecteur. Simultanément, le solvant s'évapore très rapidement, laissant derrière lui une fibre solide continue [231]. Pour obtenir des nanofibres d'oxyde métallique, on utilise généralement une solution d'un polymère (comme le PVP, PVA, PAN) mélangé à un précurseur métallique (sel ou alcoxyde). Après collecte des nanofibres composites (polymère/précurseur), une étape de calcination à haute température dans l'air est effectuée pour éliminer le polymère par combustion et pour décomposer/oxyder le précurseur, ce qui permet de former des nanofibres d'oxyde métallique pur et cristallin [232]. Une variante, l'électrofilage coaxial, utilise une aiguille à deux canaux concentriques pour extruder simultanément deux solutions différentes, ce qui permet de créer des nanofibres ayant une structure cœur-écorce (core-shell) [127], [232].

C'est une technique relativement simple, polyvalente, peu coûteuse et capable de produire de grandes quantités de nanofibres continues avec un rapport d'aspect très élevé [127], [231]. Le diamètre des fibres peut être contrôlé sur une large gamme (de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres) en ajustant les paramètres du procédé (tension appliquée, débit de la solution, distance aiguille-collecteur, concentration et viscosité de la solution, conductivité, humidité ambiante) [127], [231]. Les réseaux de nanofibres obtenus présentent une très grande surface spécifique et une structure interconnectée poreuse [127], [231]. La technique permet de fabriquer

facilement des fibres dopées ou composites en mélangeant les précurseurs dans la solution, ainsi que des structures cœur-écorce via l'électrofilage coaxial [233], [234].

Néanmoins, l'étape de calcination à haute température est indispensable pour obtenir les nanofibres d'oxyde pur, ce qui peut provoquer un frittage des fibres entre elles, une croissance des grains cristallins au sein des fibres, et une fragilisation de la structure [127], [232]. Cette étape limite également le choix des substrats sur lesquels les fibres peuvent être directement collectées si l'on souhaite une intégration directe [235]. L'utilisation de solvants organiques volatils peut poser des problèmes environnementaux et de sécurité [236]. Le dépôt direct et contrôlé sur des micro-dispositifs (comme les électrodes d'un capteur MEMS) peut être difficile, bien que des techniques de collecte localisée existent. Obtenir des fibres parfaitement alignées nécessite des configurations de collecteur spécifiques (ex: tambour rotatif à haute vitesse, électrodes parallèles)[235], [237].

Par conséquent, la morphologie 1D des nanofibres et la structure 3D poreuse et interconnectée du réseau offrent une très grande surface accessible aux molécules d'hydrogène et des chemins de conduction électrique potentiellement efficaces le long des fibres [127], [237]. Une sensibilité accrue avec des temps de réponse et de récupération plus rapides par rapport aux films denses ou aux poudres peuvent alors être obtenus [127]. L'électrofilage est une méthode de choix pour fabriquer des nanostructures dopées avec des catalyseurs comme Pd ou Au (ex: nanofibres de WO_3 dopées Pd/Au [238]) ou pour créer des hétérostructures cœur-écorce (ex: SnO_2@NiO [239], WO3/SnO2 [233] ou encore ZnO@In2O3 [234]) conçues spécifiquement pour améliorer la sensibilité et la sélectivité à H_2. Les matériaux comme WO_3 [127] et SnO_2 [232], [240] sous forme de nanofibres électrofilées sont particulièrement étudiés pour la détection de gaz, y compris H_2.

3.6. Dépôt de Couches Atomiques (ALD - Atomic Layer Deposition)

L'ALD est une technique de dépôt de films minces en phase vapeur qui se distingue par son mécanisme de croissance basé sur des cycles séquentiels et auto-limités de réactions chimiques à la surface du substrat [241]. Dans un cycle ALD typique pour un oxyde binaire (ex: Al_2O_3), on introduit d'abord un premier précurseur gazeux (ex: triméthylaluminium, TMA) qui réagit chimiquement ou s'adsorbe sur la surface du substrat jusqu'à saturation (formation d'une monocouche). Ensuite, l'excès de précurseur et les sous-produits gazeux sont purgés de la chambre avec un gaz inerte. Puis, un deuxième précurseur (le co-réactant, ex: eau, H_2O) est introduit. Il réagit spécifiquement avec la monocouche du premier précurseur adsorbée à la surface, formant une couche du matériau souhaité (ex: Al_2O_3) et libérant d'autres sous-produits gazeux. Finalement, l'excès de deuxième précurseur et les sous-produits sont à nouveau purgés [189], [241]. Ce cycle complet (précurseur 1 - purge - précurseur 2 - purge) dépose une quantité très précise et reproductible de matériau, souvent une fraction de monocouche atomique (typiquement

0.1-3 Å par cycle). En répétant ce cycle un nombre défini de fois, on peut construire un film de l'épaisseur désirée avec une précision atomique [241], [242].

Le principal atout de l'ALD est son contrôle exceptionnel de l'épaisseur du film au niveau atomique ou sub-nanométrique, simplement en comptant le nombre de cycles [213], [242]. Elle offre une conformité inégalée : les films épousent parfaitement les formes de substrats même très complexes pouvant présenter des rapports d'aspect élevés (trous profonds, reliefs importants) et présente une épaisseur uniforme sur l'ensemble du substrat [213], [242]. L'uniformité de l'épaisseur et de la composition sur de grandes surfaces est excellente [213], [242]. Les films produits par ALD sont typiquement de très haute qualité : denses, lisses, avec très peu de défauts, et de haute pureté [241]. Le procédé peut souvent être réalisé à des températures relativement basses (ex: 100-300°C) par rapport au CVD thermique, ce qui le rend compatible avec des substrats sensibles à la température comme les polymères [241]. Il permet un contrôle très précis de la composition des films (composés, dopants) en ajustant les séquences de pulses des précurseurs [241], [242].

Cependant, le principal inconvénient de l'ALD, qui s'apparente à une fabrication additive à l'échelle atomique, est son taux de dépôt intrinsèquement très lent (typiquement quelques nanomètres par minute au mieux), car chaque cycle ne dépose qu'une très faible quantité de matière [241], [242]. Cela peut rendre la fabrication de films épais ($>$ 50-100 nm) très longue et coûteuse. La technique repose sur la disponibilité de paires de précurseurs chimiques appropriés qui doivent être suffisamment volatils, thermiquement stables dans la gamme de température de dépôt, et réagir sélectivement et de manière auto-limitée avec la surface. Trouver de tels précurseurs pour tous les matériaux souhaités peut être un défi, et certains précurseurs sont coûteux ou dangereux [241], [242]. Le processus est très sensible à l'état de la surface initiale du substrat (propreté, terminaison chimique), qui peut affecter la nucléation et la croissance initiale du film [241], [242]. L'équipement ALD peut être complexe et coûteux, surtout pour la production à grande échelle [241], [242].

Ainsi, l'ALD est une technique idéale pour déposer des couches sensibles MOS ultra-minces (quelques nm) avec une épaisseur parfaitement contrôlée [243]. Cela permet d'optimiser de façon très précise l'épaisseur de la couche par rapport à la longueur de Debye pour maximiser la sensibilité. Sa capacité de revêtement conforme est extrêmement précieuse pour fonctionnaliser des nanostructures préexistantes (nanofils, nanotubes, réseaux poreux) synthétisées par d'autres méthodes. On peut ainsi créer des hétérostructures cœur-écorce avec une épaisseur de coque parfaitement contrôlée [242], [243], ou déposer des couches ultra-minces et uniformes de catalyseurs (comme Pt ou Pd) sur une grande surface spécifique [244], [245]. Cette précision dans la fonctionnalisation peut grandement améliorer la sensibilité, la sélectivité et la vitesse de réponse à H_2. La haute qualité et la densité des films ALD peuvent également contribuer à une meilleure stabilité et reproductibilité du capteur [189], [242], [243], [244]. L'ALD

peut aussi être utilisée pour déposer des couches de passivation protectrices sur le capteur final [243].

3.7. Coprécipitation

La coprécipitation est une méthode de synthèse chimique en solution, largement utilisée pour produire des poudres nanostructurées, y compris des oxydes métalliques pour les applications de capteurs. Le principe fondamental repose sur la précipitation simultanée de plusieurs cations métalliques à partir d'une solution de leurs sels précurseurs (par exemple, chlorures, nitrates, sulfates) [197]. Ces précurseurs sont d'abord dissous dans un solvant approprié qui est généralement l'eau. Ensuite, un agent précipitant est ajouté à la solution. Cet agent peut être une base (comme NaOH, KOH, NH_4OH) pour précipiter les cations sous forme d'hydroxydes, ou une solution de carbonates (Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$), d'oxalates, etc., pour former les précipités correspondants [197].
Après la précipitation, le solide obtenu est séparé de la solution par filtration ou centrifugation, puis lavé pour éliminer les ions résiduels et les impuretés. Le précipité est ensuite séché. Une étape cruciale est la calcination, un traitement thermique à haute température, qui permet de décomposer les précurseurs (par exemple, les hydroxydes en oxydes), d'éliminer les matières volatiles et d'obtenir la phase cristalline et la morphologie souhaitées de l'oxyde métallique [197].
Les caractéristiques finales des nanoparticules (taille, morphologie, distribution granulométrique, phase cristalline, pureté) sont fortement influencées par divers paramètres de synthèse : la concentration des réactifs, le pH de la solution, la température de réaction et de calcination, la vitesse et le mode d'agitation, l'ordre d'addition des réactifs, le temps de vieillissement du précipité, et l'utilisation éventuelle de tensioactifs ou d'agents complexant pour contrôler la croissance et l'agglomération des particules [197].

La coprécipitation est une méthode relativement simple à mettre en œuvre, ne nécessitant pas d'équipements sophistiqués ou coûteux, et qui utilise des réactifs chimiques courants. Cela se traduit par de faibles coûts de production, ce qui est particulièrement intéressant pour une production à grande échelle de matériaux pour capteurs [245]. Elle permet également de synthétiser facilement des oxydes métalliques mixtes et d'incorporer des dopants directement dans le réseau du matériau hôte ; il suffit pour cela de mélanger les solutions des précurseurs des différents cations dans les proportions souhaitées avant la précipitation [246]. Enfin, cette technique est bien adaptée à la production de matériaux sous forme de nanopoudres, qui offrent intrinsèquement une grande surface spécifique. Si les conditions de précipitation sont bien contrôlées et que les cations ont des comportements de précipitation similaires, une bonne homogénéité chimique à l'échelle atomique ou moléculaire peut être atteinte. Le processus de synthèse en solution se déroule généralement à des températures modérées (souvent à température ambiante ou légèrement chauffée), et la calcination, bien que nécessitant des températures plus

élevées, est en général moins énergivore que les réactions à l'état solide ou certaines techniques PVD/CVD [245].

Cependant, il est souvent difficile de contrôler précisément la taille, la forme et la distribution granulométrique des particules. La méthode peut conduire à une large distribution de tailles et à une forte tendance à l'agglomération des nanoparticules, ce qui peut être préjudiciable à la reproductibilité des propriétés des films capteurs [245].
Il existe un risque d'incorporation d'impuretés provenant des précurseurs, des solvants, ou sous forme de sous-produits de la réaction (par exemple, des ions résiduels de l'agent précipitant, comme Na+ ou Cl-, qui peuvent être difficiles à éliminer complètement par lavage) [245].
Obtenir des résultats constants d'un lot de synthèse à l'autre peut être un défi, car le processus est sensible à de légères variations des paramètres opératoires (pH, température, vitesse d'agitation, etc.).
Les poudres synthétisées par coprécipitation nécessitent généralement des étapes de post-traitement pour former une couche sensible utilisable sur un substrat de capteur. Cela implique souvent de mélanger la poudre avec des liants organiques et des solvants pour former une pâte, qui est ensuite déposée (par exemple, par sérigraphie ou enduction) et frittée. Ces étapes supplémentaires ajoutent de la complexité, allonger le procédé et peuvent introduire de nouvelles variables affectant les performances finales.
Pour une véritable coprécipitation, il est nécessaire que tous les cations constitutifs aient des produits de solubilité compatibles dans les conditions de réaction choisies, afin qu'ils précipitent simultanément et de manière homogène [245]. Si les solubilités sont trop différentes, une précipitation séquentielle peut se produire.

Ainsi, le dopage par coprécipitation peut considérablement améliorer la sensibilité (ex : TiO_2 dopé à 0.5 % de Ni, réponse à H_2 ($\Delta R/R0=72$ à 600 °C) [246]). La grande surface spécifique des nanopoudres produites par cette méthode contribue également à une sensibilité plus élevée. La facilité de modification de la composition par coprécipitation permet de moduler directement la structure de bande électronique, la chimie des défauts (par exemple, les lacunes d'oxygène) et l'activité catalytique du matériau MOS, qui sont des facteurs fondamentaux régissant son interaction avec H_2 [13].
Par ailleurs, le dopage des matériaux peut également être réalisé durant la coprécipitation, ce qui permet d'améliorer la sélectivité des capteurs MOS [246].
Bien que la coprécipitation excelle dans la production de nanopoudres fonctionnalisées, la transition de la poudre à un film capteur fiable et reproductible constitue un défi important [197], [246]. La difficulté inhérente à contrôler la distribution de la taille des particules et l'agglomération de manière répétable [197] signifie que les propriétés du film capteur final (porosité, connectivité, intégrité mécanique) dépendront fortement de la technique ultérieure de formation du film (par exemple, par sérigraphie) et de ses paramètres. Cela introduit une variabilité et peut compenser les avantages initiaux en termes de coûts. Une stratégie prometteuse semble être la combinaison de la coprécipitation pour la synthèse des matériaux avec d'autres techniques pour la

structuration ou la modification de surface, tirant ainsi parti des avantages de plusieurs méthodes.

3.8. Projection thermique (Thermal Spray)

La projection thermique regroupe une famille de techniques de revêtements où des matériaux (sous forme de poudre, de fil ou de suspension) sont chauffés à l'état fondu ou semi-fondu et projetés à très haute vitesse sur la surface d'un substrat [247]. L'impact et la solidification rapide des particules créent un revêtement adhérent. La source de chaleur et de vitesse peut varier. On distingue : la **flamme** (combustion oxy-combustible, **FPS :** Flame Plasma Spray)), l'**arc électrique** (arc transféré : **PTA** – Plasma Transferred Arc, ou non), le **plasma** (gaz ionisé à très haute température : **APS :** Atmospheric Plasma Spray ou **VPS :** Vacuum Plasma Spray), ou la **combustion à haute vitesse et haute pression** (**HVOF :** High Velocity Oxygen Fuel) [247]. La projection plasma de suspensions (**SPS :** Suspension Plasma Spray) et de solution (**SPPS :** Solution Precursor Plasma Spray) sont des variantes de la projection-plasma qui permettent de projeter des particules beaucoup plus fines (nanométriques) obtenues par atomisation de gouttes de solutions des précurseurs [26], [248], [249].

La projection thermique offre une grande polyvalence quant aux matériaux à projeter : métaux, alliages, céramiques (oxydes), polymères, cermets et composites [247]. Elle permet de réaliser des revêtements épais (de quelques dizaines de micromètres à plusieurs millimètres) en un temps relativement court (rendement de dépôt élevé en kg/h). Les revêtements obtenus peuvent offrir d'excellentes propriétés de résistance à l'usure, à la corrosion, à l'abrasion ou servir de barrière thermique [247], [248], [250]. Cette technique est également employée pour revêtir de grandes surfaces ou pour réparer des pièces usées [247], [251]. Par ailleurs, certaines variantes comme la projection plasma de précurseurs métalliques en solution (SPPS) ou de suspensions (SPS) permettent l'obtention de morphologies variées et nanostructurées [25], [26]. Enfin, dans le cas de la projection d'oxydes métalliques, il est possible de moduler la stœchiométrie des composés ce qui permet d'obtenir des structures appauvries en oxygène (vacances d'oxygène) grâce à la projection plasma sous vide (VPS) ou en atmosphère réductrice contrôlée [24].

Cependant, la projection thermique est, comme son nom l'indique, un procédé thermique (flamme, plasma) qui peut induire des contraintes thermiques importantes dans le substrat et le revêtement, et endommager les substrats sensibles à la chaleur [251]. La microstructure du revêtement est complexe, la plupart du temps lamellaire mais présentant aussi une certaine porosité résiduelle et parfois des oxydes ou des phases non désirées qui peuvent se former pendant le vol des particules dans la flamme/plasma. L'adhérence dépend fortement de la préparation de la surface du substrat (un préchauffage, un dégraissage et un sablage sont souvent nécessaires) et des paramètres de projection [252]. La rugosité de surface du revêtement est généralement entre 1 et

20µm en fonction des paramètres de projection et du type de matériau projeté, bien que certaines techniques de projection comme la projection plasma SPPS peuvent produire des revêtements avec une rugosité inférieure à 1µm [252], [253]. Le contrôle de l'épaisseur et la précision dimensionnelle sont limités, surtout pour les couches minces [252]. L'équipement est coûteux et nécessite des opérateurs qualifiés et des mesures de sécurité importantes (bruit, poussières, rayonnement) [252]. Enfin, c'est un procédé "line-of-sight", rendant difficile le revêtement uniforme de géométries complexes.

C'est pourquoi, les applications directes de la projection thermique pour la fabrication de la couche sensible des capteurs MOS H_2 (ou d'autres gaz) sont assez peu référencées dans la littérature. Les techniques SPPS et APS ont été mentionnées pour former des capteurs MOS : il s'agit (i) d'hétérojonctions n-n ($SnO/ZnO/SnO_2$) pour la détection de NO_2 [254], (ii) de film de ZnO_{1-x} par SPPS pour la détection de NO_2 [24], ou encore de SnO_2 par APS pour la détection de H_2 [255]. La porosité inhérente aux revêtements projetés pourrait théoriquement être bénéfique pour l'accès du gaz à la surface [13], [22], mais le contrôle fin de la microstructure à l'échelle nanométrique (taille de grain, connectivité), crucial pour les capteurs MOS, est très difficile à obtenir avec les techniques de projection thermique classiques [253], [256]. La haute température du procédé risque également d'altérer la stœchiométrie et la structure cristalline des oxydes semi-conducteurs sensibles. Les techniques de projection thermiques conventionnelles (cold spray, HVOF, FPS, PTA) peuvent être envisagées pour fabriquer des éléments de capteurs robustes destinés à des environnements très agressifs. Toutefois, pour la fabrication de films minces (pas mois de 10µm) de MOS sensibles, homogènes, nanostructurés avec une morphologie contrôlée, une surface spécifique et une porosité adaptée, les techniques SPPS et SPS semblent prometteuses bien qu'il subsiste des limitations inhérentes au principe fondamental de la projection thermique (homogénéité sur de faibles épaisseurs, contraintes résiduels, reproductibilité, etc…).

En guise de résumé de cette revue exhaustive des méthodes de préparation de capteurs de gaz, il semble qu'il existe une grande diversité d'approches pour l'élaboration de couches sensibles à base d'oxydes métalliques. Les techniques de dépôt en phase vapeur telles que la PVD (notamment la pulvérisation cathodique) et la CVD assurent un excellent contrôle de l'épaisseur et de la composition des films, mais peuvent impliquer des coûts d'équipement élevés et des précurseurs potentiellement coûteux ou dangereux [189], [193], [206]. L'ALD, bien que permettant un contrôle à l'échelle atomique de la croissance avec une excellente conformité, est limitée par son faible taux de dépôt pour des couches plus épaisses [242], [243]. Les méthodes par voie liquide comme le sol-gel et la coprécipitation sont avantageuses en termes de coût et d'homogénéité chimique à l'échelle moléculaire, mais le contrôle de la microstructure finale après calcination peut être délicat [189], [197], [225] et des fissures peuvent apparaître suite au retrait volumique important [213]. La synthèse hydrothermale et l'électrofilage permettent d'obtenir des nanostructures intéressantes avec une grande surface spécifique [21], [225], [230], [240], mais l'intégration directe et homogène sur de grandes surfaces ou des

dispositifs reste un défi, et une étape de calcination est souvent requise pour l'électrofilage afin d'éliminer les polymères [127], [235]. La sérigraphie, bien que très économique pour la production de masse [219], offre une résolution limitée et une microstructure moins contrôlée à l'échelle nanométrique, avec une potentielle influence négative des liants sur les propriétés finales [219], [220], [222].
Face à ces considérations, la projection thermique, et plus spécifiquement la projection plasma de précurseurs métalliques en solution (SPPS), émerge comme une alternative prometteuse dans le cadre de ces travaux [25], [26], [257]. Ce procédé combine plusieurs avantages déterminants :

- **Polyvalence des matériaux et formation in-situ :** La SPPS permet d'utiliser des précurseurs métalliques en solution, ce qui procure une grande flexibilité dans le choix des compositions et la possibilité de doper facilement les matériaux [26]. La décomposition des précurseurs et la formation de l'oxyde se font directement dans le jet de plasma et à l'impact sur le substrat [254], [256], ouvrant la voie à la synthèse de phases spécifiques.
- **Contrôle de la microstructure :** La SPPS est reconnue pour sa capacité à produire des revêtements avec des morphologies variées, allant de denses à poreuses, et surtout de permettre l'élaboration directe de nanostructures lors du dépôt [25], [26], [257], [258]. Ce contrôle est crucial pour optimiser la surface spécifique et l'accessibilité des sites de détection.
- **Dépôt en une étape :** Contrairement à certaines méthodes nécessitant des post-traitements thermiques longs pour la cristallisation ou l'élimination de liants, la SPPS permet de former une couche d'oxyde cristallisée et nanostructurée en une seule étape, grâce aux températures élevées du plasma [26], [248], [249].
- **Adaptabilité :** Bien que la projection thermique conventionnelle soit souvent associée à des revêtements épais, les variantes utilisant des suspensions ou des solutions (SPS/SPPS) diluées sont capables de produire des couches plus minces et plus fines, adaptées aux exigences des capteurs [26].

Bien que la projection thermique présente des défis, notamment en ce qui concerne l'homogénéité des couches très minces et la gestion des contraintes résiduelles [252], [256], son potentiel pour la synthèse directe de couches d'oxydes métalliques nanostructurées à partir de solutions de précurseurs en fait une technique de choix pour l'élaboration des couches sensibles requises pour la confection de capteurs H_2. La possibilité de moduler la stœchiométrie et de créer des défauts contrôlés comme les vacances d'oxygène, notamment par des ajustements des paramètres relatif au plasma y compris de son atmosphère [24], sont également des atouts pour optimiser les performances de détection, y compris en milieu anaérobie.

V. Conclusion

Au terme de cette étude bibliographique, plusieurs éléments clés émergent pour orienter le projet de conception et de fabrication de capteurs d'hydrogène. La transition énergétique mondiale et l'essor de l'économie de l'hydrogène impliquent, comme un impératif, de disposer de systèmes de détection d'hydrogène performants. Ce gaz, outre son immense potentiel comme vecteur énergétique propre [2], présente des risques sécuritaires notables liés à sa large plage d'explosivité dans l'air (dès 4% en volume) et à sa nature incolore et inodore, qui rendent sa détection précoce cruciale pour assurer la sécurité des infrastructures de production, de transport et d'utilisation finale [13]. Le cahier des charges industriel impose ainsi le développement de capteurs fiables, capables d'une surveillance en temps réel, tout en étant peu encombrants, peu coûteux et déployables à grande échelle. Dans ce contexte, une analyse comparative des technologies de détection existantes en couvrant de façon très large les capteurs optiques [51], acoustiques [59], électrochimiques [68], catalytiques [9], [73], à fonction de travail [83], catharométriques [16], [72] a été réalisée. Les caractéristiques respectives sont recensées dans un tableau récapitulatif (tableau 1.1 section II). Cette analyse a révélé que l'option des capteurs chimiques résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS) constitue le meilleur compromis opérationnel. Ces capteurs se distinguent en effet par leur bonne sensibilité intrinsèque, leur temps de réponse potentiellement très court (de l'ordre de la seconde pour les plus performants [100], [172], [237]), leur stabilité et leur faible coût de production [46], bien qu'il subsistent des défis de mise au point, notamment en ce qui concerne leur sélectivité et la reproductibilité de leurs performances [11], [16], [172].

L'étude des mécanismes d'interaction gaz-surface a mis en lumière la complexité des phénomènes régissant la réponse des capteurs MOS. Le modèle conventionnel, basé sur l'adsorption d'oxygène atmosphérique à la surface du semi-conducteur chauffé (formant des espèces O_2^-, O^-, O^{2-} selon la température [14], [17], [92]) et la modulation de la conductivité par réaction de l'hydrogène avec ces espèces oxygénées ionosorbées [15], [89], [154], est bien établi. Cependant, les recherches récentes, notamment celles de Li et al. (2024) [62] et d'autres [18], [21], ont souligné l'importance de mécanismes alternatifs, en particulier lorsque la disponibilité de l'oxygène ambiant est limitée. La participation de l'oxygène du réseau cristallin ($O_{lattice}$) [17], [104] et le rôle des vacances d'oxygène (V_O) dans le processus de détection [18], [19], [149], [181] ouvrent des perspectives intéressantes en vue du fonctionnement de capteurs en environnement anaérobie. Cette capacité est particulièrement pertinente pour des applications telles que la surveillance de la teneur en hydrogène dans le gaz naturel au sein des pipelines de transport à longue distance ou de tuyauteries alimentant des équipements de combustion, notamment des turbines à gaz car l'oxygène est absent dans ces applications. La compréhension et la mise en œuvre de ces mécanismes alternatifs est donc un levier essentiel pour concevoir des capteurs adaptés à de telles conditions.

Les travaux de cette thèse se concentreront donc sur la conception et la fabrication de capteurs MOS résistifs. L'objectif de cette conception est d'obtenir des performances optimisées à la fois :

- en vue de la détection sensible et précoce de fuites d'hydrogène dans l'atmosphère, ceci dans une optique sécuritaire
- en vue d'une quantification suffisamment précise de l'hydrogène dans des mélanges combustibles, ceci pour assurer la fiabilité des chaînes de l'hydrogène et plus particulièrement celle qui consiste à produire de l'hydrogène par électrolyse, à le transporter sous forme de mélanges "H_2NG" et à bruler en conditions sécurisées et fiables ces mélanges dans des turbines à gaz

Le choix des matériaux s'est donc porté sur **l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO)**. Ces deux oxydes de type n sont largement reconnus pour leur sensibilité à l'hydrogène [15], [16], [19], [122], [133] et, ont montré un potentiel encourageant pour une détection en conditions anaérobies, comme en témoignent des études sur SnO_2 dopé au germanium et fonctionnant sous vide ou Ar [17] et sur des nanofibres de ZnO/Pd en présence très faibles concentrations d'O_2 [21], [99]. L'optimisation de la microstructure de ces matériaux sera un axe central de la démarche. Il sera recherché à maximiser la surface spécifique accessible au gaz cible qui est un paramètre clé pour maximiser le nombre de sites d'interaction [53], [118], [169]. La taille des cristallites devra être minimisée tout comme la porosité interconnectée pour faciliter la diffusion gazeuse [22], [74], [181]. En outre, la morphologie des couches (dépôts minces, nanostructures 1D comme les nanofils ou 3D comme les structures hiérarchiques) devra être étudiée car elle présente les meilleures performances globales [13], [23], [173]). La densité des défauts de surface actifs, particulièrement les vacances d'oxygène devra être considérée. Ces caractéristiques conditionnent directement la sensibilité, les temps de réponse et de récupération, et potentiellement la sélectivité des capteurs [13], [74], [89], [181].

Pour atteindre ces objectifs d'ingénierie des matériaux et élaborer des couches sensibles nanostructurées, la technique de projection plasma de précurseurs métalliques en solution (SPPS) a donc été sélectionnée [26], [258]. Ce choix est motivé par la capacité unique de la SPPS à former in-situ et en une seule étape, des revêtements d'oxydes à partir de précurseurs liquides [26], [248]. En effet la SPPS présente des avantages qui sont, d'une part, une grande flexibilité dans la composition chimique, avec une possibilité inhérente de dopage, et, d'autre part, un excellent moyen de contrôler la morphologie à l'échelle nanométrique (taille des grains, porosité, architecture des couches) [25], [258]. La SPPS favorise également la création de structures hors équilibre et potentiellement une concentration accrue de défauts bénéfiques comme les vacances d'oxygène, du fait des hautes températures du plasma et des vitesses de trempe très élevées [24], [259]. Ce procédé constitue donc une voie privilégiée pour l'élaboration des prototypes de capteurs. Les chapitres qui suivront dans ce manuscrit décriront en détail la mise en œuvre expérimentale de cette approche, notamment la synthèse et la caractérisation physico-chimique des matériaux d'oxyde d'étain et d'oxyde de zinc, ainsi que l'évaluation précise des performances en conditions aérobies et anaérobies, des capteurs d'hydrogène alors synthétisés.

Chapitre 2 – Méthodologie de recherche et matériels

Ce chapitre détaille l'ensemble des méthodes et des équipements mis en œuvre pour la conception, la fabrication, la caractérisation des couches sensibles d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS) destinées à la détection d'hydrogène, ainsi que les protocoles d'évaluation des performances des capteurs. Une description approfondie du procédé de projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) est présentée, suivie par la méthodologie de fabrication des films minces, les techniques de caractérisation des matériaux et enfin, le banc d'essai développé pour les tests de détection de gaz.

I. La projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) pour le dépôt de couches minces MOS

La sélection d'une technique de dépôt appropriée est primordiale pour l'élaboration de couches sensibles MOS possédant les caractéristiques microstructurales et fonctionnelles requises pour une détection de gaz performante. Le procédé SPPS a été retenu pour sa flexibilité et sa capacité à produire des revêtements aux propriétés uniques [26].

1. Principes fondamentaux

La SPPS est un procédé de projection thermique qui utilise des précurseurs en solution comme matière première, au lieu des poudres céramiques ou métalliques traditionnellement employées dans d'autres techniques de projection plasma [26], [248].

Cette approche permet la formation de revêtements présentant des microstructures distinctives, notamment des architectures nanostructurées [26], [258], [260], qui sont particulièrement recherchées pour les applications de détection de gaz en raison de l'augmentation de la surface spécifique et de la réactivité qu'elles procurent [15], [74], [173]. L'exposition à l'oxygène à haute température inhérente au procédé favorise de plus la formation quasi-systématique d'oxydes céramiques, ce qui est d'autant plus pertinent pour la synthèse des couches de SnO_2 et ZnO visées dans cette étude [26], [261].

Les avantages de la SPPS incluent la possibilité d'explorer rapidement une large gamme de compositions chimiques et de fabriquer des revêtements avancés avec des caractéristiques microstructurales spécifiques, telles qu'une porosité contrôlée et des tailles de grains nanométriques [25], [26]. Ces caractéristiques sont essentielles pour l'optimisation des performances des capteurs, l'objectif étant d'ajuster les paramètres structuraux comme la morphologie, la taille des grains ou encore la surface spécifique. Le mécanisme de formation du revêtement implique l'injection de la solution de précurseurs dans le jet de plasma, où les gouttelettes subissent une série de transformations : évaporation du solvant, décomposition thermique du précurseur, fusion totale ou partielle des particules solides ainsi formées, et enfin, leur dépôt et solidification sur le substrat [257], [261]. L'état de la matière (de complètement fondue à non-pyrolisée) au moment de l'impact sur le substrat peut être modulé par les paramètres de projection, ce

qui offre un levier important pour contrôler les propriétés finales du revêtement [262]. Comparée à la projection plasma de poudres conventionnelles ou à la projection plasma de suspensions (SPS), la SPPS permet de s'affranchir des problématiques liées à l'alimentation en poudres nanométriques et de produire des microstructures généralement plus fines et plus homogènes [261]. La capacité de la SPPS à générer des structures hautement poreuses avec une surface spécifique élevée est un atout majeur pour les couches sensibles aux gaz. Une telle microstructure facilite en effet la diffusion des gaz vers les sites actifs et augmente la surface d'interaction, améliorant ainsi la sensibilité et la vitesse de réponse du capteur [22], [181].

Un aspect important du procédé SPPS réside dans la consommation énergétique liée à l'évaporation du solvant. Une part significative de l'énergie du plasma, parfois plus de la moitié, est utilisée pour cette évaporation [261]. Cette particularité implique que la puissance du plasma et les caractéristiques de la solution de précurseurs (nature du solvant, concentration) deviennent des paramètres critiques à maîtriser. Ils influencent directement le bilan thermique subi par le précurseur, et par conséquent, la microstructure (porosité, taille des grains, morphologie) et la composition de phases cristallographiques du revêtement final. Une optimisation rigoureuse de ces paramètres est donc nécessaire pour assurer une décomposition et une fusion adéquate des précurseurs de SnO_2 et ZnO.

2. Système de projection plasma

2.1. Torche plasma Oerlikon Metco F4

Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé SPPS, une torche plasma Oerlikon Metco de la série F4MB-XL a été utilisée [263].



Figure 2. 1 – Torche Plasma - Metco F4MB-XL

Ce modèle, conçu pour être monté sur un système robotisé, est adapté à l'application de revêtements sur des surfaces externes. La génération du plasma s'effectue par un arc électrique de forte intensité entre une anode et une cathode, ionisant les gaz plasmagènes injectés [264]. Dans le cadre de cette étude, les gaz plasmagènes principaux sont l'argon et l'hydrogène, ce dernier étant également utilisé pour moduler la puissance du plasma. La torche F4MB-XL présente des caractéristiques opérationnelles qui la rendent particulièrement adaptée à ce projet de recherche. Elle possède une puissance nominale

pouvant atteindre 55 kW en fonctionnement continu et est compatible avec divers gaz plasmagènes tels que l'argon, l'hydrogène, l'hélium et l'azote [263]. Le contrôle des paramètres du plasma (puissance, pression et débit des gaz, refroidissement de la torche) est assuré par une unité de contrôle Oerlikon Metco dédiée [263]. La configuration de la tuyère et de l'électrode est un élément clé ; la torche F4MB-XL est réputée pour sa capacité à projeter une large gamme de matériaux avec une très bonne configuration, bien que des options matérielles existent pour étendre ses capacités [263].
La flexibilité offerte par la torche F4 en termes de mélanges gazeux et de puissance permet un ajustement précis de l'enthalpie et de la vitesse du jet de plasma. Ces caractéristiques du jet sont déterminantes pour le contrôle de la décomposition des précurseurs, de la fusion des particules et, in fine, de la microstructure du revêtement (porosité, cristallinité, morphologie) [264]. Les caractéristiques de la torche Oerlikon F4, visant l'obtention de "revêtements de haute intégrité" et un "excellent contrôle de l'épaisseur du revêtement, des caractéristiques de surface telles que la porosité" [263] ou encore de la morphologie des dépôts nanostructurés [25], [258], s'alignent directement avec l'objectif de cette thèse qui est d'optimiser les paramètres structuraux des couches sensibles par la manipulation des paramètres du procédé SPPS. Cette synergie entre les capacités de l'équipement et les objectifs de recherche est fondamentale pour explorer de manière systématique les relations structure-procédé.

2.2. Système d'injection de la solution de précurseurs métalliques

L'introduction de la solution de précurseurs dans le jet de plasma est une étape critique du procédé SPPS. Pour répondre aux besoins spécifiques de cette étude, un système d'injection développé au laboratoire a été utilisé. Cette démarche a été motivée par la nécessité d'un contrôle précis de la taille des gouttelettes, de leur vitesse et de leur angle d'injection (figure 2.2) afin d'assurer une interaction optimale avec le panache de plasma.

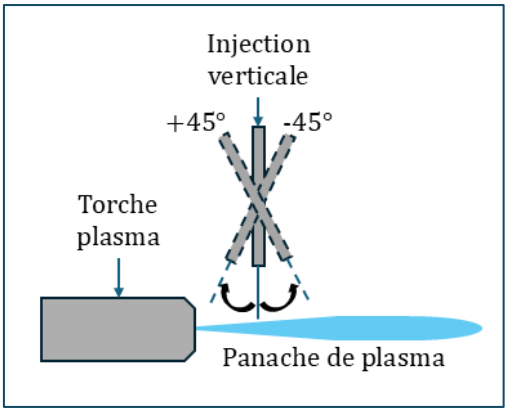


Figure 2. 2 – Angle d'injection de la solution de précurseur sur le panache de plasma

Le système d'injection (figure 2.3) comprend un injecteur simple jet et un mécanisme d'alimentation en solution pressurisé permettant le contrôle du débit de solution [265]. Le positionnement de l'injecteur par rapport au jet de plasma, typiquement en configuration radiale [265], est un paramètre crucial. L'optimisation de la position et de

la géométrie de l'injecteur est essentielle pour garantir la quantité de mouvement des gouttelettes adaptée à celle du jet de plasma au point d'injection [259], [266].

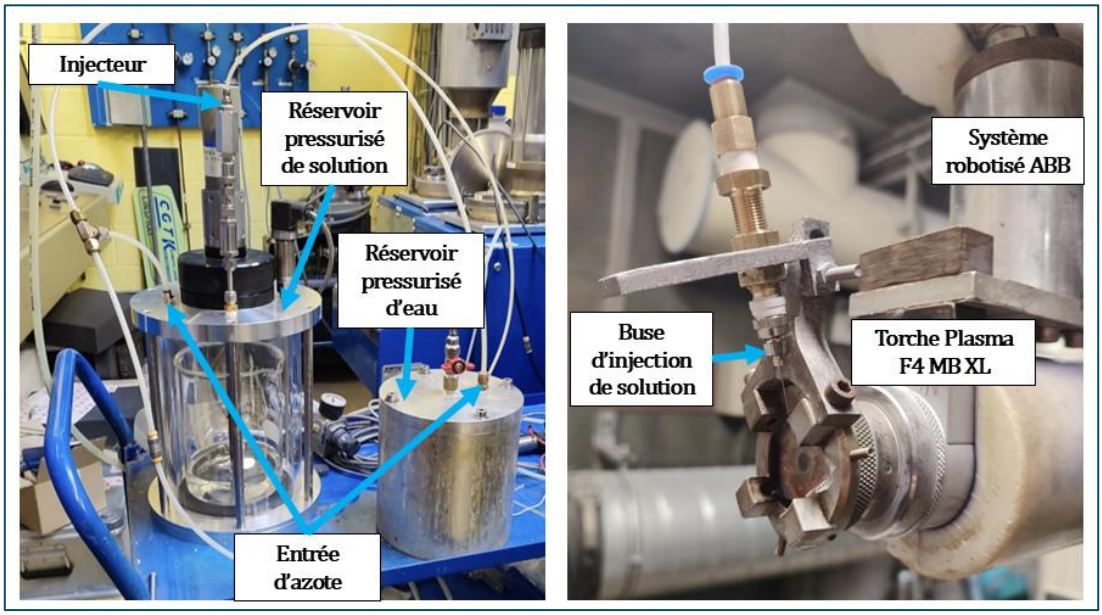


Figure 2. 3 – Système d'injection de solution de précurseur en solution

La manière dont la solution est introduite dans le jet de plasma influence donc profondément l'atomisation des gouttelettes, l'évaporation du solvant, l'échauffement du précurseur et la formation subséquente des particules. Ces phénomènes ont un impact direct sur l'homogénéité, la porosité et le rendement de projection du revêtement [261]. Le système d'injection est donc un composant non standard dont la conception et la stabilité opérationnelle sont déterminantes pour l'état initial du précurseur entrant dans le plasma. Des variations à ce niveau peuvent entraîner des différences significatives dans les propriétés finales du revêtement, même si tous les autres paramètres du plasma sont maintenus constants.

2.3. Substrat : alumine standard et plateformes d'alumine fonctionnalisées

Deux types de substrats en alumine (Al_2O_3) ont été utilisés pour cette étude, chacun répondant à des objectifs spécifiques.

Des plaquettes d'alumine standard (figure 2.4) servent de support pour le dépôt des couches de SnO_2 et ZnO, qui seront obtenues à partir de solutions de sels d'étain et de zinc, destinées à la caractérisation intrinsèque des matériaux. Ces échantillons permettent d'analyser les propriétés structurales et morphologiques des films minces sans l'interférence d'éléments fonctionnels.



Figure 2. 4 – Plaquette d'alumine standard

Parallèlement, des plaquettes d'alumine fonctionnalisées ont été employées pour la fabrication des dispositifs capteurs. Ces substrats (figure 2.5) intègrent :

- Des électrodes interdigitées (IDE) sur la face destinée à la projection. Le matériau de ces électrodes (par exemple, platine ou or), leur géométrie (largeur des doigts, espacement inter-doigts, longueur) et leur méthode de fabrication seront décrits.
- Une résistance chauffante en platine (Pt) intégrée sur la face arrière. Cette résistance permet d'assurer un contrôle précis et uniforme de la température de fonctionnement du capteur.

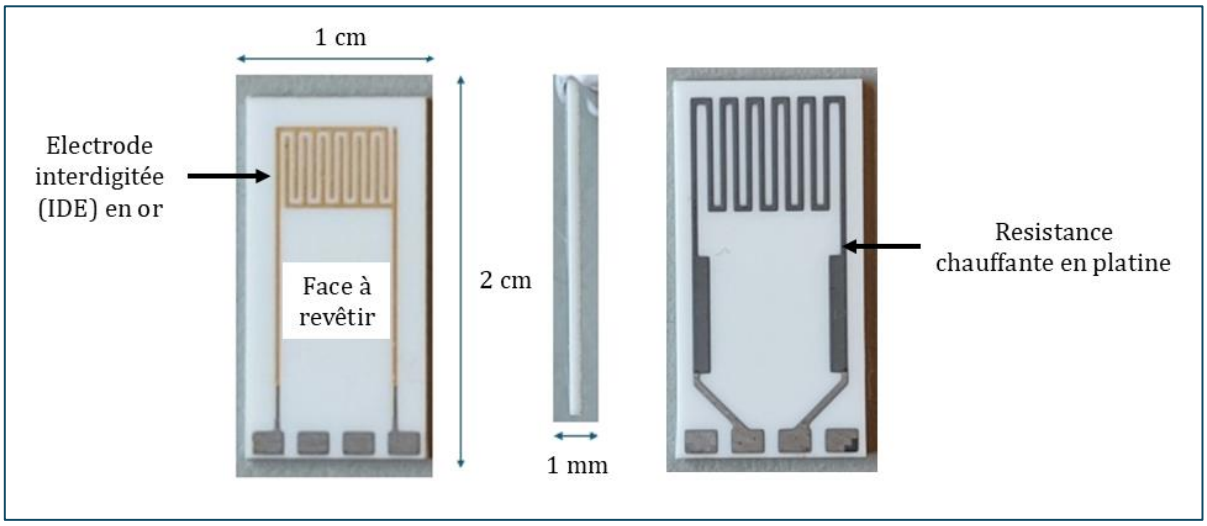


Figure 2. 5 – Substrat d'alumine avec électrode de mesure et résistance chauffante interdigitées

Le choix de l'alumine comme matériau de substrat se justifie par sa bonne stabilité thermique, son caractère isolant électrique, son inertie chimique et son coût raisonnable. Elle est fréquemment utilisée pour les capteurs de gaz fonctionnant à haute température.

Avant le dépôt, les substrats subissent une procédure de nettoyage par bain à ultrasons dans de l'éthanol, et un préchauffage à au moins 400°C [266]. Le préchauffage du substrat peut influencer l'adhérence du revêtement ainsi que sa microstructure finale.
Les deux types de substrats ont des fonctions distinctes mais complémentaires. L'alumine standard permet une caractérisation des propriétés intrinsèques du matériau déposé par SPPS. Les substrats fonctionnalisés sont indispensables pour la fabrication directe des capteurs et leur test en conditions réelles. Il convient de noter que la présence des IDE et du chauffage intégré peut localement influencer la croissance du film ou ses propriétés

par rapport aux substrats plans. Cette différence potentielle, bien que non explicitement étudiée ici, est à prendre en considération lors de la transposition des résultats de caractérisations du matériau sur plaquette standard au dispositif fonctionnel avec IDE.

II. Méthodologie expérimentale pour la fabrication des couches MOS

Cette section décrit les étapes pratiques de préparation des solutions de précurseurs et de dépôt des couches minces de SnO_2 et ZnO à l'aide du système SPPS.

1. Préparation des solutions de précurseurs SnO_2 et ZnO

La composition de la solution de précurseurs est un paramètre clé influençant directement les propriétés du revêtement. Pour la synthèse des couches de SnO_2 et ZnO, une attention particulière a été portée au choix des sels précurseurs et des solvants.
Les sels précurseurs d'étain (chlorure d'étain $SnCl_4 . 5H_2O$, de Sigma-Aldrich 244678-1KG) et de zinc (acétate de zinc $Zn(OAc)_2$ de Thermo Scientific Acros 207640010) ont été sélectionnés à la suite d'une étude préliminaire (détaillée dans la section II.4.) en fonction de plusieurs critères : leur solubilité dans le solvant choisi, leurs caractéristiques de décomposition thermique, leur coût, leur pureté et, l'absence d'effets catalyseurs susceptibles de provoquer la corrosion de l'équipement de projection.
Par ailleurs, à l'issue d'une étude préliminaire (section II.4), l'eau a été choisie pour sa capacité à dissoudre ces précurseurs, sa vitesse d'évaporation (qui influence l'interaction avec le plasma), et son faible impact sur la chimie du plasma.
La nature chimique du précurseur et du solvant influence significativement le chemin réactionnel de décomposition dans le plasma, les sous-produits formés, et potentiellement la physicochimie des défauts (tels que les vacances d'oxygène) dans l'oxyde résultant [259], [265]. Ces défauts sont cruciaux pour les propriétés de détection de gaz des MOS. Par exemple, l'utilisation de précurseurs contenant du chlore pourrait entraîner la présence de résidus de chlore dans le film, affectant sa conductivité et ses performances de détection.
La procédure de préparation implique la dissolution du sel précurseur dans le solvant, suivie d'une agitation durant 20 min à température ambiante pour assurer une homogénéisation complète. Une filtration peut être effectuée pour éliminer d'éventuelles impuretés. Afin d'éliminer tout risque de dégradation des solutions par effets de vieillissement, les solutions utilisées sont préparées peu de temps avant chaque campagne de projection, ce qui permet de garantir la reproductibilité des dépôts.

2. Paramètres du procédé SPPS : stratégie d'optimisation

L'optimisation des propriétés structurales des couches sensibles (porosité, épaisseur, taille de grain, morphologie, surface développée, cristallinité) est réalisée par l'ajustement des paramètres de projection du procédé SPPS. La liste des paramètres étudiés, conformément aux objectifs de la thèse, est la suivante :

- Chimie de la solution de précurseurs (concentration, type de sel/solvant, paramètres détaillés en II.1 mais ici comme des variables d'optimisation).
- Distance de projection (distance entre la sortie de la torche et la surface du substrat).
- Vitesse de balayage de la torche plasma devant le substrat.
- Puissance du plasma, modulée par le débit d'hydrogène et l'intensité du courant électrique. Il a été rapporté que la puissance électrique influence le taux de dépôt [261].
- Vitesse de projection, influencée par le débit d'argon (utilisé comme gaz porteur pour le précurseur ou comme gaz plasmagène principal).
- Nombre de cycles de balayage, qui conditionne l'épaisseur finale du revêtement [265].
- Débit d'injection de la solution de précurseurs.

Une stratégie d'optimisation, telle qu'une approche "un facteur à la fois" (OFAT) ou un plan d'expériences factoriel, sera mise en œuvre. Les plages de variation de chaque paramètre seront justifiées en fonction des connaissances existantes et des objectifs spécifiques.
Une étude préliminaire de la littérature scientifique a permis d'identifier un certain nombre de paramètres du procédés SPPS considéré comme fortement impactant sur les propriétés structurales des dépôts obtenus.

Le tableau suivant récapitule les paramètres du procédé SPPS qui seront étudiés ainsi que les plages explorées.

Tableau 2. 1 – Paramètres du procédé SPPS et plages étudiées

Paramètre (unité)	**Symbole**	**Plage étudiée (min, max)**	**Influence attendue**
Concentration du précurseur (mol/L)	C	0.2 et 0.4	Influence la quantité de matière déposée, la viscosité de la solution, la taille des gouttelettes, et potentiellement la porosité et la densité du film [267].
Distance de projection (mm)	D	75 et 95	Conditionne le temps de vol des gouttelettes/particules dans le plasma, leur température à l'impact, et donc la microstructure (densité, adhérence).
Vitesse de balayage de la torche (mm/s)	V	100 et 200	Influence l'uniformité de l'épaisseur et le temps d'exposition local au plasma.

Intensité du courant plasma (A)	I	500 et 580	Principal levier de contrôle de la puissance du plasma, et donc de son enthalpie et de sa température. Conditionne la fusion des particules et la cinétique des réactions [261].
Débit d'hydrogène dans le plasma (L/min)	Q_{H2}	2 et 5	Modifie l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma, influençant sa température et son interaction avec les précurseurs.
Débit d'argon (gaz plasmagène/porteur) (L/min)	Q_{Ar}	35 et 55	Influence la vitesse du jet de plasma et/ou le transport des précurseurs.
Nombre de cycles de balayage	Nc	Fixé à 10	Détermine l'épaisseur totale du revêtement [267].
Débit d'injection de la solution de précurseurs (mL/min)	Q_{sol}	40 et 80	Le débit ne doit pas excéder celui que le plasma est en mesure de traiter; il influence la charge thermique et la stœchiométrie du dépôt.

Il est important de souligner que de nombreux paramètres SPPS sont interdépendants. Par exemple, une modification de la puissance du plasma (via l'intensité du courant ou le débit d'hydrogène) altère la température et la vitesse du jet de plasma. Ceux-ci, à leur tour, modifient la distance de projection optimale et l'état de décomposition du précurseur. Une puissance de plasma plus élevée peut aussi nécessiter une distance de projection plus grande pour permettre une évaporation complète du solvant et obtenir la forme chimique recherchée du précurseur avant l'impact. Inversement, un plasma de plus faible puissance peut requérir une distance plus courte. De même, le débit d'injection de la solution doit être en adéquation avec la capacité du plasma à traiter le liquide injecté.
Cette interdépendance rend l'optimisation systématique complexe et suggère une approche mettant en oeuvre des plans d'expériences (DoE).

3. Protocole de dépôt sur substrat standards et à électrodes interdigitées

Chaque cycle de dépôt est réalisé selon un protocole standardisé. Les substrats sont montés sur un support approprié (figure 2.6).



Figure 2. 6 – Support pour substrat standard (gauche) et à IDE (droite) pour projection plasma

Bien que le SPPS soit typiquement un procédé atmosphérique [248], [264], les conditions régnant dans la chambre de projection (température, niveau d'aspiration) sont notées. Le mouvement de la torche par rapport au substrat est contrôlé par un système robotisé pour assurer un balayage uniforme (motif de type "snake scan" figure 2.7).

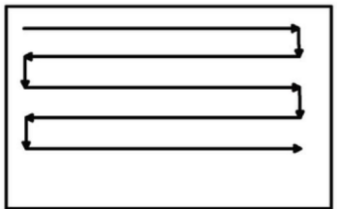


Figure 2. 7 – Motif de type snake scan

Des mesures particulières sont nécessaires avant la réalisation des dépôts sur les substrats fonctionnalisés (pour les capteurs) par rapport aux substrats standards (destinés à la caractérisation du matériau). Une plaque en acier servant de masque est employée pour protéger les contacts électriques des électrodes interdigitées et pour définir précisément la zone active du capteur (Figure 6 droite).
Après le dépôt, les échantillons subissent un traitement thermique : recuit à 500°C durant 90 min. Ce recuit est une étape souvent cruciale pour améliorer la cristallinité, ajuster la stœchiométrie (notamment pour contrôler la concentration en vacances d'oxygène) et augmenter la stabilité à long terme des couches de MOS.

4. Stratégie d'optimisation des paramètres du procédé SPPS : plan d'expérience

Cette section constitue le cœur du travail expérimental visant à optimiser le procédé de projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) pour l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et de dioxyde d'étain (SnO_2). L'objectif principal est d'établir des relations quantitatives et robustes entre les paramètres de procédé contrôlables et les propriétés microstructurales des revêtements obtenus. Ces propriétés, notamment la taille des cristallites, la rugosité, l'homogénéité et la surface développée, sont d'une importance capitale pour les performances des capteurs de gaz, car elles régissent l'interaction entre le matériau sensible et le gaz cible.
La complexité inhérente au procédé SPPS, caractérisé par un grand nombre de paramètres souvent interdépendants (tels que la puissance du plasma, les débits de gaz, la distance de projection et la chimie de la solution), rend une approche d'optimisation par essais et erreurs ou par variation d'un seul facteur à la fois (OFAT) à la fois inefficace et extrêmement coûteuse en temps et en ressources [268], [269]. Une exploration factorielle complète, qui testerait toutes les combinaisons possibles de niveaux de

paramètres, serait tout aussi prohibitive [268], [270]. Face à ce défi, une stratégie d'optimisation structurée et séquentielle a été adoptée.
Cette démarche a donc débuté par une étude préliminaire de criblage, dont le but est de réduire de manière rationnelle le vaste espace des paramètres possibles à une fenêtre de conception plus restreinte mais pertinente.

Les conclusions de cette phase initiale servent de fondement à la mise en place d'une optimisation statistique formelle utilisant la méthode des plans d'expériences (Design of Experiments, DOE) de Taguchi. La méthode de Taguchi est particulièrement adaptée à ce type de problématique industrielle et de recherche. Elle se distingue par son efficacité, permettant d'étudier l'influence de multiples facteurs avec un nombre minimal d'essais expérimentaux grâce à l'utilisation de tableaux orthogonaux [270], [271]. De plus, elle met l'accent sur la notion de **robustesse**, c'est-à-dire la conception de procédés dont les résultats sont peu sensibles aux variations non contrôlables (bruit), et fournit un cadre systématique pour identifier les réglages de paramètres optimaux en vue d'atteindre des caractéristiques de qualité ciblées [271], [272].
Cette phase expérimentale est donc structurée tout d'abord pour présenter en premier lieu cette étude préliminaire et les décisions qui en découlent. Par la suite, le plan d'expériences Taguchi mis en œuvre se concentrera sur les réponses microstructurales clés : la taille moyenne des cristallites, la rugosité de surface arithmétique (Sa), l'homogénéité de la surface (évaluée par l'écart-type de la rugosité), et l'aire de surface développée (Sdr). L'analyse s'appuie sur le calcul des rapports signal/bruit (S/N) et sur l'analyse de la variance (ANOVA) pour identifier de manière statistiquement significative les facteurs les plus influents et déterminer leurs niveaux optimaux pour atteindre chaque objectif.

4.1. Etude préliminaire et définition de l'espace de conception

Avant d'entreprendre une optimisation statistique rigoureuse, une phase d'expérimentation exploratoire a été menée. L'objectif de cette étape n'est pas une optimisation exhaustive, mais plutôt un criblage systématique visant à réduire l'espace des paramètres à un domaine de travail viable et pertinent pour l'étude par plan d'expériences. Cette démarche de pré-sélection est une pratique essentielle en ingénierie expérimentale, car elle permet de concentrer les efforts et les ressources sur les combinaisons de paramètres les plus prometteuses, en écartant les conditions qui conduisent à des résultats non désirés ou non exploitables. Les conclusions de cette étude préliminaire seront exploitées pour la conception du plan d'expériences Taguchi.
Les paramètres étudiés dans cette étude préliminaire sont résumés dans le tableau 2.2 :

Tableau 2. 2 – Synthèse des paramètres du procédé SPPS de l'étude préliminaire

Paramètres du procédé SPPS	Plage d'étude	Effets attendus
Débit d'hydrogène (NL/min)	5 et 10	Impact sur la puissance du plasma et donc la cristallinité des dépôts
Nombre de cycles de balayage du robot	7 et 10	Impact sur l'épaisseur du dépôt
Nature du sel métallique	Zn : $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OAc)_2$ Sn : $SnCl_4$, Sn(2-ethyl-hexanoate)$_2$	Impact sur la morphologie des dépôts et sur la cristallinité
Concentration du sel métallique (mol/L)	0,2 et 0,4	Impact sur l'homogénéité de dépôt
Nature du solvant	Eau et éthanol	Interaction possible avec le plasma et stabilité de la solution de précurseurs
Pression d'azote pour l'injection de solution (bara)	5 et 6,5	Impact sur le débit d'injection de la solution et sur la cristallinité des dépôts
Diamètre de l'injecteur (mm)	0,2 et 0,27 mm	Impact sur le débit d'injection de la solution et sur la cristallinité des dépôts

4.2. Stratégie d'optimisation statistique : le plan d'expérience Taguchi

La méthodologie Taguchi est une approche d'ingénierie robuste pour l'optimisation des procédés et l'amélioration de la qualité [270], [271]. Son principal avantage dans le contexte du procédé SPPS, qui implique de nombreuses variables, est son efficacité remarquable [165], [272]. En s'appuyant sur l'utilisation de **tableaux orthogonaux**, cette méthode permet d'étudier les effets de multiples facteurs avec un nombre d'expériences drastiquement réduit par rapport à un plan factoriel complet, ce qui se traduit par des gains significatifs en temps et en ressources [270], [271].

Un concept fondamental de la méthode Taguchi est la recherche de la **robustesse**. L'objectif n'est pas seulement d'atteindre une valeur de performance cible, mais de concevoir un procédé dont les résultats sont intrinsèquement peu sensibles aux facteurs de "bruit", c'est-à-dire aux sources de variabilité qui sont difficiles ou coûteuses à contrôler en conditions réelles (par exemple, de légères fluctuations de température ambiante, l'usure des équipements, etc.) [271], [273]. Cette robustesse est quantifiée à l'aide du **rapport Signal/Bruit (S/N)**.

Le rapport S/N est une fonction logarithmique de la réponse mesurée qui sert de critère objectif pour l'optimisation. A partir des données expérimentales, il est possible d'obtenir une valeur rendant compte de la robustesse de chaque paramètre et de la répétabilité de leurs effets, en tenant compte à la fois de la moyenne et de la variabilité. Selon l'objectif

visé pour une caractéristique de qualité donnée, différentes formulations du rapport S/N sont utilisées [272] :

- **"Le plus petit est le mieux" (Smaller-is-better) :** Cette formulation est utilisée pour les réponses que l'on cherche à minimiser, comme la taille des cristallites, la porosité ou la densité de défauts. La formule est $S/N = -10\log_{10}(\frac{1}{n}\sum y_i^2)$, où y_i sont les réponses mesurées.
- **"Le plus grand est le mieux" (Larger-is-better) :** Formulation appliquée aux réponses que l'on souhaite maximiser, telles que la rugosité de surface (Sa) ou l'aire de surface développée (Sdr). La formule est $S/N = -10\log_{10}(\frac{1}{n}\sum \frac{1}{y_i^2})$
- **"Nominal est le mieux" (Nominal-is-best) :** Formulation utilisée lorsqu'on vise une valeur cible spécifique, par exemple une épaisseur de revêtement précise.

Dans le cadre de cette étude, le critère "le plus petit est le mieux" sera appliqué à la taille moyenne des cristallites. Le critère "le plus grand est le mieux" sera utilisé pour la rugosité de surface et l'aire de surface développée. Pour l'homogénéité de la surface, qui est représentée par l'écart-type de la rugosité, l'objectif est de minimiser cette valeur. Cela équivaut à maximiser le rapport S/N calculé pour l'écart-type en utilisant le critère "le plus petit est le mieux". L'analyse des rapports S/N permettra d'identifier les niveaux de chaque paramètre qui rendent la performance du procédé la plus robuste et la plus proche de l'objectif.

III. Caractérisation des couches MOS

Une caractérisation exhaustive des couches minces de SnO_2 et ZnO élaborées est indispensable pour comprendre les relations entre les paramètres de dépôt, la microstructure des matériaux et leurs performances en tant que capteurs d'hydrogène. Les techniques analytiques décrites ci-après sont mises en œuvre pour sonder les propriétés morphologiques, structurales, topographiques et chimiques des films.

1. Analyse de morphologie, d'épaisseur et de taille de grain

1.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de choix pour l'observation à haute résolution de la morphologie de surface et de la microstructure des matériaux. Elle repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon génère divers signaux, notamment les électrons secondaires (SE), qui fournissent des informations sur la topographie, et les électrons rétrodiffusés (BSE), sensibles à la composition chimique (numéro atomique moyen) [274].

L'instrumentation utilisée (Hitachi SU8230) est équipée d'un canon à émission de champs froid (FEG) et de détecteurs appropriés, tels qu'un détecteur Everhart-Thornley pour les SE et un détecteur à photodiode pour les BSE [274]. Si les couches MOS ne sont pas suffisamment conductrices, un fin dépôt métallique (par exemple, d'or, de platine ou de carbone) par pulvérisation cathodique peut être appliqué pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques en surface [274].

Les utilisations du MEB dans ce projet sont multiples :

- **Observation de la morphologie de surface :** évaluation de la taille et de la forme des grains, de la texture de surface, de la présence de fissures ou de pores ouverts [274]. Les revêtements SPPS peuvent présenter des morphologies variées, incluant des particules sphériques de taille nano- ou submicrométrique, ainsi que des particules fondues et frittées [25], [267].
- **Analyse de l'épaisseur et de la microstructure en section transverse :** après préparation d'une section, le MEB permet de mesurer l'épaisseur de la couche, d'observer la distribution de la porosité à travers l'épaisseur et d'examiner l'interface film/substrat. Des micrographies de sections transverses ont révélé des structures poreuses ou denses en fonction des paramètres SPPS [25], [267].

Le MEB est donc essentiel pour visualiser directement les résultats microstructuraux associés à des des variations des paramètres SPPS. Les images obtenues fournissent des détails visuelles directs des caractéristiques microstructurales, telles que des pores inter-lamellaires formés durant la solidification rapide ou du fait d'une pulvérisation inégale [261], des "splats" sphériques et des particules non fondues [267], qui sont des artefacts typiques du procédé SPPS. Ces données qualitatives et quantitatives sont cruciales pour comprendre comment les paramètres du procédé se traduisent en structures physiques et pour corréler ces structures avec les performances des capteurs. En particulier, la porosité, la taille des grains, et la morphologie déterminent directement la surface active disponible pour l'interaction gaz/dépôt notamment la diffusion du gaz.

1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive puissante pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle repose sur le phénomène d'interférence constructive des rayons X monochromatiques diffractés par les plans réticulaires du cristal, conformément à la loi de Bragg. Le diagramme de diffraction obtenu constitue une véritable empreinte digitale de la structure cristalline du matériau [275].
L'équipement utilisé (modèle de diffractomètre Bruker) est doté d'une source de rayons X (typiquement Cu Kα), d'un goniomètre (configuration Bragg-Brentano) et d'un détecteur adapté. Les échantillons destinés à la DRX requièrent généralement une préparation minimale, une surface plane étant toutefois préférable pour l'analyse [275].

Les informations clés obtenues par DRX dans le cadre de ce projet comprennent :

- **Identification de la structure cristallographique :** confirmation de la formation des phases souhaitées de SnO_2 (par exemple, rutile/cassitérite) et de ZnO (par exemple, wurtzite). La DRX permet également de détecter la présence éventuelle de phases secondaires ou de précurseurs n'ayant pas réagi [275].
- **Évaluation de la cristallinité :** l'élargissement des pics de diffraction peut être relié à la taille des cristallites (via l'équation de Scherrer) et aux micro-contraintes présentes dans le matériau. Il est également possible d'estimer le rapport entre la fraction cristalline et la fraction amorphe [275].
- **Recherche de possibles orientations cristallines préférentielles :** en comparant les intensités relatives des pics de diffraction à celles d'un diagramme de poudre standard. Les orientations cristallines, qui peuvent être influencées par le procédé de dépôt, peuvent affecter les propriétés anisotropes du matériau [275].

La pureté de phase et la cristallinité conditionnent les propriétés électroniques ainsi que la stabilité des capteurs MOS. Une orientation préférentielle peut conduire à des interactions préférentielles du gaz avec certaines facettes cristallines spécifiques. La DRX joue un rôle de contrôle du procédé : elle révèle si les paramètres SPPS (par exemple, la température du plasma, le degré de décomposition du précurseur) sont adéquats pour former les phases cristallines ciblées avec une bonne cristallinité, ou si une fraction amorphe ou des phases indésirables sont présentes. Par exemple, il a été noté que "la transformation de phase peut être évitée en contrôlant la température de traitement du jet de plasma en SPPS" [267]. Ces informations constituent une boucle de rétroaction essentielle permettant l'optimisation du procédé de dépôt.

2. Evaluation de la topographie de surface et de la surface spécifique

La surface d'interaction entre le matériau sensible et le gaz cible est la propriété-clef du film qui détermine les performances d'un capteur. Différentes approches sont utilisées pour caractériser la topographie de surface et estimer la surface développée.

2.1. Microscope numérique : reconstruction 3D de surface pour l'évaluation de la rugosité

La microscopie numérique, telle qu'installée dans le système Keyence VHX-7000 (figure 2.8), offre des capacités avancées d'imagerie et de métrologie de surface. Elle combine les principes de la microscopie optique avec un traitement d'image sophistiqué pour obtenir des images à grande profondeur de champ, reconstruire la topographie 3D à partir d'une série d'images acquises à différents plans focaux (Z-stack), et réaliser des mesures quantitatives de surface [276].

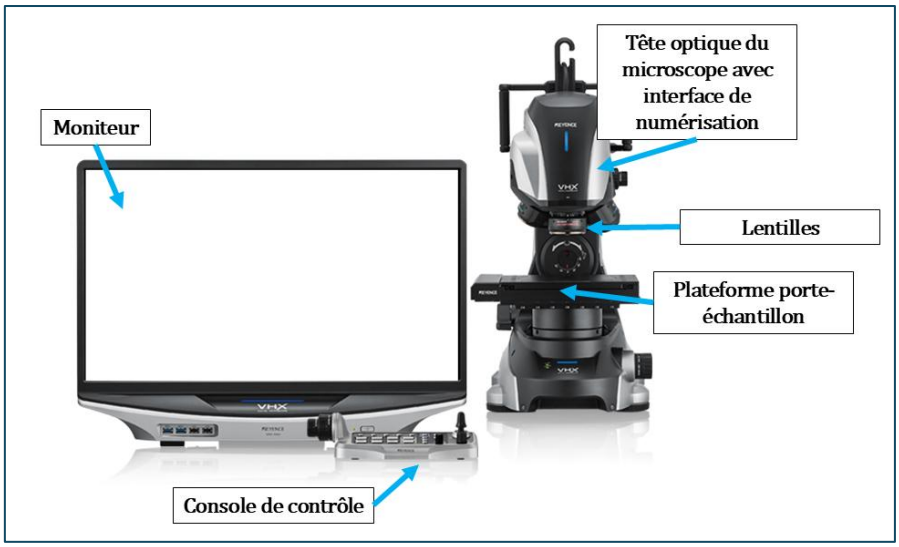


Figure 2. 8 – Microscope numérique Keyence VHX-7000

L'objectif VHX-E2500 utilisé avec le système VHX-7000 offre une plage de grossissement allant de 2500× à 6000×, avec une distance d'observation et une plage de capture d'image spécifiques à chaque grossissement [277]. La méthodologie consiste à acquérir un empilement d'images dans la direction Z, puis à utiliser le logiciel Keyence pour reconstruire la surface en 3D. À partir de cette reconstruction, des paramètres de rugosité standards peuvent être calculés.

Dans le cadre de ce projet, cette technique est employée pour une évaluation quantitative de la rugosité de surface (Sa : rugosité arithmétique moyenne de surface ; et Sz : hauteur maximale de rugosité de surface) des couches MOS. Elle permet de comparer la rugosité entre des échantillons préparés avec différents paramètres SPPS. La rugosité de surface influence la surface effective disponible pour l'interaction avec le gaz et, par conséquent, affecte les caractéristiques de réponse du capteur. Bien qu'elle ne soit pas une mesure directe de la surface spécifique (SSA) pertinente pour l'adsorption de gaz à l'échelle nanométrique, la rugosité obtenue par microscopie numérique peut servir d'indicateur initial et rapide des modifications de la morphologie de surface qui pourraient être corrélées à des variations de la SSA. Une rugosité plus élevée suggère souvent une surface développée plus élevée à l'échelle observée.
L'objectif est donc d'utiliser les reconstructions 3D du microscope Keyence VHX-7000 pour évaluer la "surface spécifique" et identifier les échantillons présentant les "surfaces les plus développées". Les spécifications de l'objectif VHX-E2500 (grossissement 2500× à 6000×, champ de vision de l'ordre de quelques dizaines de micromètres à fort grossissement [277]) indiquent une résolution optique submicronique. Cependant, cette résolution n'est pas suffisante pour résoudre toutes les caractéristiques nanométriques (nanopores, aspérités fines) qui contribuent de manière significative à la surface spécifique réelle des matériaux MOS poreux.

Plusieurs limites fondamentales empêchent l'utilisation de cette technique pour une mesure absolue de la surface spécifique (SSA) :

- **Définition de la SSA :** La SSA est typiquement rapportée à la masse ou le volume du matériau (exprimée en m^2/g). Le microscope Keyence mesure une aire ; obtenir la masse ou le volume de la portion exacte de l'image par des calculs serait complexe et imprécis.
- **Limitation optique :** En tant que technique optique, elle mesure l'aire de la surface géométrique basée sur la topographie résolue. Elle ne peut pas mesurer directement l'aire à l'intérieur des pores plus petits que sa limite de résolution optique, ni la surface des structures internes ou occluses. La vraie SSA, telle que mesurée par des méthodes comme le BET (Brunauer-Emmett-Teller) [278], repose sur l'adsorption de molécules de gaz qui interagissent à des échelles beaucoup plus fines.
- **Méthode non standard pour la SSA :** La microscopie numérique n'est pas une technique standard pour la détermination de la SSA en science des matériaux, contrairement à la méthode BET ou à la porosimétrie au gaz [279]. Les applications documentées concernent la mesure d'épaisseur de revêtement ou la variation de nombres de particules [280], et non la SSA au sens du BET.

En conclusion, le microscope Keyence VHX-7000 peut fournir une évaluation relative du développement de surface ou de la complexité topographique en comparant les aires de surface géométriques calculées pour différents échantillons en référence à une aire projetée définie. Il peut indiquer quelles surfaces sont macroscopiquement ou microscopiquement plus développées. Cependant, cette valeur **ne peut être présentée comme, ni confondue avec, la surface spécifique** (en m^2/g) obtenue par des méthodes comme la technique BET. Il s'agit ici d'une mesure permettant de classer l'ensemble des échantillons selon le niveau d'amplification de la rugosité surfacique plutôt que d'une véritable évaluation de la SSA qui permettrait de différencier des échantillons. Le rôle du microscope Keyence doit donc être clairement positionné comme un outil d'analyse topographique comparative qui fournit des informations sur l'effet des paramètres SPPS sur la morphologie de surface et la rugosité macroscopique. Ses données d'aire de surface peuvent compléter d'autres techniques de mesure de SSA en révélant des caractéristiques à plus grande échelle, mais elles ne peuvent pas les remplacer pour quantifier la surface active totale.

3. Spectrométrie Raman : identification chimique et évaluation stœchiométrique

La spectrométrie Raman est une technique vibrationnelle non destructive qui fournit des informations détaillées sur la composition chimique, la structure cristalline et les liaisons au sein d'un matériau. Elle repose sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique (laser) due aux vibrations moléculaires ou phonons du réseau

cristallin. Les décalages en fréquence de la lumière diffusée (décalages Raman) sont caractéristiques des liaisons chimiques spécifiques et des structures cristallines [281].
L'instrument utilisé est un modèle HORIBA Labram Xplora (figure 2.9). Ce spectromètre est équipé de deux lasers de longueurs d'ondes d'excitation, 532 nm (vert) et 785 nm (rouge), de trois objectifs à grossissement 10x, 50x (longue focale) et 100x (courte focale), et d'un détecteur CCD.
La préparation des échantillons est généralement minimale.



Figure 2. 9 – Spectromètre Raman HORIBA Labram Xplora

Les applications de la spectroscopie Raman réalisées dans ce projet sont les suivantes :

- **Identification chimique :** confirmation de la présence des phases SnO_2 et ZnO. Les spectres Raman sont des empreintes digitales très spécifiques [281], [282].
- **Analyse de la structure cristalline et de la pureté de phase :** distinction entre différents polymorphes (le cas échéant), évaluation du degré de cristallinité (largeur et intensité des pics), détection d'impuretés ou de phases secondaires. Il a été montré que les modes vibrationnels locaux reflètent les changements de composition des oxydes conducteurs transparents (TCO) et, par conséquent, leurs propriétés électroniques [281].
- **Possibilité d'évaluer la stœchiométrie :** des décalages dans les positions des pics Raman ou l'apparition de nouveaux modes peuvent parfois être corrélés à la présence de vacances d'oxygène ou à une non-stœchiométrie dans les oxydes métalliques. Ces défauts influencent fortement leurs propriétés semi-conductrices et de détection. Des études ont par exemple montré comment l'incorporation d'étain affecte les liaisons chimiques et la ségrégation de phase dans l'oxyde Ga_2O_3 [282].

La spectroscopie Raman fournit des informations complémentaires à la DRX sur l'identité de phase et la qualité structurale. Elle est en effet particulièrement sensible aux environnements de liaisons locaux, ce qui est crucial pour comprendre les défauts qui

agissent comme sites actifs dans la détection de gaz. La spectroscopie Raman peut être particulièrement sensible au désordre local, à des défauts et des variations stœchiométriques très faibles qui pourraient ne pas être facilement détectées par la DRX, qui sonde la structure moyenne du matériau. Pour les capteurs MOS, les vacances d'oxygène sont souvent la clé de leur mécanisme de détection. La spectroscopie Raman peut fournir des indices sur la concentration ou la nature de ces défauts, car ils modifient les liaisons locales et la symétrie, ce qui se manifeste par des changements dans les positions, les largeurs des pics Raman, ou l'apparition/disparition de certains modes.
Le tableau suivant résume les techniques de caractérisation utilisées, les informations qu'elles fournissent et leur pertinence par rapport aux objectifs de la thèse.

Tableau 2. 3 – Récapitulatif des techniques de caractérisations

Technique	**Instrumentation**	**Informations obtenues**	**Paramètres clés de la thèse adressés**	**Pertinence spécifique pour l'optimisation des capteurs H_2**
Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	MEB de terrain (FEG-SEM) ou standard	Morphologie de surface, taille et forme des grains, porosité visible, épaisseur de la couche (en section), microstructure interne, interface film/substrat.	Porosité, épaisseur, taille de grain, morphologie	Visualisation directe de l'impact des paramètres SPPS sur la microstructure. Corrélation entre morphologie (rugosité, porosité) et accès du gaz aux sites actifs.
Diffraction des Rayons X (DRX)	Diffractomètre Bragg-Brentano	Identification des phases cristallines (SnO2, ZnO), pureté de phase, taille des cristallites, microcontraintes, orientation préférentielle (texture).	Cristallinité, taille de grain	Vérification de la formation des phases MOS souhaitées. Influence de la cristallinité et de la taille des grains sur la mobilité des porteurs et la réactivité de surface. L'orientation peut affecter les sites d'adsorption.
Microscopie numérique (Keyence VHX-7000)	Keyence VHX-7000 + obj. VHX-E2500	Topographie de surface 3D, rugosité de surface (Ra,Rq ,Rz), "aire de surface" topographique relative.	Morphologie, surface développée (indicateur indirect)	Quantification de la rugosité de surface. Évaluation comparative du développement de la surface à l'échelle microscopique. Ne mesure pas la surface spécifique (BET) mais peut indiquer des tendances.
Spectroscopie Raman	Spectromètre Raman avec laser visible (vert et rouge)	Identification chimique (SnO_2, ZnO), confirmation de phase, qualité cristalline, détection de contraintes/défauts, informations sur la stœchiométrie.	Cristallinité, stœchiométrie (potentiel)	Complémentaire à la DRX pour l'analyse structurale. Sensible aux défauts ponctuels (vacances d'oxygène) et aux liaisons locales, qui sont cruciaux pour les mécanismes de détection des gaz par les MOS.

IV. Evaluation des performances des capteurs d'hydrogène

L'évaluation rigoureuse des performances de détection des capteurs fabriqués nécessite un banc d'essai capable de contrôler précisément l'environnement gazeux et les conditions opératoires du capteur, tout en assurant une acquisition de données fiable et automatisée. En effet, l'objectif de ce travail est de répondre à la double problématique de la détection de l'hydrogène dans l'air et de sa quantification dans le gaz naturel. Cette section présente une synthèse de la conception, de la construction et de la mise au point du banc d'essai ; les détails expérimentaux, schémas, logigrammes et choix de composants sont fournis en annexe B. La réalisation du banc sur mesure a représenté une part significative du temps consacré à la thèse, tant pour garantir son opérabilité que pour intégrer les adaptations issues des analyses de sûreté et des exigences de mesure.

1. Conception et construction du banc d'essai automatisé pour capteur

Pour rappel, les capteurs réalisés ont pour vocation de sécuriser différents maillons de la chaine énergétique de l'hydrogène, qui consiste en : la production de H_2 à l'aide d'un électrolyseur, son transport via des conduites dédiées ou en mélange avec du gaz naturel, et son utilisation pour la production d'électricité, notamment à l'aide de turbines à gaz.
Ces trois applications impliquent donc différentes conditions d'utilisation des capteurs en tant que dispositifs de détection ou de quantification de H_2.
Les objectifs principaux lors de la conception du banc d'essai sont :

- Un contrôle précis de la composition du mélange gazeux, du débit total, de la température du capteur, de la température et de la pression dans la chambre de test en vue de simuler les conditions des applications industrielles visées.
- Une acquisition de données automatisée pour enregistrer les réponses du capteur et les paramètres environnementaux en temps réel, ceci afin de déterminer les caractéristiques métrologiques des capteurs en fonction des conditions opératoires.
- La sécurisation des opérateurs lors de la manipulation de gaz inflammables et potentiellement explosifs comme l'hydrogène (H_2) et le méthane (CH_4).

Le banc comprend une chambre de test étanche, fabriquée en inox 316L, dont le volume est optimisé pour des temps de réponse rapides du système tout en garantissant la conformité de la directive des équipements sous pression PED (qui s'applique lorsque le produit volume de la cavité et pression nominale excède 1bar*L). Un mécanisme de montage permet de positionner le capteur au centre de la chambre et d'assurer les connexions électriques nécessaires via des traversées étanches. Un système de contrôle de conception Siemens permet la gestion de l'automatisation des séquences de test (injection de gaz, paliers de température, etc.) et l'enregistrement des données. Un

schéma détaillé du banc d'essai est présenté ci-dessous figure 2.10 (pour plus d'informations, voir le schéma PID, annexe B, figure B.1).

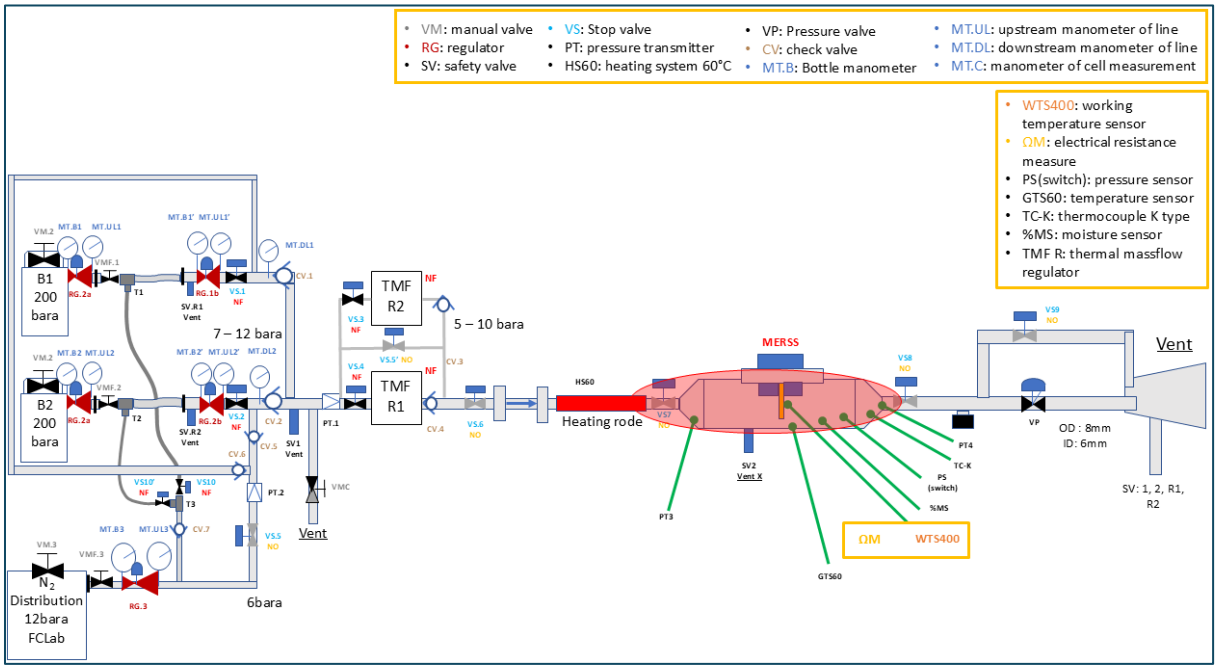


Figure 2. 10 – Représentation schématique du banc d'essai pour capteur MOS

1.1. Système d'alimentation des gaz

La gestion précise des flux gazeux est assurée par deux contrôleurs de débit massique (TMF-R: Thermal Mass Flow Regulator) Brooks SLAMF50P dont le nombre d'unités correspond aux différents types de mélanges de gaz qui seront utilisés. Les TMF-R ont été calibrés par le fournisseur à partir des données de compositions de mélanges de gaz qui seront utilisés en prenant l'azote comme gaz de base pour la confection des mélanges.
Les sources de gaz comprennent des bouteilles de mélanges gazeux certifiés fournis par Air Liquide, avec des concentrations précises. Ces mélanges gazeux comprennent différents mélanges H_2/air (0,02% jusqu'à 2% de H_2) et H_2/CH_4 (1% jusqu'à 95% de H_2)
Des bouteilles de gaz purs (CH_4, air) sont également utilisées pour la détermination de la ligne de base (baseline) et des temps de réponse et de récupération des capteurs. Les matériaux utilisés pour réaliser l'ensemble du circuit (tubulures, vannes manuelles et solénoïdes) sont compatibles avec les gaz utilisés (inox 316L).
L'alimentation de la cellule de mesure en gaz repose sur deux lignes de gaz qui permettent d'intervertir de manière automatisée deux bouteilles de compositions différentes : une bouteille contenant un mélange H_2/air avec une autre bouteille contenant de l'air pur, ou bien une bouteille contenant un mélange H_2/CH_4 avec une autre bouteille contenant du CH_4 pur.

La possibilité de réaliser des tests en milieu anaérobie a été prévue. Elle repose sur une procédure de purge rigoureuse de la chambre de test et des lignes de gaz avec un gaz

inerte (azote) avant l'introduction des mélanges H_2/CH_4, ceci afin d'éliminer toute trace d'oxygène.

1.2. Contrôle des conditions opératoires des essais

La figure 2.11 ci-dessous illustre le principe de fonctionnement du banc d'essai conçu pour la caractérisation des capteurs H_2. Une cellule de mesure de forme cylindrique pouvant contenir deux capteurs permet de simuler l'ensemble des conditions représentatives des applications industrielles citées précédemment.

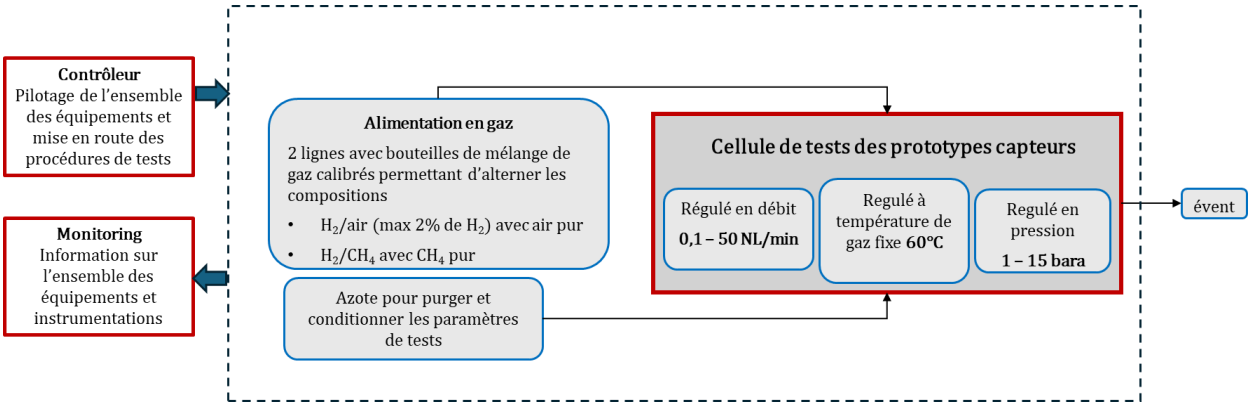


Figure 2. 11 – Représentation schématique de la logique de fonctionnement du banc d'essai des capteurs H_2

La conception du banc d'essai permet un contrôle fin des conditions environnementales :

- **Pression :** La pression dans la chambre de test peut être ajustée entre la pression atmosphérique de 1 bara (pour les essais H_2/air et H_2/CH_4) et 5 bara (pour les essais H_2/CH_4). Pour les tests spécifiques avec les mélanges H_2/CH_4, la pression peut atteindre 10 bara. Le contrôle de la pression est réalisé à l'aide d'un régulateur de contre-pression Emerson 2400S munie d'un actionneur électropneumatique DVC6200 et de capteurs de pression Keller PAA33XEexd (plus d'informations en annexe B, tableau B.1). La capacité à réaliser des tests à des pressions élevées (5-10 bara) est un volet important de cette étude. Les vitesses de diffusion des gaz, les cinétiques d'adsorption/désorption et le taux de recouvrement de surface sont tous dépendants de la pression. Cette fonctionnalité permet d'étudier les performances des capteurs dans des conditions plus proches de certains scénarios industriels (par exemple, dans les conduites de gaz naturel), où la pression ambiante est supérieure à la pression atmosphérique.
- **Débit :** Le débit total de gaz à travers la chambre de test est contrôlable dans une plage de 0 à 45 NL/min, grâce aux régulateurs de débits massiques (TMF-R).
- **Température :**
  - La température de fonctionnement du capteur est contrôlée par la résistance chauffante en platine qui est intégrée au substrat fonctionnalisé, et peut être ajustée jusqu'à 400°C. La mesure de cette température est effectuée soit par des

sondes PT100 (de RS Component) placées à proximité du capteur, soit par un étalonnage de la résistance de chauffage en platine.

- La température du gaz ou de la chambre de test peut également être contrôlée, notamment en vue de tests spécifiques à 60°C. La régulation en température est assurée par un système de chauffage utilisant un chauffe-eau et un cordon chauffant Electrotherm 17W/m – 230V équipé de deux thermocouples type K permettant la régulation de la chauffe et la surveillance de la température.



Figure 2. 12 – Photographies du banc de caractérisation pour capteur H_2

1.3. Interface électrique et système d'acquisition de données

La mesure de la résistance électrique de la couche sensible MOS, qui varie en présence du gaz cible, est au cœur de la détection. Une méthode de mesure à deux ou quatre fils est employée pour minimiser l'influence des résistances de contact.
L'instrumentation comprend une source de tension/courant et un système de mesure de haute précision Agilent 3458A. L'acquisition des données (résistance du capteur, température, concentrations de gaz, débits, pression) en fonction du temps est gérée par une carte d'acquisition de données (DAQ) et un logiciel dédié, avec une fréquence d'échantillonnage appropriée.

1.4. Conformité aux Directives de Sécurité

La conception et l'exploitation du banc d'essai ont été réalisées en tenant compte des exigences de conformité aux directives européennes et aux bonnes pratiques de sécurité

en laboratoire, notamment en raison de la manipulation de gaz inflammables et explosibles mis en œuvre sous pression et à température élevée. Cela comprend donc :

- **ATEX (Atmosphères Explosibles) :**
  - La Directive 2014/34/UE (ATEX 114, relative aux produits) s'applique aux équipements et systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles [283]. Bien que les capteurs testés ne soient pas nécessairement certifiés ATEX eux-mêmes, le banc d'essai qui crée des atmosphères potentiellement explosives doit être conçu pour prévenir toute inflammation/explosion interne susceptible d'enflammer une atmosphère explosive externe (salle d'essai classé Zone 2). Cela implique un choix pertinents des composants électriques [284], une conception appropriée de l'enceinte, et des systèmes de purge ou de ventilation.

  - La Directive 1999/92/CE (ATEX 137, applicables aux lieus de travail) concerne la protection des travailleurs [285]. Elle impose à l'employeur d'évaluer les risques d'explosion, de classer les zones dangereuses (autour du banc en cas de risques de fuites), de mettre en œuvre des mesures de sécurité, de former le personnel et de rédiger un Document Relatif à la Protection Contre les Explosions (DRPCE).

- **PED (Pressure Equipment Directive 2014/68/UE) :**

  Cette directive s'applique à la conception, la fabrication et l'évaluation de la conformité des équipements en permanence sous pression et dont la pression maximale admissible est supérieure à 0,5 bar (relatif) [286]. Elle s'applique aux bouteilles de gaz, détendeurs, tuyauteries, vannes et à la chambre de test elle-même lorsqu'elle est opérée au-delà de 0,5 bar de pression relative. Les composants doivent être adaptés à la pression et au fluide (H_2, CH_4). La classification des équipements et les procédures d'évaluation de la conformité dépendent de la pression, du volume et du type de fluide.

- **Consignes générales de sécurité : EHS (Environment, Health, and Safety) Guidelines :**

  Les directives générales de sécurité en laboratoire sont respectées [287], [288] : manipulation correcte des gaz comprimés (arrimage des bouteilles), port des équipements de protection individuelle (EPI), procédures d'urgence, ventilation, gestion des gaz d'échappement. Des considérations spécifiques à l'hydrogène et au méthane (inflammabilité, risque d'asphyxie, détection de fuites, procédures d'arrêt d'urgence) sont prises en compte, en s'appuyant notamment sur les recommandations de l'OSHA concernant les dangers chimiques et les gaz comprimés [289].

Le respect de ces directives est crucial pour garantir une exploitation sûre du banc d'essai. La conformité n'est pas une considération secondaire mais a été intégrée dès la phase de conception et dans les procédures opérationnelles. Par exemple, les exigences ATEX ont influencé le choix des composants électriques situés dans des enceintes où du gaz pourrait s'accumuler, tandis que la directive PED a dicté les spécifications des composants sous

pression. Les directives EHS fournissent le cadre général pour une exploitation sécurisée du laboratoire, qui requiert un bon niveau de pratique en ingénierie et une sensibilisation aux risques. Plus d'information sur ces études sont fourni, en annexe B, section III.

2. Protocoles de test des capteurs de gaz et critères de performance

Afin de concevoir une stratégie de test complète et cohérente, une matrice d'essai a été réalisée. Cette matrice a permis d'identifier les différentes phases de tests, leur nombre, leur mode de fonctionnement (avec ou sans débit), leur durée et les niveaux de variation des différents paramètres. Ce travail a débouché sur la mise en place de protocoles de tests standardisés permettant d'évaluer de manière quantitative et comparative les performances des capteurs d'hydrogène fabriqués au laboratoire.
Le fonctionnement de ce banc d'essai peut être décrit en 3 blocs principaux comprenant chacun des séquences prévues en fonctionnement dit « normal » et d'autres prévues en cas de dysfonctionnement du système.
Le premier bloc représente la phase d'initiation du banc de test et de ces paramètres jusqu'à sa disponibilité pour le démarrage des essais. Le second bloc est dédié aux phases de tests des capteurs H_2 qui sont principalement de deux types : statique (sans débit en circuit fermé) et dynamique (avec un débit régulé en circuit ouvert). Le 3ème et dernier bloc présente deux cas de figure, à savoir :
1- le démarrage d'un nouvel essai qui inclut le retour à la phase d'initiation des paramètres si nécessaire
2- la mise en arrêt du système ou le changement de capteur et/ou de bouteilles de gaz.

2.1. Essais de Caractérisation Statique

Ces essais visent à déterminer les caractéristiques de base du capteur en régime permanent.

2.1.1. Mesure de la résistance de ligne de base

La procédure consiste à stabiliser le capteur à la température de consigne (150°C ou 400°C) sous un flux d'air pur (pour les tests en ambiance aérobie) ou de méthane pur (pour établir la ligne de base en ambiance anaérobie). La résistance du capteur (Ra) est enregistrée en continu jusqu'à l'obtention d'une valeur stable.

2.1.2. Détermination de la température de fonctionnement optimale

Pour identifier la température à laquelle le capteur présente la meilleure sensibilité, celui-ci est exposé à une concentration fixe d'hydrogène (0,2% dans l'air et 20% dans CH_4) pendant que sa température de fonctionnement est variée par paliers (par incrément de

50°C sur la plage de 100°C à 400°C). La température correspondant à la réponse maximale du capteur est prise comme la température de fonctionnement optimale.

2.1.3. Réponse du capteur (sensibilité) à l'hydrogène

La réponse du capteur (S) est définie, pour les gaz réducteurs comme H_2 sur des MOS de type n (SnO_2, ZnO), par le rapport $S=Ra/Rg$ ou $S=(Ra-Rg)/Rg$, où Ra est la résistance correspondant à la ligne de base et Rg est la résistance en présence d'hydrogène [74], [290]. Celle des deux définitions qui sera utilisée sera explicitement mentionnée.
La procédure consiste à exposer le capteur, maintenu à sa température de fonctionnement optimale, à différentes concentrations d'hydrogène comprises dans la plage visée (200 ppm à 20000 ppm dans l'air, soit 0,02% à 2% H_2 v/v, et de 1 à 95% H_2 v/v dans le CH_4). La résistance à l'équilibre est enregistrée pour chaque concentration.

2.1.4. Évaluation de la stabilité à court terme

Le capteur est exposé à une concentration fixe d'hydrogène pendant une période prolongée (20 minutes spécifiées). La dérive de la résistance du capteur est surveillée par acquisition pendant cette période pour évaluer sa stabilité à court terme.

2.1.5. Évaluation de la sélectivité

La sélectivité du capteur est évaluée en mesurant sa réponse à l'hydrogène, puis à des gaz interférents potentiels (par exemple, le méthane si les tests sont effectués dans l'air, ou d'autres gaz pertinents dans le cadre de l'application visée). Les valeurs des réponses sont comparées, et un coefficient de sélectivité peut être calculé à partir du rapport des réponses pour les différents gaz.

2.2. Essais de caractérisation dynamique

Ces essais permettent d'évaluer la rapidité avec laquelle le capteur réagit aux changements de concentration de gaz.
La méthodologie consiste à commuter rapidement le flux de gaz d'air pur (ou CH_4 pur) vers un mélange contenant de l'hydrogène, tout en enregistrant la résistance en fonction du temps. Ensuite, le flux est commuté à nouveau vers l'air pur (ou CH_4 pur), et la durée de la "récupération" (retour à la valeur initiale)) de la résistance est suivie. Comme spécifié, deux bouteilles de gaz sont utilisées alternativement pour ces mesures.
Une réponse et une récupération rapides sont des caractéristiques critiques pour assurer une détection de fuite et une analyse de composition en temps réel efficaces. Les valeurs de $T_{rép}$ et $T_{réc}$ quantifient directement ces performances dynamiques. Celles-ci sont fortement influencées par la porosité du matériau, la taille des grains, et la température de fonctionnement – autant de paramètres liés à la microstructure que cette thèse vise à optimiser. La mesure de $T_{rép}$ et $T_{réc}$ fournit donc un moyen direct d'évaluer l'impact des

paramètres SPPS sur un aspect crucial de la performance du capteur et de procéder en conséquence aux modifications appropriées dans la phase de préparation du capteur.

La figure 2.13 ci-dessous illustre l'ensemble des essais qui seront réalisés afin d'évaluer les performances de détection des prototypes capteurs H_2

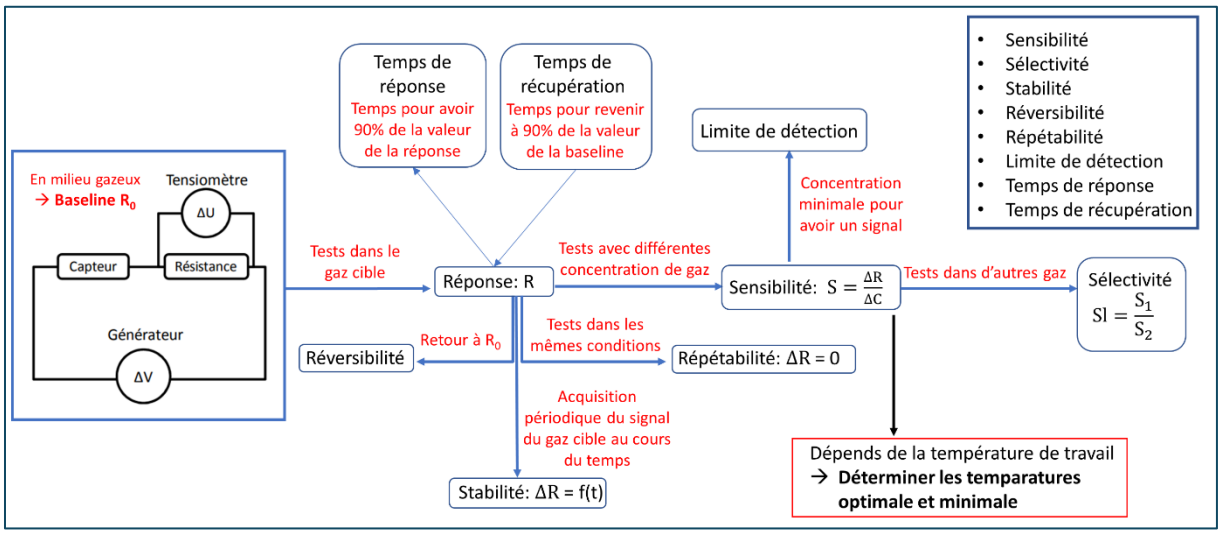


Figure 2. 13 – Stratégie d'évaluation des performances de détection des capteur H_2

Des informations détaillées sur l'ensemble des séquences d'utilisation du banc d'essai sont fourni en annexe B, section II.

V. Conclusion

L'ensemble des méthodologies expérimentales et des techniques de caractérisation décrites dans ce chapitre a pour objectif essentiel d'établir des relations claires et quantifiables entre :

1. Les paramètres du procédé SPPS qui est mis en œuvre pour la fabrication des couches sensibles (détaillés en section II.2).
2. Les propriétés structurales, morphologiques et chimiques résultantes des matériaux MOS (SnO_2 et ZnO) (analysées en section II.3).
3. Les critères de performance des capteurs d'hydrogène (statiques et dynamiques) obtenues lors des tests (évaluées en section IV.2).

Ce chapitre pose ainsi les bases expérimentales de l'étude. Les résultats obtenus grâce à ces méthodologies seront analysés en détail dans les chapitres suivants (Résultats et Discussion) afin d'accéder à une connaissance approfondie des paramètres clefs qui conditionnent les performances des capteurs préparés au laboratoire. L'objectif ultime est d'optimiser le procédé SPPS pour améliorer de manière significative les performances des capteurs d'hydrogène, en vue de répondre à la problématique que pose la métrologie de l'hydrogène en milieu industriel et qui fait l'objet de cette thèse.

Chapitre 3 – Optimisation du protocole SPPS pour l'élaboration de couches sensibles nanostructurées

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux relatifs à l'élaboration et à la caractérisation des couches sensibles d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS), constituant le cœur de ce travail de thèse.

Comme établi dans l'état de l'art, les performances métrologiques des capteurs de gaz MOS, notamment la sensibilité, la sélectivité et les temps de réponse, sont intrinsèquement gouvernées par les caractéristiques microstructurales de la couche sensible. Des attributs tels que la taille nanométrique des cristallites, la rugosité de surface, une porosité interconnectée, et une grande surface spécifique sont des prérequis essentiels pour optimiser l'interaction entre le matériau et le gaz cible, que ce soit pour la détection de fuites d'hydrogène dans l'air ou pour sa quantification en milieu anaérobie.

La méthodologie expérimentale, détaillée au Chapitre 2, repose sur la technique de projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) pour la synthèse de ces couches. L'objectif principal est d'établir des relations quantitatives et robustes entre les paramètres de procédé contrôlables et les propriétés microstructurales des revêtements d'oxyde de zinc (ZnO) et de dioxyde d'étain (SnO_2).

Le procédé SPPS a été sélectionné pour sa grande flexibilité et sa capacité avérée à produire des revêtements nanostructurés [26], [260]. Cependant, cette flexibilité s'accompagne d'une complexité notable. Le procédé SPPS est un système multi-variable où un grand nombre de paramètres, tels que la composition de la solution, la puissance du plasma, les débits de gaz et les paramètres cinématiques de projection, interagissent de manière souvent non linéaire et interdépendante [259], [262]. Par exemple, une modification de la puissance du plasma affecte non seulement la température du jet, mais aussi sa vitesse, ce qui modifie le degré de décomposition du précurseur et, en retour, la distance de projection optimale. Face à cette complexité, une approche d'optimisation par essais et erreurs ou par variation d'un seul facteur à la fois (OFAT) se révèle difficile, coûteuse en temps et en ressources, et peu susceptible de révéler les interactions subtiles entre les paramètres [268], [269]. Une exploration factorielle complète, qui testerait différentes combinaisons possibles de niveaux de paramètres, serait tout aussi prohibitive [268], [291]. C'est pourquoi, face à ce défi, une stratégie d'optimisation structurée et séquentielle a été adoptée.

La stratégie mise en œuvre dans ce travail s'articule en deux phases. La première phase consiste en une étude préliminaire de « criblage », dont l'objectif est de réduire de manière rationnelle le vaste espace des paramètres possibles à une fenêtre de conception plus restreinte mais pertinente. Cette étape permet d'écarter les conditions opératoires conduisant à des résultats non désirés et de concentrer les efforts sur les facteurs les plus prometteurs. La seconde phase s'appuie sur les conclusions de l'étude préliminaire pour mettre en place une optimisation statistique robuste via la méthode des plans d'expériences (Design of Experiments, DOE) de Taguchi. Cette méthodologie est particulièrement adaptée pour identifier les relations quantitatives entre les paramètres

du procédé et les propriétés microstructurales des matériaux avec un nombre minimal d'essais, tout en favorisant la robustesse des résultats [271], [291]. De plus, elle met l'accent sur la notion de robustesse, c'est-à-dire la conception de procédés dont les résultats sont peu sensibles aux variations non contrôlables (le « bruit » du signal), et fournit un cadre systématique pour identifier les réglages de paramètres optimaux en vue d'atteindre des caractéristiques de qualité recherchées [272].

Ce chapitre présente donc, dans un premier temps, les résultats de l'étude préliminaire ainsi que les enseignements tirés et qui ont permis de définir l'espace de conception. Par la suite, l'analyse détaillée des résultats du plan d'expériences Taguchi est exposée, d'abord pour les couches de dioxyde d'étain (SnO_2), puis pour celles d'oxyde de zinc (ZnO). L'analyse vise à identifier les paramètres les plus influents sur des réponses microstructurales clés : la taille moyenne des cristallites, la topographie de surface (représentée par la rugosité de surface arithmétique (Sa)) et l'homogénéité de surface (évaluée par l'écart type de la rugosité Sa). L'analyse statistique permettra de caractériser les mécanismes physico-chimiques sous-jacents régissant l'influence des paramètres du procédé SPPS sur l'évolution de la microstructure des dépôts. L'aboutissement de cette démarche est la définition de jeux de paramètres optimisés, constituant des "protocoles" de fabrication pour l'élaboration des couches sensibles qui seront intégrées dans les dispositifs capteurs fonctionnels et testées dans la suite de ce travail.

I. Etude préliminaire : criblage des paramètres SPPS pour la conception d'un plan de Taguchi

Avant d'initier une optimisation statistique approfondie, une phase d'expérimentation exploratoire a été réalisée afin d'effectuer un criblage méthodique des paramètres influents du procédé SPPS. Cette étape préliminaire ne visait pas une optimisation complète, mais plutôt une réduction stratégique de l'espace expérimental en identifiant les plages opératoires pertinentes et les matières premières les plus adaptées. Cette approche constitue une étape incontournable, car elle permet de structurer le plan d'expériences principal autour des configurations les plus susceptibles de générer les microstructures visées, tout en éliminant les conditions marginales ou non reproductibles. Les résultats issus de cette étude exploratoire ont servi de socle à l'élaboration du plan d'expériences Taguchi présenté ultérieurement.
Les matrices d'essais complètes pour les systèmes ZnO et SnO_2 sont présentées ci-dessous.

Tableau 3. 1 – Matrice d'essai de l'étude de criblage du système ZnO

Essai	Sel	Solvant	Concentration (mol/L)	H_2 (NL/min)	Aiguille	Pression N_2 (bar)	Nb cycle
1	$Zn(NO_3)_2$	eau	0,2	5	27	5	7
2	$Zn(NO_3)_2$	ethanol	0,4	10	24	6,5	10
3	$Zn(OAc)_2$	eau	0,2	5	24	6,5	10
4	$Zn(OAc)_2$	ethanol	0,4	10	27	5	7
5	$Zn(OAc)_2$	eau	0,4	10	27	6,5	10
6	$Zn(OAc)_2$	ethanol	0,2	5	24	5	7
7	$Zn(NO_3)_2$	eau	0,4	10	24	5	7
8	$Zn(NO_3)_2$	ethanol	0,2	5	27	6,5	10
9	$Zn(OAc)_2$	ethanol	0,2	10	24	5	10
10	$Zn(OAc)_2$	eau	0,4	5	27	6,5	7
11	$Zn(NO_3)_2$	ethanol	0,2	10	27	6,5	7
12	$Zn(NO_3)_2$	eau	0,4	5	24	5	10
13	$Zn(NO_3)_2$	ethanol	0,4	5	24	6,5	7
14	$Zn(NO_3)_2$	eau	0,2	10	27	5	10
15	$Zn(OAc)_2$	ethanol	0,4	5	27	5	10
16	$Zn(OAc)_2$	eau	0,2	10	24	6,5	7

Tableau 3. 2 – Matrice d'essai de l'étude de criblage du système SnO_2

Essai	Sel	Solvant	Concentration (mol/L)	H_2 (NL/min)	Buse	Pression N_2 (bar)	Nb cycle
1	$SnCl_4$	eau	0,2	5	27	5	7
2	$SnCl_4$	ethanol	0,4	10	24	6,5	10
3	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	eau	0,2	5	24	6,5	10
4	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	ethanol	0,4	10	27	5	7
5	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	eau	0,4	10	27	6,5	10
6	Sn(2Ethyl-hexanoate)$_2$	ethanol	0,2	5	24	5	7
7	$SnCl_4$	eau	0,4	10	24	5	7
8	$SnCl_4$	ethanol	0,2	5	27	6,5	10
9	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	ethanol	0,2	10	24	5	10
10	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	eau	0,4	5	27	6,5	7
11	$SnCl_4$	ethanol	0,2	10	27	6,5	7
12	$SnCl_4$	eau	0,4	5	24	5	10
13	$SnCl_4$	ethanol	0,4	5	24	6,5	7
14	$SnCl_4$	eau	0,2	10	27	5	10
15	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	ethanol	0,4	5	27	5	10
16	Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_2$	eau	0,2	10	24	6,5	7

L'ensemble des essais de cette études ont été réalisés en fixant les paramètres suivants déterminés à partir de travaux antérieurs à ce projet [265] :

- Débit d'argon (Q_{Ar}) = 35NL/min
- Vitesse de balayage (V) = 200mm/s
- Intensité du courant (I) = 580A
- Distance de projection (Dp) = 95mm

La fixation de ces paramètres se justifie par l'objectif de cette étude préliminaire, qui est de cribler dans un premier temps les paramètres du procédé susceptibles d'être les plus liés au système matériau désiré et à sa chimie impactant le rendu du dépôt final :

- Le choix du précurseur et du solvant :
    - Pour le SnO_2 : **$SnCl_4$ et Sn(2Ethyl-hexanoate)**
    - Pour le ZnO : **$Zn(NO_3)_2$ et $Zn(OAc)_2$**
- La concentration du précurseur en solution : **0,2 et 0,4 mol/L**
- L'ajustement de la plage de débit d'hydrogène constituant le plasma : **5 et 10 NL/min**
- L'ajustement du nombre de cycles de balayages du robot permettant d'optimiser le taux de recouvrement du dépôt sur le substrat : **7 et 10 cycles**
- L'ajustement de la plage du débit d'injection de la solution de précurseurs en testant différentes combinaisons de buse – pression d'injection (buse : 0,2 et 0,27mm ; P_{N2} : 5 et 6,5 bars).

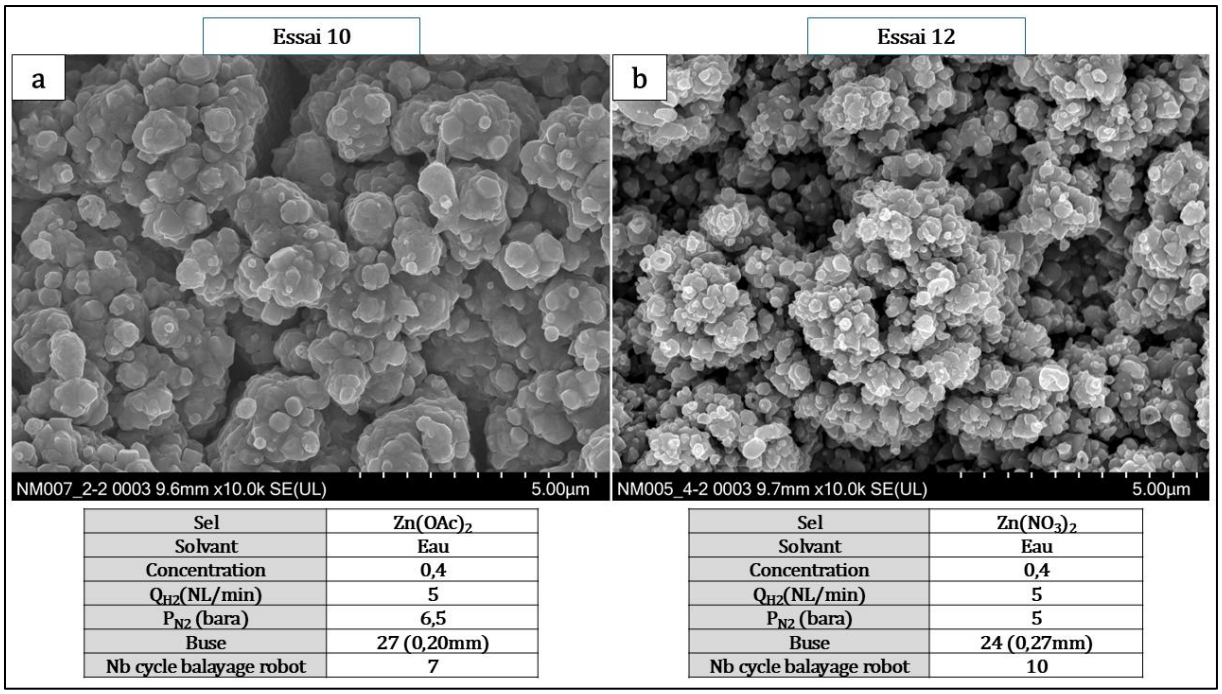
Ce premier travail de criblage permettra par la suite de cibler l'étude du plan d'expériences de Taguchi sur les paramètres liés à la projection plasma des précurseurs.

1. Sélection des précurseurs

La première étape a consisté à sélectionner les matières premières les plus adaptées. Plusieurs sels précurseurs de SnO_2 (chlorure d'étain, 2-éthylhexanoate d'étain) et de ZnO (nitrate de zinc, acétate de zinc) ont alors été évalués, ainsi que deux solvants tels que l'eau déionisée et l'éthanol. Le choix du précurseur est une étape critique, car il conditionne non seulement la stabilité de la solution d'alimentation, mais aussi la chimie de la décomposition thermique dans le plasma, la nature des sous-produits, et le risque de contamination du film final [259], [262].

1.1. Précurseurs de ZnO

La figure 3.1 illustre l'effet du précurseur de ZnO sur la morphologie des dépôts obtenus. La figure 3.1a (essai ZnO n°10) montre une morphologie acceptable et reproductible : l'acétate de zinc produit une structure en "chou-fleur" nanostructurée.
En revanche, la figure 3.1b (essai ZnO n°12), utilisant le nitrate, montre un dépôt continu avec une morphologie prometteuse mais non reproductible sur 3 essais (obtention de morphologie fondue et peu définie). L'acétate de zinc (**$Zn(OAc)_2$**) a donc été sélectionné.



Sel	$Zn(OAc)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	7

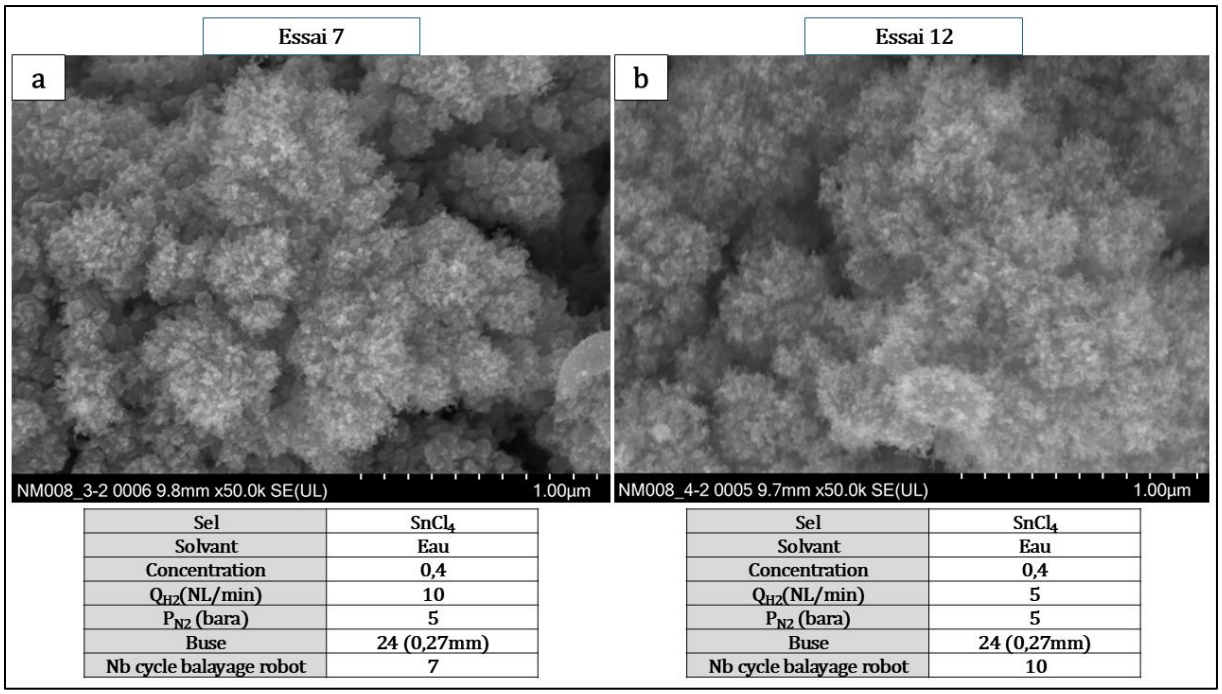
Sel	$Zn(NO_3)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	10

Figure 3. 1 – Effet du précurseur sur la morphologie des dépôts de ZnO issus des essais 10 (a) et 12 (b) de la matrice de criblage

De plus, les essais ont démontré que les solutions préparées à partir d'acétate de zinc ($Zn(OAc)_2$) présentaient la meilleure stabilité à long terme, sans précipitation prématurée et sans nécessité d'ajustement du pH, garantissant ainsi une meilleure reproductibilité du procédé d'injection.

1.2. Précurseurs de SnO_2

Pour le SnO_2, le sel organométallique d'étain (Sn(2-Ethyl-hexanoate)$_4$) a été écarté en raison de sa faible solubilité dans l'eau, dans l'éthanol et dans l'acétone (solution instable au cours du temps même après ajustement du pH en zone acide ou basique). La figure 3.2 (ex. essai SnO_2 n°7 et 12) a validé le choix du **$SnCl_4$**. Cette combinaison a produit la structure "floconneuse" et très fine recherchée, idéale pour une surface spécifique élevée.



Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	7

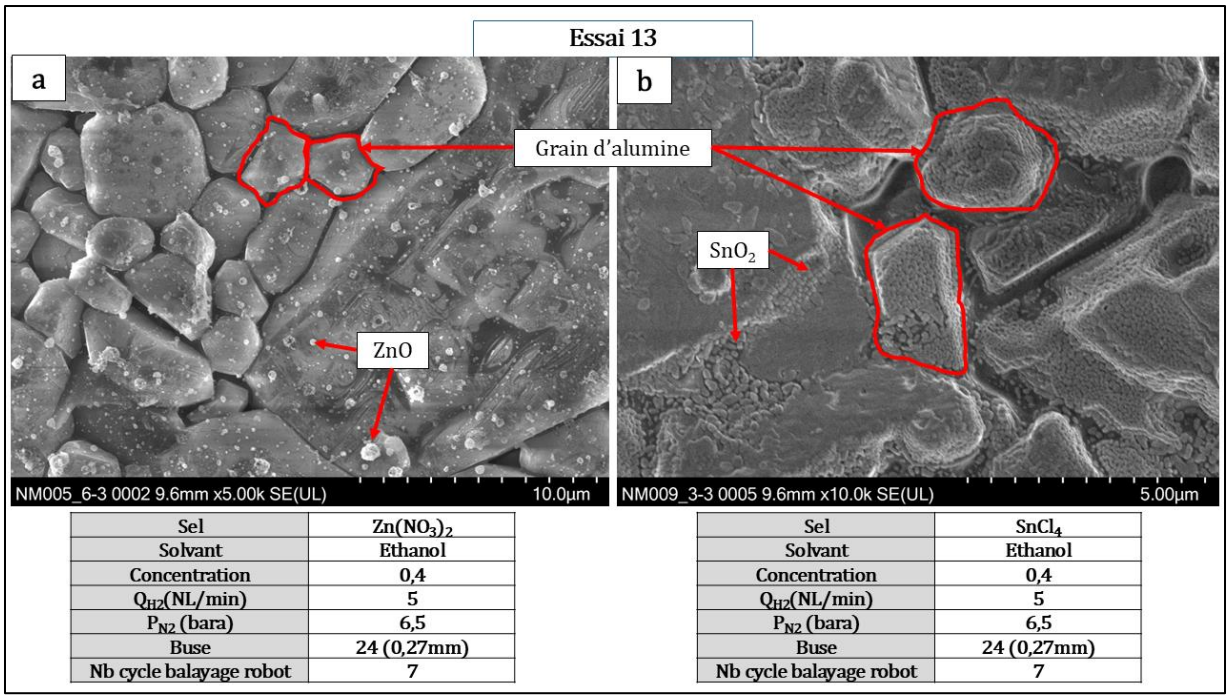
Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	10

Figure 3. 2 – Effet du précurseur sur la morphologie des dépôts de SnO_2 issus des essais 7 (a) et 12 (b) de la matrice de criblage

2. Sélection du solvant

Le choix du solvant était également critique, car de la même manière que le précurseur, il conditionne non seulement la stabilité de la solution d'alimentation et la chimie du précurseur, mais il affecte également l'enthalpie du plasma. Deux solvants ont donc été testés : l'éthanol et l'eau.

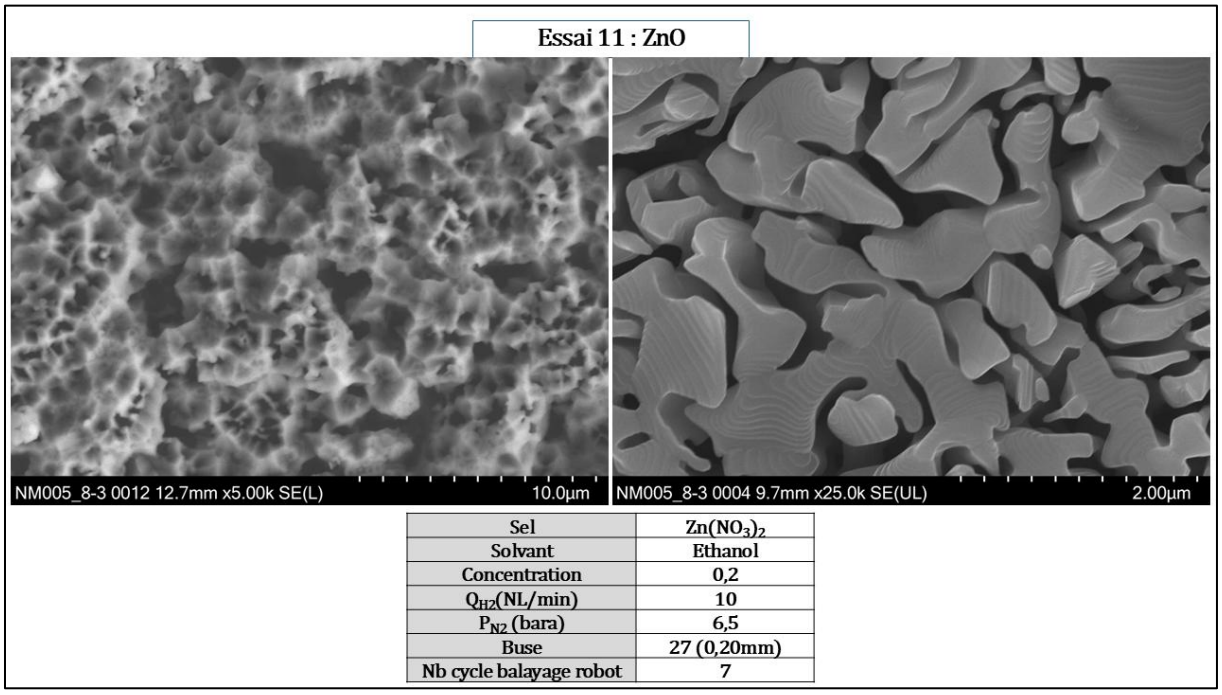
Pour l'éthanol, la figure 3.3 (essai n°13 : ZnO et SnO_2) montre un dépôt médiocre et discontinu pour les deux matériaux, où le film ne couvre que les "sommets" des grains d'alumine. De plus, pour certains essais (ex. essai n°11 pour ZnO), la combustion de l'éthanol dans le plasma à haute énergie (Q_{H2} = 10 NL/min) a provoqué une fusion incontrôlée, créant des structures lamellaires destructrices au lieu d'une nanostructure.



Sel	$Zn(NO_3)_2$
Solvant	Ethanol
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	7

Sel	$SnCl_4$
Solvant	Ethanol
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	7

Figure 3. 3 – Clichés MEB de dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus à partir de solution de sels dans l'éthanol



Sel	$Zn(NO_3)_2$
Solvant	Ethanol
Concentration	0,2
Q_{H2}(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	7

Figure 3. 4 – Clichés MEB du dépôt de ZnO obtenu à partir de sels dans l'éthanol sous plasma haute enthalpie

En conséquence, l'eau déionisée a été sélectionnée. Sa chaleur latente de vaporisation plus élevée impose une charge thermique stable au plasma, permettant un meilleur contrôle de la pyrolyse et évitant une décomposition brutale.

De plus, l'eau permet d'obtenir les dépôts les plus stables et reproductibles. Bien que l'éthanol possède un point d'ébullition plus bas, ce qui assure une évaporation plus aisée, la chaleur latente de vaporisation de l'eau est significativement plus élevée. Dans le

contexte du SPPS, cette propriété est un atout : l'évaporation de l'eau impose une charge thermique plus importante au plasma, ce qui peut ralentir et mieux contrôler la pyrolyse du précurseur, évitant une décomposition trop brutale ou prématurée en amont du jet [292]. Enfin, l'utilisation de l'eau minimise l'introduction d'espèces carbonées dans la chimie du plasma, qui pourraient potentiellement contaminer les couches d'oxyde.

3. Détermination de la concentration de précurseurs en solution

La concentration du précurseur dans la solution détermine la quantité de matière déposée par unité de volume de liquide, et par conséquent le rendement de dépôt et l'épaisseur finale du revêtement pour un nombre de passages donné. D'après les travaux de doctorat menés par Zexin Yu [265], il est important de maintenir une viscosité de solution suffisamment basse pour ne pas perturber le processus d'atomisation lors de l'injection de la solution. Des tests ont donc été réalisés avec deux concentrations pour les deux systèmes étudiés (ZnO et SnO_2), à savoir : 0,2 mol/L et 0,4 mol/L [265].
Cette partie de l'étude de criblage avait pour objectif d'écarter la concentration de sel en solution ne produisant pas un dépôt qui recouvre suffisamment le substrat d'alumine (figure 3.5)

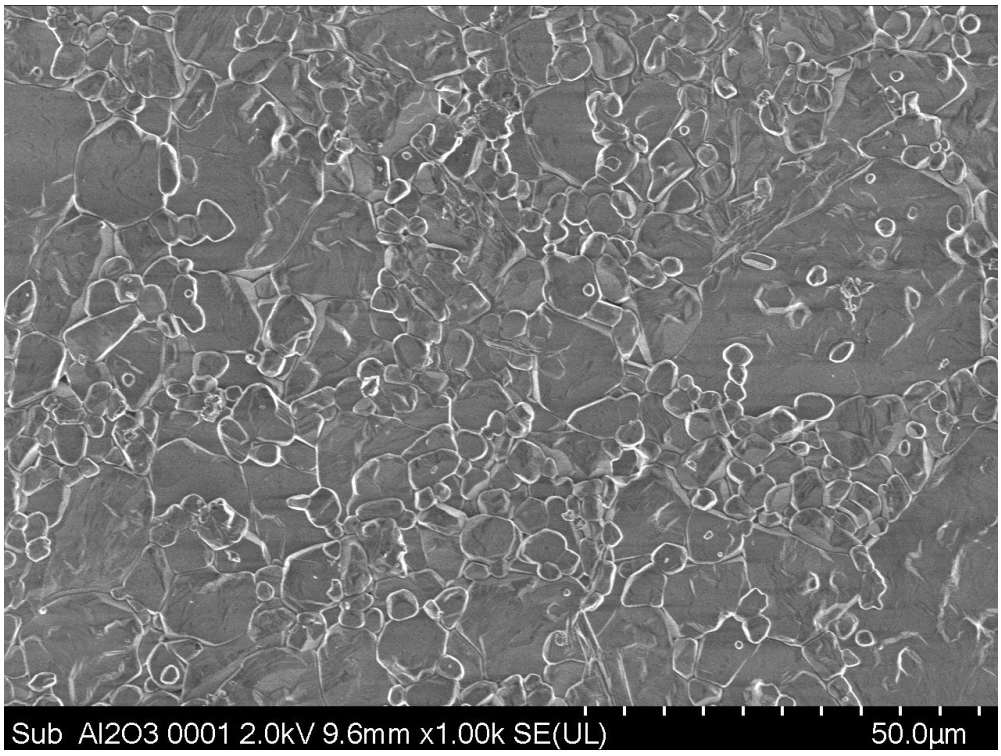
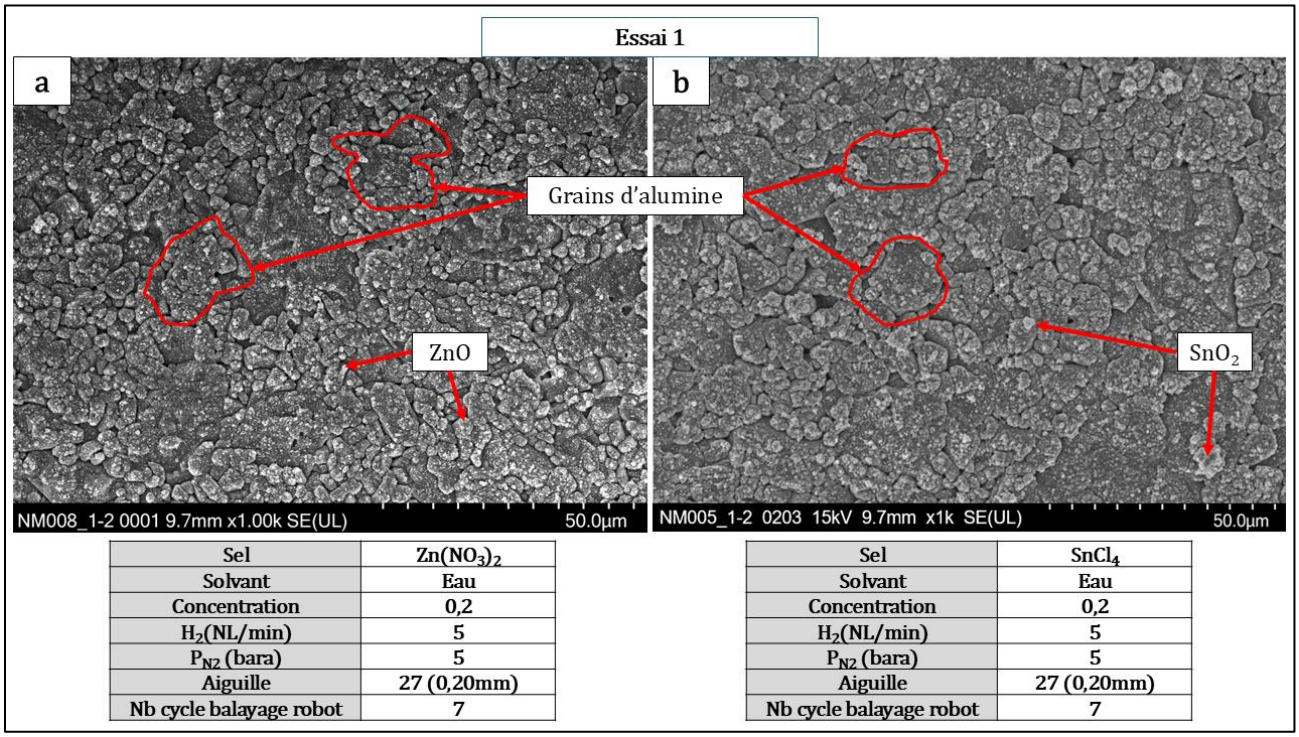


Figure 3. 5 – Cliché MEB du substrat d'alumine standard brut (avant formation de dépôt)

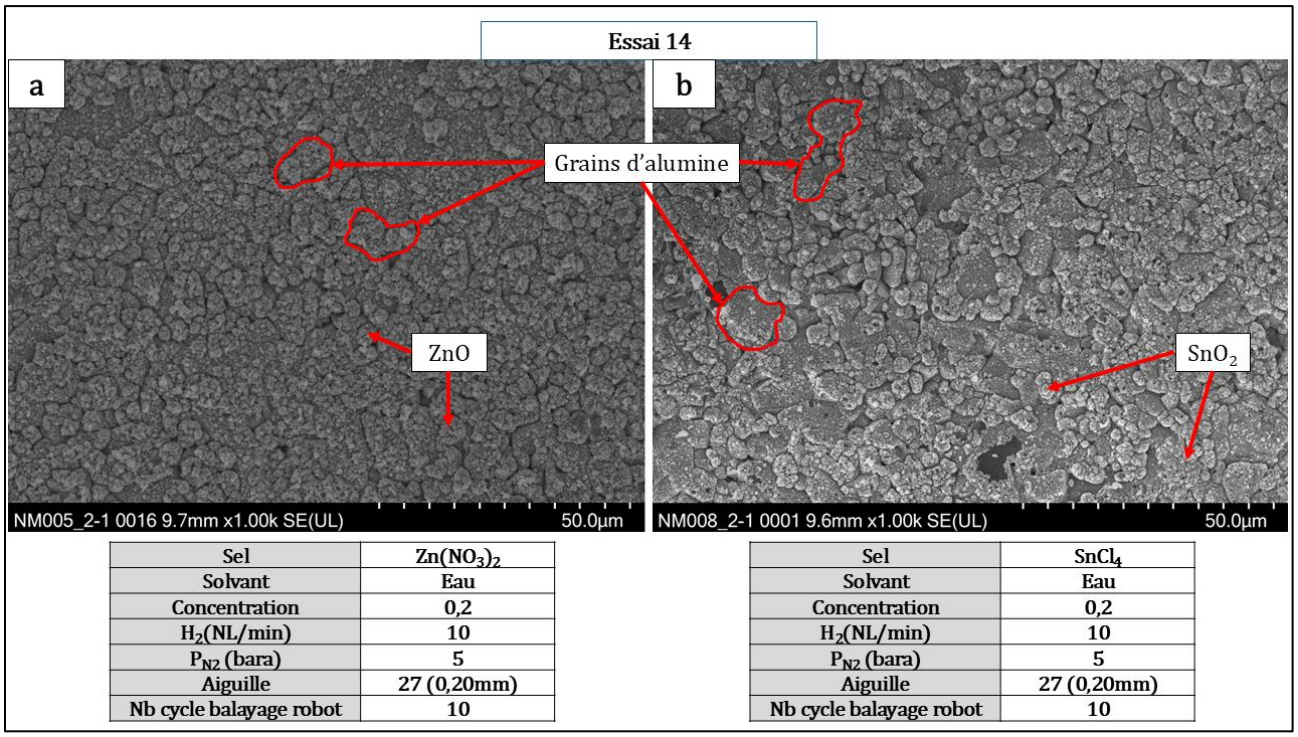
Les figures suivantes illustrent l'effet d'une faible concentration associée à 7 et 10 cycles de balayage (respectivement figure 3.6 : essai 1 et figure 3.7 : essai 14).



Sel	$Zn(NO_3)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,2
H_2(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Aiguille	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	7

Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,2
H_2(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Aiguille	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	7

Figure 3. 6 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus à partir d'une concentration de 0,2mol/L avec 7 cycles de balayage



Sel	$Zn(NO_3)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,2
H_2(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	5
Aiguille	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	10

Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,2
H_2(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	5
Aiguille	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	10

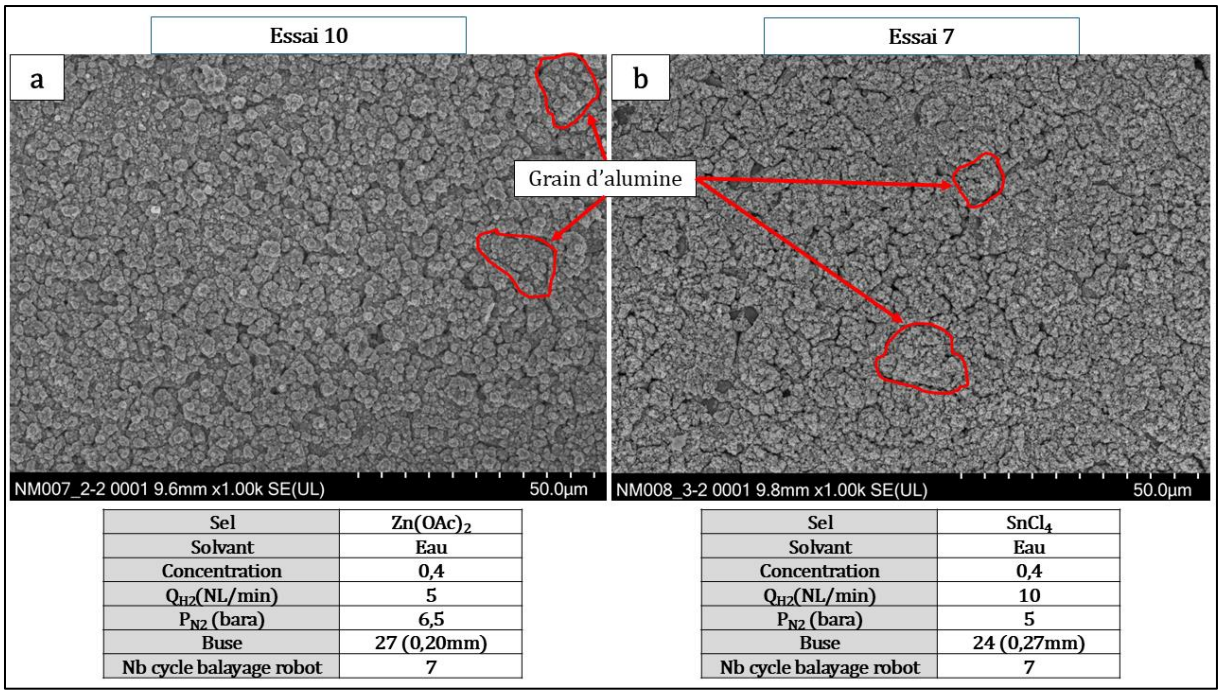
Figure 3. 7 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus à partir d'une concentration de 0,2mol/L avec 10 cycles de balayage

L'étude de l'influence de la concentration en précurseurs a révélé qu'une valeur de 0,2 mol/L est insuffisante pour assurer un recouvrement satisfaisant du substrat, et ce, indépendamment du nombre de cycles de balayage. Que ce soit à 7 cycles (figure 3.6) ou à 10 cycles (figure 3.7), les dépôts de ZnO et SnO_2 restent en effet à un stade de nucléation et de croissance d'îlots. Les films sont **discontinus et non-coalescents** : les agglomérats d'oxydes sont épars et le relief des grains d'alumine sous-jacents demeure largement exposé. L'augmentation du nombre de cycles ne compense pas le manque de matière initial.
Ces films ont donc été jugés trop minces et ne garantissant pas la percolation électrique nécessaire au bon fonctionnement d'un capteur (discontinuité de contact des grains).

À l'inverse, l'utilisation d'une concentration de 0,4 mol/L a permis d'obtenir une quantité de dépôt adéquate, tout en maintenant une viscosité de solution compatible avec le procédé (voir figure 3.8 de la section suivante). Par conséquent, la concentration de 0,4 mol/L a été fixée pour la suite de l'étude, qui visera à optimiser les autres paramètres, à commencer par le nombre de cycles de balayage.

4. Détermination du nombre de cycles de balayage

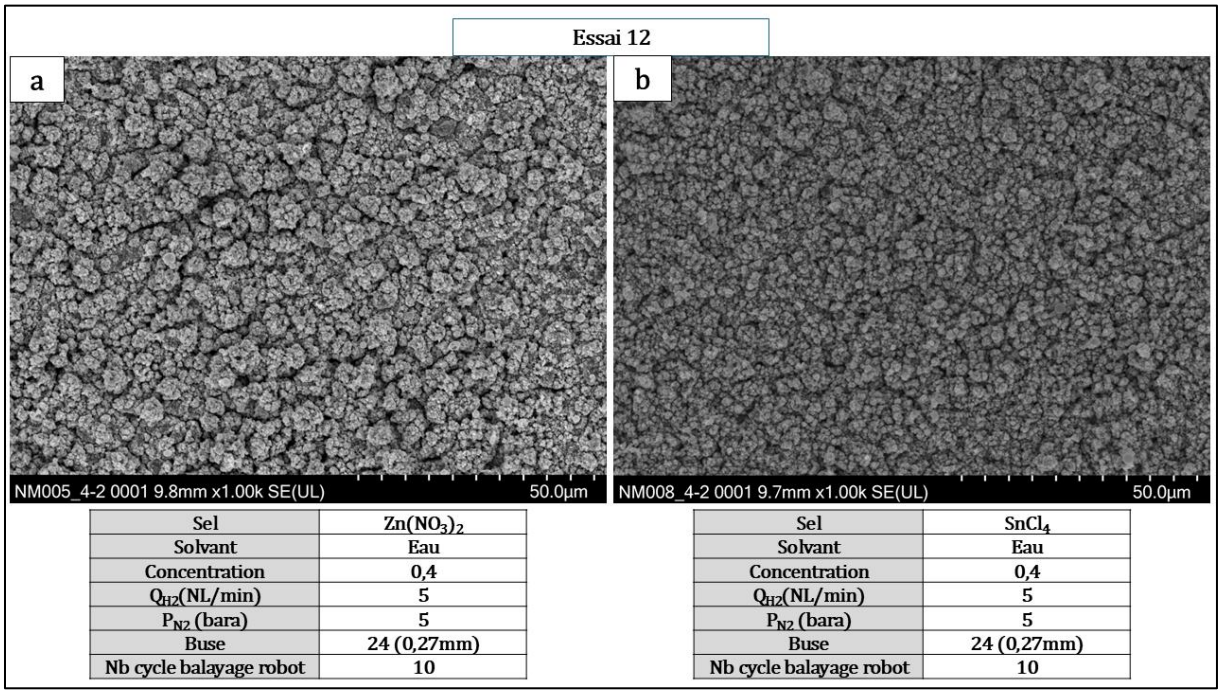
Le nombre de cycles de balayage du robot est un paramètre de dépôt critique, car il est directement lié au temps de projection et donc à la quantité totale de solution de précurseurs délivrée sur le substrat. À l'instar de la concentration en sels, ce paramètre a une influence directe sur l'épaisseur finale et sur l'homogénéité du recouvrement.
L'objectif de cette partie de l'étude préliminaire est donc de déterminer le nombre de cycles minimal, en comparant 7 et 10 cycles, requis pour garantir un film continu et un recouvrement suffisant de la topographie du substrat d'alumine.
Pour isoler l'effet de ce paramètre, la concentration en solution a été fixée à 0,4 mol/L. Les figures suivantes illustrent l'impact de ces deux conditions sur la morphologie des dépôts.



Sel	$Zn(OAc)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	7

Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	7

Figure 3. 8 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus avec 7 cycles de balayages



Sel	$Zn(NO_3)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	10

Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	10

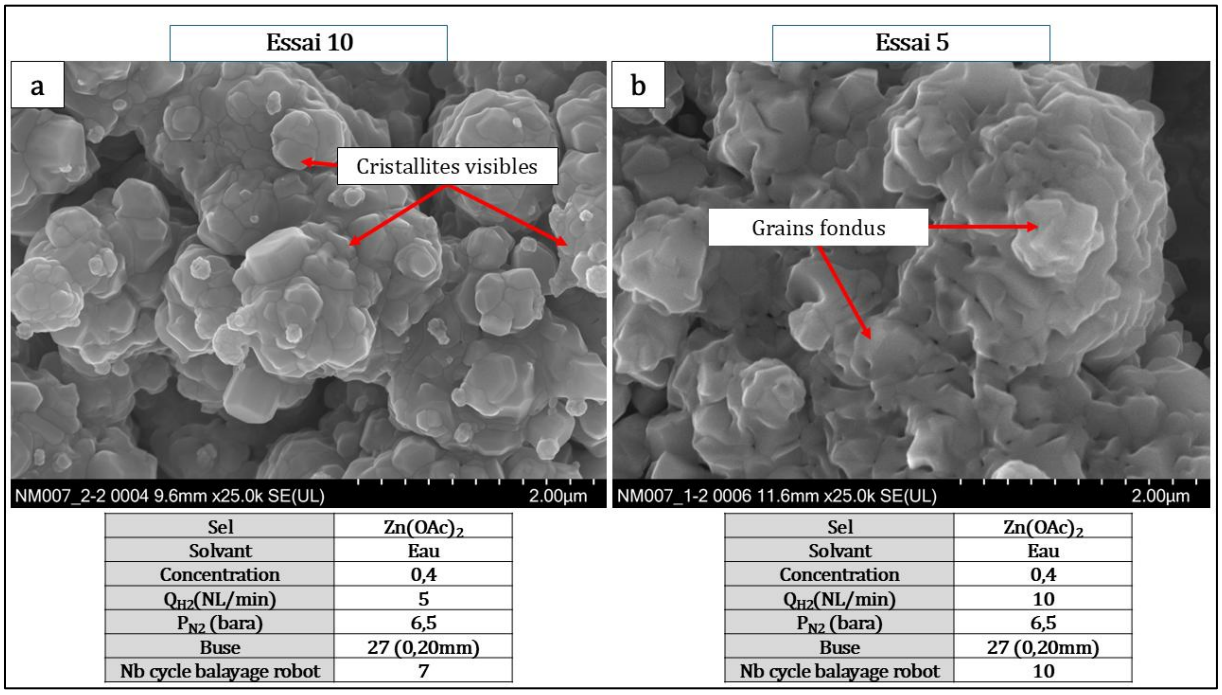
Figure 3. 9 – Clichés MEB des dépôts de ZnO (a) et SnO_2 (b) obtenus avec 10 cycles de balayages

L'analyse morphologique (MEB) des dépôts réalisés avec 7 cycles de balayage (figure 3.8) révèle un recouvrement incomplet et non-conforme du substrat. La topographie sous-jacente de l'alumine, et plus particulièrement le relief des grains (encerclés sur la figure), reste clairement visible. Cela indique qu'à 7 cycles, le processus de dépôt en est encore à un stade de nucléation et de croissance d'îlots ; la coalescence nécessaire à la formation d'un film continu n'est pas atteinte.

En revanche, l'augmentation du nombre de passes à 10 cycles (Figure 3.9) permet d'obtenir un film dense, masquant totalement le substrat. Le recouvrement est complet et homogène pour les deux types d'oxydes (ZnO et SnO_2).
Par conséquent, un minimum de 10 cycles de balayage a été jugé nécessaire pour garantir la formation d'un film continu. Ce paramètre a été fixé pour la suite de l'étude d'optimisation (plan Taguchi), afin de s'assurer que l'influence des facteurs étudiés soit évaluée sur les propriétés d'un film complet, et non faussée par les artefacts d'un recouvrement partiel.

5. Ajustement de la plage de débit d'hydrogène

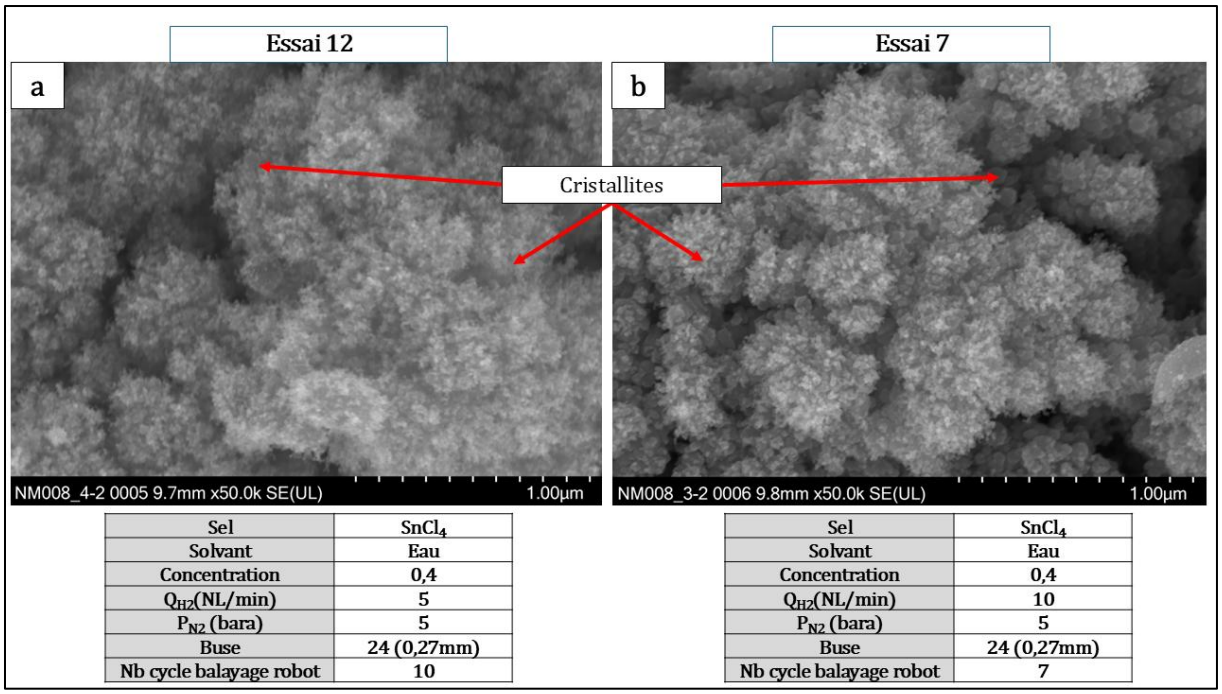
L'hydrogène est utilisé comme gaz plasmagène secondaire, en complément de l'argon, pour augmenter de manière significative l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma. Une énergie plus élevée du plasma est généralement recherchée pour accélérer l'évaporation du solvant et assurer une décomposition complète du précurseur [293]. Des tests initiaux ont donc été conduits avec des débits d'hydrogène de 5, 7 et 10 NL/min.



Sel	$Zn(OAc)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	7

Sel	$Zn(OAc)_2$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	6,5
Buse	27 (0,20mm)
Nb cycle balayage robot	10

Figure 3. 10 – Clichés MEB de dépôts de ZnO obtenues à partir d'un plasma enrichi à 5 NL/min (a) ou 10 NL/min (b) de H_2



Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	5
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	10

Sel	$SnCl_4$
Solvant	Eau
Concentration	0,4
Q_{H2}(NL/min)	10
P_{N2} (bara)	5
Buse	24 (0,27mm)
Nb cycle balayage robot	7

Figure 3. 11 – Clichés MEB de dépôts de SnO_2 obtenues à partir d'un plasma enrichi à 5 NL/min (a) ou 10 NL/min (b) de H_2

L'analyse morphologique des dépôts (figures 3.10 et 3.11) révèle qu'un débit d'hydrogène élevé (10 NL/min) compromet la nanostructure souhaitée, bien que la manifestation de cet effet diffère selon le précurseur :

- **Pour le ZnO** (figure 3.10) : la comparaison est particulièrement marquée. L'essai à 5 NL/min (image a) produit des agglomérats de cristallites distincts. En revanche, l'essai à 10 NL/min (image b) montre une morphologie radicalement différente, caractérisée par de larges **"grains fondus"** (ou "**splats**"). Les frontières entre les cristallites primaires ont disparu, indiquant que les particules ont atteint le substrat dans un état liquide ou semi-liquide avant de se solidifier par trempe.
- **Pour le SnO_2** (figure 3.11) : l'observation, bien que plus subtile, corrobore cette tendance. Le film obtenu à 10 NL/min (image b) semble constitué de **cristallites de taille supérieure** à ceux formés à 5 NL/min (image a).

Ce constat, également confirmé pour un débit intermédiaire de 7NL/min, constitue une conclusion majeure de l'étude préliminaire. Il suggère l'existence d'un équilibre énergétique délicat.

Un plasma à très haute enthalpie (induit par un fort débit de H_2) transfère une quantité d'énergie excessive aux gouttelettes de précurseur. Ce surplus d'énergie ne se limite pas à la pyrolyse mais peut conduire à une fusion complète des nanoparticules formées. Lors de l'impact sur le substrat, ces particules entièrement fondues s'étalent et se solidifient rapidement (trempe), formant des structures de faible surface spécifique (grands grains, "splats") à caractère amorphe [294], [295]. Pour les applications de détection

recherchées, la préservation d'une nanostructure cristalline à haute surface spécifique est primordiale.

Il apparaît donc que le contrôle de l'état de la matière (solide/semi-fondu ou entièrement fondu) au moment de l'impact prévaut sur l'intérêt qu'il y a à maximiser l'énergie du plasma.
En conséquence, la plage de débit d'hydrogène pour l'étude principale a été abaissée entre 2 et 5 NL/min, afin d'explorer un régime énergétique suffisant pour la pyrolyse et évitant un état amorphe excessif des dépôts.

6. Débits d'injection de solution

Le débit d'injection de la solution (Q_{Sol}) détermine la charge thermique à imposer au plasma. Il est important de noter que lors de l'étude préliminaire de criblage, ce débit n'a pas été traité comme une variable unique. Les facteurs qui le composent, à savoir la pression d'injection (P_{N2}) et le diamètre de la buse, ont plutôt été étudiés séparément. L'objectif était de comprendre leur impact physique distinct sur la qualité de l'atomisation (taille et vitesse des gouttelettes), critique pour l'efficacité du transfert thermique.

Cette phase de criblage a révélé un problème de stabilité majeur : la buse la plus fine testée, la buse 27 (0,20 mm), avait tendance à se boucher régulièrement durant l'injection. Ce phénomène, incompatible avec la stabilité requise pour un plan d'expériences, a conduit à ce que ce diamètre soit écarté. Des tests complémentaires ont donc été réalisés pour déterminer la taille de buse minimale assurant une injection fiable de la solution à 0,4 mol/L.

Pour le plan d'expériences principal (Taguchi), le débit de solution (Q_{Sol}) a été consolidé en un paramètre à deux niveaux : un bas, de 40 mL/min, et un haut, de 80 mL/min. Pour des raisons de robustesse expérimentale, il a été décidé de ne pas utiliser une seule buse en faisant varier la pression (ce qui aurait pu induire son usure prématurée sur la durée du plan). En conséquence, la pression d'injection a été fixée ($P_{N2} = 5$ bars), et deux tailles de buse différentes ont été sélectionnées pour générer les débits cibles :

- Niveau bas (40 mL/min) : buse 26 (0,22mm)
- Niveau haut (80 mL/min) : buse 23 (0,3mm)

Le choix de ces deux niveaux permet ainsi l'étude de deux régimes de dépôt distincts : un régime à faible charge thermique (40 mL/min), où le plasma dispose d'une énergie excédentaire pour traiter chaque gouttelette, et un régime à forte charge thermique (80 mL/min), qui augmente le taux de dépôt mais requiert une puissance plasma adaptée pour éviter une évaporation ou une pyrolyse incomplète.

Le tableau suivant synthétise les conclusions de cette étude préliminaire et justifie les choix de paramètres et de plages retenus pour le plan d'expériences Taguchi.

Tableau 3. 3 – Synthèse des paramètres fixés et des plages d'études issus de l'étude de criblage

Paramètre	Valeurs/plages testées initialement	Conclusion de l'étude préliminaire	Valeur/plage retenue pour le plan d'expériences
Précurseur de SnO_2	Divers sels d'étain	Le tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$) est le plus stable.	$SnCl_4$
Précurseur de ZnO	Divers sels de zinc	L'acétate de zinc ($Zn(OAc)_2$) est le plus stable.	$Zn(OAc)_2$
Solvant	Eau, Éthanol	L'eau offre des dépôts plus stables et reproductibles.	Eau déionisée
Concentration	0,2 et 0,4 mol/L	0,4 mol/L offre un rendement de dépôt optimal.	0,4 mol/L (fixé)
Débit d'hydrogène (Q_{H_2})	5, 7, 10 NL/min	Un haut débit de H_2 dégrade la cristallinité.	2 et 5 NL/min
Débit de solution (Q_{sol})	Non traité comme variable unique (P_{N2} = 5 et 6,5bar ; buses 24 et 27)	Restriction à deux extrêmes pour étudier les régimes de dépôt.	40 et 80 mL/min
Nombre de Cycles (Nc)	7 et 10	Fixation pour standardiser l'épaisseur nominale.	10 (fixé)

II. Stratégie d'optimisation statistique : le plan d'expériences de Taguchi

Sur la base de l'étude préliminaire et des données compilées dans la littérature, un plan d'expériences Taguchi a été défini pour étudier de manière systématique l'influence de six facteurs de contrôle clés sur les propriétés microstructurales des couches de SnO_2 et ZnO. Chaque facteur a été étudié à deux niveaux (une valeur basse et une valeur haute) afin d'évaluer son effet sur les réponses microstructurales. L'étude des effets à deux niveaux est une approche efficace pour cribler les facteurs les plus influents dans un système complexe [296].

1. Définition des facteurs, niveaux et matrice expérimentale

Un tableau orthogonal L_{16} a été choisi pour cette étude. Cette matrice expérimentale permet d'étudier les effets de N facteurs ($N \leq 15$) à deux niveaux de valeurs, tout en sachant qu'une limite à 6 facteurs a été fixée dans cette étude. Ce choix assure une conception robuste avec suffisamment de degrés de liberté pour une estimation fiable de l'erreur expérimentale, ce qui renforce la validité statistique des conclusions [296]. Le

plan L_{16} ne requiert que 16 essais expérimentaux pour évaluer l'influence de ces six facteurs, une réduction considérable par rapport aux 2^6=64 essais qui seraient nécessaires pour un plan factoriel complet (le nombre d'essais N augmentant exponentiellement avec le nombre de facteurs : N(PFC) = niveaux^{facteurs}).
Le tableau ci-dessous détaille les facteurs de contrôle et les niveaux choisis pour le plan d'expériences Taguchi L_{16}. Ces valeurs ont été définies en tenant compte des résultats de l'étude préliminaire et des limites opératoires de l'équipement de projection SPPS.

Tableau 3. 4 – Facteurs et niveaux pour le plan d'expériences de Taguchi L_{16}

Facteur	Symbole	Unité	Niveau 1 (bas)	Niveau 2 (haut)
Débit d'argon	Q_{Ar}	NL/min	35	55
Intensité du courant	I	A	500	580
Distance de projection	Dp	mm	75	95
Débit d'hydrogène	Q_{H_2}	NL/min	2	5
Vitesse de balayage	V	mm/s	100	200
Débit de solution	Q_{sol}	mL/min	40	80

2. Optimisation des propriétés des couches minces de ZnO

Cette section présente et analyse les résultats du plan d'expériences de Taguchi appliqué à l'élaboration des films minces de ZnO dont la matrice d'essai et les réponses obtenues sont présentées ci-dessous. Chaque réponse microstructurale est examinée individuellement afin d'évaluer l'influence des six paramètres du procédé SPPS.

Tableau 3. 5 – Matrice d'essai de Taguchi $L_{16}(2^6)$ et réponses pour ZnO

Essai	Q_{Ar} (NL/min)	I (A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{sol} (mL/min)	Taille cristallites moyenne (nm)	Sa (µm)	Écart-type Sa (µm)
ZnDOE2-NM01	35	500	75	2	100	40	144,6	0,46	0,10
ZnDOE2-NM02	35	580	95	5	200	80	176,4	0,34	0,11
ZnDOE2-NM03	55	500	75	2	200	80	18,6	0,57	0,23
ZnDOE2-NM04	55	580	95	5	100	40	106,3	0,83	0,37
ZnDOE2-NM05	55	500	95	5	200	80	20,8	1,29	0,34
ZnDOE2-NM06	55	580	75	2	100	40	109,4	0,98	0,19
ZnDOE2-NM07	35	500	95	5	100	40	86,6	0,90	0,46
ZnDOE2-NM08	35	580	75	2	200	80	103,4	0,45	0,10
ZnDOE2-NM09	55	580	75	5	100	80	164,4	0,76	0,39
ZnDOE2-NM10	55	500	95	2	200	40	19,6	1,03	0,51
ZnDOE2-NM11	35	580	75	5	200	40	135,4	1,29	0,53

ZnDOE2-NM12	35	500	95	2	100	80	33,8	13,23	3,61
ZnDOE2-NM13	35	580	95	2	200	40	63,2	1,12	0,17
ZnDOE2-NM14	35	500	75	5	100	80	41,4	3,85	1,15
ZnDOE2-NM15	55	580	95	2	100	80	17,4	9,08	2,59
ZnDOE2-NM16	55	500	75	5	200	40	91,8	0,90	0,22

2.1. Influence des paramètres SPPS sur la taille des cristallites de ZnO

L'un des objectifs primordiaux de l'ingénierie des matériaux appliquée à la fabrication de capteurs de gaz est de minimiser la taille des cristallites. Une microstructure nanométrique augmente en effet de manière significative le rapport surface/volume et la densité des joints de grains, deux caractéristiques fondamentales qui exaltent les phénomènes de surface régissant la détection et améliorent ainsi la sensibilité du capteur. L'analyse a donc été menée en utilisant le critère S/N "le plus petit est le mieux" sur les données de taille moyenne des cristallites qui ont été obtenues par l'analyse des diffractogrammes de rayons X suivant l'équation de Scherrer [297]:

$$B = \frac{k\lambda}{l\cos\theta}$$

Où B désigne la largeur à mi-hauteur du pic considéré ; l, la taille des cristallites ; k, une constante proche de 1 ; λ, la longueur d'onde ; et θ, l'angle de diffraction.

Les résultats expérimentaux révèlent une large plage de tailles de cristallites, allant de 18,6 nm pour l'échantillon ZnDOE2-NM03 à 176,4 nm pour l'échantillon ZnDOE2-NM02, démontrant la forte influence des paramètres de projection sur cette propriété.

L'analyse des moyennes expérimentales des rapports S/N obtenues pour chaque niveau de facteur (figure 3.12) permet de classer les paramètres par ordre d'influence décroissante et d'identifier les niveaux optimaux pour atteindre l'objectif.

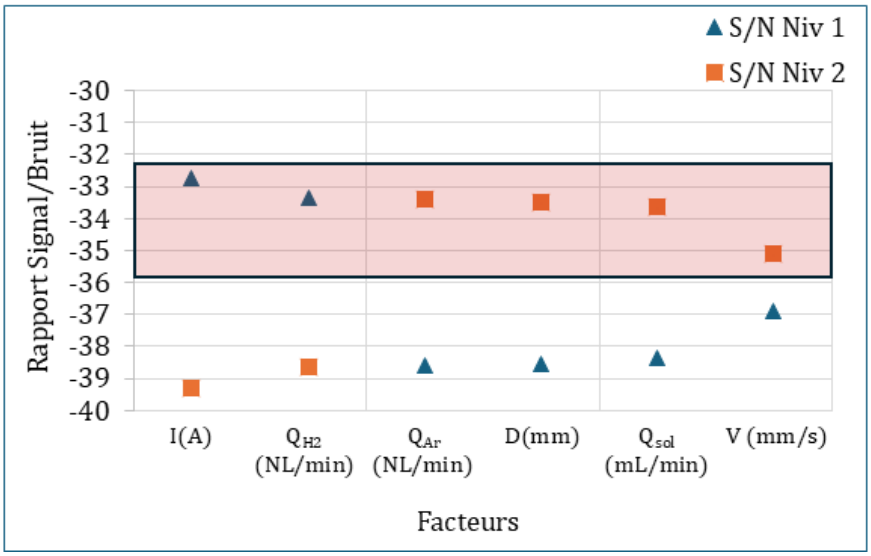


Figure 3. 12 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N relatif à la taille des cristallites de ZnO

Le classement des facteurs par ordre d'influence sur la robustesse (répétabilité) des résultats obtenus (basé sur la valeur Delta, qui est la différence entre la valeur

expérimentale moyenne du S/N le plus haut et le plus bas pour chaque facteur) s'établit alors suivant cette hiérarchie paramétrique :

1. Intensité du courant (I) : 500 A (niveau bas)
2. Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 2 NL/min (niveau bas)
3. Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau haut)
4. Distance de projection (Dp) : 95 mm (niveau haut)
5. Débit de solution (Q_{sol}) : 80 mL/min (niveau haut)
6. Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)

De même, les niveaux de paramètres qui maximisent le rapport S/N, et qui conduisent par conséquent à la plus petite taille moyenne de cristallites (figure 3.13) de manière robuste, sont :

- Intensité du courant (I) : 500 A (niveau bas)
- Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 2 NL/min (niveau bas)
- Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau haut)
- Distance de projection (Dp) : 95 mm (niveau haut)
- Débit de solution (Q_{sol}) : 80 mL/min (niveau haut)
- Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)

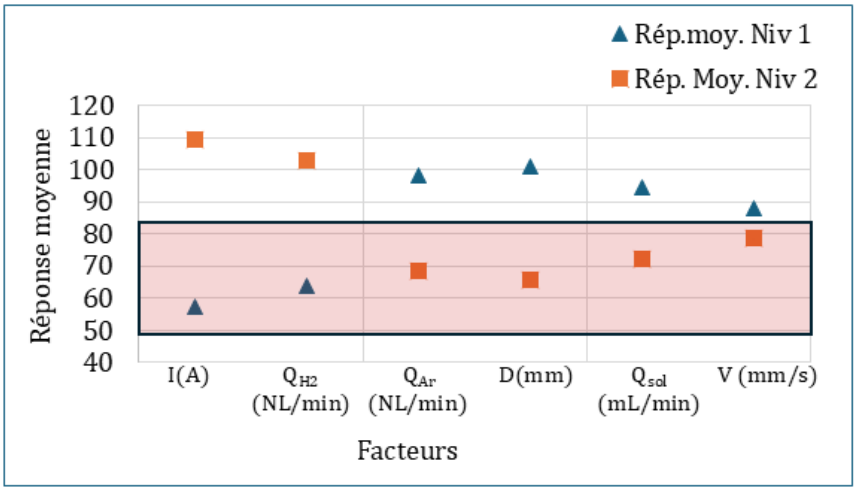


Figure 3. 13 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de la taille des cristallites de ZnO

L'analyse des résultats révèle une convergence totale entre les paramètres qui maximisent la robustesse du procédé (rapport S/N, figure 3.12) et ceux qui minimisent la taille moyenne des cristallites (figure 3.13). Pour la totalité des facteurs, les niveaux optimaux pour la stabilité sont également ceux qui améliorent la performance.
L'analyse statistique (confirmé par l'ANOVA, voir Annexe A, tableau A.3) révèle que l'intensité du courant est le facteur le plus influent et le seul statistiquement significatif (P-value = 0,037 inférieur au seuil $\alpha = 0,05$). Il représente à lui seul 39,07% de la contribution des facteurs. Le débit d'hydrogène (Q_{H2}) montre la deuxième plus forte influence (P-value = 0,101), avec une contribution de 21,84%.

Ces deux paramètres contrôlent directement l'énergie du jet de plasma : l'intensité du courant est proportionnelle à la puissance électrique injectée, tandis que l'hydrogène, par sa haute conductivité thermique, augmente significativement l'enthalpie du plasma et son uniformité thermique (cœur et bords du jet plasma). Bien que seul l'effet de I soit statistiquement irréfutable, la tendance très marquée de Q_{H2} et leur contribution cumulée (plus de 60%) confirment que l'histoire thermique (ensemble de traitements thermiques que subit une particule) des précurseurs durant leur temps de vol est le mécanisme prépondérant régissant la taille finale des cristallites. Ce phénomène peut être interprété par le **mécanisme de l'équilibrage énergétique**.

Le processus SPPS peut être décomposé en plusieurs étapes : l'atomisation de la solution, l'évaporation du solvant, la pyrolyse du précurseur (acétate de zinc) en nanoparticules solides de ZnO, et enfin le traitement thermique (chauffage et fusion potentielle) de ces nanoparticules avant leur impact sur le substrat [261], [265], [292].

Un régime de plasma à haute enthalpie, obtenu avec un courant et un débit d'hydrogène élevés, fournit une grande quantité d'énergie [261]. Cette énergie peut non seulement assurer la pyrolyse, mais aussi provoquer la fusion complète des nanoparticules de ZnO nouvellement formées. Lorsque ces gouttelettes entièrement fondues s'écrasent sur le substrat, elles tendent à coalescer et à se solidifier rapidement en formant des grains plus gros, ce qui se traduit par une taille de cristallite moyenne plus élevée [295], [298].
À l'inverse, les conditions optimales identifiées ($I = 500$ A, $Q_{H2} = 2$ NL/min) correspondent à un régime de plasma à plus faible enthalpie, dit **"de trempe"** [261]. Dans ce régime, l'énergie fournie est juste suffisante pour évaporer l'eau et pyrolyser le précurseur, mais insuffisante pour faire fondre complètement les nanoparticules. Chacune des particules formées, solide ou semi-fondue se dépose alors sur le substrat, et subit un processus de cristallisation sous l'effet de la chaleur résiduelle [261], [265]. Ces mécanismes de "pyrolyse, cristallisation et frittage" préserve la taille nanométrique initiale des particules formées en vol, conduisant à un revêtement nanostructuré à grains fins. Le fait que ces réglages maximisent également le S/N indique que ce régime à faible énergie est aussi le plus stable, en évitant les instabilités liées à une fusion hétérogène des particules.

Les niveaux optimaux des autres facteurs soutiennent cette interprétation. L'analyse S/N indique qu'une distance de projection plus grande (95 mm) favorise les grains fins. Bien que l'effet ne soit pas statistiquement significatif (P-value = 0,130), il s'aligne sur le mécanisme thermique : une plus grande distance augmente le temps de vol, laissant plus de temps aux particules pour se refroidir avant l'impact et évitant le frittage. De même, un débit d'argon élevé (55 NL/min) augmente la vitesse du jet, ce qui réduit le temps de résidence des particules dans la zone la plus chaude. Ainsi, ces effets cinétiques limitent le transfert thermique global aux particules [261], [262], [293] et préviennent leur fusion excessive, agissant en synergie avec le régime de faible enthalpie pour favoriser la formation de petites cristallites.

2.2. Influences des paramètres SPPS sur la rugosité de surface (Sa)

La topographie de la couche sensible joue aussi un rôle majeur dans la performance d'un capteur, une rugosité élevée étant généralement associée à une plus grande surface d'interaction gaz-solide. Durant le processus de détection de l'hydrogène, cette rugosité génèrera des turbulences superficielles associée à une meilleur surface d'échange induite par la potentielle porosité importante obtenue et donc une meilleure diffusion des espèces gazeuses, ce qui peut améliorer la sensibilité et la vitesse de réponse du capteur [13], [74], [209]. L'objectif de cette analyse est donc de maximiser la rugosité arithmétique moyenne de surface, Sa, au moyen d'un microscope numérique (Keyence VHX7000) en utilisant le critère S/N "le plus grand est le mieux".
Les mesures topographiques ont révélé une variation importante de la rugosité, de 0,34 µm (ZnDOE2-NM02) à 13,23 µm (ZnDOE2-NM12), soulignant le la possibilité de contrôler cette propriété à travers les paramètres du protocole SPPS.
L'analyse des rapports S/N (figure 3.14) met en évidence une hiérarchie des facteurs d'influence radicalement différente de celle observée pour la taille des cristallites.

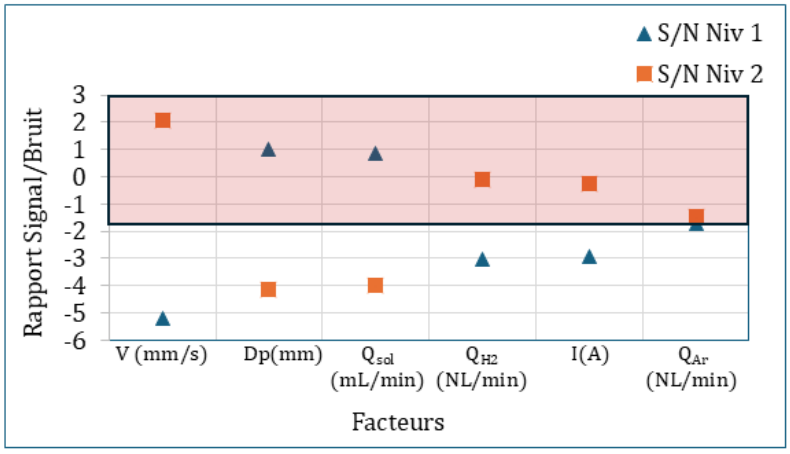


Figure 3. 14 – Effets des paramètres SPPS pour le rapport S/N de la rugosité de surface Sa de ZnO

Le classement des facteurs par ordre d'influence apparait donc suivant :

1. Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)
2. Distance de projection (Dp) : 75 mm (niveau bas)
3. Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau bas)
4. Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 5 NL/min (niveau haut)
5. Intensité du courant (I) : 580 A (niveau haut)
6. Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau haut)

De même, les niveaux de paramètres optimaux pour maximiser la rugosité Sa (figure 3.15) sont :

- Vitesse de balayage (V) : 100 mm/s (niveau bas)
- Distance de projection (Dp) : 95 mm (niveau haut)
- Débit de solution (Q_{sol}) : 80 mL/min (niveau haut)
- Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 2 NL/min (niveau bas)

- Intensité du courant (I) : 500 A (niveau bas)
- Débit d'argon (Q_{Ar}) : 35 NL/min (niveau bas)

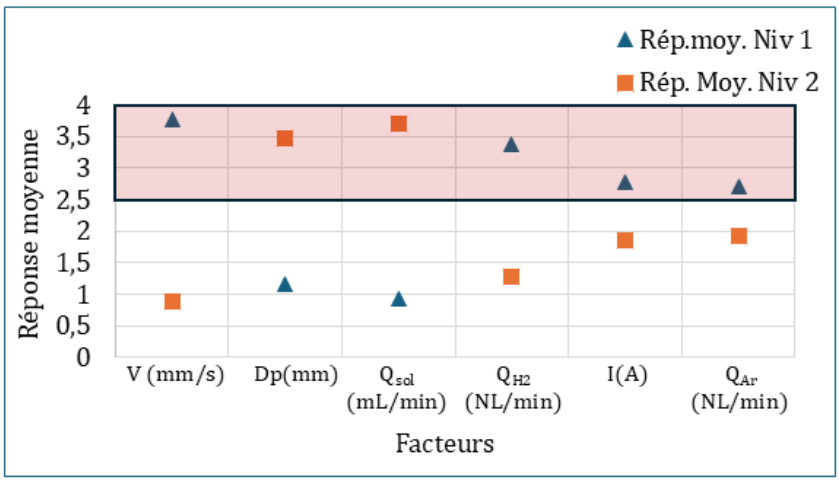


Figure 3. 15 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de rugosité de surface Sa de ZnO

Ainsi, il apparaît au travers de cette analyse que la formation d'une surface rugueuse est un phénomène complexe. L'analyse statistique (ANOVA, voir Annexe A, tableau A.4) révèle que le modèle global est non statistiquement significatif (P-value globale = 0,254). Par conséquent, **aucun facteur ne peut être désigné comme statistiquement dominant**.

Cependant, l'analyse des tendances reste instructive. Les paramètres cinétiques jouent un rôle majeur, en particulier la **vitesse de balayage (V)**, qui présente la tendance la plus forte (P = 0,095) et la contribution la plus élevée (31,3 %). Le **débit de solution (Q_{sol})** (P = 0,120 ; contribution de 27,98%) et la **distance de projection (Dp)** (P = 0,172) montrent également une influence notable. En revanche, les paramètres liés à l'enthalpie, comme l'intensité (I), ont un rôle statistiquement négligeable (P = 0,569).

Le mécanisme sous-jacent semble lié à la construction du revêtement par **l'empilement des "splats"**. L'analyse des réponses moyennes indique qu'une **vitesse de balayage lente (V au niveau 1)** et un **débit de solution élevé (Q_{Sol} niveau 2)** maximise la rugosité. Physiquement, cela s'explique par le fait qu'une vitesse lente augmente le taux d'empilement local de la matière. Lorsque ces conditions sont combinées à une énergie de plasma élevée (I = 580 A, Q_{H2} = 5 NL/min), un flux important de particules "bien fondues" arrive sur le substrat. Cet afflux de matière liquide, combiné à un balayage lent, ne permet pas un étalement lamellaire ordonné. Au contraire, il conduit à un empilement rapide et chaotique des splats les uns sur les autres [295], [298], [299], créant une topographie très texturée et "accidentée" qui se traduit par une valeur de Sa élevée.

Le fait qu'un débit de solution plus faible (40 mL/min) apparaisse optimal pour la robustesse (S/N le plus élevé au niveau 1) peut sembler contre-intuitif. Cependant, cela peut s'expliquer par un meilleur équilibre énergétique : avec moins de liquide à traiter, l'énergie prélevée sur le plasma par l'évaporation est moindre et ce dernier peut fondre entièrement les particules. Chaque gouttelette est alors traitée de manière plus efficace et

homogène, produisant un flux de particules dont l'état de fusion est constant. C'est cette constance qui garantit la répétabilité du procédé (rapport S/N élevé) et produit des splats liquides bien formés qui s'empilent efficacement.

L'analyse a également permis d'identifier le **débit d'Argon (Q_{Ar})** comme un **facteur d'ajustement**. Son influence quasi nulle sur la robustesse, couplée à un effet notable sur la moyenne, en fait un levier idéal pour régler finement la rugosité sans compromettre la stabilité du procédé.

Quoiqu'il en soit, la comparaison des conditions optimales pour la taille des cristallites et la rugosité met en évidence un conflit radical sur le plan expérimental.

- **Grains fins (optimum) :** nécessite une faible énergie ($I = 500$ A) et une vitesse de balayage élevée ($V = 200$ mm/s).
- **Rugosité élevée (optimum) :** nécessite une haute énergie ($I = 580$ A) et une vitesse de balayage lente ($V = 100$ mm/s) favorisant un **empilement tridimensionnel** (splats).

Ces deux objectifs sont donc antagonistes sur les deux facteurs clés, I et V. Il est donc impossible de maximiser simultanément les deux réponses. La définition des paramètres finaux pour la fabrication des capteurs devra donc reposer sur un compromis réfléchi, en fonction de l'importance relative de chaque propriété pour la performance de détection visée et l'optimisation de la robustesse des résultats permettant d'obtenir une répétabilité constante (un rapport S/N important).

2.3. Influences des paramètres SPPS sur l'homogénéité de surface

L'homogénéité du revêtement sur toute la surface active du capteur est une condition sine qua non pour garantir la fiabilité et la reproductibilité des mesures. Une hétérogénéité se traduirait par des chemins de conduction préférentiels et une réponse globale du capteur non représentative de l'interaction gaz-surface. Dans le cadre de cette étude, l'homogénéité a été évaluée en cherchant à minimiser la variance de la rugosité de surface (Sa) d'un même échantillon, en utilisant le critère S/N "le plus petit est le mieux".
L'analyse des rapports S/N (figure 3.16) permet d'identifier clairement les paramètres qui contrôlent la régularité du dépôt.

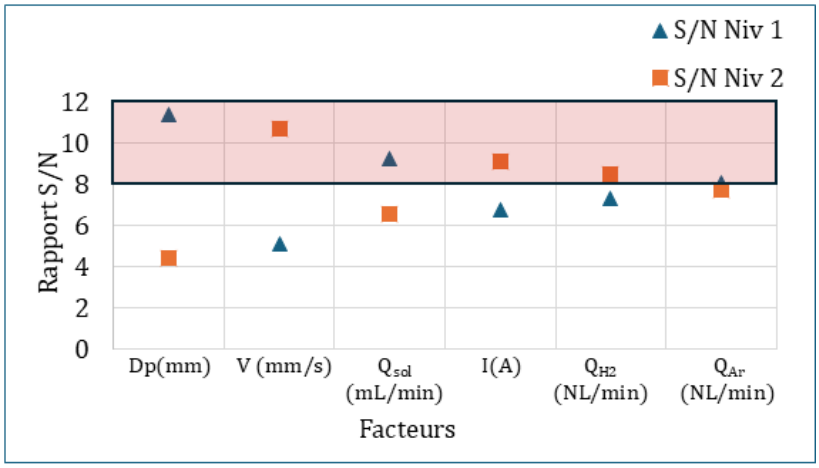


Figure 3. 16 – Effets des paramètres SPPS pour le rapport Signal/Bruit (S/N) relatif à l'écart-type de la rugosité de surface Sa des dépôts de ZnO

Ainsi, les facteurs les plus influents sur l'homogénéité sont :

1. Distance de projection (Dp) : 75 mm (niveau bas)
2. Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)
3. Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau bas)
4. Intensité du courant (I) : 580 A (niveau haut)
5. Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 5 NL/min (niveau haut)
6. Débit d'argon (Q_{Ar}) : 35 NL/min niveau bas

De plus, les niveaux optimaux (figure 3.17) pour minimiser l'écart-type des rugosités de surface Sa et obtenir le film le plus homogène sont :

- **Distance de projection (Dp) : 75 mm (niveau bas)**
- **Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)**
- **Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau bas)**
- Intensité de courant (I) : 580 A (niveau haut)
- Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 5 NL/min (niveau haut)
- Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau haut)

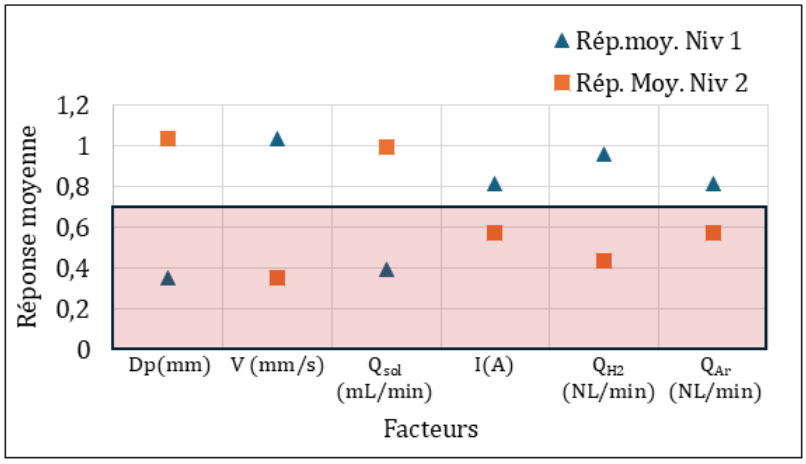


Figure 3. 17 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de l'écart-type de Sa de ZnO

L’analyse ANOVA (annexe A, tableau A.5) montre que le modèle global est non statistiquement significatif (P-value globale = 0,253). Aucun facteur ne présente une P-Value inférieure à 0.05. Par conséquent, il n'est **pas possible de prouver statistiquement** que l'un de ces facteurs a un impact direct sur la moyenne de l'homogénéité.

Cependant, si l'analyse de la moyenne n'est pas concluante, l'analyse Taguchi de la robustesse (le rapport Signal/Bruit) est, elle, très instructive. Elle semble indiquer que l'homogénéité de surface est principalement gouvernée par les paramètres cinétiques, qui agissent comme des facteurs de contrôle clés pour la robustesse du procédé.

Tout d’abord, l’analyse S/N révèle que la **distance de projection (Dp)** se révèle être le facteur le plus influent pour maximiser la robustesse. Une distance de projection courte (75 mm) est optimale. Cela minimise la divergence du jet de plasma et du flux de particules [292], [293], [295]. Le cône de pulvérisation est donc plus concentré, ce qui réduit les effets de bord et l'overspray. Cette concentration du dépôt garantit que les conditions de projection sont constantes sur toute la surface, ce qui explique la forte augmentation de la **robustesse** et la valeur S/N élevée [293], [300]. De plus, à courte distance, les particules arrivent avec une énergie cinétique et thermique plus élevée, favorisant un étalement uniforme et une meilleure adhésion inter-splat, ce qui contribue à la régularité du film.

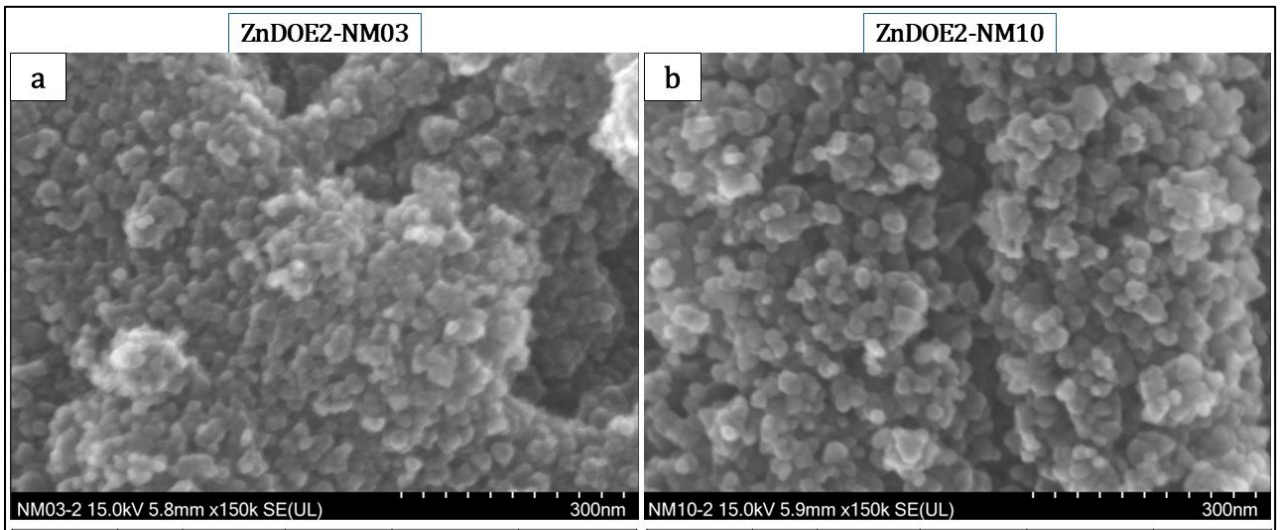
De même, la **vitesse de balayage (V)** agit comme un second facteur de contrôle clé pour la robustesse. Une vitesse de balayage élevée (200 mm/s) est optimale. Physiquement, cette approche s'apparente à un dépôt de très fines couches de matériaux à chaque passage. L'explication physique est que cette approche progressive permet de construire le revêtement de manière plus uniforme, en moyennant les inévitables fluctuations instantanées du procédé (variations de tension de l'arc, pulsations du débit de solution) sur l'ensemble des passages [300]. Cette capacité à "lisser" les instabilités intrinsèques du plasma est la définition même d'un paramètre améliorant la robustesse, ce qui est parfaitement reflété par le gain important en S/N. Au contraire, une vitesse lente déposerait une couche plus épaisse à chaque passage, "imprimant" plus fortement ces fluctuations dans la topographie finale.

Enfin, un faible débit de solution (Q_{Sol} = 40 mL/min) contribue également de manière significative à la stabilité. En évitant d’épuiser la puissance thermique du plasma, ce réglage assure un traitement thermique constant et reproductible pour chaque gouttelettes avant d’atteindre le substrat [301]. C'est cette uniformité de traitement à l'échelle de la gouttelette qui se traduit par une homogénéité macroscopique du dépôt final et donc un rapport S/N élevé.

2.4. Exemples de caractérisations MEB des dépôts de ZnO de l'étude de Taguchi

L'analyse des micrographies MEB (Microscopie Électronique à Balayage) des essais du plan Taguchi permet de valider visuellement les mécanismes de formation identifiés par l'analyse statistique, tout en apportant des nuances importantes concernant la topographie des dépôts de ZnO.

1. **Validation du contrôle thermodynamique (taille des cristallites) :**
   - **Régime de faible énergie ("trempe")** : les essais réalisés avec I=500A et Q_{H2}=2 NL/min, comme **ZnDOE2-NM03** (Figure 3.18a) et **NM10** (Figure 3.18b), montrent systématiquement une morphologie constituée d'un "tapis" de grains nanométriques très fins (~20 nm), confirmant que l'énergie était insuffisante pour fondre complètement les nanoparticules issues de la pyrolyse de l'acétate de zinc.

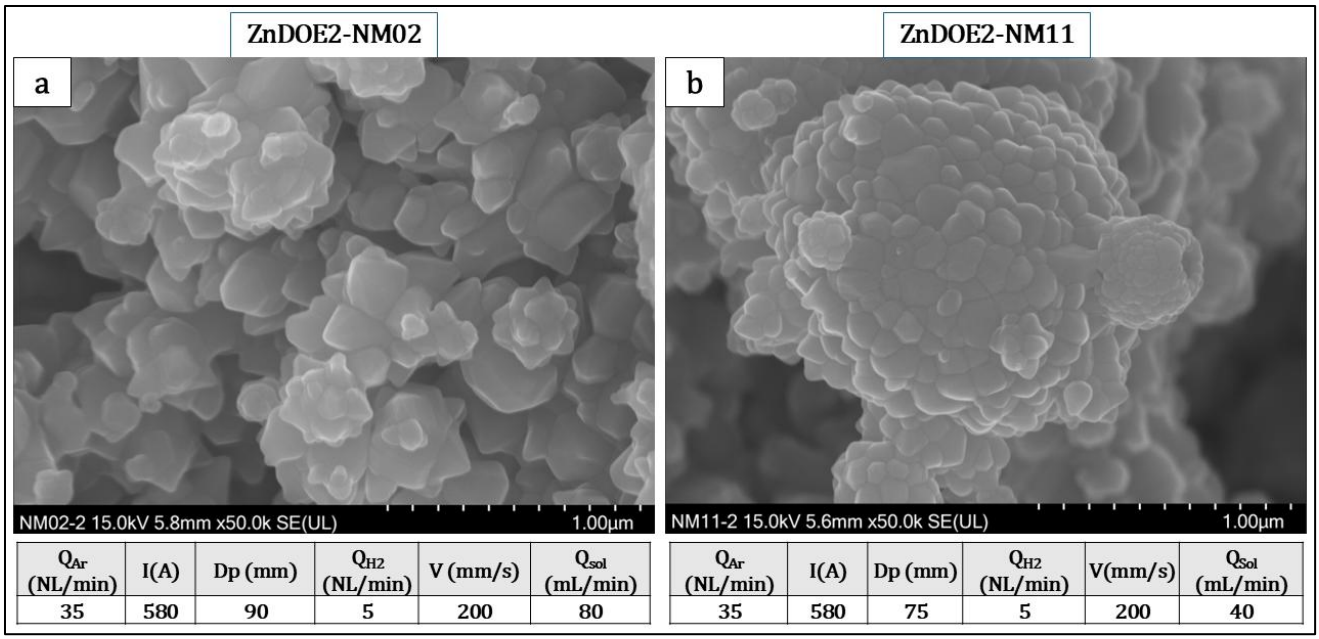


Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	500	75	2	200	80

Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	500	90	2	200	40

Figure 3. 18 – Micrographies MEB des essais 3 (a) et 10 (b) du plan de Taguchi pour ZnO (régime de faible énergie : grains fins)

   - **Régime de haute énergie (fusion/coalescence)** : inversement, les essais avec I=580A et QH_2=5 NL/min, tels que **ZnDOE2-NM02** (Figure 3.19a) et **NM11** (Figure 3.19b), présentent des grains larges (>100 nm), facettés et coalescés. Cette morphologie est la signature visuelle de la fusion complète des particules en vol suivie de leur solidification rapide sur le substrat.



Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{sol} (mL/min)
35	580	90	5	200	80

Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V(mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
35	580	75	5	200	40

Figure 3. 19 – Micrographies MEB des essais 2 (a) et 11 (b) du plan de Taguchi pour ZnO (régime de haute énergie : gros grains coalescés)

2. Conflit nanocristallinité vs. rugosité et nuance sur la topographie ZnO :

Les figures 3.20 et 3.21 confirment le conflit identifié : les conditions menant aux grains les plus fins (faible énergie, ex : NM03 figure 3.20b et NM10 figure 3.21a) produisent des structures localement plus denses au niveau des agglomérats, tandis que les conditions de haute énergie (ex : NM02 figure 3.20a, NM11 figure 3.21b) génèrent une topographie plus développée par l'empilement de splats plus larges, tout en produisant des grains de plus grandes tailles.

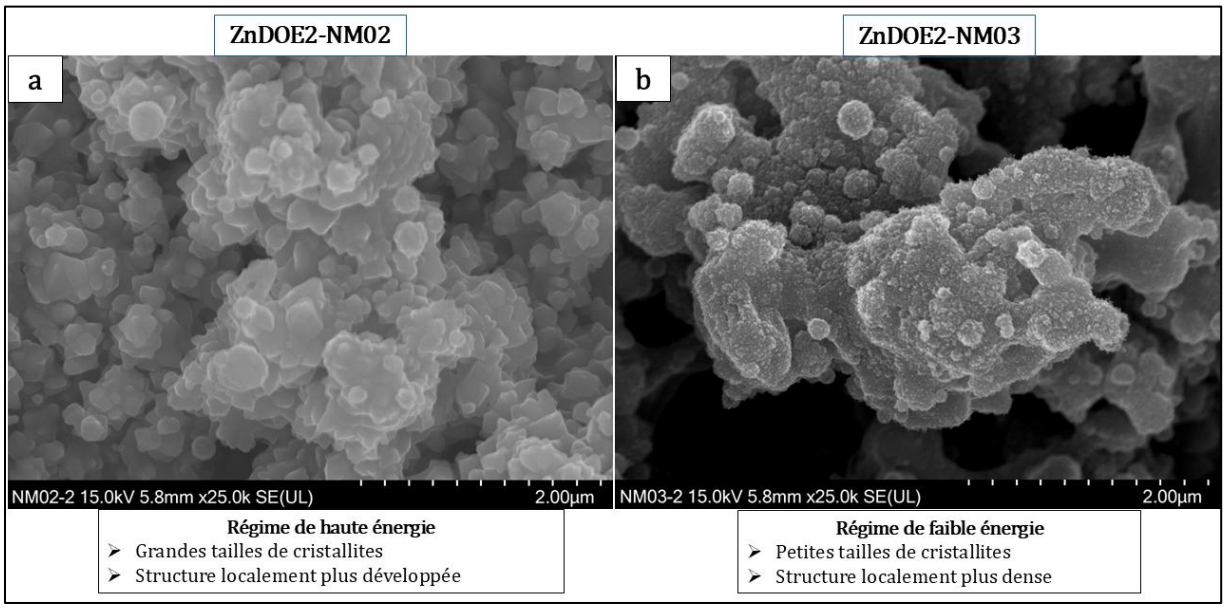


Figure 3. 20 – Comparaison des topographies locales des essais 2 (a) et 3 (b) de ZnO produits respectivement à haute et faible énergie

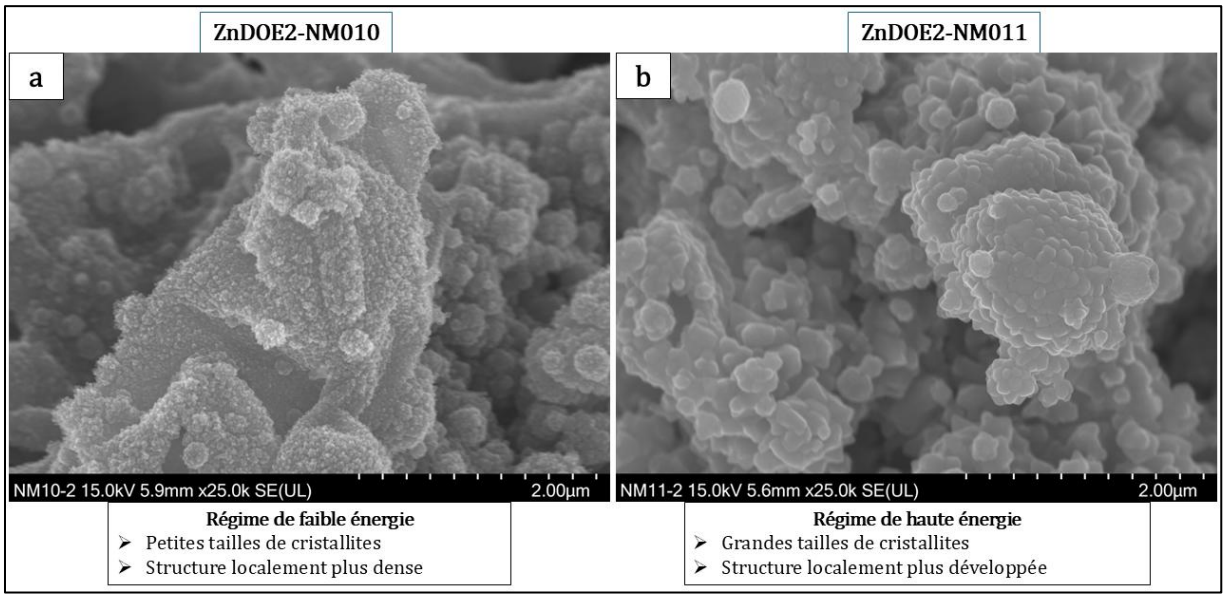


Figure 3. 21 – Comparaison des topographies locales des essais 10 (a) et 11 (b) de ZnO produits respectivement à faible et haute énergie

Il est cependant important de noter que, de manière générale, les dépôts de ZnO obtenus par SPPS à partir de l'acétate de zinc présentent une **rugosité intrinsèquement élevée** (comme le montrent les valeurs de Sa souvent > 0.5 µm dans le tableau 3.5, et atteignant même >13 µm pour NM12), quel que soit le régime énergétique. Cette rugosité globalement élevée pourrait être liée à la nature même de la décomposition de l'acétate et/ou au mécanisme d'empilement spécifique des particules de ZnO formées. Ainsi, bien que le régime de faible énergie favorise des grains plus fins et une structure localement plus compacte, il ne conduit pas nécessairement à un film macroscopiquement lisse. Le régime de haute énergie exacerbe cette tendance à la rugosité par la formation de splats larges et irréguliers. Le conflit identifié reste donc pertinent en termes de mécanismes (trempe vs fusion/empilement), mais doit être compris dans le contexte d'une tendance générale à la rugosité pour ce système.

2.5. Conclusion de l'étude des effets des paramètres SPPS sur les dépôts de ZnO : recettes d'optimisation

La synthèse des analyses précédentes par la méthode Taguchi confirme la nécessité de faire des compromis dans la stratégie d'élaboration des couches de ZnO. Le tableau 3.6 ci-dessous récapitule les configurations optimales pour la **robustesse (S/N maximal)** de chaque réponse étudiée et met en évidence les conflits expérimentaux inhérents au procédé.

Tableau 3. 6 – Configurations optimales pour la robustesse (S/N) de chaque réponse étudiée pour ZnO

Facteur	Maximiser la rugosité (S/N)	Maximiser l'homogénéité (S/N)	Minimiser la taille des cristallites (S/N)
I(A)	580	580	500
Q_{H2} (NL/min)	5	5	2
Q_{Ar} (NL/min)	35	55	55
Dp (mm)	75	75	95
Q_{Sol} (mL/min)	40	40	80
V (mm/s)	100	200	200

Ce tableau illustre qu'aucune configuration unique ne peut satisfaire simultanément tous les objectifs. Le conflit le plus radical (antagonisme sur les 6 facteurs) oppose la **nanocristallinité** à la **rugosité.** Un conflit partiel existe aussi entre la nanocristallinité et l'**homogénéité** (conflits sur I, Q_{H2}, Dp et Q_{Sol}).
Bien que les analyses ANOVA pour la rugosité et l'homogénéité n'aient pas été statistiquement significatives (tableaux 3.2 et 3.3), ces conflits de robustesse (S/N) sont la base la plus rationnelle pour définir des compromis. Deux jeux de paramètres sont donc proposés, chacun hiérarchisant différemment les priorités.

1. **ZnD2P-opti1 (Priorité à la performance de nanocristallinité et rugosité élevée)** :

Cette configuration vise en priorité à obtenir la **plus petite taille de cristallites possible**, de la manière la plus robuste possible. Elle part de la configuration optimale S/N pour la nanocristallinité : une faible énergie plasma (**I = 500 A**, **Q_{H2} = 2 NL/min**), une longue distance de projection (**Dp = 95 mm**), un débit d'argon élevé **(Q_{Ar} = 55 NL/min)** et un débit de solution élevé (**Q_{Sol} = 80 mL/min**).
Le compromis principal est fait sur un seul facteur pour se rapprocher des conditions qui augmente la rugosité : la **vitesse de balayage est fixée au niveau 1 (100 mm/s)**. Ce choix s'oppose directement à la configuration optimale pour la nanocristallinité (où V = 200 mm/s était idéal), sacrifiant une partie de la robustesse des grains fins pour adopter le niveau qui maximise la robustesse de la rugosité.

Les autres réglages sont maintenus pour la nanocristallinité. Notamment, le **débit de solution est maintenu au niveau 2 (80 mL/min)**. Ce réglage est optimal pour la robustesse de la nanocristallinité mais est antagoniste à celui de la rugosité, où le niveau 1 est préférable. Le choix du niveau 2 est donc maintenu pour préserver la stabilité du régime de faible énergie tout en maximisant la réponse moyenne de la rugosité au détriment de la robustesse de cette réponse.

Cette configuration représente donc un arbitrage clair : elle établit une base très stable pour obtenir des grains fins et fait ensuite un compromis ciblé sur la vitesse pour augmenter la rugosité, tout en maintenant un débit de solution élevé.

- Q_{Ar} : 55 NL/min
- I : 500 A
- Dp : 95 mm
- Q_{H2} : 2 NL/min
- V : 100 mm/s
- Q_{sol} : 80 mL/min

2. **ZnD2P-opti2 (compromis entre nanocristallinité et homogénéité)** :

Cette seconde configuration part de la recette "– Opti1" et y ajoute un second compromis pour améliorer l'homogénéité.

- La distance de projection est fixée à 75 mm (**Dp niveau 1**). Ce choix dégrade volontairement la robustesse sur la taille des cristallites (où Dp = 95 mm était optimal) pour adopter le niveau S/N qui maximise la robustesse de l'homogénéité.
- Le réglage de **Q_{Ar} au niveau 2 (55 NL/min)** est conservé, ce qui s'avère être un choix synergique : ce niveau est optimal pour la robustesse à la fois de l'homogénéité et de la taille des cristallites, renforçant la cohérence de cette configuration.
- **La vitesse de balayage (V = 100 mm/s) est conservée de** "– Opti1". Il est à noter que ce réglage n'est optimal ni pour les grains fins (V=200) ni pour l'homogénéité (V=200). C'est un pur compromis hérité de l'Opti1 pour favoriser la rugosité, qui est ici maintenu.

- Q_{Ar} : 55 NL/min
- I : 500 A
- Dp: 75 mm (compromis pour l'homogénéité)
- Q_{H2} : 2 NL/min
- V : 100 mm/s (compromis pour la rugosité)
- Q_{sol} : 80 mL/min

Ces deux jeux de paramètres représentent des compromis rationnels, étayées par l'analyse statistique de la robustesse (S/N) et de la performance. Ils seront utilisés pour fabriquer les capteurs fonctionnels afin de vérifier expérimentalement lequel de ces compromis microstructuraux se traduit par les meilleures performances de détection d'hydrogène.

3. Optimisation des propriétés des couches minces de SnO_2

De manière analogue à l'étude réalisée sur le ZnO, cette section présente l'analyse des résultats du plan d'expériences de Taguchi appliqué à l'élaboration de films minces de SnO_2. L'objectif est également d'identifier les relations spécifiques entre les paramètres du procédé SPPS et la microstructure des dépôts de SnO_2, en portant une attention particulière aux différences de comportement par rapport au système ZnO.

Tableau 3. 7 – Matrice d'essai de Taguchi $L_{16}(2^6)$ et réponses pour SnO_2

Essai	Q_{Ar} (NL/min)	I (A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{sol} (mL/min)	Taille cristallites moyenne (nm)	Sa (µm)	Écart-type Sa (µm)	Sdr (%)
SnDOE2-NM01	35	500	75	2	100	40	16,0	0,66	0,23	2,31
SnDOE2-NM02	35	580	95	5	200	80	17,7	2,15	0,81	7,07
SnDOE2-NM03	55	500	75	2	200	80	5,67	4,49	2,46	14,63
SnDOE2-NM04	55	580	95	5	100	40	20,0	1,27	0,32	2,40
SnDOE2-NM05	55	500	95	5	200	80	9,0	2,79	1,80	8,13
SnDOE2-NM06	55	580	75	2	100	40	18,7	1,64	0,64	4,05
SnDOE2-NM07	35	500	95	5	100	40	14,3	1,27	0,42	2,65
SnDOE2-NM08	35	580	75	2	200	80	18,0	4,64	1,78	15,63
SnDOE2-NM09	55	580	75	5	100	80	19,0	2,89	1,05	4,55
SnDOE2-NM10	55	500	95	2	200	40	6,3	1,34	0,51	7,63
SnDOE2-NM11	35	580	75	5	200	40	18,3	1,04	0,28	3,25
SnDOE2-NM12	35	500	95	2	100	80	15,3	3,42	1,39	16,50
SnDOE2-NM13	35	580	95	2	200	40	19,3	3,01	1,09	2,95
SnDOE2-NM14	35	500	75	5	100	80	16,7	0,72	0,25	2,25
SnDOE2-NM15	55	580	95	2	100	80	8,0	3,16	1,29	13,75
SnDOE2-NM16	55	500	75	5	200	40	19,3	1,02	0,31	4,13

3.1. Influence des paramètres SPPS sur la taille des cristallites

Pour le SnO_2, comme pour le ZnO, l'un des principaux objectifs de l'optimisation est de minimiser la taille moyenne des cristallites pour maximiser la surface réactive. L'analyse a donc été menée avec le critère S/N "le plus petit est le mieux". Comme l'illustre le tableau 3.7, les données expérimentales montrent des tailles de cristallites variant de 5,67 nm (SnDOE2-NM03) à 20 nm (SnDOE2-NM04), confirmant la forte influence des paramètres de projection.

L'analyse des rapports S/N (figure 3.22) révèle une hiérarchie d'influence des facteurs sensiblement différente de celle observée pour le ZnO.

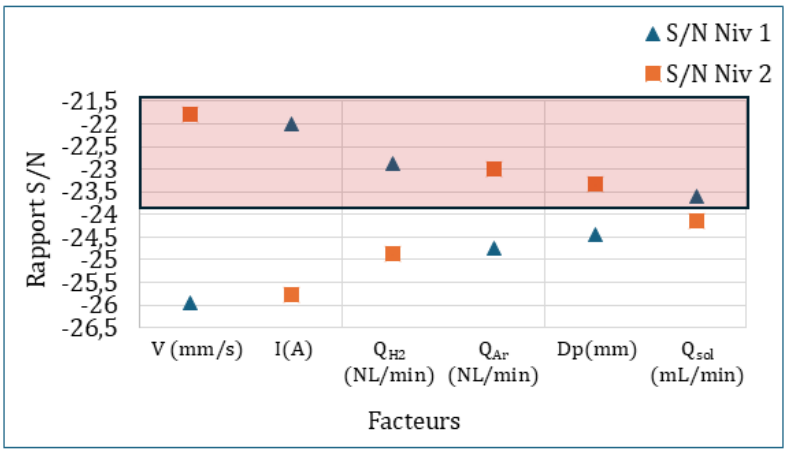


Figure 3. 22 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N obtenu durant la mesure de la taille des cristallites de SnO_2

Le classement des facteurs par ordre d'influence est le suivant :

1. **Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)**
2. **Intensité du courant (I) : 500 A (niveau bas)**
3. **Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 2 NL/min (niveau bas)**
4. **Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau haut)**
5. **Distance de projection (Dp) : 95 mm (niveau haut)**
6. **Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau bas)**

De même, les niveaux optimaux de paramètres pour minimiser la taille des cristallites de SnO_2 (figure 3.23) sont :

- **Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau haut)**
- **Intensité du courant (I) : 500 A (niveau bas)**
- **Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 2 NL/min (niveau bas)**
- Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau haut)
- Distance de projection (Dp) : 95 mm (niveau haut)
- Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau bas)

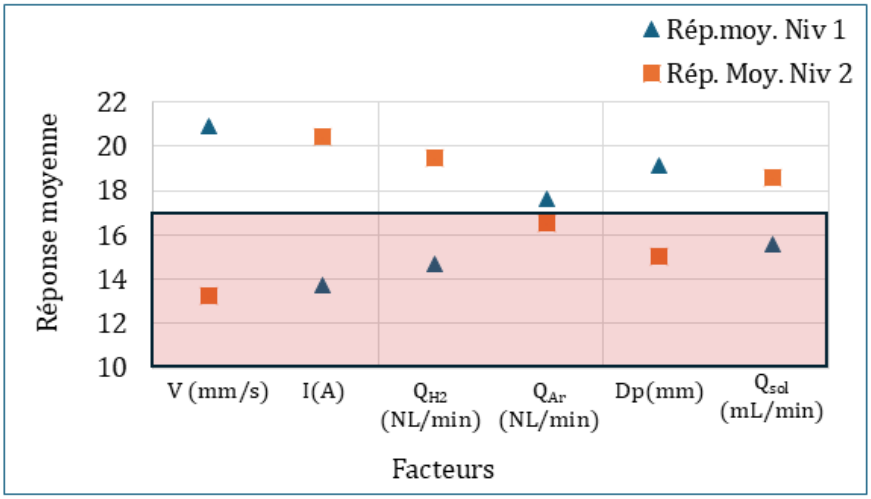


Figure 3. 23 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de la taille des cristallites de SnO_2

L'analyse statistique pour le SnO_2 révèle tout d'abord une convergence totale pour l'ensemble des facteurs : les niveaux optimaux pour la robustesse (S/N) sont également ceux qui minimisent la taille de cristallites moyenne.

L'analyse ANOVA (annexe A, tableau A.7) révèle une hiérarchie des influences différente de celle du ZnO. La **vitesse de balayage (V)** s'avère être le facteur le plus influent, avec une P-value de 0,022 et une contribution de 38,23%. Les paramètres liés à l'enthalpie du plasma jouent également un rôle de premier plan, avec l'**intensité (I)** comme second facteur statistiquement significatif (P-Value = 0,038 ; contribution = 29,63 %) et le **débit d'hydrogène (Q_{H2})** montrant une forte tendance (P-value = 0,121).

Cette observation suggère que pour le système précurseur à base de tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$), la cinétique du dépôt (V) est un paramètre de contrôle plus critiques pour la croissance des grains que la puissance thermique du plasma (I et Q_{H2}).

Ce comportement peut s'expliquer en comparant les cinétiques de décomposition du précurseur et celle de croissance des cristallites. La décomposition du $SnCl_4$ est en effet une réaction plus complexe que celle de l'acétate de zinc et peut impliquer des intermédiaires (tels que des oxychlorures d'étain) dont la transformation en SnO_2 cristallin dépend plus fortement du temps et de la température. Le mécanisme dominant pour le contrôle de la taille des grains ne serait donc pas seulement l'état de fusion de la particule en vol, mais aussi le **temps de frittage à la surface du substrat** après le dépôt.

Une vitesse de balayage élevée (**$V = 200$ mm/s**), qui s'est révélée optimale, minimise le temps pendant lequel un point donné du substrat est directement exposé au jet de plasma chaud. Cette brève exposition thermique empêche donc les nanoparticules de SnO_2, fraîchement déposées, de subir un grossissement ou un frittage excessif sur la surface encore chaude. La forte influence statistique de la vitesse de balayage indique donc que cette croissance de grains post-dépôt est un phénomène majeur, agissant comme une "trempe cinétique" contrôlée par la cinématique du robot de projection.

L'interprétation est soutenue par les niveaux optimaux des facteurs moins influents. Le choix d'un **régime de faible énergie plasma** (confirmé par les optima pour $I = 500$ A, le second facteur significatif, et $Q_{H2} = 2$ NL/min, la plus forte tendance), contribue à limiter l'énergie des particules avant leur impact. Ces réglages agissent en synergie avec la vitesse de balayage pour garantir un régime de trempe efficace et robuste.

3.2. Influence des paramètres SPPS sur la rugosité de surface (Sa) et la surface développée (Sdr)

Pour les capteurs, une surface topographiquement accidentée est souhaitable. La rugosité Sa et l'aire de surface développée Sdr (le rapport de l'aire de surface 3D sur l'aire projetée 2D) sont deux indicateurs de cette complexité. Les deux ont été analysés avec le critère S/N "le plus grand est le mieux". Les résultats montrent une forte corrélation entre les

deux réponses, et l'analyse se concentrera donc sur Sdr qui est un indicateur plus direct de l'amplification de surface.
L'analyse des rapports S/N (figure 3.24) relatifs à la surface développée permet d'identifier les facteurs clés pour la création d'une morphologie poreuse et texturée.

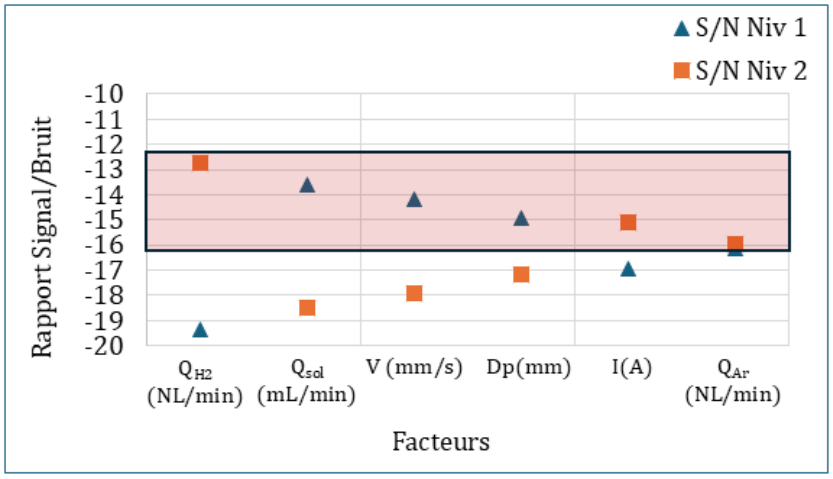


Figure 3. 24 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N relatif à la surface développée des dépôts de SnO_2

Le classement des facteurs par ordre d'influence sur le taux de surface développé est :

1. Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 5 NL/min (niveau 2)
2. Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau 1)
3. Vitesse de balayage (V) : 100 mm/s (niveau 1)
4. Distance de projection (Dp) : 75 mm (niveau 1)
5. Intensité du courant (I) : 580 A (niveau 2)
6. Débit d'argon (Q_{Ar}) : 55 NL/min (niveau 2)

De plus, les niveaux optimaux pour maximiser la surface développée (figure 3.25) sont :

- **Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 2 NL/min (niveau 1)**
- **Débit de solution (Q_{sol}) : 80 mL/min (niveau 2)**
- **Vitesse de balayage (V) : 200 mm/s (niveau 2)**
- Distance de projection (Dp) : 95 mm (niveau 2)
- Intensité du courant (I) : 500 A (niveau 1)
- Débit d'argon (Q_{Ar}) : 35 NL/min (niveau 1)

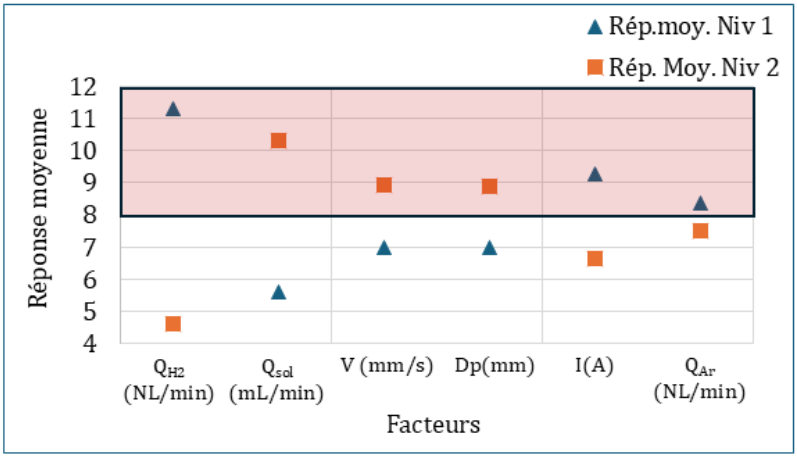


Figure 3. 25 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de la surface développée de SnO_2

Si l'analyse ANOVA (annexe A, tableau A.8) a permis d'identifier les leviers de la performance moyenne (principalement un Q_{H2} faible et un Q_{sol} élevé), l'analyse de la robustesse (S/N) met en lumière un antagonisme fondamental.

En effet, pour les facteurs les plus influents (Q_{H2} et Q_{sol}), les niveaux optimaux pour la moyenne sont **diamétralement opposés** à ceux assurant la robustesse du procédé (S/N).

L'interprétation physique des **paramètres qui maximisent la robustesse (le S/N)**, et donc la répétabilité du procédé, est la suivante : il apparaît que la création d'une surface développée stable est fortement liée à la chimie du plasma ($Q_{H2} = 5$NL/min) et à un apport en solution évitant la surcharge du plasma ($Q_{sol} = 40$ mL/min), ce qui suggère qu'elle soit conditionnée par la nature même du mécanisme de formation des particules.

Un débit d'hydrogène élevé (5 NL/min) crée en effet un plasma à la fois très réducteur et de haute enthalpie [302]. Dans cet environnement, la décomposition du précurseur $SnCl_4$ est extrêmement rapide (voire explosive au niveau des particules concernées), ce qui peut entraîner la formation de coquilles creuses ou de particules fragmentées en raison du dégazage rapide des sous-produit de la réaction (HCl) [303].

Combiné à un faible débit de solution (40 mL/min), qui évite la surcharge thermique du plasma, ce régime favorise probablement une nucléation en phase vapeur, formant des agrégats de nanoparticules très fines avant même l'impact sur le substrat. Ces agrégats "floconneux" se déposent ensuite pour former une structure très poreuse, de type "chou-fleur", caractérisée par une très grande surface développée qui, bien que potentiellement hétérogène à l'échelle microscopique, est produite de manière constante et répétable. Il s'agit d'un mécanisme classique du procédé SPPS pour la création de structures hautement poreuses, particulièrement recherchées pour les applications catalytiques et de détection [302].

Le choix final des paramètres pour cette réponse impose donc un arbitrage stratégique clair : soit privilégier cette configuration robuste pour garantir la fiabilité, soit opter pour la configuration diamétralement opposée (faible Q_{H2}, haut Q_{sol}, etc.) pour viser la plus grande surface développée possible, en acceptant une stabilité de procédé moindre.

3.3. Influence des paramètres SPPS sur l'homogénéité de surface de SnO_2

Comme dans le cas du le ZnO, l'obtention d'un revêtement de SnO_2 homogène est essentielle. L'analyse a été menée en cherchant à minimiser l'écart-type de la rugosité Sa. L'analyse des rapports S/N (figure 3.26) révèle une hiérarchie d'influence très marquée.

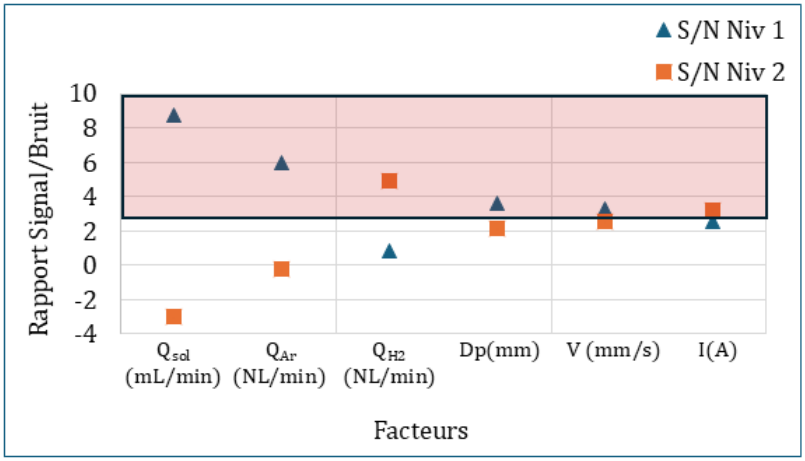


Figure 3. 26 – Effets des paramètres SPPS influant sur le rapport S/N relatif aux écart-types de la rugosité Sa des dépôts de SnO_2

Le classement des facteurs peut donc s'établir suivant cet ordre avec néanmoins une influence considérable pour les 3 premiers facteurs

1. Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau 1)
2. Débit d'argon (Q_{Ar}) : 35 NL/min (niveau 1)
3. Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 5 NL/min (niveau 2)
4. Distance de projection (Dp) : 75 mm (niveau 1)
5. Vitesse de balayage (V) : 100 mm/s (niveau 1)
6. Intensité du courant (I) : 580 A (niveau 2)

De même, les niveaux de paramètres optimaux pour maximiser l'homogénéité et donc minimiser les écarts-types (figure 3.27) sont :

- **Débit de solution (Q_{sol}) : 40 mL/min (niveau 1)**
- **Débit d'argon (Q_{Ar}) : 35 NL/min (niveau 1)**
- **Débit d'hydrogène (Q_{H2}) : 5 NL/min (niveau 2)**
- Distance de projection (Dp) : 75 mm (niveau 1)
- Vitesse de balayage (V) : 100 mm/s (niveau 1)
- Intensité du courant (I) : 500 A (niveau 1)

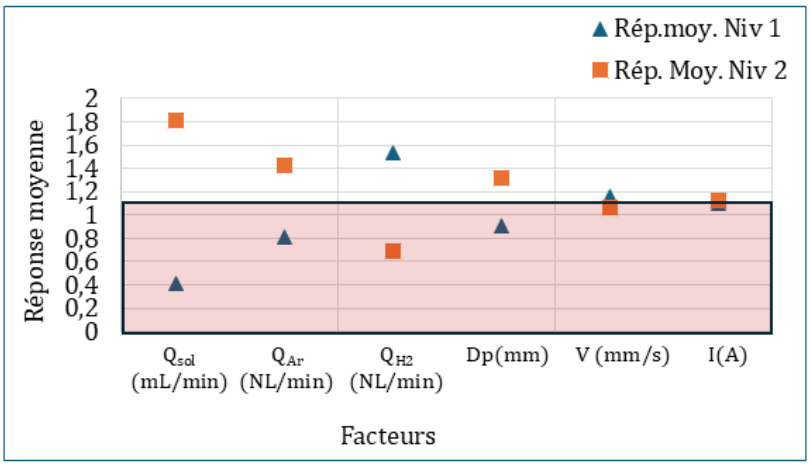


Figure 3. 27 – Effets des paramètres SPPS sur la réponse moyenne de l'écart-type de Sa de SnO_2

Ainsi, dans le cas du SnO_2, l'analyse Taguchi (graphique S/N, figure 3.26) et l'analyse ANOVA convergent. L'ANOVA (annexe A, tableau A.9) montre un modèle statistiquement significatif (P-value globale = 0,033) et confirme que le **débit de solution (Q_{Sol}) est le facteur de contrôle le plus dominant.**

L'analyse de la variance (ANOVA) valide ce rôle prépondérant avec une très haute signification statistique (P-value $=0{,}004 < 0.05$) et une contribution de 61,12%. L'ANOVA identifie également le **débit d'hydrogène (Q_{H2})** comme un second facteur significatif (P-value = 0,049). Cependant, l'analyse S/N (robustesse) montre que l'impact du **débit d'argon (Q_{Ar})** sur la stabilité est plus important que celui de Q_{H2}. Quoi qu'il en soit, cela indique que pour le système $SnCl_4$, le contrôle de l'injection du liquide (Q_{Sol}) est le paramètre clé pour garantir une interaction constante et reproductible entre les gouttelettes et le plasma.

L'interprétation physique est que les propriétés de la solution de $SnCl_4$ (viscosité et tension superficielle élevées) peuvent en effet rendre le processus d'atomisation instable à haut débit. Un débit élevé (80 mL/min), qui correspond au S/N le plus faible, pourrait par exemple entraîner des perturbations du jet liquide, une atomisation irrégulière et une interaction non homogène avec le plasma. Cette instabilité physique se traduit par une chute de robustesse (faible rapport S/N) et un dépôt hétérogène.

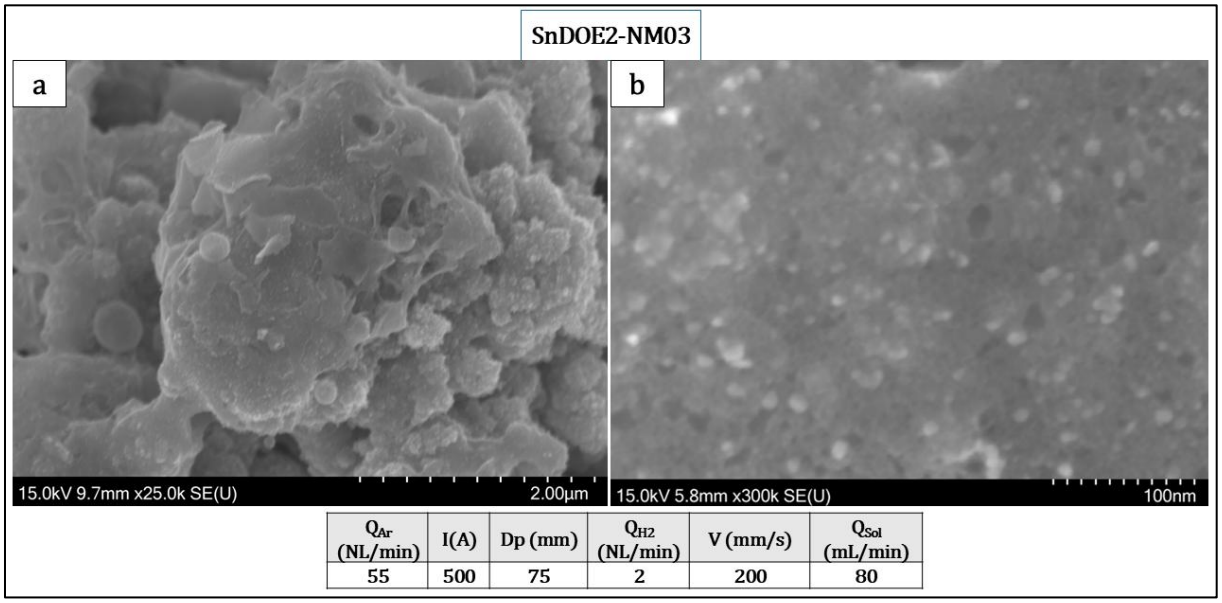
Maintenir un débit faible et stable (40 mL/min), qui s'est révélé être le réglage optimal S/N, est donc la condition pour la fabrication de couches de SnO_2 uniformes et répétables.

Tandis que le débit de solution est le levier principal, les réglages optimaux de robustesse des autres paramètres, comme un **faible débit d'argon** (niveau 1, deuxième facteur S/N le plus influent), contribuent à créer un régime de traitement stable où chaque gouttelette est traitée de manière identique, menant à une uniformité macroscopique optimale.

3.4. Exemples de caractérisation MEB des dépôts de SnO_2 du plan de Taguchi

L'analyse MEB confirme les mécanismes spécifiques identifiés pour le SnO_2.

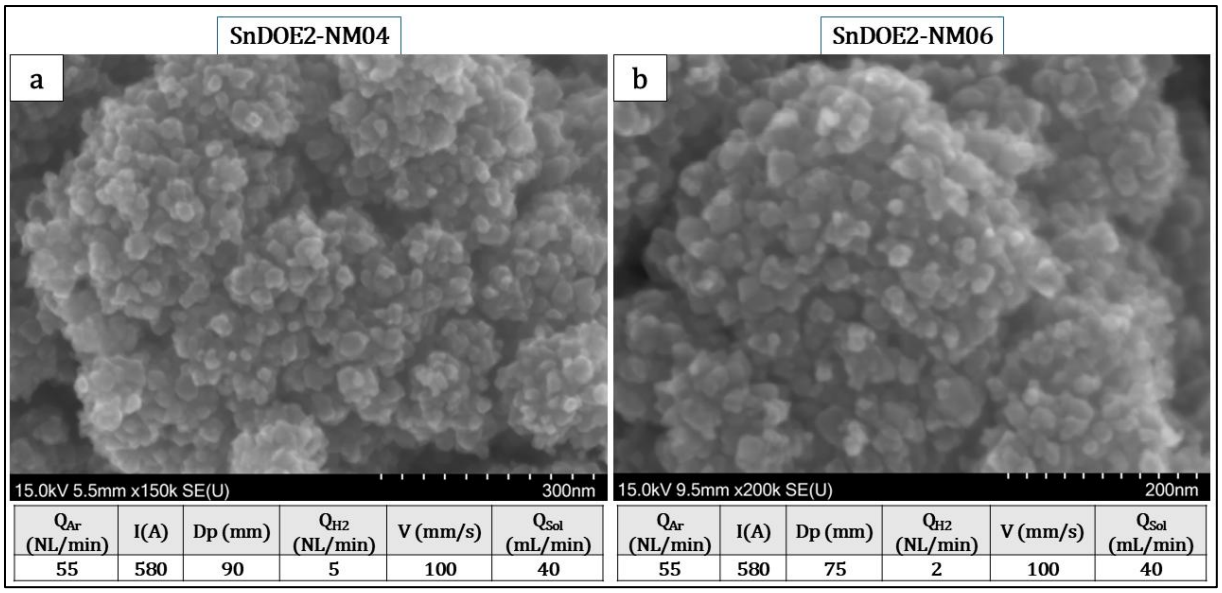
- **Validation du contrôle cinétique (taille des cristallites) :**
  - **Régime de "trempe cinétique" (V=200 mm/s)** : l'essai **SnDOE2-NM03** (Figure 3.28), combinant V élevée et faible énergie, montre des grains très fins (< 6 nm), confirmant que la vitesse rapide a efficacement inhibé la croissance cristalline post-dépôt.



Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	500	75	2	200	80

Figure 3. 28 – Micrographies MEB de l'essai 3 de SnO_2 à grossissement x25k (a) et x300k (b) (trempe cinétique : grains très fins)

  - **Régime à faible vitesse (V=100 mm/s)** : les essais **SnDOE2-NM04** et **NM06** (figure 3.29) présentent des grains nettement plus gros (> 18 nm), illustrant l'effet du frittage induit par le temps d'exposition thermique plus long sur le substrat chaud.

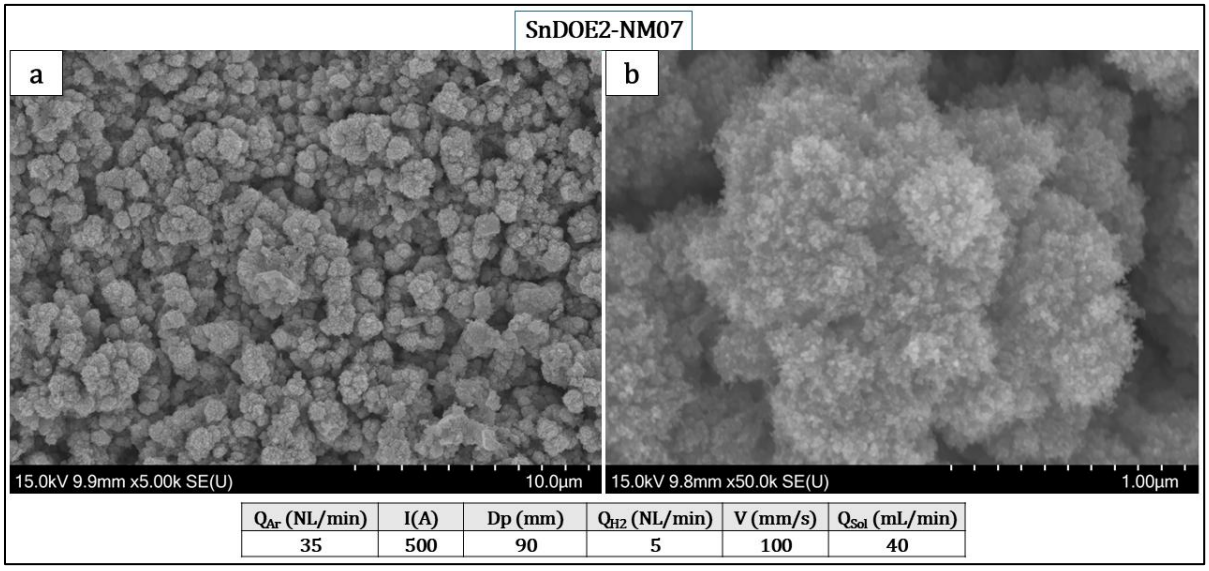


Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	580	90	5	100	40

Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	580	75	2	100	40

Figure 3. 29 – Micrographies MEB des essais 4 (a) et 6 (b) de SnO_2 (faible vitesse : frittage, grains plus gros)

- **Validation du mécanisme de nucléation chimique (surface développée) :**
  - **Conditions optimales pour Sdr robuste (Q_{H2} élevé, Q_{sol} faible)** : l'essai **SnDOE2-NM07** (figure 3.30), représentatif de ces conditions, montre la morphologie caractéristique en **"chou-fleur"** ou **"floconneuse"**, composée d'agglomérats poreux vraisemblablement formés par nucléation et agrégation en phase vapeur avant l'impact.

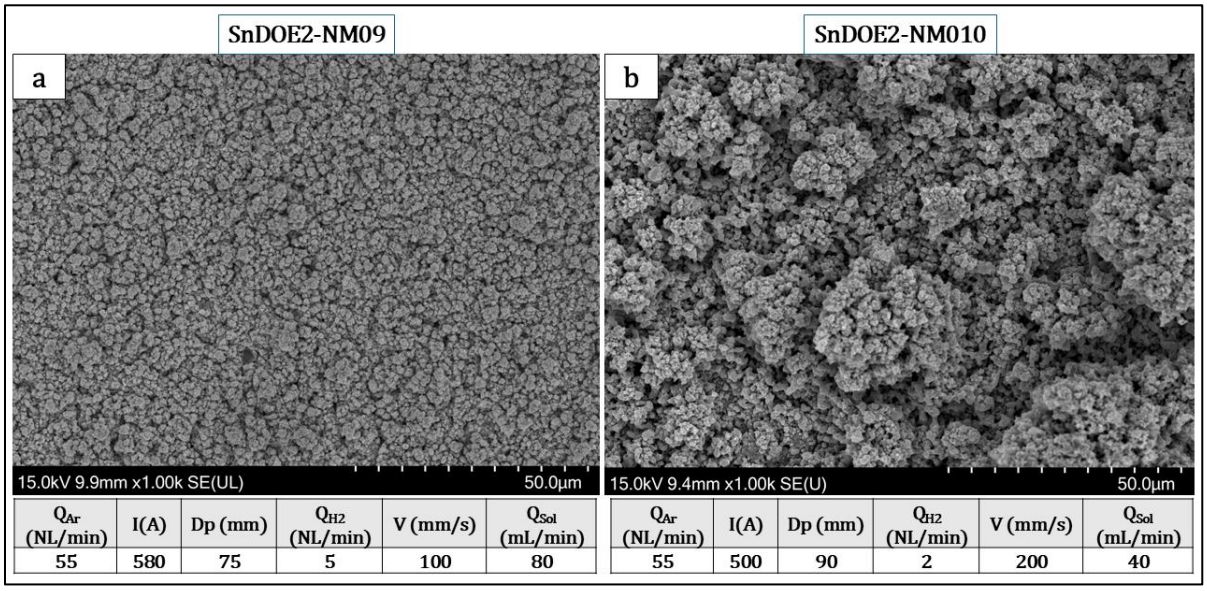


Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
35	500	90	5	100	40

Figure 3. 30 – Micrographies MEB de l'essai 7 de SnO_2 à grossissement x5k (a) et x50k (b) (nucléation : morphologie "chou-fleur")

  - **Exemple de différences de topographies** : les essais **SnDOE2-NM09** et **NM10** (figure 3.31 a et b), ont été réalisé respectivement avec des niveaux hauts et bas de Q_{Sol} et de Q_{H2}. Ces deux conditions produisent des dépôts à l'aspect

topographique différents. Les conditions de l'essai 9 (figure 3.31a – conditions défavorables à Sdr robuste), produisent un dépôt beaucoup plus dense et relativement plat, suggérant un mécanisme de dépôt couche par couche plutôt qu'une agrégation en vol. À l'opposé, les conditions de l'essai 10 (figure 3.31b) produisent une topographie de dépôt beaucoup plus développée et poreuse (tout en présentant une nanocristallinité acceptable ~13 nm) suggérant un mécanisme de nucléation des nanoparticules de SnO_2.



Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	580	75	5	100	80

Q_{Ar} (NL/min)	I(A)	Dp (mm)	Q_{H2} (NL/min)	V (mm/s)	Q_{Sol} (mL/min)
55	500	90	2	200	40

Figure 3. 31 – Micrographies MEB des essais 9 (a) et 10 (b) de dépôts de SnO_2 (opposition de deux topographies de surface différentes en fonction des paramètres d'essai)

- **Visualisation du compromis "fonction récepteur" vs. "fonction transducteur" :**
  - **Optimisation "récepteur"** : la morphologie très ouverte et poreuse de SnDOE2-NM07 (figure 3.30) maximise la surface spécifique et l'accès du gaz.
  - **Optimisation "transducteur"** : la morphologie dense et nanocristalline de SnDOE2-NM03 (Figure 3.28) favorise le transport de charge efficace.
  - **Compromis "récepteur" – "transducteur" :** la morphologie très ouverte, poreuse et avec une nanocristallinité acceptable de SnDOE2-NM10 (figure 3.31b) illustre bien la possibilité de compromis entre les deux fonctions recherchées.

3.5. Conclusion de l'étude des effets des paramètres SPPS sur les dépôts de SnO_2 : recettes d'optimisation

L'analyse du procédé de synthèse des dépôts de SnO_2 révèle qu'il est sensible à d'autres facteurs que ceux identifiés dans le cas du ZnO. L'analyse ANOVA le prouve :

- La **taille des cristallites** (annexe A, tableau A.7) est principalement contrôlée par la **cinétique**, la **vitesse de balayage (V)** étant le facteur le plus influent (P-value = 0,022), devant l'intensité (I).
- L'**homogénéité** (annexe A, tableau A.9) est presque exclusivement dépendante du **débit de solution (Qsol)** (P-value = 0,004 ; 61 % de contribution).
- La **surface développée (Sdr)** (annexe A, tableau A.8) est, quant à elle, fortement liée à la chimie du plasma, via le **débit d'hydrogène (Q_{H2})** (P-value = 0,019 ; 55 % de contribution).

Le tableau 3.8 ci-dessous récapitule les configurations optimales pour la **robustesse (S/N maximal)** de chaque réponse étudiée et met en évidence les conflits expérimentaux.

Tableau 3. 8 – Configurations optimales pour la robustesse (S/N) de chaque réponse étudiée pour SnO_2

Facteur	Maximiser le taux de surface développé	Maximiser l'homogénéité	Minimiser la taille des cristallites
I(A)	580	580	500
Q_{H2} (NL/min)	5	5	2
Q_{Ar} (NL/min)	55	35	55
Dp (mm)	75	75	95
Q_{Sol} (mL/min)	40	40	80
V (mm/s)	100	100	200

En tenant compte de ces sensibilités spécifiques et en priorisant à nouveau la finesse de la microstructure, deux jeux de paramètres représentant des compromis différents sont donc proposés pour la fabrication des capteurs à base de SnO_2 :

1. **SnD2P-Opti1 (optimisation de la nanocristallinité et surface développée)** :

Cette configuration vise un compromis entre une taille de grain faible et une surface d'échange élevée (moyenne Sdr).

- Elle utilise le **régime de faible énergie plasma (I=500 A, Q_{H2}=2 NL/min)**. Ce réglage de Q_{H2} est synergique : il est optimal (S/N) pour favoriser l'obtention de cristallites de petites tailles de manière robuste et il s'agit du facteur statistiquement le plus influent (P-value = 0,019) pour maximiser la moyenne de la surface développée (Sdr).

- Pour renforcer l'obtention d'une surface développée, le **débit de solution est fixé à son niveau élevé (80 mL/min)**, ce qui correspond à la plus forte tendance (P-value = 0,075) pour cette même réponse.
  - Le compromis principal est fait sur la **vitesse de balayage au niveau bas (100 mm/s)**, qui est l'opposé du réglage optimal (V=200 mm/s) pour la nanocristallinité.

  - Q_{Ar} : 55 NL/min (niveau 2)
  - I : 500 A (niveau 1)
  - Dp : 95 mm (niveau 2)
  - Q_{H2} : 2 NL/min (niveau 1) – optimisation de S/N nanocristallinité et moyenne Sdr
  - V : 100 mm/s (niveau 1) – compromis
  - Q_{sol} : 80 mL/min (niveau 2) – optimisation Sdr.

2. **SnD2P-Opti2 (optimisation de la nanocristallinité et de l'homogénéité)** :

Cette configuration est conçue pour obtenir les cristallites les plus fines possibles de manière robuste, tout en intégrant le paramètre le plus critique pour l'homogénéité et en conservant une surface développée acceptable.

- Elle utilise la configuration S/N optimale quasi-complète pour la nanocristallinité : une **vitesse de balayage maximale** (V = 200 mm/s, facteur dominant P-value = 0,022) et **un régime de faible énergie** (I = 500 A, P = 0,038).
- Fait notable, cette configuration intègre également un **débit de solution minimal (40 mL/min niveau 1)**. Ce réglage est non seulement optimal (S/N) pour la finesse des grains, mais il est aussi le **facteur statistiquement le plus influent (P-value = 0,004)** pour garantir l'homogénéité (annexe A, tableau A.9).

Cette configuration représente donc une synergie intelligente : elle maximise la performance sur la microstructure fine (en optimisant V et I) tout en contrôlant le paramètre le plus critique pour l'uniformité du film (Q_{sol}). Le seul compromis est fait sur la Sdr moyenne, qui est sacrifiée au profit de l'homogénéité (bien que la topographie de surface reste acceptable (paramètres de l'essai SnDOE2-NM10)).

- Q_{Ar} : 55 NL/min (niveau 2)
- I : 500 A (niveau 1)
- Dp : 95 mm (niveau 2)
- Q_{H2} : 2 NL/min (niveau 1)
- V : 200 mm/s (niveau 2) – optimisation S/N et ANOVA nanocristallinité
- Q_{sol} : 40 mL/min (niveau 1) – optimisation S/N nanocristallinité et optimisation S/N et ANOVA homogénéité.

La discussion sur ces choix (section III) mettra en évidence la sensibilité particulière du système SnO_2, prouvé par l'ANOVA : la nanostructure est dominée par la vitesse de balayage (V), la topographie de surface par le débit d'hydrogène (Q_{H2}), et l'homogénéité par le débit de solution (Q_{sol}).

III. Comparaison des processus de formation des dépôts de ZnO et SnO_2 : implications pour la fabrication des capteurs

L'analyse distincte des systèmes ZnO et SnO_2 a permis de définir des stratégies d'optimisation spécifiques à chaque matériau. Cette section finale a donc pour but de comparer directement ces stratégies, de tirer des conclusions plus générales sur le procédé SPPS, et de formuler des recommandations claires pour la fabrication des prototypes de capteurs.

1. Comparaison des facteurs d'influence : ZnO vs SnO_2

Les études séparées des processus de formation des deux dépôts d'oxydes à base de ZnO et SnO_2 révèlent des comportements distincts face aux mêmes variations de paramètres de procédé.

La conclusion la plus importante de ces deux études est que l'optimisation du procédé SPPS est **fortement dépendante de la nature chimique du système précurseur-solvant**. L'analyse ANOVA prouve que la hiérarchie des facteurs d'influence est radicalement différente :

- Dans le cas de **ZnO** synthétisé à partir de l'acétate de zinc, **le procédé est dominé par la thermodynamique du plasma**. L'analyse ANOVA (annexe A, tableau A.3) a prouvé que l'énergie du plasma via l'**intensité du courant (I)** (P-value = 0,037), est le levier principal pour ajuster la taille des cristallites, soutenu par la forte tendance du **débit d'hydrogène (Q_{H2})**. Le facteur limitant qui détermine la formation de ZnO serait donc la température maximale atteinte par les nanoparticules en vol qui doit être minimisée afin d'éviter leur fusion et leur coalescence. En revanche, les analyses pour la rugosité et l'homogénéité (annexe A, tableaux A.4 et A.5) se sont révélées **non statistiquement significatives**, indiquant que le contrôle de la topographie est moins direct et que le conflit de procédé (observé sur les S/N) n'est pas statistiquement prouvé.
- Dans le cas de **SnO_2** synthétisé à partir du tétrachlorure d'étain, **le procédé semble dominé par la cinétique de dépôt et la stabilité de l'alimentation en solution**. L'analyse ANOVA (annexe A, tableau A.7 a démontré que la **vitesse de balayage (V)** (P-value = 0,022) est le facteur le plus critique pour la taille des cristallites, plus influent que l'intensité (I), soit la **durée d'exposition thermique**. Le processus limitant semble être le frittage et la croissance des grains à la surface du substrat, qui doivent être minimisés en choisissant un temps d'exposition court. Parallèlement, l'homogénéité (annexe A, tableau A.9) est statistiquement dominée par le **débit de solution** (Q_{sol}, P-value = 0,004), et la topographie de surface (Sdr, annexe A, tableau A.8) par le débit d'hydrogène (Q_{H2}, P-value =0,019).

Cette différence fondamentale provient très probablement des chemins réactionnels distincts qui prévalent respectivement dans la pyrolyse de l'acétate de zinc et dans l'hydrolyse/pyrolyse du tétrachlorure d'étain.

Concernant la morphologie de surface (rugosité, surface développé), les conclusions divergent également. Pour le SnO_2, il est statistiquement prouvé que les paramètres liés à la solution (Q_{sol}) et à la chimie du plasma (Q_{H2}) sont très influents. Pour le ZnO, ces même facteurs, bien que n'ayant pas montré d'influence statistiquement significatives, montrent les mêmes tendances que pour SnO_2. Cela suggère que les mécanismes généraux de formation de revêtements poreux (fragmentation des particules, évaporation incomplète) sont similaires, mais que les conditions expérimentales précises nécessaires pour les activer dépendent du matériau.

En conclusion, cette analyse renforce l'idée qu'il n'existe pas de recette "universelle" pour l'optimisation des dépôts préparés par la technique SPPS. Chaque système chimique nécessite sa propre étude d'optimisation pour comprendre non seulement les mécanismes spécifiques de formation du revêtement, mais aussi identifier les facteurs de contrôle clés, et également les potentiels conflits entre la performance et la fiabilité (robustesse) du procédé.

2. Recommandations finales pour l'élaboration des couches sensibles

Cette étude d'optimisation a été menée avec l'objectif final de définir des protocoles de fabrication robustes pour des couches sensibles de capteurs de gaz. Les microstructures optimisées ont des implications directes sur les performances attendues : **des cristallites de tailles nanométriques** devraient augmenter la sensibilité, tandis qu'une **rugosité et une surface développée élevée** devraient améliorer la cinétique de détection (les temps de réponse) en augmentant le niveau de turbulence superficiel associée à une meilleur surface d'échange facilitant ainsi la diffusion du gaz.
Les analyses ANOVA et S/N (méthode de Taguchi) ont permis de définir des compromis rationnels, en révélant que chaque système chimique (ZnO vs. SnO_2) possède des mécanismes de contrôle statistiquement prouvés et des hiérarchies d'influence distinctes.

Le tableau 3.9 récapitule les quatre configurations optimisées qui sont retenues pour la fabrication des dispositifs capteurs fonctionnels qui seront testés dans le chapitre suivant.

Tableau 3. 9 – Jeux de paramètres SPPS optimisés recommandés pour la fabrication de capteurs à base de ZnO et SnO_2

Paramètre	ZnD2P-Opti1	ZnD2P-Opti2	SnD2P-Opti1	SnD2P-Opti2
Q_{Ar} (NL/min)	55	55	55	55
I (A)	500	500	500	500
Dp (mm)	95	75	95	95
Q_{H2} (NL/min)	2	2	2	2
V (mm/s)	100	100	100	200
Q_{sol} (mL/min)	80	80	80	40
Objectif prioritaire	Nanocristallinité et rugosité (compromis)	Nanocristallinité et homogénéité (compromis)	Compromis nancristallinité et surface développé (Sdr et Sa)	Nanocristallinité et homogénéité (compromis)

Ces jeux de paramètres constituent le principal résultat de cette étude d'optimisation. Ils permettent de définir des "protocoles" précis, basés sur une analyse ANOVA de la **performance** (moyenne) et une analyse S/N de la **robustesse**.

La prochaine étape de ce travail consistera à utiliser ces paramètres pour déposer les oxydes sur des substrats fonctionnalisés et à évaluer de façon rationnelle les performances de détection des capteurs ainsi produits. Cette validation expérimentale permettra de confirmer la pertinence des microstructures optimisées et de clore la boucle reliant les paramètres du procédé, la structure du matériau et la fonctionnalité du dispositif.

3. Caractérisations structurales des couches optimisées

3.1. Validation morphologique des configurations optimisées

Cette section présente l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des quatre configurations de paramètres optimisées (Opti-1 et Opti-2 pour chaque oxyde). L'objectif est de valider expérimentalement que les microstructures obtenues correspondent bien aux objectifs visés (nanocristallinité, homogénéité, surface développée) et de confirmer les mécanismes physiques interprétés à partir de l'analyse statistique.

3.1.1. Dépôts de ZnO

Pour le ZnO, les configurations -Opti1 et -Opti2 visaient à obtenir des grains fins tout en ayant un compromis entre l'homogénéité et la rugosité du dépôt.

- **ZnD2P-Opti1 (priorité nanocristallinité & rugosité) :** l'objectif de cette configuration était de conserver une microstructure nanométrique tout en favorisant une rugosité élevée. Les images MEB (figure 3.32) **valident pleinement ce compromis**. La morphologie est très texturée et poreuse, composée d'agglomérats de particules sphériques. À fort grandissement, on confirme que ces agglomérats sont bien constitués de **nanoparticules primaires**. Les compromis faits sur la vitesse et le débit de solution ont donc réussi à générer la topographie tridimensionnelle recherchée.

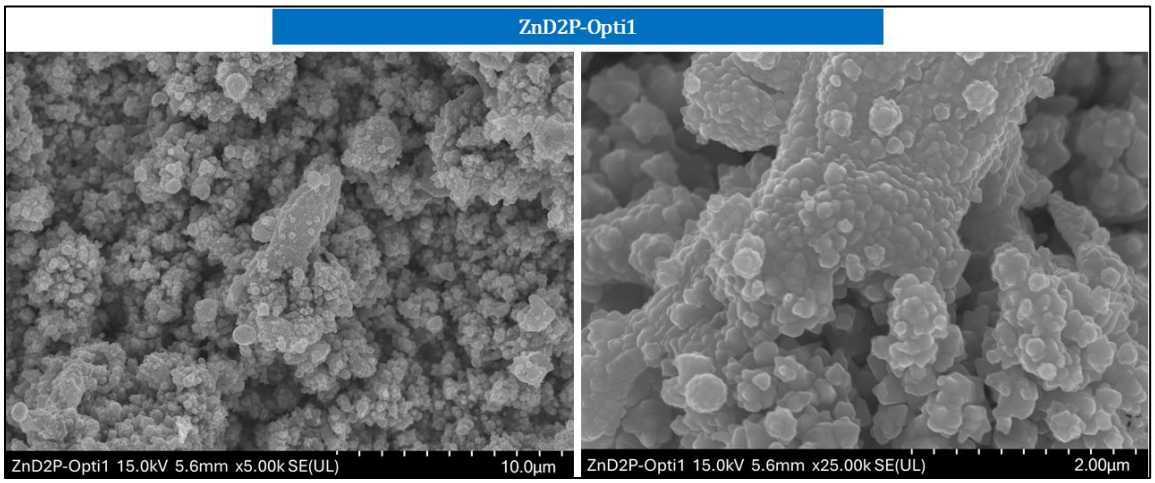


Figure 3. 32 – Micrographies MEB du dépôt de ZnO obtenu par le protocole -Opti1

- **ZnD2P-Opti2 (priorité nanocristallinité & homogénéité)** : Cette configuration visait à obtenir un film uniforme tout en maximisant la nanocristallinité. L'observation MEB (figure 3.33) montre un dépôt relativement **plat et homogène** sur la surface observée. À fort grandissement, la surface se révèle être constituée d'un tapis de **grains extrêmement fins et densément empilés**. Cela confirme que le choix d'une distance de projection courte (Dp = 75 mm), identifié comme un facteur clé pour l'homogénéité, a été un levier de contrôle efficace.

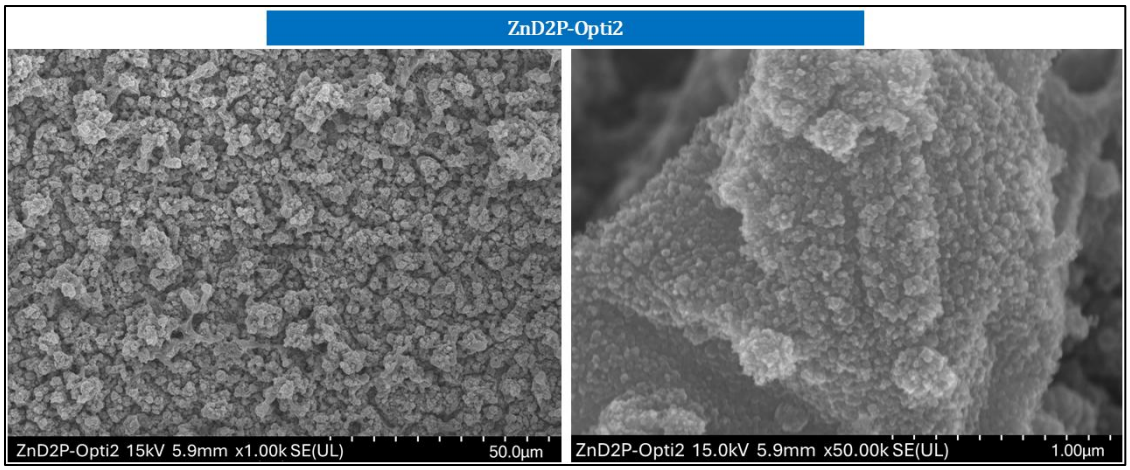


Figure 3. 33 – Micrographies MEB du dépôt de ZnO obtenu par le protocole -Opti2

3.1.2. Dépôts de SnO_2

Pour le SnO_2, les objectifs étaient plus distincts : l'un visait un compromis entre une surface la plus développée possible sans sacrifier l'obtention de grains fins, l'autre une nanocristallinité et une homogénéité de topographie de surface maximale.

- **SnD2P-Opti1 (compromis entre nanocristallinité et surface développée)** Cette configuration devait produire une structure très poreuse. La morphologie est une **structure ouverte en "chou-fleur"**, composée de gros agglomérats sphériques eux-mêmes constitués d'un enchevêtrement de nanoparticules. C'est la signature typique d'un dépôt à très haute surface spécifique, confirmant le mécanisme de formation par **agrégats "floconneux"** en phase vapeur. Les images MEB (figure 3.34) valident donc l'interprétation physique présentée dans l'analyse statistique.

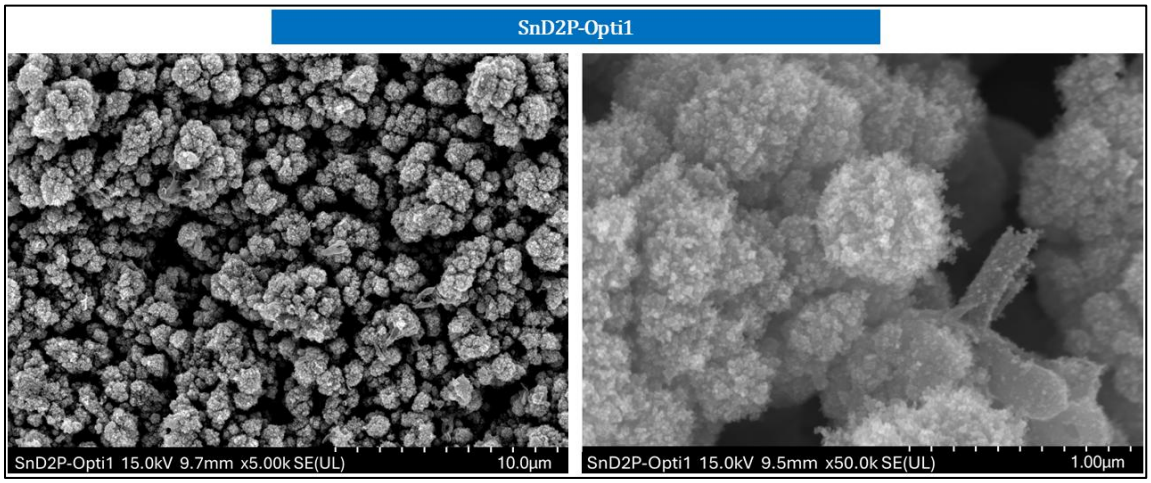


Figure 3. 34 – Micrographies MEB du dépôt de SnO_2 obtenu par le protocole -Opti1

- **SnD2P-Opti2 (priorité à l'obtention d'une nanocristallinité robuste et une homogénéité de la topographie de surface) :** l'objectif ici était d'obtenir les grains les plus fins possibles de manière stable. La microstructure observée (figure 3.35) est **dense, uniforme et composée de grains extrêmement fins**. Cette morphologie valide l'efficacité du **régime de "trempe cinétique"**. La vitesse de balayage très élevée (V =

200 mm/s), identifiée comme le facteur le plus critique pour la robustesse de cette réponse, a bien inhibé la croissance granulaire et "figé" une structure nanocristalline.

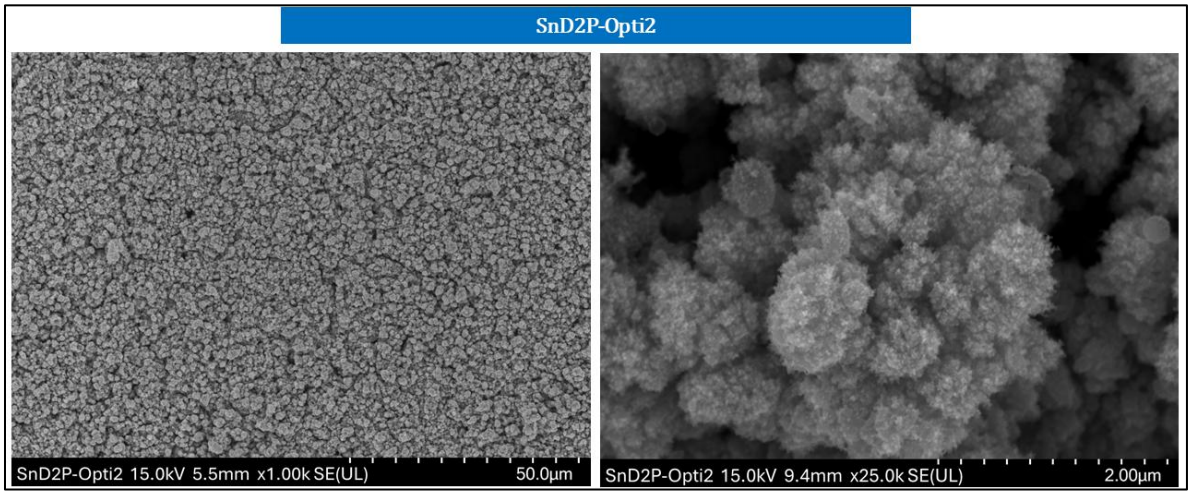


Figure 3. 35 – Micrographies MEB du dépôt de SnO2 obtenu par le protocole -Opti2

En conclusion, la caractérisation morphologique des quatre dépôts optimisés est en **accord avec les prédictions de l'analyse Taguchi**. Cela valide non seulement la pertinence des jeux de paramètres sélectionnés, mais aussi la compréhension des mécanismes physiques qui lient les paramètres du procédé à la microstructure finale du matériau.

3.2. Validation de la nanocristallinité des configurations optimisées

Cette section présente l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été menée sur les quatre configurations optimisées (Opti-1 et Opti-2 pour chaque oxyde) afin d'identifier les phases cristallines formées et d'évaluer le caractère nanocristallin des dépôts, un objectif clé de cette étude. L'analyse qualitative de la largeur des pics de diffraction permet en effet d'estimer la taille des cristallites, un pic large étant la signature d'une structure nanométrique.

3.2.1. Identification des phases cristallines

Pour l'ensemble des quatre configurations, l'analyse des diffractogrammes révèle la formation de **dépôts monophasés et bien cristallisés**, directement sur les substrats d'alumine (Al_2O_3).

- **Dépôts de ZnO (ZnD2P-Opti1 et ZnD2P-Opti2) :** Les pics de diffraction (figures 3.36 et 3.37) correspondent parfaitement à la structure hexagonale wurtzite de la **zincite (ZnO)**, conformément à la fiche de référence (PDF 01-071-6424). Aucune phase secondaire ou précurseur résiduel n'est détecté. Les pics intenses et très fins correspondent au substrat monocristallin de corindon (Al_2O_3).

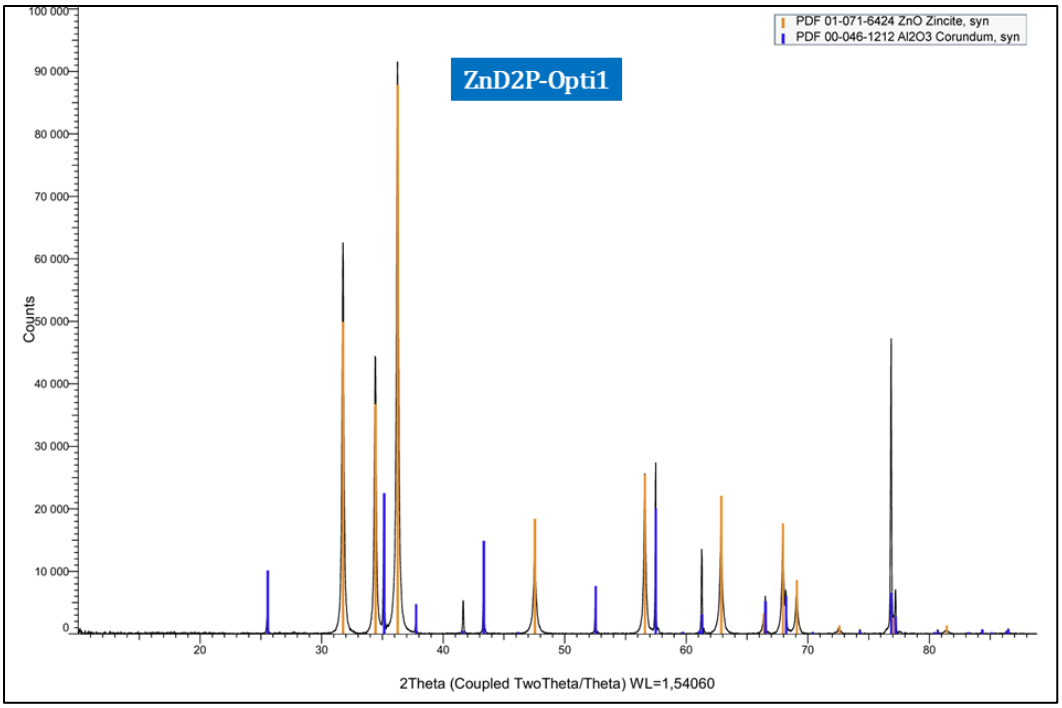


Figure 3. 36 – Diffractogramme du dépôt de ZnO réalisé à partir du protocole -Opti1

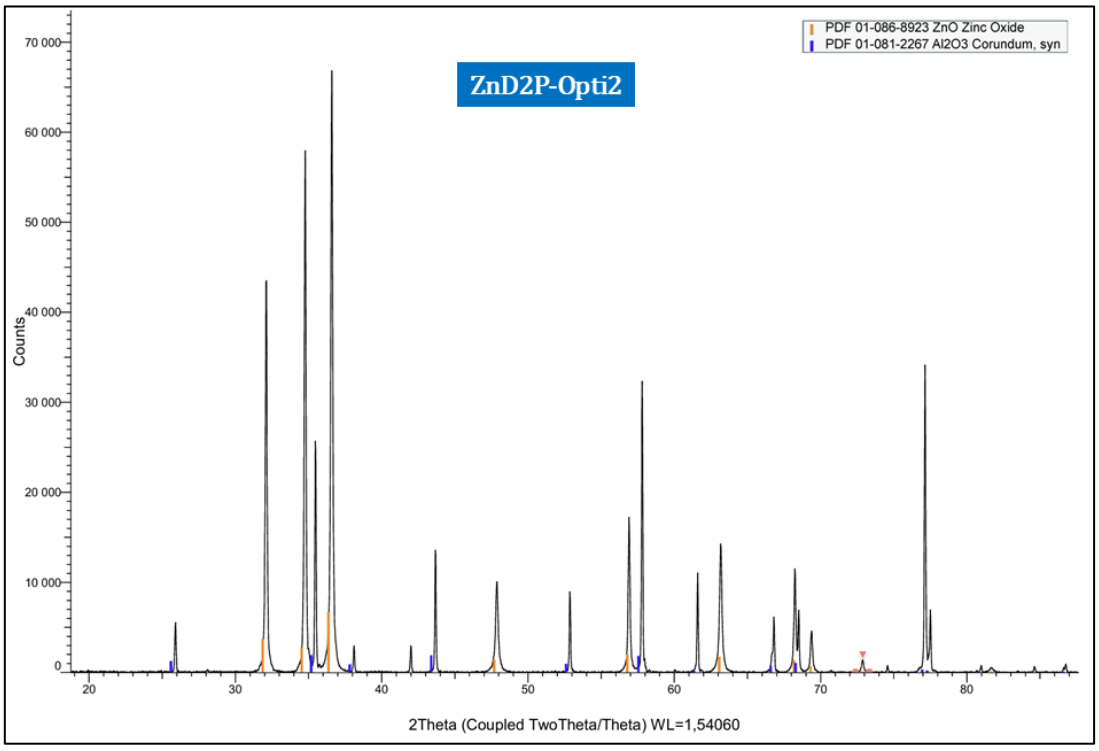


Figure 3. 37 – Diffractogramme du dépôt de ZnO réalisé à partir du protocole -Opti2

- **Dépôts de SnO_2 (SnD2P-Opti1 et SnD2P-Opti2) :** Les diffractogrammes (figures 3.38 et 3.39) montrent que les dépôts sont constitués de **dioxyde d'étain (SnO_2) pur** dans sa phase rutile, dite cassitérite (PDF 01-077-3163).

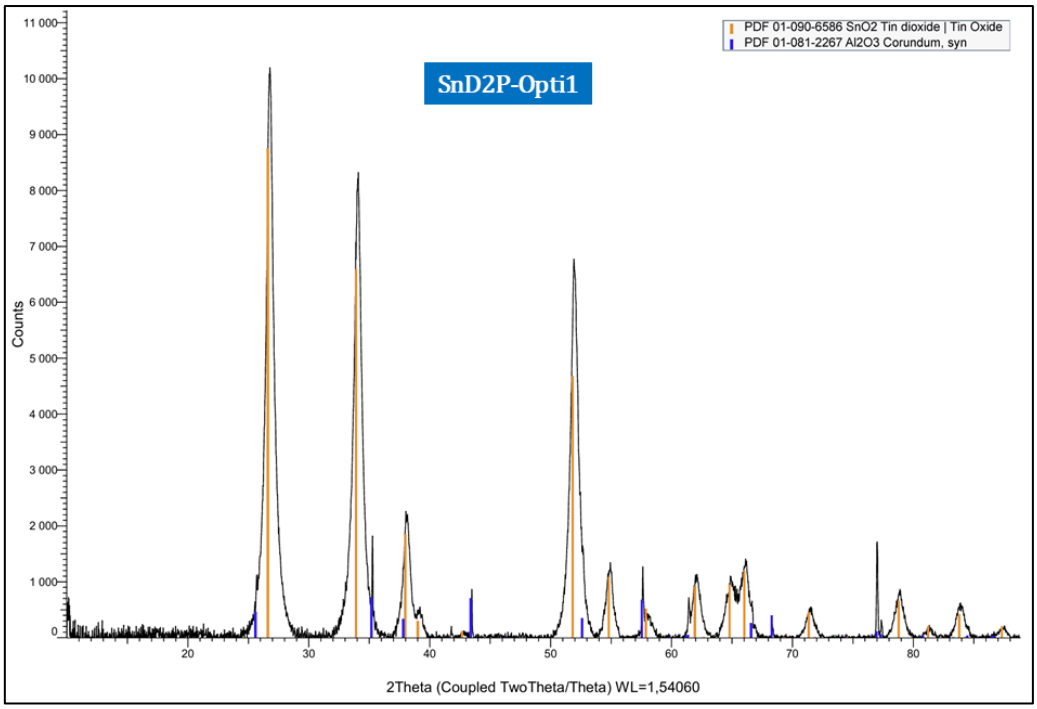


Figure 3. 38 – Diffractogramme du dépôt de SnO_2 réalisé à partir du protocole -Opti1

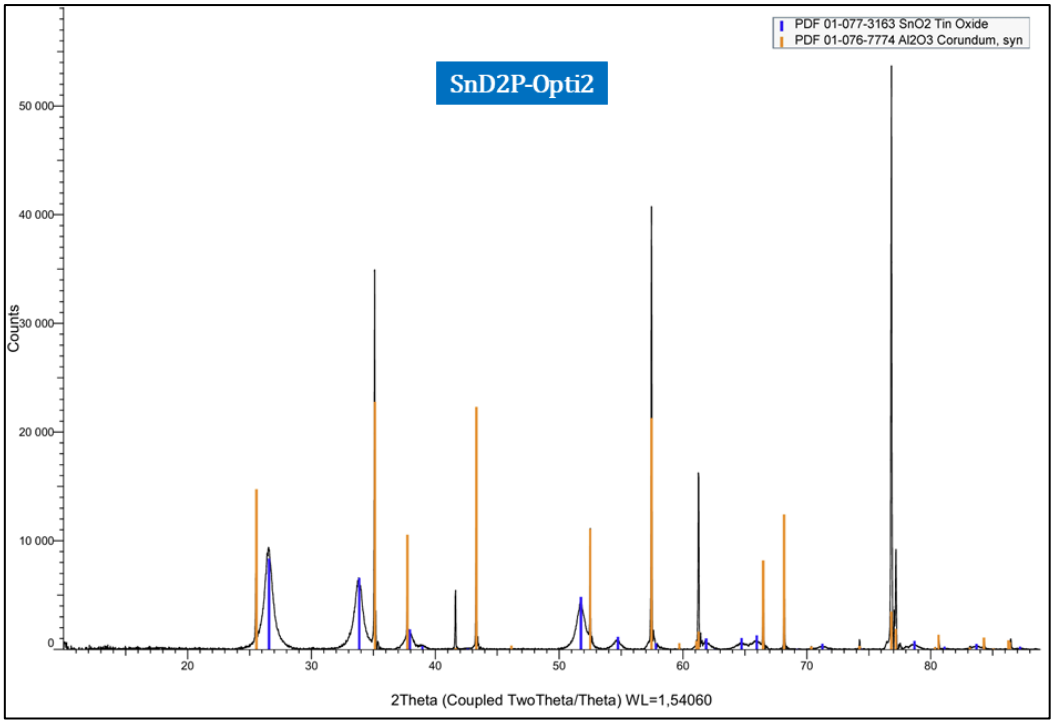


Figure 3. 39 – Diffractogramme du dépôt SnO_2 réalisé à partir du protocole -Opti2

3.2.2. Analyse de la nanocristallinité

L'observation la plus importante de ces analyses concerne la largeur des pics de diffraction. Pour tous les échantillons, les pics appartenant aux couches de ZnO ou de SnO_2 sont **significativement larges** en comparaison des pics extrêmement fins et intenses du substrat. Cette observation est une preuve qualitative directe du **caractère nanocristallin** de tous les dépôts synthétisés.
La comparaison entre les configurations est particulièrement instructive :

- Pour le **ZnO**, les deux configurations -**Opti1** et -**Opti2** présentent des pics larges de largeur similaire, confirmant que les deux régimes de faible énergie ont été efficaces pour produire une nanostructure.

- Pour le **SnO_2**, la différence est plus marquée. La configuration **SnD2P-Opti2**, qui visait la **priorité absolue à la nanocristallinité**, présente visiblement les **pics de diffraction les plus larges de toute l'étude**. Ceci est une validation expérimentale spectaculaire, indiquant que cette configuration a produit les cristallites les plus fines. Ce résultat confirme l'efficacité du régime de **"trempe cinétique"**, où la vitesse de balayage très élevée a inhibé la croissance cristalline. Le dépôt **SnD2P-Opti1**, bien que nanocristallin, montre des pics légèrement plus fins, ce qui est cohérent avec sa configuration de compromis.

La taille moyenne des cristallites (D) a été estimée à partir du logiciel d'analyse Diffrac EVA pour chaque configuration à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, en utilisant l'équation de Scherrer. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 3.7 et confirment de manière quantitative les interprétations qualitatives.

Tableau 3. 10 – Taille moyenne des cristallites (en nm) estimée par l'équation de Scherrer

Configuration	Taille de cristallites moyenne (nm)	Ecart-type (nm)
ZnD2P-Opti1	38,7	4,6
ZnD2P-Opti2	42	5,4
SnD2P-Opti1	17,1	4,5
SnD2P-Opti2	13,7	1,3

L'analyse quantitative des tailles de cristallites valide et affine les conclusions de l'étude d'optimisation. En effet, tous les dépôts présentent une taille de cristallite moyenne inférieure à 50 nm, confirmant que les quatre protocoles produisent bien des **revêtements nanostructurés**.

- **Pour le SnO_2, la validation est sans ambiguïté**. La configuration **SnD2P-Opti2**, qui correspondait à l'optimum de robustesse sans conflit, produit les **cristallites les plus fines (13,7 nm)** avec de très loin le plus faible écart-type. Cela confirme de manière chiffrée l'efficacité du régime de "trempe cinétique" (haute vitesse de balayage) pour inhiber la croissance cristalline pour ce matériau. La configuration de compromis

SnD2P-Opti1 donne des grains légèrement plus gros (17,1 nm), ce qui est cohérent. De plus, l'analyse par affinement (TOPAS) confirme ces ordres de grandeur, avec des tailles de 11,1 nm et 11,7 nm pour Opti1 et Opti2 respectivement.

- **Pour le ZnO, les résultats sont plus nuancés.** Les deux configurations produisent des grains de taille similaire et relativement élevée (autour de 40 nm). De manière inattendue, la configuration **ZnD2P-Opti2**, qui visait un compromis avec l'homogénéité, produit des grains légèrement plus gros que l'Opti-1. Cela suggère que pour le ZnO, la taille des cristallites est moins sensible aux variations de paramètres cinétiques (comme la distance de projection) et reste principalement contrôlée par le régime de faible énergie plasma commun aux deux configurations. L'écart-type élevé pour les deux échantillons confirme également une moindre robustesse du procédé pour le contrôle de la nanostructure du ZnO par rapport au SnO_2. L'analyse par affinement TOPAS suggère par ailleurs la présence potentielle de **lacunes d'oxygène**, proposant des formules de $ZnO_{0,87}$ et $ZnO_{0,78}$, un point crucial pour les propriétés de détection.

En conclusion, l'analyse DRX valide que les quatre protocoles optimisés permettent bien de synthétiser des couches pures et nanocristallines de ZnO et SnO_2. Plus important encore, elle confirme de manière éclatante la stratégie d'optimisation, en montrant que la configuration la plus extrême pour la finesse des grains (SnD2P-Opti2) a bien produit la microstructure la plus fine.

3.3. Analyse par spectroscopie Raman

Pour compléter l'analyse structurale par DRX et valider l'identité chimique des dépôts, une caractérisation par spectroscopie Raman a été effectuée. Cette technique est particulièrement sensible à la structure locale, à la qualité cristalline et à la présence de défauts dans le réseau, des caractéristiques fondamentales pour les matériaux destinés à la détection de gaz.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre HORIBA Labram Xplora. Pour l'ensemble des échantillons optimisés, les spectres ont été acquis en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (laser rouge), un objectif x100, et un réseau de 1200 traits/mm. La puissance du laser a été réduite à l'aide d'un filtre de densité neutre pour préserver l'intégrité des couches nanostructurées.

Dépôts de ZnO

Les spectres Raman des deux configurations optimisées pour le ZnO (figure 3.40 et figure 3.41) confirment sans ambiguïté la formation de la phase attendue.

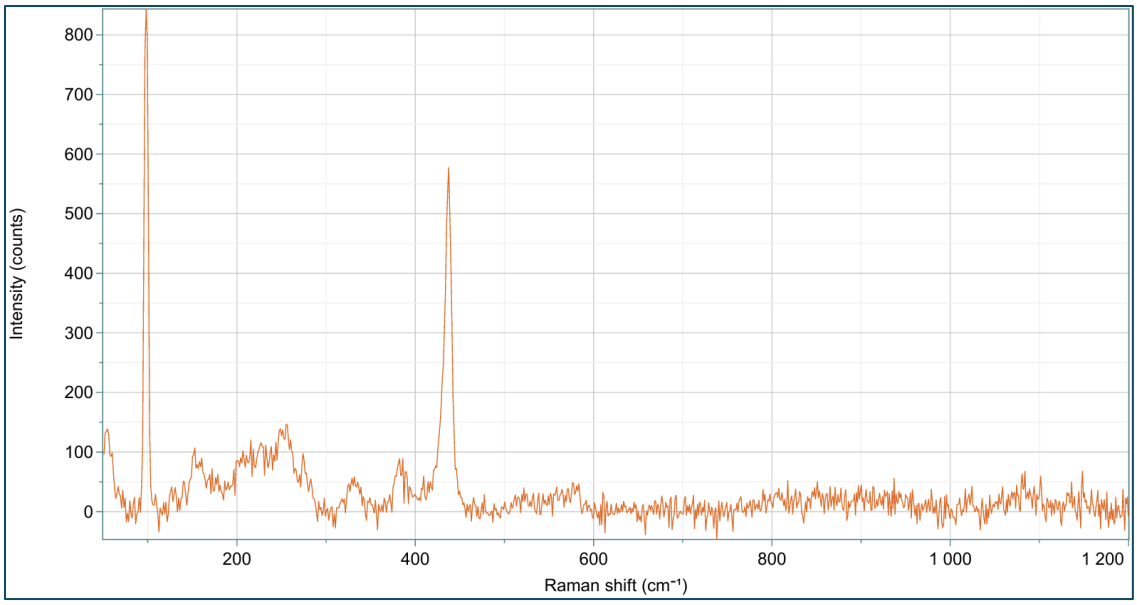


Figure 3. 40 – Spectre Raman du dépôt de ZnO réalisé avec le protocole "Opti1"

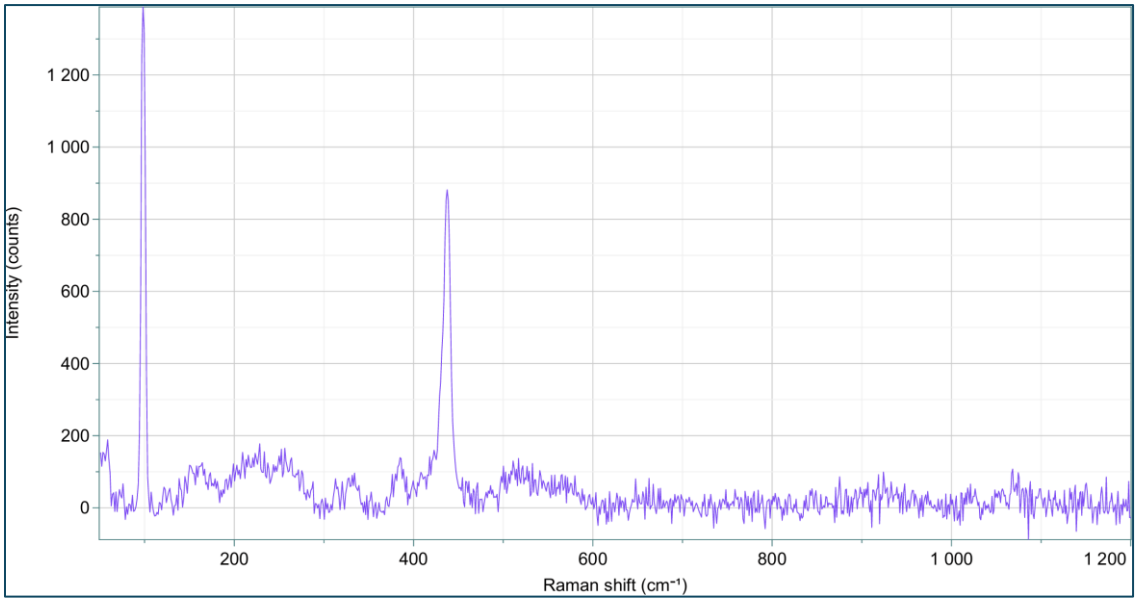


Figure 3. 41 – Spectre Raman du dépôt de ZnO réalisé avec le protocole "Opti2"

Les deux spectres sont dominés par un pic intense et bien défini situé à environ **437 cm^{-1}**. Ce pic est la signature caractéristique du **mode vibrationnel E_2(high)** de la structure hexagonale wurtzite du ZnO [304], [305]. Il est associé aux vibrations des atomes d'oxygène dans le réseau. Un second pic, de plus faible intensité, est également visible autour de **98-100 cm^{-1}**, correspondant au **mode E_2(low)**, qui est quant à lui associé aux vibrations du sous-réseau de zinc [304], [305]. La présence de ces deux modes caractéristiques confirme que les protocoles SPPS optimisés ont permis de synthétiser des couches de ZnO pures et bien cristallisées, en accord avec les résultats de la DRX.
Une analyse plus fine révèle un élargissement des pics par rapport à un cristal massif de ZnO, une observation cohérente avec le caractère nanocristallin des dépôts, mis en évidence par DRX et MEB. Cet élargissement peut être attribué aux effets de confinement des phonons dans des cristallites de taille nanométrique [306], [307]. De plus, le léger

décalage des positions des pics par rapport aux valeurs de référence et l'apparition de modes de plus faible intensité peuvent être interprétés comme le signe d'un désordre structural et de la présence de défauts ponctuels, notamment des **lacunes d'oxygène** [305]. La présence de ces défauts, qui modifient localement la symétrie du réseau, est un atout majeur pour les applications de détection de gaz, car ils constituent des sites privilégiés pour l'adsorption des molécules cibles.

Dépôts de SnO_2

L'analyse Raman des dépôts de dioxyde d'étain (figure 3.42 et figure 3.43) valide également la nature chimique des films obtenus.

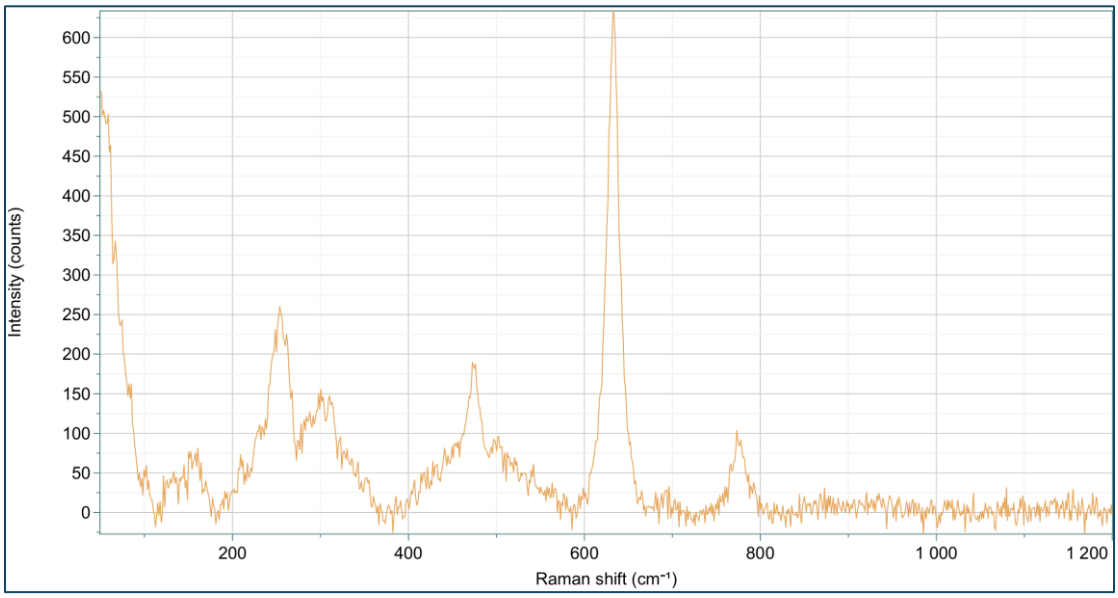


Figure 3. 42 – Spectre Raman du dépôt de SnO_2 réalisé avec le protocole "Opti1"

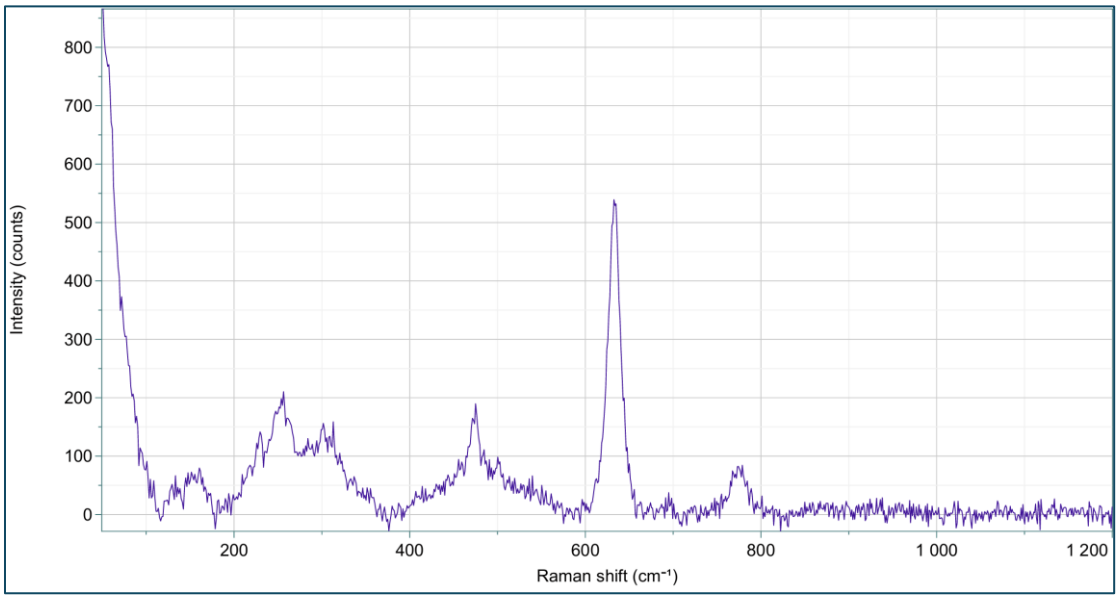


Figure 3. 43 – Spectre Raman du dépôt de SnO2 réalisé avec le protocole "Opti2"

Les spectres présentent trois pics principaux caractéristiques de la **phase rutile (cassitérite)** du SnO_2 [308], [309], [310]. On identifie clairement :

- Le mode **A_1g** à environ **633 cm^{-1}**, qui est le plus intense.
- Le mode **B_2g** à environ **774 cm^{-1}**.
- Le mode **E_g** à environ **475 cm^{-1}**.

Ces trois modes vibrationnels sont les signatures fondamentales de la structure rutile et confirment la bonne cristallisation des dépôts, corroborant ainsi les analyses DRX.

Comme pour le ZnO, les pics présentent un élargissement notable, qui est une conséquence directe de la taille nanométrique des cristallites. La comparaison entre les deux configurations est particulièrement instructive. Le spectre du dépôt **SnD2P-Opti2** (figure 3.43), qui visait une nanocristallinité maximale via un régime de "trempe cinétique", montre un élargissement plus prononcé des pics A_1g et B_2g. Cette observation est en accord avec les résultats DRX qui ont montré que ce protocole produisait les cristallites les plus fines (13,7 nm). L'élargissement accru est une manifestation directe de l'effet de confinement des phonons, qui devient plus significatif lorsque la taille des cristallites diminue [306], [307].

La présence de bandes plus larges et de faible intensité, notamment dans la région de 250-400 cm^{-1} et autour de 570 cm^{-1}, pourrait être liée à l'activation de modes normalement "silencieux" ou de surface, un phénomène souvent observé dans les nanomatériaux en raison de la rupture de la symétrie cristalline à la surface des grains et de la présence de défauts [306], [310]. Ces caractéristiques spectrales sont donc cohérentes avec la morphologie hautement texturée et nanocristalline des films de SnO_2 produits, et suggèrent une densité de défauts de surface élevée, propice à l'interaction avec les gaz.

En conclusion, l'analyse par spectroscopie Raman confirme la pureté de phase et la structure cristalline attendue pour les quatre configurations optimisées. Plus important encore, les caractéristiques spectrales (élargissement et décalage des pics) sont en accord avec la nature nanocristalline des films et suggèrent la présence de défauts structuraux. Ces observations valident la capacité du procédé SPPS à produire des couches sensibles dont les propriétés structurales sont favorables à l'application visée de détection d'hydrogène.

3.4. Caractérisation topographique et validation quantitative

Pour valider quantitativement les morphologies de surface ciblées par l'optimisation, des mesures de topographie 3D ont été réalisées à l'aide d'un microscope numérique Keyence. Les paramètres de rugosité arithmétique moyenne **(Sa)** et de hauteur maximale **(Sz)** ont été extraits pour chaque configuration. Le tableau 3.11 ci-dessous synthétise les valeurs moyennes et les écarts-types obtenus.

Tableau 3. 11 – Mesures de rugosité de surface pour les configurations optimisées

Prototypes		Sa (µm)	Sz (µm)
ZnD2P-Opti1	Moyenne	5,96	42,32
	Ecarts–types	0,98	4,01
ZnD2P-Opti2	Moyenne	5,03	44,22
	Ecarts–types	1,97	22,41
SnD2P-Opti1	Moyenne	4,04	26,18
	Ecarts–types	0,39	5,17
SnD2P-Opti2	Moyenne	1,86	15,18
	Ecarts–types	0,4	2,74

3.4.1. SnO_2 : Validation concluante d'un modèle prédictif

Pour le SnO_2, les mesures de topographie permettent de valider sans ambiguïté la stratégie d'optimisation. Le lien entre les paramètres, le modèle physique, la morphologie MEB et les mesures quantitatives est parfaitement cohérent.

- **SnD2P-Opti2 (priorité à la nanocristallinité) :** Cette configuration produit un film avec une **faible rugosité (Sa = 1,86 µm)**. Ce résultat confirme que le régime de "trempe cinétique", dominé par une vitesse de balayage élevée, génère un **dépôt dense et relativement plat**. La faible valeur de Sa est la conséquence directe d'un étalement efficace des particules et d'une croissance lamellaire, en parfait accord avec les observations MEB d'un film uniforme.

- **SnD2P-Opti1 (compromis entre nanocristallinité et surface développée) :** À l'opposé, cette configuration génère une **rugosité très élevée (Sa = 4,04 µm)**, soit plus du double de celle de l'Opti-2. La valeur de hauteur maximale **Sz (26,18 µm)** est également très importante. Le ratio Sz/Sa (~6.5) est un indicateur quantitatif d'une surface "pointue" ou à fortes aspérités. Ces chiffres sont la signature topographique de la **morphologie en "chou-fleur"** observée au MEB. Ils confirment que le régime à haute performance pour le taux de surface développée a bien produit la structure tridimensionnelle, ouverte et hiérarchique qui était recherchée.

3.4.2. ZnO : révélation d'une complexité multi-échelle

Pour le ZnO, les résultats sont plus complexes. Conformément à l'objectif, la configuration **ZnD2P-Opti1** (Sa = 5,96 µm), visant la rugosité, est effectivement plus rugueuse que la configuration **ZnD2P-Opti2** (Sa = 5,03 µm), qui visait l'homogénéité.
Cependant, deux points inattendus apparaissent :
La valeur de rugosité de la configuration **ZnD2P-Opti2 reste extrêmement élevée** (Sa > 5 µm), ce qui contredit l'observation MEB d'une surface localement très fine et l'objectif d'un film plat.
L'**écart-type sur la mesure de Sa est très important** pour cette même configuration (1,97 µm), ce qui va à l'encontre de l'objectif de robustesse et d'homogénéité.

Cette divergence suggère que, pour le système ZnO, les paramètres optimaux pour l'**homogénéité à l'échelle microstructurale** (grains fins et bien répartis, comme vu au MEB) ne suffisent pas à garantir une **planéité à l'échelle macroscopique**. Le procédé, même dans sa configuration "homogène", semble générer une ondulation ou une texturation à plus grande échelle. Cela pourrait provenir d'instabilités résiduelles du procédé propres au précurseur d'acétate de zinc, qui ne sont pas entièrement maîtrisées par le jeu de paramètres optimisé.
En conclusion, si la stratégie d'optimisation a permis de contrôler efficacement et de manière prédictive la topographie du SnO_2, elle révèle une plus grande complexité pour le ZnO, où l'homogénéité microstructurale et la planéité macroscopique apparaissent comme deux réponses potentiellement décorrélées. Cela ouvre des perspectives de recherche plus profondes, suggérant que l'optimisation future devrait s'intéresser non seulement aux paramètres du procédé, mais aussi à la stabilité dynamique du plasma en présence du précurseur d'acétate de zinc.

IV. Conclusion

Ce chapitre a détaillé la stratégie d'optimisation systématique du procédé SPPS mis en œuvre pour élaborer des couches sensibles de ZnO et de SnO_2 à microstructure contrôlée. L'approche séquentielle qui a été adoptée et qui a combiné une étude préliminaire de criblage et un plan d'expériences de type Taguchi, s'est avérée très efficace pour « naviguer » dans l'espace complexe des paramètres de ce procédé de projection thermique.
L'analyse statistique des résultats a permis non seulement d'identifier les facteurs les plus influents pour chaque réponse microstructurale, mais aussi de mettre en lumière les processus physico-chimiques sous-jacents qui régissent la formation des revêtements. Une conclusion majeure de ce travail est la mise en évidence de comportements distincts et précurseur-dépendants. Pour le système ZnO à partir d'acétate de zinc, la taille des cristallites est principalement gouvernée par l'enthalpie du plasma, via un **mécanisme d'équilibre énergétique** qui dicte l'état (solide ou fondu) des particules avant leur impact. En revanche, pour le système SnO_2 à partir de tétrachlorure d'étain, la taille des grains est majoritairement contrôlée par la cinématique de projection, via un **mécanisme de "trempe thermique"** qui limite la croissance des grains sur le substrat après leur dépôt.
L'étude a également révélé les compromis fondamentaux inhérents au procédé, notamment l'antagonisme entre les conditions favorisant une nanostructure fine (faible énergie) et celles générant une topographie de surface très développée (haute énergie). En se basant sur une compréhension approfondie de ces mécanismes et de ces compromis, des jeux de paramètres optimisés ont donc été définis de manière rationnelle pour la préparation des deux types de dépôts (ZnO et SnO_2). Les caractérisations préliminaires tendent à confirmer que ces paramètres permettent de produire des revêtements possédant les caractéristiques microstructurales attendues et prometteuses.

En conclusion, le travail résumé dans ce chapitre a permis d'établir des relations procédé-structure robustes (rapport S/N élevé) et d'acquérir une connaissance approfondie des leviers de contrôle de la microstructure des couches MOS déposées par SPPS. Cette maîtrise constitue une base solide et indispensable en vue de la fabrication reproductible de capteurs d'hydrogène dont les performances fonctionnelles, qui seront évaluées dans le chapitre suivant, dépendent directement de l'adéquation des dépôts élaborés.
Il convient de noter que la méthode Taguchi, bien que très puissante pour l'étude des effets principaux des facteurs, ne permet pas d'étudier systématiquement les possibles effets croisés entre eux. Bien que les résultats obtenus soient robustes, des études plus ciblées, par exemple des plans factoriels complets sur les deux ou trois facteurs les plus influents identifiés ici, pourraient être envisagées dans le futur pour affiner la compréhension des effets physico-chimiques complexes qui entrent en jeu dans les procédés de synthèse de dépôts par la voie SPPS.

Chapitre 4 – Caractérisation des Performances de Détection des Capteurs MOS

Ce chapitre constitue le pivot du travail de thèse, établissant le lien entre l'ingénierie des matériaux, détaillée au chapitre 3, et la fonctionnalité des dispositifs capteurs qui en résultent. L'objectif principal de ce chapitre est de vérifier la relation "procédé-structure-propriété" en évaluant de manière quantitative et comparative les performances des capteurs élaborés selon les quatre protocoles établis au chapitre 3. Cette évaluation sera menée sur le banc d'essai dont la conception et la validation ont été exposées au chapitre 2. Cet équipement permet un contrôle précis des conditions opératoires (composition gazeuse, température, pression, débit) et de simuler ainsi fidèlement les environnements industriels ciblés par cette étude.

Le chapitre 3 a mis en évidence la capacité du procédé de projection plasma utilisant des précurseurs en solution (SPPS), couplé à une méthodologie de plan d'expériences de Taguchi, à établir des relations quantitatives et robustes entre les paramètres de procédé et la microstructure des couches sensibles à base de ZnO et SnO_2. Cette démarche a abouti à la définition rationnelle de quatre protocoles de fabrication optimisés, chacun incarnant une option microstructurale distincte :

- **Protocoles -Opti1 (ZnD2P-Opti1 et SnD2P-Opti1)** : ces protocoles incarnent un "compromis stratégique" : ils ont été conçus pour obtenir une microstructure équilibrée, visant à la fois une **nanocristallinité significative et une rugosité de surface élevée**. L'objectif est de développer une topographie de surface favorable à la diffusion des gaz tout en conservant des cristallites de petites tailles.
- **Protocoles -Opti2 (ZnD2P-Opti2 et SnD2P-Opti2)** : ces protocoles ont été conçus pour privilégier une **nanocristallinité optimale**, c'est-à-dire de minimiser la taille des cristallites afin de maximiser la sensibilité de détection. L'objectif est d'explorer les performances de films dans lesquels la taille des grains devient comparable à la longueur de Debye du matériau, conditions susceptibles, sur le plan théorique, d'accroître la sensibilité [74], [311].

Les hypothèses de travail qui guideront l'analyse des résultats sont formulées à partir des conclusions du chapitre 3 et des fondements théoriques établis dans l'état de l'art (Chapitre 1). Deux hypothèses principales seront mises à l'épreuve :

1. **Hypothèse de sensibilité :** il est postulé que les microstructures présentant la plus faible taille de cristallites, obtenues avec les protocoles -Opti2, confèreront la plus haute sensibilité de détection, en accord avec le modèle de déplétion volumique des grains qui, en présence de H_2, prédit une variation maximale de la conductivité de ces grains lorsque leur taille devient comparable à la longueur de Debye [22], [74], [311].
2. **Hypothèse de cinétique :** selon cette hypothèse, il est attendu que les microstructures présentant une topographie plus développée et une porosité potentiellement optimisée, obtenues dans les protocoles -Opti1, manifesteront des performances cinétiques supérieures, c'est-à-dire des temps de réponse et de récupération plus courts, en raison de l'amélioration des voies de diffusion pour les espèces gazeuses réactives et les produits de réaction [13], [22], [74], [181].

Pour tester ces hypothèses, la démarche expérimentale de ce chapitre s'articule autour de deux axes d'étude distincts et complémentaires, qui répondent à la double problématique industrielle identifiée dans l'introduction de cette thèse :

- **Application sécuritaire :** Il s'agit ici d'évaluer les performances des capteurs pour la détection de fuites d'hydrogène en milieu aérobie (dans l'air). Dans ce scénario, le mécanisme de détection conventionnel, basé sur l'ionosorption de l'oxygène atmosphérique, est pressenti comme étant le processus dominant [15], [16], [92], [312], [313].
- **Application en contrôle de procédé :** Il s'agit là d'évaluer la capacité des capteurs à déterminer la teneur en hydrogène en milieu anaérobie, au sein d'un mélange H_2-gaz naturel. Ce scénario représente un défi scientifique majeur, car il ne peut reposer sur le modèle de détection standard basé sur l'ionosorption de l'oxygène et nécessite donc l'exploration de mécanismes alternatifs pour interpréter le comportement des capteurs [17], [18], [21], [99].

Ce chapitre s'attachera donc à tester expérimentalement ces hypothèses, à élucider les mécanismes physico-chimiques qui sous-tendent les performances observées, et à envisager des compromis faisant appel à l'ingénierie des matériaux pour la détection de gaz.

I. Évaluation des performances en milieu aérobie : détection de fuites de H_2 dans l'air

Cette première partie de l'étude vise à caractériser les performances des quatre prototypes de capteurs dans des conditions atmosphériques standard. L'objectif est donc de valider ici les choix de conception des matériaux issus du chapitre 3 en établissant une ligne de base fonctionnelle dans un environnement où le mécanisme de détection est bien établi.

1. Détermination de la température de fonctionnement optimale

La température de fonctionnement est un paramètre critique qui régit l'équilibre entre les processus d'adsorption des réactifs, de réaction de surface et de désorption des produits de réaction. Elle détermine ainsi de manière prépondérante la sensibilité et la cinétique du capteur. L'identification de la température optimale pour chaque prototype est donc une étape préalable indispensable à toute caractérisation comparative approfondie [126].

1.1. Contexte théorique

Pour un semi-conducteur de type n comme ZnO ou SnO_2, l'exposition à un gaz réducteur comme l'hydrogène entraîne une diminution de la résistance électrique. La réponse du capteur (S), qui quantifie cette variation, est définie dans toute cette étude par la relation suivante :

$$S(\%) = \frac{Ra - Rg}{Ra}$$

Ra est la résistance électrique stabilisée du capteur sous air synthétique (qui définit la ligne de base) et Rg est la résistance stabilisée dans le mélange gazeux contenant l'hydrogène.

L'évolution de cette réponse en fonction de la température devrait, selon la théorie, suivre une courbe caractéristique en forme de cloche lorsque les autres conditions de la mesure restent constantes (composition du mélange gazeux et pression). Cette forme résulte de la compétition entre les phénomènes cinétiques et thermiques à la surface du matériau sensible [126], [153] :

- **Aux basses températures**, l'énergie thermique est insuffisante, ou juste suffisante, pour surmonter la barrière d'activation des réactions de surface entre l'hydrogène et les espèces d'oxygène ionosorbées (e.g., O^-_{ads}, O^{2-}_{ads}). La cinétique de réaction est lente, ce qui se traduit par une faible réponse du capteur [11], [126].
- **À mesure que la température augmente**, la cinétique de réaction s'accélère, favorisant une interaction plus complète entre le gaz cible et le substrat et conduisant à une augmentation de la réponse [11], [126].
- **Au-delà d'une certaine température**, les processus de désorption des espèces gazeuses (à la fois l'hydrogène et l'oxygène adsorbés) deviennent prédominants. La vitesse de désorption peut alors devenir supérieure à la vitesse d'adsorption, ce qui diminue le taux de recouvrement de la surface par les réactifs et, par conséquent, fait chuter la réponse du capteur [74], [126].

Le sommet de cette courbe correspond donc à la température de fonctionnement optimale (T_{Opti}) qui représente le meilleur compromis entre une cinétique de réaction suffisamment rapide et un taux de recouvrement de surface optimal. La valeur de T_{Opt} est en soi une signature de la réactivité intrinsèque du matériau : une T_{Opt} plus faible suggère une barrière d'activation plus basse pour la réaction de détection, indiquant une microstructure de substrat plus réactive.

1.2. Présentation et analyse des données

Pour déterminer cette température optimale, les performances des quatre prototypes ont été évaluées sur une plage de température allant de 200 °C à 400 °C (les températures inférieures à 200°C sont apparues trop faibles pour obtenir une réponse des capteurs exploitable). Pour chaque palier de température, la résistance du capteur a été mesurée

sous air synthétique (Ra) et sous un mélange d'air contenant 0.2 % (2000 ppm) d'hydrogène (Rg).
La figure 4.1 ci-dessous illustre l'impact de la température de fonctionnement sur l'évolution de la résistance électrique des capteurs au cours du temps.

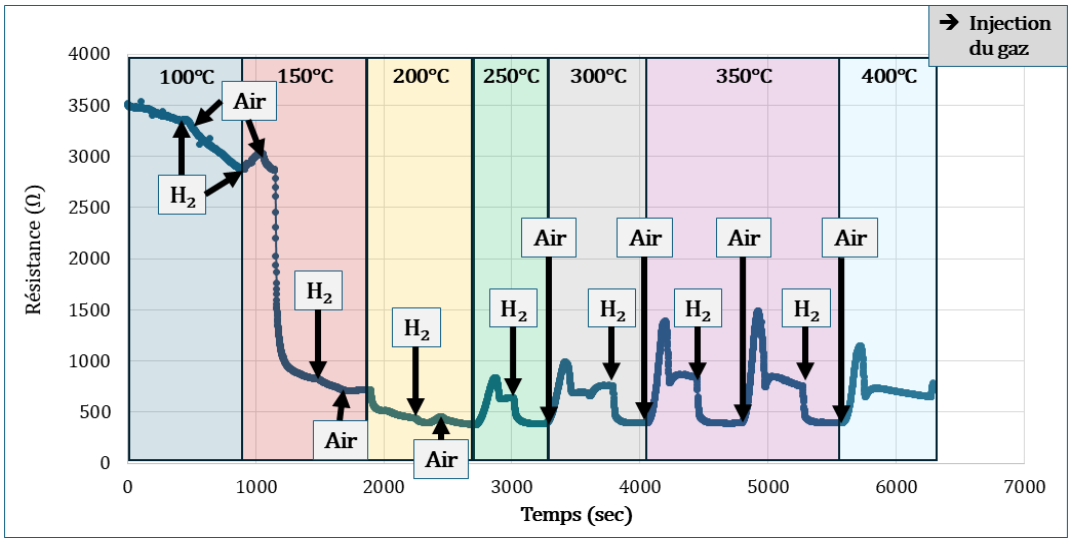


Figure 4. 1 – Amplitude de variation de la résistance électrique d'un prototype SnD2P-Opti2 au cours du temps en réponse à des changements de gaz et en fonction de la température de fonctionnement

Les données expérimentales brutes de résistance et les réponses calculées pour les quatre prototypes testés (SnD2POpti1, SnD2POpti2, ZnD2POpti1 et ZnD2POpti2) sont compilées dans le tableau 4.1.

Tableau 4. 1 – Données de résistance et réponse calculée des capteurs en fonction de la température sous une atmosphère de 2000 ppm de H_2 dans l'air

	SnD2POpti1	SnD2POpti2	ZnD2POpti1	ZnD2POpti2
T(°C)	S (%)	S (%)	S (%)	S (%)
200	0,07	18,37	0,37	0,72
250	2,26	12,61	3-,63	-4,20
300	6,63	39,41	14,95	30,42
325	8,65	38,53	49,8	68,58
350	-3,43	54,54	69,16	80,28
375	-27,73	52,20	84,96	89,30
400	-29,31	43,20	87,77	82,40

La figure 4.2 représente l'évolution de la réponse des quatre prototypes en fonction de la température ; pour les quatre prototypes, elle permet de visualiser directement leur comportement et de déterminer leur température de fonctionnement optimale.

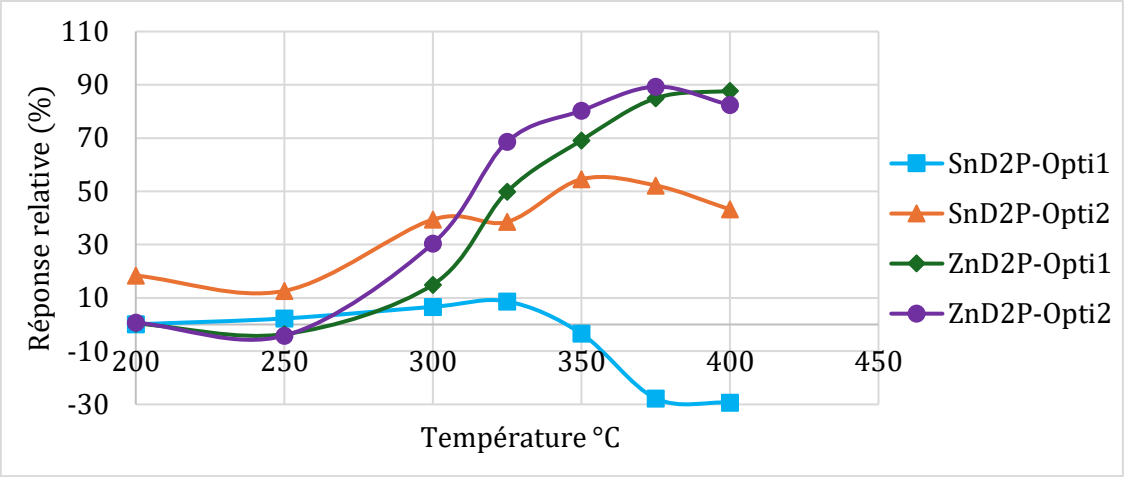


Figure 4. 2 - Température optimale de fonctionnement des prototypes capteurs en fonction de la température

L'analyse de ces courbes de réponse en fonction de la température révèle des comportements distincts des prototypes, offrant un premier indice de l'impact de la microstructure sur la fonctionnalité des capteurs.

1.2.1. Analyse des prototypes de conception "– Opti2"

Les capteurs **SnD2P-Opti2** et **ZnD2P-Opti2** présentent une courbe caractéristique en forme de cloche, en bon accord avec le modèle théorique.

- Pour **SnD2P-Opti2**, le maximum de réponse (54,5%) est atteint à une température T_{Opti} d'environ 350°C.
- Pour **ZnD2P-Opti2**, le maximum de réponse (89,3%) est atteint à une température T_{Opti} d'environ 375°C. La sensibilité reste très élevée à 400 °C, suggérant que le pic pourrait se situer légèrement au-delà de 375 °C.

La température optimale plus élevée du prototype à base de ZnO semble indiquer que la réaction de détection sur cette surface nécessite une énergie d'activation légèrement supérieure à celle sur la surface de SnO_2 dans les conditions de dépôt -Opti2. Cette différence de T_{Opti} peut être considérée comme un indicateur indirect de l'activité catalytique intrinsèque de la surface du matériau.

1.2.2. Analyse des prototypes "– Opti1"

Le comportement des prototypes **SnD2P-Opti1** et ZnD2P-Opti1 s'écarte de manière significative du modèle attendu, révélant potentiellement d'autres effets du procédé de fabrication.

- Le capteur **ZnD2P-Opti1** montre une réponse monotone croissante sur toute la plage de température testée, sans atteindre de maximum visible. Cela suggère que sa température optimale de fonctionnement se situe au-delà de 400 °C, indiquant une barrière d'activation pour la réaction de détection significativement plus élevée que

pour son homologue ZnD2P-Opti2. Bien que le protocole Opti1 ait produit des grains fins, il a également pu conduire à une surface plus proche de la composition strictement stœchiométrique SnO_2 ou avec une densité de "défauts réactifs" (comme les lacunes d'oxygène) plus faible, ce qui expliquerait cette réactivité plus faible à température « modérée ».

- Le capteur **SnD2P-Opti1** présente le comportement le plus surprenant. Si une faible réponse de type n est observée jusqu'à 325 °C, la sensibilité devient négative à 350 °C et au-delà. Une sensibilité négative signifie que la résistance sous gaz (Rg) est supérieure à la résistance sous air (Ra), ce qui correspond plutôt au comportement caractéristique d'un semi-conducteur de type p exposé à un gaz réducteur [11], [13], [15].
  Cependant, les essais ultérieurs présentés dans la section 4.2.2 (figure 4.3) montrent une réponse de type n claire et nette pour ce même capteur à 350 °C. Cette contradiction majeure suggère que l'inversion de comportement observée lors de la détermination de la température T_{opti} est très probablement le résultat d'un **biais de mesure non répétable ou d'une instabilité sévère de la ligne de base** lors de cet essai spécifique, plutôt qu'une véritable transition physique du matériau.
  Néanmoins, d'un point de vue académique, il est pertinent de chercher à savoir si cette inversion a une réelle cause physique, car de telles inversions sont documentées dans la littérature pour des oxydes comme SnO_2 soumis à certaines conditions [314].

  Le mécanisme sous-jacent pourrait être une modification profonde de la chimie des défauts du matériau, induite par les conditions de synthèse. L'oxyde SnO_2 est intrinsèquement de type n en raison de défauts donneurs natifs, principalement les vacances d'oxygène (V_O). Cependant, les paramètres du procédé SPPS, notamment l'énergie du plasma, peuvent influencer la stœchiométrie et la nature des défauts ponctuels. Un régime de dépôt à plus faible énergie associé à une surcharge du plasma par le débit de solution important, utilisé pour le protocole Opti1, pourrait favoriser la formation de défauts de type accepteur (par exemple, des lacunes d'étain V_{Sn} ou de l'oxygène interstitiel O_i) au détriment des lacunes d'oxygène (V_O) qui sont du type donneur. À basse température, la conductivité serait dominée par les niveaux donneurs peu profonds des V_O. En augmentant la température, l'énergie thermique pourrait devenir suffisante pour activer les niveaux accepteurs plus profonds. Si la concentration d'accepteurs activés devenait suffisante pour compenser les donneurs, la nature des porteurs majoritaires passerait des électrons aux trous, provoquant une transition de la conductivité de type n à type p.

  La discussion qui précède illustre le fait que l'optimisation du procédé SPPS n'est pas un problème mono–paramètre : la recherche d'une caractéristique microstructurale (taille de grain minimale) pourrait avoir des conséquences inattendues et profondes sur les propriétés électroniques fondamentales du matériau. Il semble justifié de conclure que, bien que ce mécanisme soit physiquement plausible, l'ensemble des données de ce chapitre sont plutôt en faveur d'un artefact expérimental.

Dans la suite de cette étude des performances de détection, la température d'étude du film SnD2P-Opti1 sera fixée à 350°C comme celle de son homologue Opti2. Ce choix permettra dans la suite de cette étude de confirmer ou non cette inversion de comportement.
La température d'étude du film ZnD2P-Opti1 sera également harmonisée avec celle de son homologue Opti2 afin de pouvoir comparer ultérieurement les performances de détection de ces deux prototypes.

2. Caractérisation de la réponse et de la sensibilité à l'hydrogène

La sensibilité est un critère de performance essentiel pour un capteur de fuite, car elle détermine sa capacité à détecter de faibles concentrations de gaz et à fournir un signal robuste sur une large plage de mesure [218]. Cette section vise à évaluer quantitativement la réponse obtenue avec les quatre prototypes à différentes concentrations d'hydrogène aux températures T_{Opti} précédemment définies.

Pour cette étude de sensibilité impliquant des concentrations en H_2 au niveau de parties par million dans l'air, deux formules de calcul de la réponse seront employées :

- Réponse relative $S = \frac{Ra-Rg}{Ra}$, qui est usuellement employée pour rendre compte, de manière normalisée, de la différence de réactivité de différents capteurs.
- Réponse usuelle : $S = \frac{Ra}{Rg}$, qui est la plus couramment employée dans la littérature

2.1. Contexte théorique

Une attention particulière est portée à la validation de l'hypothèse centrale de ce travail qui postule que les protocoles ayant la conception -Opti2 conçue pour minimiser la taille des cristallites, devraient conduire à une sensibilité supérieure. La théorie des processus de détection par des MOS prédit une augmentation exponentielle de la sensibilité lorsque la taille des cristallites (D) devient comparable ou inférieure à deux fois la longueur de Debye (LD) du matériau ($D \leq 2LD$) [74], [311]. Cette longueur de Debye, qui caractérise l'étendue de la zone de déplétion, est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres pour ZnO et SnO_2 dans les conditions de fonctionnement usuelles.

Lorsque $D > 2LD$, la conductivité est contrôlée par les barrières de potentiel aux joints de grains. Lorsque $D = 2LD$, la zone de déplétion s'étend plus profondément dans les grains. Enfin, lorsque $D < 2LD$, la déplétion est dite "volumique" : la zone de déplétion s'étend à travers l'ensemble du volume du grain [315]. Dans ce domaine de dimension, toute réaction de surface étant son effet sur la conductivité au-delà des barrières inter-grains, c'est-à-dire sur l'intégralité des grains, ce qui conduit à une amplification massive de la réponse du capteur.

2.2. Analyse des réponses et courbes de calibration

Les courbes de réponse (figure 4.3) confirment le comportement attendu des semi-conducteurs de type n. L'exposition à l'hydrogène (gaz réducteur) provoque une diminution rapide et significative de la résistance électrique pour tous les prototypes (y compris pour le film SnD2P-Opti1 à 350°C, ce qui corrobore l'hypothèse selon laquelle l'inversion de type observée précédemment était un artefact).
Ce phénomène s'explique par le mécanisme d'ionosorption. En conditions aérobies, la surface de l'oxyde est recouverte d'espèces à base d'oxygène chargées négativement (principalement O^- et O^{2-} aux températures de fonctionnement optimales) qui piègent les électrons de la bande de conduction, créant une zone de déplétion et une résistance de base élevée (R_a). La réaction de l'hydrogène avec ces espèces (par exemple : $H_2 + O^-_{ads} \rightarrow H_2O + e^-$) libère les électrons piégés, qui retournent à la bande de conduction, diminuant ainsi la résistance du matériau [11], [13], [15].

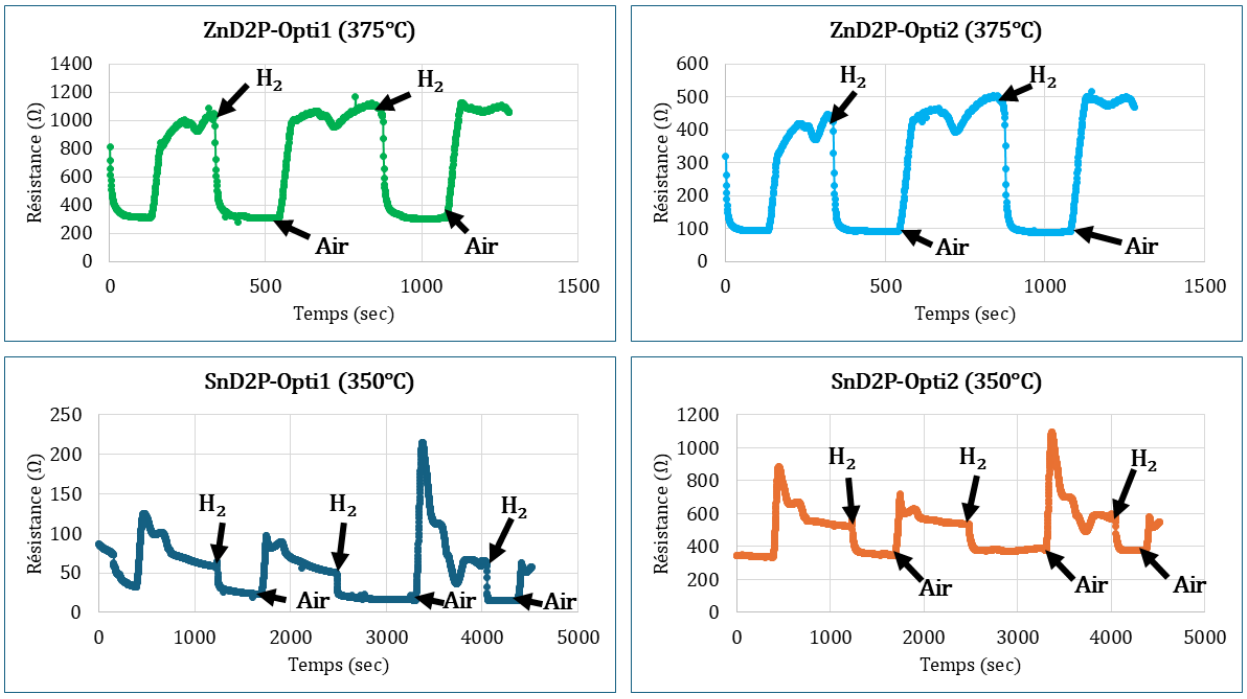


Figure 4. 3 – Courbes de réponses des prototypes capteurs aux températures de fonctionnement optimales en présence de 2000 ppm de H_2

Pour quantifier et comparer la sensibilité des différents prototypes, les courbes de calibration (figure 4.4 et figure 4.5) ont été tracées en représentant la réponse S(%) en fonction de la concentration en H_2 en échelle log-log. L'ajustement linéaire de ces données permet de modéliser la réponse par une loi de puissance de la forme $S \propto [H_2]^{\alpha}$ où l'exposant α est un indicateur de la sensibilité du capteur aux variations de concentration.

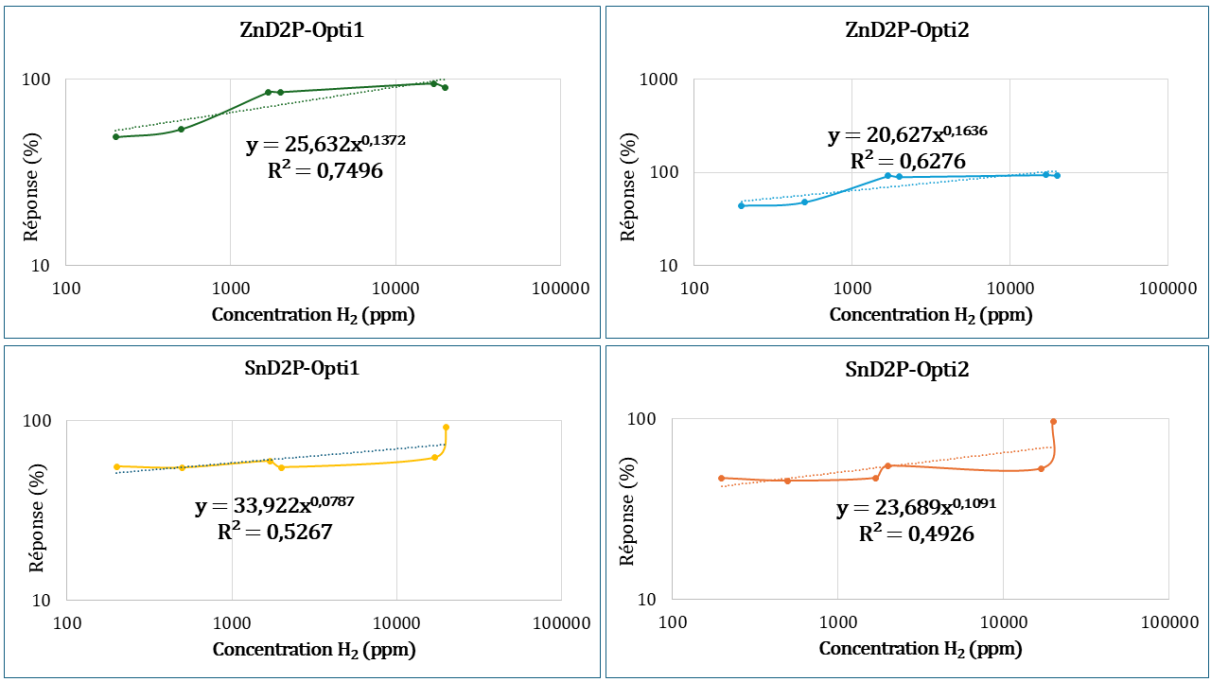


Figure 4. 4 – Courbes de réponses S = (Ra – Rg)/Ra des prototypes en fonction de la concentration de H_2 (ppm) et représentées en échelles log-log.

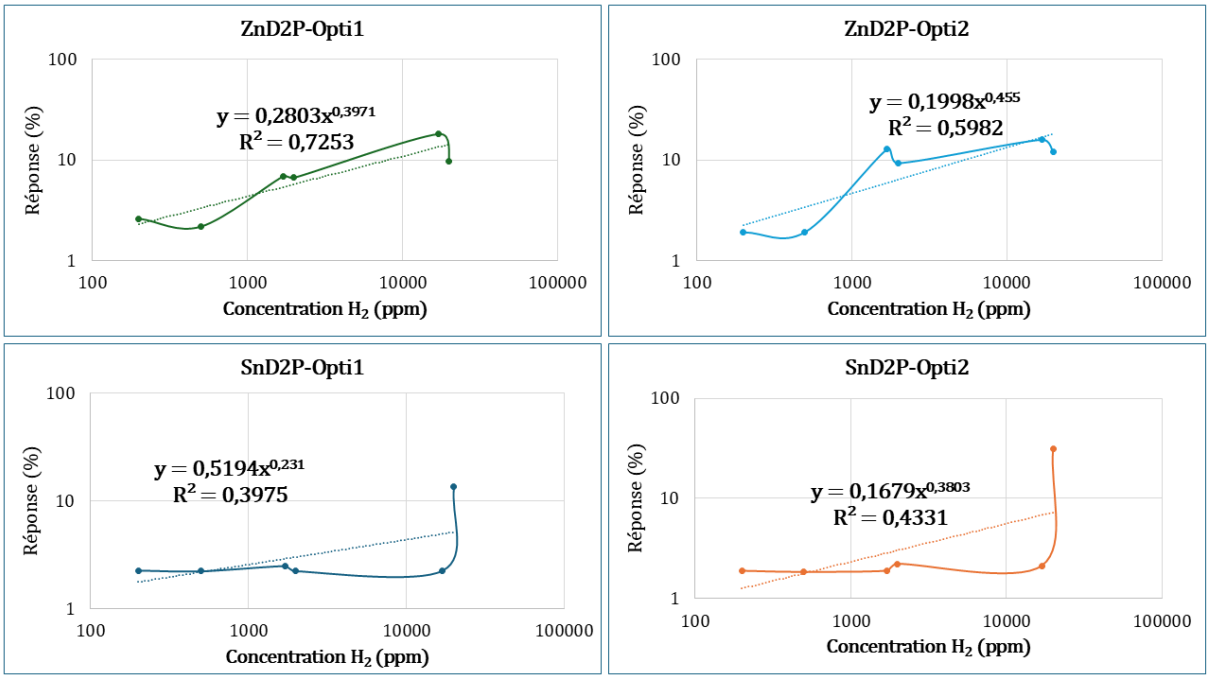


Figure 4. 5 – Courbes de réponses S = Ra/Rg des prototypes en fonction de la concentration de H_2 (ppm) et représentées en échelles log-log.

Tableau 4. 2 – Valeurs des exposants α obtenues à partir des deux types de courbes de réponse en fonction de la concentration de H_2 (ppm)

Prototypes	Exposant α (Figure 4)	Exposant α (Figure 5)
ZnD2P-Opti1	0,1372	0,3971
ZnD2P-Opti2	0,1636	0,455
SnD2P-Opti1	0,0787	0,231
SnD2P-Opti2	0,1091	0,3803

L'analyse des exposants α révèle une tendance commune aux deux matériaux : les prototypes -Opti2 présentent des valeurs d'exposant plus élevées que leurs homologues -Opti1. Ces différences entre coefficients sont plus marquées lorsqu'on exprime la sensibilité à l'aide du rapport R_a/R_g. Un exposant α plus élevé indique que la réponse du capteur croît de manière monotone et significative avec la concentration, ce qui suggère une plage de détection dynamique plus large avant saturation. L'ensemble des valeurs des coefficients α du tableau 4.2 indique ainsi que la microstructure à grains fins (-Opti2) est non seulement sensible, mais aussi plus apte à quantifier l'hydrogène sur une plus grande échelle de concentration.

2.3. Validation de l'hypothèse de sensibilité : effet de la taille des cristallites

Une comparaison quantitative des réponses à une concentration de 1700 ppm permet de tester directement l'hypothèse de sensibilité :

1. **Système SnO_2** :

- SnD2P-Opti1 : $S_{approx} = 59.7\ \%$
- SnD2P-Opti2 : $S_{approx} = 46.9\ \%$

Dans ce cas, le prototype Opti1 est plus sensible que le prototype Opti2. Ce résultat **contredit l'hypothèse qui a été émise pour rendre compte des différences de sensibilités.** Il suggère que pour le SnO_2, l'optimisation de la sensibilité n'est pas uniquement dictée par la minimisation de la taille des grains mais que d'autres facteurs microstructuraux tels que la surface spécifique, ou encore la porosité, qui dépendent également des paramètres du procédé SPPS, jouent un rôle déterminant.

L'examen des paramètres de dépôt du chapitre 3 révèle que le protocole SnD2P-Opti2 se distingue du SnD2P-Opti1 par une vitesse de balayage plus rapide (200 mm/s contre 100 mm/s) et un débit de solution moins important (40 mL/min contre 80mL/min). Par conséquent, le dépôt SnD2P-Opti1 qui a été élaboré avec une vitesse de balayage plus faible (100 mm/s) et un débit de précurseur plus élevé (80 mL/min), a probablement un taux de dépôt de matière par unité de surface supérieur à celui du dépôt SnD2P-Opti2. Ces conditions de dépôt pourraient favoriser la croissance d'une couche non seulement plus épaisse, mais surtout significativement plus poreuse. L'augmentation de la porosité se traduit par une surface spécifique plus importante, démultipliant ainsi le nombre de sites

actifs disponibles pour l'adsorption de l'hydrogène et l'interaction avec les espèces oxygénées adsorbées. De plus, l'histoire thermique différente pour les deux dépôts, compte tenu des temps de séjour différents dans la torche plasma sur chaque zone (vitesse de balayage différentes), a également pu conduire à des cristallinités des deux échantillons. Par conséquent, la plus grande amplitude de réponse SnD2P-Opti1 est principalement due à une morphologie plus favorable, qui accroît l'accessibilité de la surface du transducteur au gaz cible.
En conclusion, ce cas précis semble montrer que la performance globale du capteur n'est pas seulement une question de taille de grains. L'analyse révèle que l'augmentation de l'interaction gaz-surface (la **"fonction récepteur"**) a été le facteur dominant [166].

- Le prototype **Opti1** a une topographie plus développée et donc potentiellement plus poreuse, ce qui augmente sa surface et le nombre de sites où le gaz peut réagir. C'est cette **morphologie favorable** qui a permis de maximiser sa réponse.
- À l'inverse, bien que le prototype **Opti2** possède des grains plus fins (ce qui aurait dû améliorer le transport du signal électrique, la **"fonction transduction"** [88], [316]), cet avantage n'a pas compensé sa plus faible interaction avec le gaz induite pas une topographie de surface moins développée.

En d'autres termes, les propriétés de transport du signal à l'intérieur du matériau ont eu un impact moins important que la capacité de la surface à réagir avec le gaz.

2. **Système ZnO** :

- ZnD2P-Opti1 : S_{approx} 84.8 %
- ZnD2P-Opti2 : S_{approx} 91.7 %

Pour le système à base d'oxyde de zinc, le prototype Opti2 présente une sensibilité supérieure à celle du prototype Opti1. Ce résultat considéré tel quel **est conforme à l'hypothèse initiale**. Il confirme que la performance globale d'un capteur résulte d'un équilibre entre la "fonction récepteur" (interaction gaz-surface) et la "fonction transducteur" (transport des charges à travers le film). L'analyse des paramètres de dépôt du chapitre 3 révèle que le protocole ZnD2P-Opti2 utilise une distance de projection plus courte (75 mm contre 95 mm). Dans le procédé SPPS, une distance plus courte implique une énergie d'impact plus élevée des particules sur le substrat, ce qui peut conduire à un film plus dense avec une meilleure connexion électrique entre les grains [259], [261], [262].
Il est donc probable que dans le cas du système ZnO, même si la surface plus rugueuse du prototype Opti1 lui permet de mieux interagir avec le gaz ("fonction récepteur"), la meilleure transmission du signal électrique à l'intérieur du prototype Opti2 ("fonction transduction"), qui est assurée par une meilleure connexion entre ses grains, lui confère une meilleure sensibilité.
Ce résultat souligne que la sensibilité n'est pas uniquement dictée par la taille des grains, mais aussi et de manière critique par l'efficacité du transport de charge à travers le film.

Toutefois, il est important de rappeler que la plus faible sensibilité de ZnD2P-Opti1 est également attribuable à sa température de fonctionnement qui n'est pas optimale, sa température de fonctionnement optimale étant probablement supérieure à 400°C.

Enfin, la comparaison des réponses S à une concentration unique ne permet qu'une évaluation ponctuelle des performances. Pour une validation rigoureuse de l'hypothèse de sensibilité, il convient de privilégier l'analyse de l'exposant α issu des lois de puissance ($S \propto [H_2]^{\alpha}$) établies précédemment. Contrairement à une valeur isolée, cet exposant reflète la sensibilité intrinsèque et globale du dépôt sur l'ensemble de la gamme de détection, offrant ainsi une base de comparaison plus représentative de l'efficacité de la transduction chimique du capteur.

2.4. Stabilité de la réponse

Une observation notable issue des essais est que les prototypes du type "-Opti2", caractérisés par de plus faibles tailles de cristallites, semblent présenter une ligne de base plus stable que les prototypes du type "-Opti1", qui possèdent une rugosité plus élevée. Cette observation est à première vue contre-intuitive. Cependant, il est essentiel de distinguer la notion de **stabilité de la ligne de base** (faible bruit et dérive à long terme) de celle de **stabilisation cinétique** (temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre, c'est-à-dire le temps de réponse).
Une surface très rugueuse et poreuse (-Opti1) présente un réseau complexe de sites d'adsorption et de chemins de diffusion, ce qui peut conduire à des processus d'adsorption/désorption plus longs et donc à une plus grande susceptibilité à la dérive de la ligne de base. En revanche, les films du type "-Opti2" qui sont probablement plus denses, peuvent offrir une surface moins accidentée au gaz et conduire à une meilleure stabilité de la ligne de base, même si leurs cinétiques de réponse s'avèrent plus lentes. La distinction entre ces deux notions est importante pour réaliser une interprétation rigoureuse des performances.

3. Analyse des cinétiques de détection : temps de réponse et de récupération

Pour les applications de sécurité, la vitesse à laquelle un capteur détecte une fuite et revient à son état initial est aussi cruciale que sa sensibilité. Cette section analyse les caractéristiques dynamiques des capteurs en termes de temps de réponse (t_{90}) et de temps de récupération (t_{10}).

3.1. Méthodologie de calcul

La détermination des temps de réponse et de récupération des capteurs a été effectuée à partir de l'analyse fine des courbes de résistance en fonction du temps, en suivant une

méthodologie permettant de corriger les effets dynamiques qui surviennent dans la cellule de mesure par suite des nécessaires manipulations de gaz. Dans un premier temps, la résistance de référence en air (R_a) et la résistance stabilisée en présence du mélange contenant H_2 (R_g) ont été identifiées. Afin de caractériser le temps de réponse, la valeur de résistance correspondant à 90 % de la variation totale entre R_a et R_g a été calculée selon la relation :

$$R_{90}^{rép} = R_a - 0{,}9 \times (R_a - R_g)$$

Le temps de remplissage de la cellule de mesure a parallèlement été estimé à partir du volume de la chambre et du débit d'injection, de manière à prendre en compte le délai de transit du gaz avant son interaction effective avec la surface sensible du capteur. Les instants correspondants au début de l'injection et à l'accès à la valeur $R_{90}^{rép}$ ont ensuite été relevés, permettant de calculer un "temps de réponse effectif" défini par la formule :

$$t_{90} = t_{R_{90}^{rép}} - t_{injection} - t_{remplissage}$$

De façon analogue, le temps de récupération a été déterminé en considérant la transition inverse, c'est-à-dire le retour de R_g vers R_a. La valeur de résistance correspondant à 90 % de cette variation a été définie par :

$$R_{90}^{réc} = R_g + 0{,}9 \times (R_a - R_g)\ ,$$

Puis le "temps de récupération effectif" a été obtenu à partir de la relation :

$$t_{10} = t_{R_{90}^{réc}} - t_{injection} - t_{remplissage}$$

Cette approche méthodologique a été appliquée de manière systématique à différents moments d'une même analyse, ce qui a permis de calculer non seulement les temps de réponse et de récupération moyens, mais également les écarts-types associés, assurant ainsi une meilleure représentation statistique des résultats. L'ensemble de ces mesures a été réalisé pour toutes les concentrations du mélange Air–H_2 qui ont été étudiées, ce qui a permis d'établir une corrélation robuste entre la microstructure des matériaux sensibles, les conditions expérimentales et les performances dynamiques des capteurs.

3.2. Présentation des données

L'analyse des données cinétiques se concentrera sur plusieurs aspects. On examinera d'abord la dépendance des temps de réponse et de récupération vis-à-vis de la concentration en hydrogène (figure 4.6). Il est attendu en principe que le temps de réponse diminue lorsque la concentration du gaz cible augmente, car une plus grande disponibilité de réactifs accélère la cinétique de la réaction de surface [13], [71].

Le temps de récupération, quant à lui, est principalement gouverné par la vitesse de désorption des produits de réaction (principalement H_2O) et la ré-adsorption de l'oxygène atmosphérique pour reconstituer la couche de déplétion électronique [317]. Il devrait donc augmenter avec la concentration en raison d'une plus grande quantité de produit à désorber.

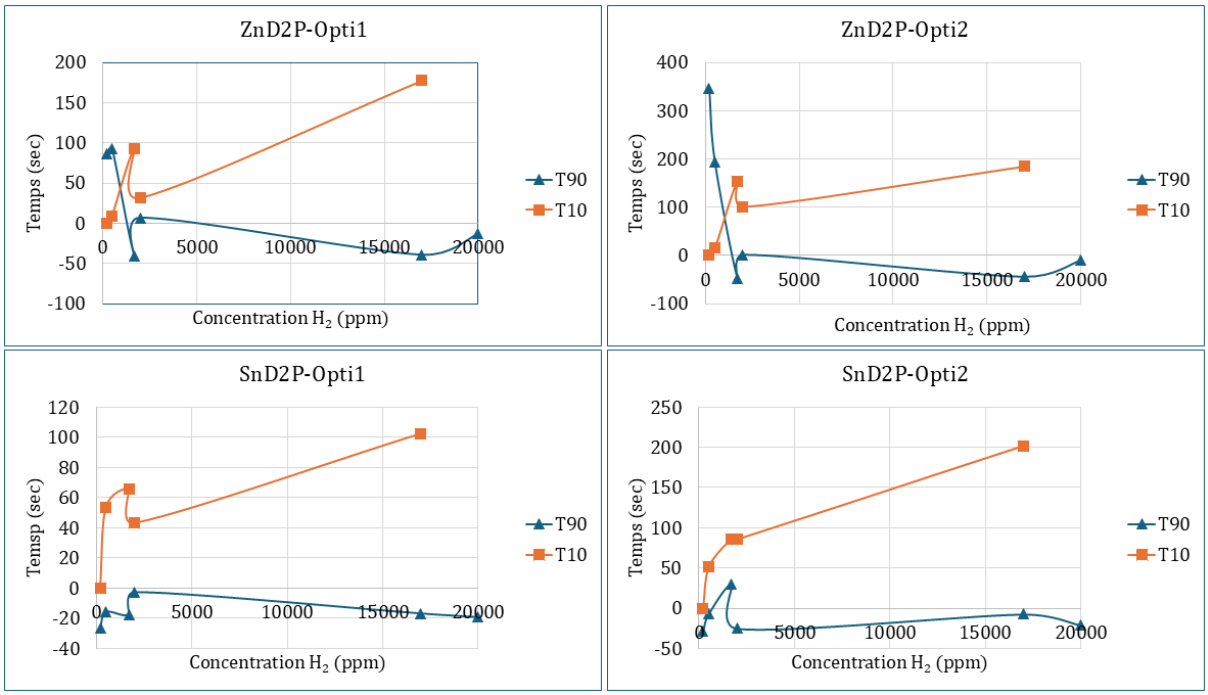


Figure 4. 6 – Courbes d'évolution de t_{90} (réponse) et t_{10} (récupération) en fonction de la concentration en H_2

Ensuite, les performances cinétiques des quatre prototypes seront comparées à partir des données du tableau 4.3 pour tester la seconde hypothèse de travail à savoir **"les cinétiques de détection des capteurs seraient plus rapides pour des surfaces plus développées"**. Les protocoles -Opti1 ont été conçus comme des compromis visant, entre autres, à améliorer la topographie de surface (rugosité) ou la densité du film. Une microstructure plus poreuse et une surface plus rugueuse devraient, en théorie, améliorer les cinétiques de détection [22], [181]. Une porosité interconnectée et une grande surface spécifique facilitent la diffusion rapide des molécules d'hydrogène vers les sites actifs en profondeur de la couche sensible, et, de manière tout aussi importante, l'évacuation rapide des molécules d'eau produites par la réaction [22], [169], [311]. L'accumulation de produits de réaction à la surface peut en effet bloquer les sites actifs et ralentir considérablement le processus de récupération.

Si les capteurs ZnD2P-Opti1 et/ou SnD2P-Opti1 présentent des temps t_{90} et t_{10} significativement plus courts que leurs homologues Opti2, cela mettra en évidence le compromis fondamental identifié au chapitre 3 : les conditions qui favorisent une sensibilité maximale (grains très fins) ne sont pas nécessairement les mêmes que celles qui optimisent la rapidité de la détection (morphologie poreuse/rugueuse).

Tableau 4. 3 – Temps de réponse et de récupération moyens pour une exposition à 2000ppm de H_2

Prototype	t_{90} moyen (s)	Écart-type (s)	t_{10} moyen (s)	Écart-type (s)
ZnD2P-Opti1	6,6	27,21	31,15	33,98
ZnD2P-Opti2	1,05	8,27	101,19	36,93
SnD2P-Opti1	-2,8	NC	43	NC
SnD2P-Opti2	-25,1	23,23	85,73	45,94

3.3. Analyse et interprétation

L'analyse des données cinétiques révèle plusieurs tendances importantes :

- **Dépendance à la concentration :** Conformément aux attentes, les temps de réponse diminuent avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène, car une plus grande disponibilité de réactifs accélère la cinétique de la réaction de surface. Inversement, les temps de récupération augmentent avec la concentration, car une plus grande quantité de produits de réaction (principalement H_2O) doit être désorbée de la surface pour permettre la ré-adsorption de l'oxygène et la restauration de la ligne de base.
- **Difficultés de récupération à haute concentration :** Il a été constaté qu'à une concentration de 2 % de H_2, les prototypes ZnO et SnO_2 présentent une récupération difficile à leurs températures de fonctionnement optimales. Il a été nécessaire d'augmenter la température pour faciliter la désorption des produits et permettre le retour à l'état initial, ce qui compromet la fiabilité des mesures à des concentrations aussi élevées.

Limitations expérimentales

Une analyse critique des conditions expérimentales suggère des facteurs pouvant influencer les mesures. Le vieillissement des prototypes au cours des essais successifs peut entraîner une dérive des performances. De plus, il a été observé que des débits de gaz élevés ont un effet de refroidissement sur les éléments capteurs, augmentant leur résistance électrique et faussant potentiellement les mesures cinétiques. La prise en compte de ces limitations est essentielle pour une interprétation juste.

Les données présentées dans la figure 6, extraites des fichiers de suivi, présentent des anomalies majeures qui rendent leur interprétation difficile. Les valeurs de temps de réponse négatives pour les capteurs à base de SnO_2 sont physiquement irréalistes. Cette anomalie provient très probablement de la formule de calcul utilisée, dans la mesure où le temps de remplissage théorique ($t_{remplissage}$) est supérieur au temps de réponse mesuré. Cela peut signifier soit que le modèle de calcul du temps de remplissage est inexact (par exemple, il surestime le temps nécessaire pour que le gaz atteigne le capteur), soit que les capteurs, étant extrêmement rapides, réagissent à la diffusion initiale du front de gaz avant même que la concentration nominale ne soit établie dans la cellule. Par ailleurs, l'absence de données d'écarts-types pour le prototype SnD2P-Opti1, liée à l'impossibilité

de déterminer de manière systématique les valeurs de R_a et R_g en raison de l'instabilité persistante de la ligne de base au cours des différents essais, compromet la possibilité d'une comparaison exhaustive.
En raison de ces incohérences, les comparaisons entre ces données ne peuvent être considérées comme absolues. Une discussion comparative peut toutefois être menée en analysant les tendances observées, en restant toutefois prudent. Il faut supposer que l'erreur systématique est la même pour tous les essais et que le classement relatif des capteurs reste potentiellement indicatif.

3.4. Discussion de l'hypothèse relative à l'effet de la cinétique

L'hypothèse de travail postulait que les prototypes du type "Opti1" manifesteraient des cinétiques plus rapides en raison de leur microstructure potentiellement plus favorable à la diffusion des gaz. En raison des problèmes de fiabilité des données mentionnés ci-dessus, il est difficile de valider ou d'invalider cette hypothèse de manière robuste.
Si l'on consent à faire prudemment une comparaison, les données à 2000 ppm de H_2 pour le film SnD2P-Opti2 montrent un temps de réponse apparent très rapide (bien que négatif) mais un temps de récupération de 85,73 s. Le film SnD2P-Opti1 présente un temps de récupération plus court (43 s). Pour le film ZnD2P-Opti1, les temps t_{90} et t_{10} sont respectivement de 6,6 s et 31,15 s. Le film ZnD2P-Opti2 présente un temps de réponse plus court (31,15 s) mais un temps de récupération plus long (101,19 s)
Les tendances observées sont contradictoires : pour le ZnO, le prototype du type "Opti2" affiche un temps de réponse plus rapide mais un temps de récupération beaucoup plus lent que le prototype l'Opti1. Pour l'oxyde SnO_2, le type "Opti1" a un temps de récupération plus court que l'Opti2. Ce manque de données cinétiques fiables constitue une limitation majeure de cette partie de l'étude et la question reste ouverte.

Pour tirer des conclusions définitives, il serait nécessaire de revoir la méthodologie de calcul des temps de réponse (par exemple, en se basant uniquement sur les données brutes sans soustraction d'un temps de remplissage théorique) et de réaliser des essais complémentaires pour combler les données manquantes.

4. Synthèse des performances des capteurs en milieu aérobie

Le tableau suivant récapitule les principaux indicateurs de performance des quatre prototypes de capteurs testés en milieu aérobie, permettant une comparaison directe et quantitative de leur efficacité pour la détection de fuites d'hydrogène.

Tableau 4. 4 – Synthèses des performances des capteurs en milieu aérobie

Prototype	Température optimale (T_{opti}, °C)	Sensibilité (Sb @ 1700 ppm H_2)	Temps de réponse (t_{90} @ 2000 ppm H_2, s)	Temps de récupération (t_{10}@ 2000 ppm H_2, s)	Exposant dans la loi de puissance (α) (R_a/R_g)
ZnD2P-Opti1	>400°C	84,8	6,6	31,15	0,3971
ZnD2P-Opti2	375°C	91,7	1,05	101,19	0,455
SnD2P-Opti1	~325 - 350°C (type n)	59,7	<0 (non fiable)	43	0,231
SnD2P-Opti2	350°C	46,9	<0 (non fiable)	85,73	0,3803

II. Évaluation des performances en milieu anaérobie : mesure des concentrations d'hydrogène dans les gaz naturels (CH_4)

Cette seconde partie aborde l'aspect le plus novateur et le plus exigeant de cette thèse : l'évaluation des capteurs dans un environnement dépourvu d'oxygène, en vue de mesurer la concentration de H_2 dans des conduites de gaz naturel. Cette analyse nécessite de renoncer aux modèles conventionnels pour interpréter les phénomènes observés.

1. Comportement de la ligne de base et réponse à l'hydrogène

La première étape pour comprendre le comportement en milieu anaérobie consiste à quantifier le changement de la résistance de base du capteur lorsque l'oxygène atmosphérique est retiré de son environnement. Pour ce faire, les capteurs ont été stabilisés sous air synthétique, puis l'atmosphère a été commutée vers du méthane pur (CH_4), utilisé ici comme gaz de fond inerte et représentatif du gaz naturel.

Analyse du changement de régime

Comme illustré par les courbes de résistance (figure 4.7) dans l'air et dans le méthane (CH_4), lors du passage d'une atmosphère d'air à une atmosphère de CH_4 pur, un changement drastique de la résistance de base est observé, mais il est différent pour les deux types d'oxydes.

- **Prototypes ZnO (ZnD2P-Opti1 et 2) :** Une chute importante de la résistance est observée (par exemple, la résistance du film ZnD2P-Opti1 passe d'environ 1700 Ω à

moins de 7 Ω, soit une diminution de plus de 99 %). Cette observation est une preuve expérimentale directe de la validité du modèle d'ionosorption en condition aérobie et donc, du changement de régime de fonctionnement. Dans l'air, la résistance élevée est due à la zone de déplétion créée par l'ionosorption de l'oxygène [128]. En l'absence de cet accepteur d'électrons, la principale source de piégeage de porteurs disparaît, et la résistance du matériau tend vers sa valeur intrinsèque, beaucoup plus faible. Le rapport R_a/R_g est donc très supérieur à 1 (environ 43 pour ZnD2P-Opti1).

- **Prototypes SnO_2 (SnD2P-Opti1 et 2) :** Contrairement au film SnD2P-Opti1 qui suit la même tendance que les prototypes ZnD2P-Opti1 et 2, bien que moins importante, une augmentation de la résistance électrique est constatée pour le film SnD2P-Opti2. Ce comportement anormal et répétable contredit le modèle simple de suppression de l'ionosorption de l'oxygène. Il suggère une interaction chimique directe entre le CH_4 et la surface de SnO_2. Une hypothèse est que les molécules de CH_4, ou des fragments issus de sa décomposition partielle à la surface chaude du capteur, s'adsorbent et agissent comme des sites de piégeage d'électrons, ou qu'elles passivent des défauts donneurs natifs (comme les vacances d'oxygène), augmentant ainsi la résistance. Le fait que ZnO ne présente pas ce comportement pourrait indiquer une différence majeure dans la chimie de surface de ces deux oxydes en présence de méthane. Cette observation a des implications critiques, et suggère que SnO_2 pourrait être inadapté à une utilisation dans le gaz naturel en raison de l'instabilité de sa ligne de base dans un environnement riche en CH_4.

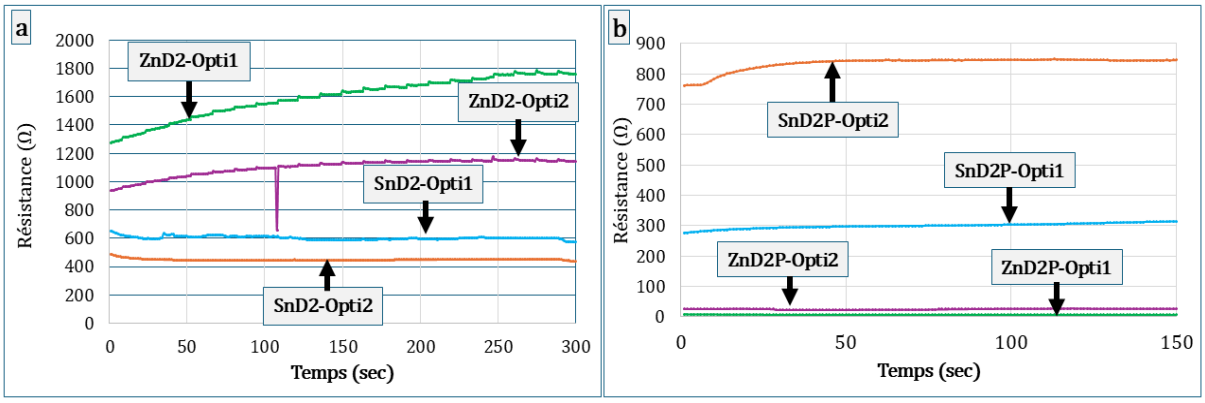


Figure 4. 7 – Valeurs de résistances dans l'air (a) et dans le CH_4 (b) des quatre prototypes

L'ensemble des rapports R_{air}/R_{CH4} présenté dans le tableau 4.5 constitue une mesure semi-quantitative de l'influence de l'oxygène atmosphérique sur l'état électronique du capteur. Un rapport très élevé confirme non seulement la validité du modèle d'ionosorption en conditions aérobies, mais confirme également le fait que tout mécanisme de détection observé en milieu anaérobie doit reposer sur un mécanisme alternatif, indépendant de l'oxygène gazeux.

Tableau 4. 5 – Variation de la résistance électrique des prototypes lors du passage de l'air vers le CH_4

Prototypes	R_{air} (Ω)	R_{CH4} (Ω)	R_{air}/R_{CH4}
ZnD2P-Opti1	~1700	~6	~283
ZnD2P-Opti2	~1100	~25	~44
SnD2P-Opti1	~600	~300	~2
SnD2P-Opti2	~450	~850	~0,5

Les courbes de réponse dynamique en milieu H_2/CH_4 (figure 4.8) montreront si les capteurs sont toujours capables de réagir à l'hydrogène. Une diminution de la résistance est attendue, car l'hydrogène est un agent réducteur plus puissant que le méthane et est capable d'interagir directement avec la surface de l'oxyde.

2. Réponse à l'hydrogène et mécanismes de détection alternatifs

Ayant établi une nouvelle ligne de base stable en milieu anaérobie (sous CH_4), l'étape suivante consiste à évaluer la capacité des capteurs à détecter l'hydrogène dans ces conditions. La figure 4.8 montre la réponse des capteurs à l'injection d'hydrogène dans le flux de méthane

2.1. Présentation des résultats

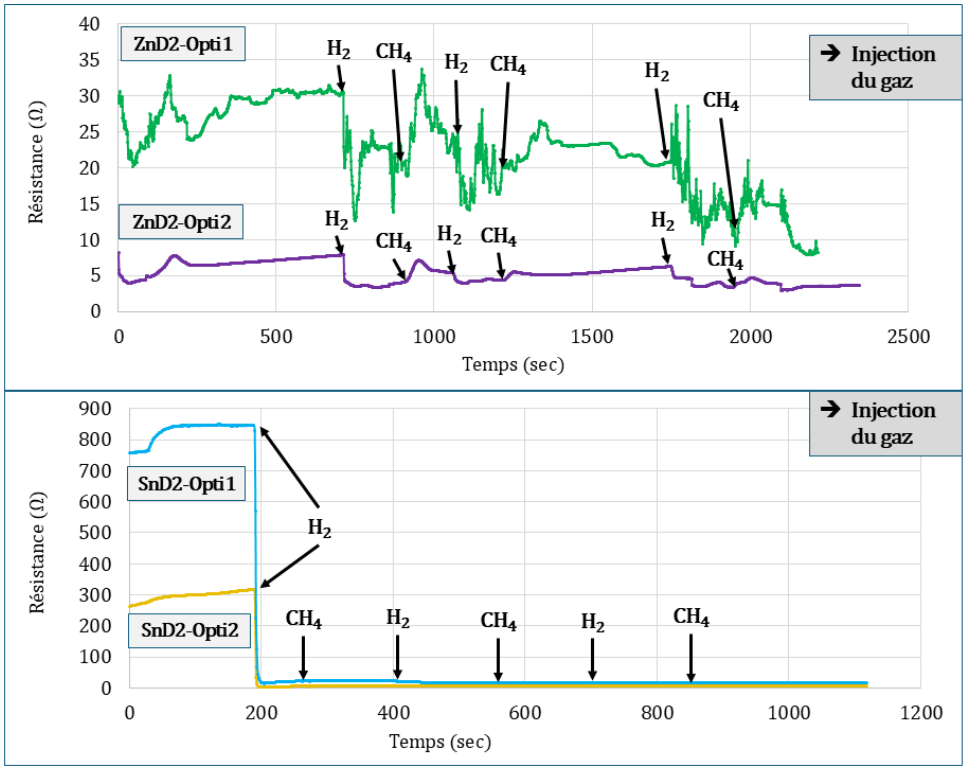


Figure 4. 8 – Evolution de la résistance électrique des prototypes lors du passage de CH_4 vers le mélange CH_4-H_2 (20%)

Les résultats illustrés par la figure 4.8 montrent que, malgré ces comportements de base divergents, tous les prototypes réagissent à l'injection d'un mélange de 20 % H_2 / 80 % CH_4 en accusant une chute brutale de leur résistance électrique, avec des temps de réponse extrêmement rapides ($t_{90} < 1$ sec).
Ils conservent donc une capacité de détection de l'hydrogène, au moins qualitative, même en l'absence totale d'oxygène gazeux. L'exposition à H_2 provoque une diminution de la résistance, similaire en nature (mais pas nécessairement en amplitude) à la réponse observée en milieu aérobie.
Cependant, leur comportement en récupération est radicalement différent :

- **Prototypes ZnO :** ils présentent une récupération partielle de leur ligne de base dans le méthane, avec des temps de récupération (t_{10}) qui sont inférieurs à 1 seconde et d'environ 30 secondes respectivement pour ZnD2P-Opti1 et ZnD2P-Opti2.

- **Prototypes SnO_2 :** ils ne présentent aucune récupération observable. Une fois exposés au mélange H_2-CH_4, leur résistance chute à une valeur très faible (environ 15 Ω) et y reste, même après un retour prolongé sous méthane pur.

2.2. Interprétation du mécanisme de détection anaérobie et de ses limitations

Cette observation est fondamentale car elle prouve que des mécanismes de détection alternatifs, ne dépendant pas de l'oxygène atmosphérique, sont à l'œuvre. Comme le modèle d'ionosorption n'est pas pertinent dans ces conditions, l'interprétation doit se tourner vers des mécanismes discutés dans l'état de l'art (Chapitre 1) :

1. **Mécanisme impliquant l'Oxygène Réticulaire (Lattice Oxygen Mechanism - LOM)** : C'est l'hypothèse la plus probable pour expliquer la réponse observée. Dans ce modèle, les molécules d'hydrogène interagissent directement avec les atomes d'oxygène appartenant au réseau cristallin de l'oxyde métallique ($O_{lattice}$) en surface. La réaction peut être schématisée comme suit : $H_{2(g)} + O^{2-}_{lattice} \rightarrow H_2O_{(g)} + V_O^{\circ\circ} + 2e^-$. Cette réaction extrait un atome d'oxygène du réseau, en créant une vacance d'oxygène ($V_O^{\circ\circ}$) et en libérant deux électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur de type n. Cette injection d'électrons est directement responsable de l'augmentation de la conductivité et de la diminution de la résistance observée. La capacité d'un matériau à fonctionner via ce mécanisme dépend de l'énergie de formation des vacances d'oxygène, qui est une propriété intrinsèque du matériau, influencée par la synthèse et le dopage.

2. **Mécanisme de Modulation des Vacances d'Oxygène** : Un autre modèle suggère que la conductivité de surface est contrôlée par un équilibre chimique qui fixe la concentration de lacunes d'oxygène à la surface du capteur. L'interaction avec un gaz réducteur comme H_2 peut modifier cet équilibre en créant de nouvelles vacances, déplaçant ainsi la position du niveau de Fermi en surface et affectant la concentration de porteurs de charge.

2.3. Explication quant à la récupération lente ou nulle constatée

Le LOM offre une explication directe à la réversibilité très limitée du comportement des capteurs observé expérimentalement en milieu CH_4. En effet, une fois qu'un atome d'oxygène a été extrait du réseau pour former un site vacant, il n'y a pas de source d'oxygène externe dans l'atmosphère de méthane pour restaurer la stœchiométrie initiale de la surface. Le processus de récupération ne peut donc pas être une simple désorption de produit. Il ne peut impliquer qu'un processus de diffusion d'oxygène en phase solide depuis le volume du matériau vers la surface, processus très lent aux températures considérées : la récupération est tout simplement thermodynamiquement défavorisée en l'absence d'un agent oxydant [17], [21]. Ce défi fondamental de la réversibilité constitue la principale barrière à l'utilisation continue et fiable des capteurs MOS en milieu anaérobie.

La différence de comportement entre ZnO (récupération partielle) et SnO_2 (aucune récupération) peut être liée à des différences intrinsèques dans l'énergie de formation des vacances d'oxygène ou dans la mobilité ionique au sein de leurs réseaux respectifs. Il est possible que le réseau de ZnO permette un certain degré, quoique limité, d'auto-guérison de surface, ce qui n'est pas le cas pour SnO_2 dans ces conditions.

Le tableau 4.6 résume les performances clés des capteurs dans le scénario de quantification de H_2 dans le gaz naturel. La comparaison avec le tableau 4.5 met en évidence de profonds changements de comportement.

Tableau 4. 6 – Synthèse des performances des capteurs en milieu anaérobie

Prototype	Rapport de résistance de base (R_{air}/R_{CH4})	Temps de réponse (t_{90} @ 20% H_2, s)	Temps de récupération (t_{10} @ 20% H_2, s)	Récupération
ZnD2P-Opti1	~283	< 1	~30	Partielle
ZnD2P-Opti2	~44	< 1	~30	Partielle
SnD2P-Opti1	~2	< 1	Nulle	Nulle
SnD2P-Opti2	~0,5 (anormal)	< 1	Nulle	Nulle

L'observation d'une variation qualitative de la conductivité des films en présence d'hydrogène dans une atmosphère de méthane **suggère une piste intéressante** pour la détection en milieu anaérobie. Bien que ce résultat ne constitue pas une démonstration quantitative, il **indique que les matériaux ZnO et SnO_2 pourraient potentiellement opérer** en conditions anaérobiques via des mécanismes alternatifs. Il laisse également entrevoir que les couches sensibles produites par SPPS pourraient conserver cette fonctionnalité, bien que **la difficulté de récupération du signal demeure une limitation majeure.**

III. Discussion comparative et synthèse des performances

Cette section finale a pour but de synthétiser l'ensemble des résultats expérimentaux, de tirer des conclusions "transversales" sur les matériaux et les microstructures, et de formuler des recommandations claires et étayées pour les applications industrielles visées.

1. Comparaison des matériaux : ZnO vs SnO_2

Une analyse comparative des systèmes ZnO et SnO_2 révèle des différences de performances significatives qui dépendent fortement de l'environnement de détection.

- **En milieu aérobie**, les deux matériaux sont des candidats viables. Les capteurs à base de ZnO (spécifiquement ZnD2P-Opti2) ont montré une sensibilité intrinsèque supérieure à celle de leurs homologues en SnO_2, bien qu'à une température de fonctionnement plus élevée. Les cinétiques de détection sont comparables, bien que dépendantes de la microstructure. Le choix entre les deux matériaux dépendrait donc d'un compromis entre la sensibilité souhaitée et la contrainte de consommation énergétique liée à la température de fonctionnement.
- **En milieu anaérobie**, la distinction est beaucoup plus nette. Les capteurs à base de ZnO ont démontré un comportement de la ligne de base prévisible lors du passage de l'air au méthane et une capacité de récupération, bien que partielle. En revanche, les capteurs à base de SnO_2 ont présenté un comportement de ligne de base anormal et une irréversibilité quasi totale. Cette différence fondamentale rend le **ZnO un candidat plus susceptible d'assurer la détection d'hydrogène dans le gaz naturel**. Cette propriété distinctive de l'oxyde ZnO peut être attribuée à une interaction CH_4–oxyde moins forte à la surface du capteur ou à une mobilité plus élevée des anions oxygène au sein de son réseau cristallin, susceptible de combler les lacunes ainsi crées et d'assurer une certaine réversibilité, même limitée, du mécanisme LOM.

2. Validation de la stratégie d'optimisation : corrélation entre microstructure et performances

Cette section constitue la conclusion du travail expérimental, en établissant un lien direct et argumenté entre les actions menées au chapitre 3 et les résultats obtenus dans ce chapitre. L'exploration, intentionnelle, de larges gammes de paramètres lors des campagnes de projection par SPPS a permis de développer une "ingénierie" de microstructures et de produire des capteurs ayant des propriétés et des performances différenciées, mesurables et, pour une large part, interprétables à la lumière des outils théoriques disponibles.

La confrontation des résultats expérimentaux aux hypothèses initiales permet de tirer des conclusions prudentes :

- **L'hypothèse relative à l'origine de sensibilité appelle les conclusions suivantes :** le rôle prépondérant de la taille minimale des grains est pertinent dans le cas des capteurs à base de ZnO mais ne l'est pas dans le cas des capteurs à base de SnO_2 pour lesquels l'effet de la surface semble prédominer. Cette divergence met en lumière une réalité complexe : la sensibilité résulte d'un compromis entre la fonction "récepteur" (efficacité d'interaction gaz-surface) et la fonction "transducteur" (efficacité du transport de charge), et l'équilibre optimal est dépendant du matériau.
- **L'hypothèse de cinétique ne peut être validée de manière concluante.** En raison des incohérences dans les mesures, il n'est pas prudent de confirmer ou d'infirmer que les microstructures Opti1 conduisent à des cinétiques plus rapides.
- **Le besoin impératif de réaliser un compromis "sensibilité vs cinétique" a été mis en évidence.** En effet, malgré l'imperfection des résultats sur le plan cinétiques, l'ensemble de ce travail de thèse a montré la pertinence d'une "ingénierie des matériaux", rendue possible par les procédés de synthèse SPPS. Le chapitre 3 a par exemple montré que les conditions de procédé SPPS qui minimisent la taille des grains (entre autres un faible débit d'injection de solution et une haute vitesse de balayage) sont différentes de celles qui maximisent la rugosité (haut débit de solution et faible vitesse de balayage). Le travail présenté dans ce chapitre démontre donc que la microstructure qui est optimale pour la sensibilité (grains les plus fins possibles) n'est pas nécessairement le seul paramètre contribuant à ce résultat et n'est également pas la microstructure optimale pour la cinétique (morphologie poreuse/rugueuse). La conception d'un capteur performant réside donc dans la recherche du meilleur compromis microstructural pour une application donnée.

En conclusion, la discussion qui précède montre d'une part, si besoin était, les bénéfices essentiels de l'approche d'optimisation par plan d'expériences, et d'autre part, les interactions complexes procédé-structure-propriété en mettant en lumière l'importance de la recherche d'un compromis microstructural.

IV. Conclusions pour la sélection des capteurs optimisés et perspectives

Ce chapitre a permis de clore la boucle des interactions "procédé-structure-propriété" en démontrant que le fait de choisir des paramètres de procédé SPPS distincts conduit à des performances de détection variables.
Les conclusions majeures de cette étude fonctionnelle sont les suivantes :

1. Les quatre prototypes de capteurs conçus s'avèrent opérationnels dans l'air et sensibles à l'hydrogène, ce qui valide l'approche de fabrication par la voie SPPS.
2. La microstructure a un impact direct et profond sur la température de fonctionnement optimale, la sensibilité et le comportement général du capteur.
3. La relation entre la taille des grains et la sensibilité est complexe, impliquant un équilibre entre les fonctions de récepteur et de transducteur qui est spécifique à chaque matériau (ici : SnO_2 et ZnO).
4. La capacité des prototypes à détecter l'hydrogène en milieu anaérobie semble accessible, et semble confirmer l'implication de mécanismes de détection alternatifs mettant en jeu l'oxygène du réseau (LOM).
5. L'oxyde ZnO semble être plus prometteur que l'oxyde SnO_2 dans le cadre d'applications en milieu anaérobie, en raison de la stabilité de sa ligne de base en présence de méthane et de sa capacité de récupération partielle.

Sur la base de l'ensemble des données et des analyses, des recommandations peuvent être formulées pour les deux scénarios applicatifs.

- **Pour l'application de détection de fuites en milieu aérobie**, où une sensibilité élevée et une réponse rapide sont les critères prépondérants, le choix dépendra de la priorité de l'application. Si la détection du seuil le plus bas possible est critique, le classement des capteurs est le suivant :
  ZnD2P-Opti2 > ZnD2P-Opti1 > SnD2P-Opti2 > SnD2P-Opti1

  Si la rapidité d'alerte et de retour à la normale est essentielle, le classement des capteurs est le suivant :
  SnD2P-Opti1 > ZnD2P-Opti1 > SnD2P-Opti2 > ZnD2P-Opti2

  Pour ZnO, le protocole Opti1 semble offrir le meilleur compromis entre une sensibilité acceptable et d'excellentes cinétiques. Pour SnO_2 le meilleur compromis semble être obtenu avec le protocole Opti2.

- **Pour l'application de quantification en milieu anaérobie**, la conclusion principale est qu'**aucun des prototypes actuels ne semble adapté à une surveillance continue** en

raison du défi majeur que pose la réversibilité. Bien que les capteurs ZnO montrent une réponse rapide, leur récupération très partielle compromettent leur déploiement pratique, les capteurs à base de SnO_2 étant exclus. Il apparaît donc que l'utilisation de ce type de capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs en milieu anaérobie nécessite de recourir à une **stratégie de fonctionnement particulière**, consistant en des **cycles de régénération périodiques**. Ces cycles incluraient une brève exposition à un agent oxydant (par exemple une injection contrôlée d'air) pour "combler" les vacances d'oxygène de surface et restaurer la ligne de base du capteur.

Néanmoins, les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes en vue de recherches futures :

- **Études cinétiques affinées :** L'exploitation des mesures cinétiques devra être reprise avec une méthode de correction révisée pour les temps de réponse et de récupération. Une approche possible serait, par exemple, de considérer simplement les données brutes sans soustraire un temps de remplissage théorique, afin d'analyser sans biais les paramètres cinétiques

- **Investigation de l'anomalie du SnD2P-Opti1 :** Des essais dédiés pourront être menés pour déterminer si l'inversion de comportement de type n à p est un phénomène reproductible. Si tel est le cas, cela pourrait ouvrir une voie de synthèse originale dans l'ingénierie de capteurs SnO_2 de type p par le procédé SPPS.

- **Amélioration de la réversibilité anaérobie :** Des stratégies pour améliorer la réversibilité des capteurs ZnO en mode anaérobie doivent être explorées. Parmis celles-ci figurent l'opération en mode "température pulsée" [290] avec exposition périodique à un oxydant, le dopage du matériau pour améliorer la mobilité des ions oxygène, ou une illumination UV du capteur activant la mobilité des porteurs de charges plus basses température [176], [254].

- **Caractérisation microstructurale avancée :** Une corrélation plus fine entre les performances fonctionnelles et des caractérisations microstructurales quantitatives permettrait de distinguer plus précisément les contributions des fonctions "récepteur" et "transducteur". Celles-ci incluent par exemple le MET pour la connectivité des grains, les analyses XPS et UPS pour la chimie (degrés d'oxydation, sites vacants) et l'électronique de surface (fonction de travail, structure de bandes), ou encore les techniques SAXS et BET pour quantifier la nanostructure et la surface spécifique.

Enfin, des perspectives pour des travaux futurs peuvent être esquissées. Ces travaux pourraient d'abord couvrir l'étude expérimentale de cycles de régénération évoquée pour les applications en milieux anaérobies. Ensuite l'investigation des effets de dopants catalytiques (comme le Pd ou le Pt) pourrait être menée afin d'abaisser la température de fonctionnement et d'améliorer éventuellement la réversibilité. Enfin, l'utilisation de méthodes de caractérisation avancées, incluant des techniques in-situ, serait pertinente pour sonder plus finement les mécanismes de détection, notamment en milieu anaérobie.

Conclusions et Perspectives

Ce travail de thèse vise à répondre à un double besoin industriel critique, engendré par l'essor de l'économie de l'hydrogène : contribuer au développement de capteurs fiables pour la détection de fuites d'hydrogène dans l'air (sécurité), et quantifier l'hydrogène dans des mélanges de gaz naturel dépourvus d'oxygène (contrôle de procédé). Pour cela, une approche centrée sur la conception et la fabrication de capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (SnO_2 et ZnO) a été adoptée. La technique de projection plasma de précurseurs en solution (SPPS) a été sélectionnée pour son potentiel à élaborer, en une seule étape, des couches sensibles à la microstructure nanométrique contrôlée, un prérequis essentiel pour des performances de détection optimales.

La première contribution de cette thèse a été la mise au point d'une stratégie d'optimisation du procédé SPPS pour la fabrication de couches sensibles MOS. Face à la complexité de ce procédé multi-variables, une stratégie expérimentale, combinant une étude de criblage préliminaire à un plan d'expériences de type Taguchi (L16), a été mise en œuvre. Cette approche a permis d'établir des relations procédé-structure quantitatives et robustes, une étape indispensable pour une ingénierie des matériaux rationnelle.
L'un des résultats les plus significatifs a été la mise en évidence du caractère dépendant de la chimie du précurseur. Il a été démontré en effet que la voie d'optimisation n'est pas universelle, mais intrinsèquement liée à la nature du sel métallique utilisé.

- Pour le système ZnO, synthétisé à partir d'un précurseur d'acétate, le procédé semble principalement gouverné par la thermodynamique du plasma. Les paramètres qui contrôlent l'enthalpie du plasma (intensité du courant (I) et débit d'hydrogène (Q_{H2})), se sont révélés être les leviers principaux pour ajuster la taille des cristallites. Le mécanisme sous-jacent est un équilibre énergétique : une enthalpie trop élevée provoquant la fusion complète des nanoparticules formées en vol, menant à leur coalescence sur le substrat et à la formation de grains plus larges. Un contrôle précis de l'énergie permet donc de maintenir les particules dans un état solide ou semi-fondu, préservant ainsi leur nanostructure lors du dépôt.

- Pour le système SnO_2, synthétisé à partir d'un précurseur de chlorure, le procédé semble dominé par la cinétique du dépôt et la stabilité de l'alimentation. La vitesse de balayage (V) est apparue comme le facteur le plus critique pour la robustesse de la taille des cristallites, tandis que l'homogénéité du film s'est avérée extrêmement sensible au débit de la solution (Q_{sol}). Le mécanisme prépondérant est celui d'une "trempe cinétique" : une vitesse de balayage élevée minimise le temps de séjour de chaque zone du substrat sous le jet de plasma chaud, inhibant ainsi la croissance des grains par frittage post-dépôt.

Cette distinction démontre donc que la SPPS est un réacteur thermochimique complexe où la voie de décomposition du précurseur dicte les phénomènes limitants. Un conflit inhérent au procédé a également été identifié : les conditions favorisant une taille de cristallite minimale sont antagonistes à celles qui maximisent la rugosité de surface. La conception de matériaux par SPPS repose donc nécessairement sur une stratégie de compromis. Quatre protocoles de fabrication optimisés ont donc été définis et validés par

des analyses MEB, DRX et Raman, confirmant la capacité du procédé à produire de manière fiable des couches sensibles présentant les microstructures ciblées.

Pour faire suite, la deuxième contribution de ce travail a donc consisté en l'analyse des performances des capteurs en aérobie ce qui a permis d'affiner le modèle classique de détection. La performance d'un capteur MOS résulte en effet d'un équilibre dépendant du matériau, entre deux fonctions clés :

- La **"fonction récepteur"**, qui régit l'interaction avec le gaz et dépend de la surface active et de la porosité [23], [318], [319].
- La **"fonction transducteur"**, qui assure la conversion de cette interaction en signal électrique et dépend de la taille et de la connectivité des grains [23], [318], [320].

Les résultats obtenus ont montré que cet équilibre est spécifique à chaque oxyde :

- Pour le ZnO, l'hypothèse initiale a été validée : le protocole visant la plus petite taille de grains (ZnD2P-Opti2) a produit le capteur le plus sensible, indiquant une prédominance de la fonction "transducteur". Une microstructure dense et bien connectée a assuré un transport de charge plus efficace, amplifiant le
- Pour le SnO_2, l'hypothèse a été invalidée : le protocole produisant une morphologie plus poreuse (SnD2P-Opti1), bien qu'avec des grains légèrement plus grands, s'est révélé le plus sensible. Ici, la fonction "récepteur" a été le facteur dominant, l'avantage morphologique maximisant les sites de réaction accessibles au gaz.

Cette divergence a permis néanmoins de conclure que l'optimisation d'un capteur MOS ne consiste pas à contrôler un seul paramètre structural, mais à trouver le **compromis optimal entre une surface d'interaction maximale et une connectivité inter-grains efficace**, un équilibre intrinsèquement lié à la nature de l'oxyde.

Concernant la cinétique de détection, bien que les tendances observées suggèrent des performances différentes selon les microstructures, des artéfacts expérimentaux (temps de réponse négatifs) ont empêché de valider si une topographie plus développée (Opti1) accélérait la détection. Cette limitation peut en soi constituer une conclusion : les valeurs négatives suggèrent que les capteurs sont en réalité extrêmement rapides, réagissant au front de diffusion initial du gaz bien avant que la concentration ne soit stable dans la chambre. La performance des capteurs n'est donc peut-être pas la limite, mais plutôt la méthodologie de caractérisation, ce qui justifie des recherches futures pour fiabiliser ces mesures.

Ainsi, l'apport le plus exploratoire et novateur de cette thèse fut la démonstration de la capacité de détection d'hydrogène en l'absence d'oxygène gazeux (mélange H_2/CH_4). Ce résultat valide la possibilité d'utiliser la technologie MOS pour des applications en contrôle de procédé jusqu'alors jugées inaccessibles. Cela fournit une preuve expérimentale de l'activation d'un mécanisme de détection alternatif, en accord avec le Mécanisme à Oxygène Réticulaire (LOM), où les molécules de H_2 réagissent directement avec les atomes d'oxygène du réseau cristallin ($O_{lattice}$) de l'oxyde [17], [21].

L'étude comparative a révélé une conclusion décisive : l'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau intrinsèquement plus adapté que le dioxyde d'étain (SnO_2) pour cette application spécifique. Cette hiérarchisation repose sur deux observations critiques :

- La stabilité : les capteurs ZnO présentent une ligne de base stable en présence de CH_4 pur, tandis que les capteurs SnO_2 montrent une interaction parasite et indésirable.
- La réversibilité : les capteurs ZnO démontrent une capacité de récupération partielle, alors que les capteurs SnO_2 sont modifiés de manière totalement irréversible après une exposition à H_2.

Cette différence suggère une règle de conception pour de futurs capteurs anaérobies : l'adéquation d'un oxyde dépend de la labilité de son oxygène réticulaire. Le comportement du ZnO suggère ainsi une énergie de formation de lacunes d'oxygène plus élevée, rendant la réaction de détection moins destructive et permettant une forme d'auto-régénération, ce qui en fait un candidat plus prometteur.

Ainsi, l'ensemble de ce travail semble mettre en évidence un compromis à plusieurs niveaux. La conception d'un capteur haute performance n'est pas la recherche d'une microstructure optimale unique, mais une stratégie visant à trouver l'équilibre optimal adapté aux exigences spécifiques de l'application.

- Pour la détection de fuites (milieu aérobie), le prototype ZnD2P-Opti2 est le candidat de choix pour une sensibilité maximale. Pour un équilibre entre sensibilité et cinétique de récupération, les prototypes ZnD2P-Opti1 et SnD2P-Opti1 sont plus adaptés, ce dernier se distinguant par le temps de récupération le plus court.
- Pour la quantification en milieu anaérobie, aucun des prototypes actuels n'est adapté à une surveillance continue. Les capteurs à base de SnO_2 sont exclus. Les capteurs ZnO semblent prometteurs, mais nécessitent un changement de paradigme opérationnel vers un mode de fonctionnement cyclique intégrant une phase de régénération active pour restaurer la ligne de base entre les mesures.

Néanmoins, les conclusions et les limitations de cette thèse ouvrent de nombreuses voies de recherche prometteuses, qui peuvent être structurées à court, moyen et long terme.

A court terme, la priorité sera de fiabiliser les mesures cinétiques en révisant la méthode de calcul et de répliquer les tests pour valider leur répétabilité. Parallèlement, des caractérisations microstructurales avancées (MET pour la connectivité, BET pour la surface spécifique) seront nécessaires pour valider quantitativement le modèle "récepteur vs. transducteur" et corréler ces métriques aux performances fonctionnelles.

À moyen terme, les efforts de recherche devront se concentrer sur la résolution des barrières technologiques identifiées, en particulier pour l'application en milieu anaérobie.

1. **Développement et validation de stratégies de régénération anaérobie :**
   S'appuyant sur la conclusion majeure de l'irréversibilité du mécanisme LOM, des cycles de régénération active pour les capteurs doivent être conçus et testés expérimentalement. Plusieurs stratégies peuvent être explorées :

- **Opération en température pulsée (TCO)** [108], [321] **:** Plutôt qu'une température constante, le capteur serait soumis à un profil dynamique, alternant une phase de mesure à température optimale (ex: 375 °C) avec une brève impulsion à haute température (> 500 °C). Cette impulsion thermique pourrait non seulement accélérer la désorption des produits de réaction (H_2O) mais aussi, et surtout, activer la diffusion en phase solide des ions oxygène depuis le volume du matériau vers la surface, permettant de "guérir" les vacances d'oxygène créées et de réinitialiser la ligne de base du capteur.

- **Régénération par micro-injections d'oxydant** [322]**:** Une approche plus directe consiste à fournir l'espèce chimique manquante. Il est proposé ici de tester un protocole intégrant une micro-injection périodique et contrôlée d'un faible volume de gaz oxydant (ex : air synthétique) dans le flux de gaz naturel. Cette stratégie vise à "recharger" la surface du capteur en oxygène, en forçant la ré-oxydation des lacunes pour restaurer la ligne de base de manière rapide et complète.

- **Photo-activation par UV :** Une alternative moins énergivore peut être aussi l'activation par lumière ultraviolette. L'illumination du capteur ZnO par une LED UV génère en effet des paires électron-trou [111], [323]. Les trous photogénérés sont des agents oxydants puissants à la surface qui peuvent abaisser la barrière énergétique pour la désorption des produits et promouvoir une reconstruction de la surface, accélérant la récupération à des températures de fonctionnement plus basses [254], [324].

2. **Étude de l'effet de dopants catalytiques via SPPS :**
   La flexibilité de la technique SPPS doit être exploitée en ajoutant des précurseurs de métaux nobles (platine ou palladium) aux solutions initiales [21], [71]. L'objectif sera donc double : d'une part, abaisser les températures de fonctionnement optimales en facilitant la dissociation de la molécule H_2 (effet catalytique) ; d'autre part, étudier si l'effet de "spillover" de l'hydrogène atomique depuis les nanoparticules de métal noble vers la surface de l'oxyde peut influencer, voire améliorer, la réversibilité du mécanisme LOM en milieu anaérobie. [126], [152], [224].

Enfin, à plus long terme, les connaissances acquises ouvrent la voie à des axes de recherche plus ambitieux visant à repousser les limites des capteurs MOS.

1. **Exploration de matériaux complexes par SPPS :**
   La capacité de la SPPS à utiliser des solutions de multiples précurseurs peut être mise à profit en effet pour synthétiser en une seule étape des matériaux plus complexes comme **des hétérostructures (ex: ZnO-SnO_2)** [325] **ou des oxydes ternaires (ex:**

pérovskite $ZnSnO_3$) [326], [327]. Ces matériaux, qui possèdent des interfaces ou des propriétés électroniques uniques, pourraient offrir des synergies améliorant la sensibilité, la sélectivité ou la stabilité.

2. **Études mécanistiques in-situ/operando :**
   Pour sonder directement les mécanismes de détection, il devient nécessaire en effet de mettre en place des expériences de caractérisation "operando". Cela consistera à équiper la cellule de test d'une fenêtre optique et à la coupler à des techniques spectroscopiques comme **la spectroscopie infrarouge à réflectance diffuse (DRIFTS)** [328] **ou la spectroscopie Raman** [329], [330]. La caractérisation DRIFTS permettrait d'observer en temps réel les modifications chimiques à la surface du capteur (la formation et la disparition de groupements hydroxyles -OH) lors de son exposition à l'hydrogène [328], tandis que le Raman permettrait de suivre les modifications structurales du matériau liées à la création de défauts [329]. Ces données, corrélées à la réponse électrique, fourniraient une validation expérimentale définitive du mécanisme LOM.
3. **Amélioration de la sélectivité par Opération à Température Cyclée (TCO) :**
   Au-delà de son rôle pour la régénération, le mode TCO est une stratégie puissante pour améliorer la **sélectivité** des capteurs MOS. En appliquant des cycles de température rapides, la courbe de résistance dynamique enregistrée peut constituer donc une "empreinte digitale" pour un gaz donné, car sa cinétique de réaction varie de manière unique avec la température [108], [331]. En appliquant des **algorithmes de reconnaissance de formes (machine learning)** à ces données, il serait possible de distinguer la signature de l'hydrogène de celle d'autres gaz interférents, créant ainsi un véritable "nez électronique" [290], [332].

4. **Études de stabilité à long terme et résistance à l'empoisonnement au Soufre :**
   Pour évaluer la viabilité industrielle, une campagne d'essais de **longue durée (plusieurs semaines ou mois)** est indispensable pour quantifier la dérive de la ligne de base et la dégradation de la sensibilité [102], [103]. Cette étude devra inclure des tests de résistance à l'**empoisonnement au soufre**, en exposant les capteurs à des mélanges contenant des traces de H_2S, un contaminant courant des gaz naturels et un poison connu des oxydes métalliques [71], [102], [333].

5. **Mise à l'Échelle du Procédé (Scalability)** :
   La transition du procédé SPPS à l'échelle industrielle exigera enfin d'adapter les paramètres de projection à des équipements de plus grande capacité pour garantir la stabilité et la reproductibilité des dépôts. Assurer la cohérence des lots nécessitera une maîtrise rigoureuse des conditions opératoires, la traçabilité des matières premières et des protocoles de contrôle qualité robustes, basés sur des caractérisations multi-échelles (MEB, DRX, etc.) et des critères normalisés. L'intégration de contrôles automatisés en ligne pourrait enfin renforcer la fiabilité du processus industriel.

Enfin, il est important de souligner que la compétence développée dans cette thèse – la fabrication contrôlée de revêtements d'oxydes nanostructurés à surface hautement développée par SPPS – a des applications qui dépassent le cadre de la détection de gaz. Ces mêmes microstructures sont recherchées dans d'autres domaines de pointe comme la **photocatalyse**, comme le suggère la littérature sur le procédé SPPS [25], [258], [334], et le **stockage d'énergie** (électrodes pour batteries, supercondensateurs) [7], [20], [335], [336]. Les connaissances et les protocoles établis ici constituent donc une technologie de plateforme valorisable dans de futurs projets de recherche à large impacts sociétal.

Références

[1] C. Contributor, « The Hydrogen Rainbow », ClimaTalk - Climate is Talking. Consulté le: 14 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://climatalk.org/2022/04/18/the-hydrogen-rainbow/

[2] X. Li et M. Mulder, « Value of power-to-gas as a flexibility option in integrated electricity and hydrogen markets », *Appl. Energy*, vol. 304, p. 117863, déc. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117863.

[3] M. Fischer, « Safety aspects of hydrogen combustion in hydrogen energy systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 11, nº 9, p. 593-601, janv. 1986, doi: 10.1016/0360-3199(86)90126-6.

[4] F. Rigas et P. Amyotte, *Hydrogen Safety*. 2013. doi: 10.1201/b12267.

[5] « Hydrogen Safety for Energy Applications - 1st Edition | Elsevier Shop ». Consulté le: 2 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://shop.elsevier.com/books/hydrogen-safety-for-energy-applications/kotchourko/978-0-12-820492-4

[6] M. Rashid, M. K. A. Mesfer, H. Naseem, et M. Danish, « Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis », vol. 4, nº 3, p. 14.

[7] F. Qureshi *et al.*, « A State-of-The-Art Review on the Latest trends in Hydrogen production, storage, and transportation techniques », *Fuel*, vol. 340, p. 127574, mai 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127574.

[8] B. C. Erdener *et al.*, « A review of technical and regulatory limits for hydrogen blending in natural gas pipelines », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 48, nº 14, p. 5595-5617, févr. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.254.

[9] M. Molie`re, P. Cozzarin, S. Bouchet, et P. Rech, « Catalytic Detection of Fuel Leaks in Gas Turbine Units: 2 — Gas Fuels Containing Hydrogen, Carbon Monoxide and Inert », présenté à ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, sept. 2008, p. 541-550. doi: 10.1115/GT2006-90290.

[10] D. J. Goldmeer, « FUEL FLEXIBLE GAS TURBINES AS ENABLERS FOR A LOW OR REDUCED CARBON ENERGY ECOSYSTEM ».

[11] S. Phanichphant, « Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors », *Procedia Eng.*, vol. 87, p. 795-802, janv. 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.677.

[12] C. Schultealbert, J. Amann, T. Baur, et A. Schütze, « Measuring Hydrogen in Indoor Air with a Selective Metal Oxide Semiconductor Sensor », *Atmosphere*, vol. 12, nº 3, p. 366, mars 2021, doi: 10.3390/atmos12030366.

[13] H. Gu, Z. Wang, et Y. Hu, « Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures », *Sensors*, vol. 12, nº 5, p. 5517-5550, avr. 2012, doi: 10.3390/s120505517.

[14] E. Ciftyurek, Z. Li, et K. Schierbaum, « Adsorbed Oxygen Ions and Oxygen Vacancies: Their Concentration and Distribution in Metal Oxide Chemical Sensors and Influencing Role in Sensitivity and Sensing Mechanisms », *Sensors*, vol. 23, nº 1, Art. nº 1, janv. 2023, doi: 10.3390/s23010029.

[15] M. Debliquy, « Capteurs de gaz à semi-conducteurs », *Mes. Phys.*, sept. 2006, doi: 10.51257/a-v1-r2385.

[16] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, et U. Banach, « Hydrogen sensors – A review », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 157, nº 2, p. 329-352, oct. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.04.070.

[17] J. Li *et al.*, « Essential role of lattice oxygen in hydrogen sensing reaction », *Nat. Commun.*, vol. 15, p. 2998, avr. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-47078-x.

[18] S. Kucharski, M. Vorochta, L. Piliai, A. M. Beale, et C. Blackman, « Interplay between CO and Surface Lattice Oxygen Ions in the Vacancy-Mediated Response Mechanism of SnO2-Based

Gas Sensors », *ACS Sens.*, vol. 10, nº 3, p. 1898-1908, mars 2025, doi: 10.1021/acssensors.4c03047.
[19] V. Gurylev et T. P. Perng, « Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, nº 10, p. 4977-4996, août 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031.
[20] R. Ponte, E. Rauwel, et P. Rauwel, « Tailoring SnO2 Defect States and Structure: Reviewing Bottom-Up Approaches to Control Size, Morphology, Electronic and Electrochemical Properties for Application in Batteries », *Materials*, vol. 16, nº 12, Art. nº 12, janv. 2023, doi: 10.3390/ma16124339.
[21] V. Platonov, A. Nasriddinov, et M. Rumyantseva, « Electrospun ZnO/Pd Nanofibers as Extremely Sensitive Material for Hydrogen Detection in Oxygen Free Gas Phase », *Polymers*, vol. 14, nº 17, Art. nº 17, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14173481.
[22] 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.
[23] T. Lin, X. Lv, S. Li, et Q. Wang, « The Morphologies of the Semiconductor Oxides and Their Gas-Sensing Properties », *Sensors*, vol. 17, nº 12, Art. nº 12, déc. 2017, doi: 10.3390/s17122779.
[24] C. Zhang, X. Geng, H. Liao, C.-J. Li, et M. Debliquy, « Room-temperature nitrogen-dioxide sensors based on ZnO1−x coatings deposited by solution precursor plasma spray », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, p. 102-111, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.024.
[25] Z. Yu *et al.*, « Tunable morphologies of ZnO films via the solution precursor plasma spray process for improved photocatalytic degradation performance », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, p. 970-979, oct. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.156.
[26] E. Brinley, K. S. Babu, et S. Seal, « The solution precursor plasma spray processing of nanomaterials », *JOM*, vol. 59, nº 7, p. 54-59, juill. 2007, doi: 10.1007/s11837-007-0090-8.
[27] P. Menini, « Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil », p. 168.
[28] E. Stauffer, J. A. Dolan, et R. Newman, « CHAPTER 8 - Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry », in *Fire Debris Analysis*, E. Stauffer, J. A. Dolan, et R. Newman, Éd., Burlington: Academic Press, 2008, p. 235-293. doi: 10.1016/B978-012663971-1.50012-9.
[29] K. D. Bartle et P. Myers, « History of gas chromatography », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 21, nº 9, p. 547-557, sept. 2002, doi: 10.1016/S0165-9936(02)00806-3.
[30] R. L. G. PhD et E. F. Barry, *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, 2004.
[31] Agilent Technologies, Inc., « Fundamentals of Gas Chromatography ». mai 2002. Consulté le: 21 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G1176-90000_034327.pdf
[32] Messer France, « Gaz de fonction pour l'analyse ». Consulté le: 21 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.sepem-permanent.com/fichiers_produits/1331254300605messer_fiche_tech3.pdf
[33] C. Li, Z. Long, X. Jiang, P. Wu, et X. Hou, « Atomic spectrometric detectors for gas chromatography », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 77, p. 139-155, mars 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.11.012.
[34] M. Kamiński, R. Kartanowicz, D. Jastrzębski, et M. M. Kamiński, « Determination of carbon monoxide, methane and carbon dioxide in refinery hydrogen gases and air by gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 989, nº 2, p. 277-283, mars 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00032-3.
[35] Q. Jin, F. Wang, C. Zhu, D. M. Chambers, et G. M. Hieftje, « Atomic emission detector for gas chromatography and supercritical fluid chromatography », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 5, nº 6, p. 487-494, 1990, doi: 10.1039/JA9900500487.
[36] « An investigation of gas chromatography with atomic emission detection for the determination of empirical formulas - Wylie - 1990 - Journal of High Resolution

Chromatography - Wiley Online Library ». Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhrc.1240130711?casa_token=3RyVxuPyXH4AAAAA:X_kGxS63R7EOec4E7RwRMzg-xNGbUt_sfmtMhaKknx2_PX7KQcP2bL7uDMwkGMxCA_W6TY6rhT13P23t
[37] O. D. Sparkman, Z. Penton, et F. G. Kitson, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*. Academic Press, 2011.
[38] F. J. Santos et M. T. Galceran, « Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis », *J. Chromatogr. A*, vol. 1000, nº 1, p. 125-151, juin 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00305-4.
[39] Emerson Electric co., « case-study-green-hydrogen-producer-ensures-network-gas-blend-quality-using-rosemount-700xa-gas-chromatograph-en-7690954.pdf ». Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.emerson.com/documents/automation/case-study-green-hydrogen-producer-ensures-network-gas-blend-quality-using-rosemount-700xa-gas-chromatograph-en-7690954.pdf
[40] A. Toonen et R. van Loon, « Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC ».
[41] M. Dell'Isola, G. Ficco, L. Moretti, J. Jaworski, P. Kułaga, et E. Kukulska–Zając, « Impact of Hydrogen Injection on Natural Gas Measurement », *Energies*, vol. 14, nº 24, Art. nº 24, janv. 2021, doi: 10.3390/en14248461.
[42] S. Moon *et al.*, « Critical hydrogen concentration of hydrogen-natural gas blends in clathrate hydrates for blue hydrogen storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 141, p. 110789, mai 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110789.
[43] G. Castello, E. Biagini, et S. Munari, « The quantitative determination of hydrogen in gases, by gas chromatography with helium as the carrier gas », *J. Chromatogr. A*, vol. 20, p. 447-451, janv. 1965, doi: 10.1016/S0021-9673(01)97446-1.
[44] P. Biswas *et al.*, « A Portable Micro-Gas Chromatography with Integrated Photonic Crystal Slab Sensors on Chip », *Biosensors*, vol. 11, nº 9, Art. nº 9, sept. 2021, doi: 10.3390/bios11090326.
[45] Y. Gao, L.-K. Dai, H.-D. Zhu, Y.-L. Chen, et L. Zhou, « Quantitative Analysis of Main Components of Natural Gas Based on Raman Spectroscopy », *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 47, nº 1, p. 67-76, janv. 2019, doi: 10.1016/S1872-2040(18)61135-1.
[46] A. Godot, G. Coindet, et J. C. Hubinois, « Analysis of Gases by Raman Spectroscopy: Determination of Isotopic Composition of Hydrogen Mixtures (H2, D2 and T2) », *Fusion Sci. Technol.*, vol. 60, nº 3, p. 998-1001, oct. 2011, doi: 10.13182/FST11-A12584.
[47] « Raman vibrational spectral characteristics and quantitative analysis of H2 up to 400°C and 40 MPa - Li - 2018 - Journal of Raman Spectroscopy - Wiley Online Library ». Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.5420
[48] « Hydrogen blending for natural gas-fired turbines ». Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.endress.com/en/endress-hauser-group/Case-studies-application-notes/hydrogen-blending-for-natural-gas-fired-turbines-casestudy
[49] M. N. Khannanov *et al.*, « Analysis of Natural Gas Using a Portable Hollow-Core Photonic Crystal Coupled Raman Spectrometer », *Appl. Spectrosc.*, vol. 74, nº 12, p. 1496-1504, déc. 2020, doi: 10.1177/0003702820915535.
[50] K. M. Peruski, B. K. Vestal, M. Vick, C. Cobble, K. R. Johnson, et J. McFarlane, « ON-LINE MEASUREMENT OF HYDROGEN GAS USING RAMAN SPECTROSCOPY FOR PROCESS GAS SYSTEMS ».
[51] K. Chen, D. Yuan, et Y. Zhao, « Review of optical hydrogen sensors based on metal hydrides: Recent developments and challenges », *Opt. Laser Technol.*, vol. 137, p. 106808, mai 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106808.
[52] J. Dai *et al.*, « Fiber Optical Hydrogen Sensor Based on WO3-Pd2Pt-Pt Nanocomposite Films », *Nanomaterials*, vol. 11, nº 1, p. 128, janv. 2021, doi: 10.3390/nano11010128.

[53] C. Perrotton *et al.*, « A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance », *Opt. Express*, vol. 21, nº 1, p. 382-390, janv. 2013, doi: 10.1364/OE.21.000382.
[54] D. Feng, X. Luo, Y. Liu, C. Ma, et X. Qiao, « Performance improvement of FBG sensors based on the pre-stressed package technique », *Opt. Fiber Technol.*, vol. 65, p. 102623, sept. 2021, doi: 10.1016/j.yofte.2021.102623.
[55] J. Luo *et al.*, « Fiber optic hydrogen sensor based on a Fabry–Perot interferometer with a fiber Bragg grating and a nanofilm », *Lab. Chip*, vol. 21, nº 9, p. 1752-1758, 2021, doi: 10.1039/D1LC00012H.
[56] I. Vitoria, C. Ruiz Zamarreño, A. Ozcariz, et I. R. Matias, « Fiber Optic Gas Sensors Based on Lossy Mode Resonances and Sensing Materials Used Therefor: A Comprehensive Review », *Sensors*, vol. 21, nº 3, p. 731, janv. 2021, doi: 10.3390/s21030731.
[57] C. Caucheteur, « Capteurs de gaz à fibres optiques - Prévention industrielle, détection précoce de fuites », *Mes. Phys.*, sept. 2012, doi: 10.51257/a-v1-r2391.
[58] « Review on Optical Fiber Sensors for Hazardous-Gas Monitoring in Mines and Tunnels | IEEE Journals & Magazine | IEEE Xplore ». Consulté le: 5 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/10127584?casa_token=LziDPGBlXrIAAAAA:MX1-lKwP1o096kfOMvf6pJb0XPCu-WJsP-LJ8lybbZJm3Fd3wLATXRtuKkAb_YzZv_qc8SO-QXej
[59] J. A. Balasingam, S. Swaminathan, H. Nazemi, C. Love, Y. Birjis, et A. Emadi, « Chemical Sensors: Gas Sensors, Acoustic Sensors », in *Reference Module in Biomedical Sciences*, Elsevier, 2021, p. B9780128225486000017. doi: 10.1016/B978-0-12-822548-6.00001-7.
[60] E. Rosenkrantz, J.-Y. Ferrandis, G. Lévêque, et D. Baron, « Caractérisation d'un gaz confiné à l'aide d'un capteur acoustique - Application aux crayons combustibles nucléaires », p. 18, 2010.
[61] K. Noi, M. Iijima, S. Kuroda, et H. Ogi, « Ultrahigh-sensitive wireless QCM with bio-nanocapsules », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 293, p. 59-62, août 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.04.150.
[62] W. Wang *et al.*, « Development of a Pd/Cu nanowires coated SAW hydrogen gas sensor with fast response and recovery », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 287, p. 157-164, mai 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.02.047.
[63] T. Tsuji *et al.*, « Highly Sensitive Ball Surface Acoustic Wave Hydrogen Sensor with Porous Pd-Alloy Film », *Mater. Trans.*, vol. 55, nº 7, p. 1040-1044, 2014, doi: 10.2320/matertrans.I-M2014816.
[64] Shan Minglei, Li Xiang, Zhu Changping, et Zhang Jiahua, « Gas concentration detection using ultrasonic based on wireless sensor networks », in *The 2nd International Conference on Information Science and Engineering*, Hangzhou, China: IEEE, déc. 2010, p. 2101-2106. doi: 10.1109/ICISE.2010.5691425.
[65] I. Constantinoiu et C. Viespe, « ZnO Metal Oxide Semiconductor in Surface Acoustic Wave Sensors: A Review », *Sensors*, vol. 20, nº 18, p. 5118, sept. 2020, doi: 10.3390/s20185118.
[66] H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, et A. Emadi, « Advanced Micro- and Nano-Gas Sensor Technology: A Review », *Sensors*, vol. 19, nº 6, Art. nº 6, janv. 2019, doi: 10.3390/s19061285.
[67] J. R. Stetter et J. Li, « Amperometric Gas SensorsA Review », *Chem. Rev.*, vol. 108, nº 2, p. 352-366, févr. 2008, doi: 10.1021/cr0681039.
[68] G. Korotcenkov, S. D. Han, et J. R. Stetter, « Review of Electrochemical Hydrogen Sensors », *Chem. Rev.*, vol. 109, nº 3, p. 1402-1433, mars 2009, doi: 10.1021/cr800339k.
[69] M. Sakthivel et W. Weppner, « Development of a hydrogen sensor based on solid polymer electrolyte membranes », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 113, nº 2, p. 998-1004, févr. 2006, doi: 10.1016/j.snb.2005.04.036.
[70] Y. Chao, S. Yao, W. J. Buttner, et Joseph R. Stetter, « Amperometric sensor for selective and stable hydrogen measurement », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 106, nº 2, p. 784-790, mai 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.09.042.

[71] I. Darmadi, F. A. A. Nugroho, et C. Langhammer, « High-Performance Nanostructured Palladium-Based Hydrogen Sensors—Current Limitations and Strategies for Their Mitigation », *ACS Sens.*, vol. 5, nº 11, p. 3306-3327, nov. 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c02019.
[72] T. Harumoto, J. Shi, Y. Nakamura, et H. Fujiki, « Enhanced hydrogen gas detectability of sweep heating thin-wire thermal conductivity detector », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 358, p. 114446, août 2023, doi: 10.1016/j.sna.2023.114446.
[73] M. Molie`re, P. Cozzarin, S. Bouchet, et P. Rech, « Catalytic Detection of Fuel Leaks in Gas Turbines Units: Gaseous and Volatile Hydrocarbon Based Fuels », présenté à ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea, and Air, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, nov. 2008, p. 763-772. doi: 10.1115/GT2005-68875.
[74] A. Dey, « Semiconductor metal oxide gas sensors: A review », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, p. 206-217, mars 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
[75] J. Wawrzyniak, « Advancements in Improving Selectivity of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors Opening New Perspectives for Their Application in Food Industry », *Sensors*, vol. 23, nº 23, Art. nº 23, janv. 2023, doi: 10.3390/s23239548.
[76] C. Occelli, T. Fiorido, C. Perrin-Pellegrino, et J.-L. Seguin, « Sensors for anaerobic hydrogen measurement: A comparative study between a resistive PdAu based sensor and a commercial thermal conductivity sensor », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 48, nº 46, p. 17729-17741, mai 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.193.
[77] C. Occelli, T. Fiorido, C. Perrin-Pellegrino, et J.-L. Seguin, « PdAu Based Resistive Hydrogen Sensor in Anaerobic Environment », p. 6, 2021.
[78] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, et R. Gao, « Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors », *Sensors*, vol. 10, nº 3, p. 2088-2106, mars 2010, doi: 10.3390/s100302088.
[79] Z. Wang *et al.*, « Improved Hydrogen Monitoring Properties Based on p-NiO/n-SnO_2 Heterojunction Composite Nanofibers », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, nº 13, p. 6100-6105, avr. 2010, doi: 10.1021/jp9100202.
[80] R. Malik, V. K. Tomer, Y. K. Mishra, et L. Lin, « Functional gas sensing nanomaterials: A panoramic view », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 7, nº 2, p. 021301, juin 2020, doi: 10.1063/1.5123479.
[81] G. Korotcenkov et B. K. Cho, « Thin film SnO2-based gas sensors: Film thickness influence », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 142, nº 1, p. 321-330, oct. 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.08.006.
[82] H. Yamazaki, Y. Hayashi, K. Masunishi, D. Ono, et T. Ikehashi, « High sensitivity MEMS capacitive hydrogen sensor with inverted T-shaped electrode and ring-shaped palladium alloy for fast response and low power consumption », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 28, nº 9, p. 094001, sept. 2018, doi: 10.1088/1361-6439/aac21d.
[83] T. Sahoo et P. Kale, « Work Function-Based Metal–Oxide–Semiconductor Hydrogen Sensor and Its Functionality: A Review », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, nº 23, p. 2100649, 2021, doi: 10.1002/admi.202100649.
[84] V. Kumar, Sunny, I. Rawal, V. N. Mishra, R. Dwivedi, et R. R. Das, « Fabrication and characterization of gridded Pt/SiO2/Si MOS structure for hydrogen and hydrogen sulphide sensing », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 146, nº 3, p. 418-424, août 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.03.047.
[85] K.-S. Kim et G.-S. Chung, « Fast response hydrogen sensors based on palladium and platinum/porous 3C-SiC Schottky diodes », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, nº 1, p. 1232-1236, déc. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.09.054.
[86] A. Adjadj, V. Debuy, et P. Sureau, « Evaluation des performances des équipements des systèmes de sécurité - Etat de l'art des déteteurs d'hydrogène », INERIS, Rapport d'étude DRA-15-149138-06078A, 2015. Consulté le: 2 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/DRA-15-149138-06078A_DRA73.pdf

[87] S. A. Hooker et M. Drive, « Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development », *Conf. Proc.*, p. 7, 2002.
[88] N. Yamazoe et K. Shimanoe, « Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, nº 1, p. 1352-1362, déc. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.09.075.
[89] A. Mirzaei, H. R. Ansari, M. Shahbaz, J.-Y. Kim, H. W. Kim, et S. S. Kim, « Metal Oxide Semiconductor Nanostructure Gas Sensors with Different Morphologies », *Chemosensors*, vol. 10, nº 7, Art. nº 7, juill. 2022, doi: 10.3390/chemosensors10070289.
[90] L. Li, Z. Wang, et Y. Chang, « Microscale chemiresistive hydrogen sensors: Current status and recent developments », *Nanotechnol. Precis. Eng.*, vol. 7, nº 4, p. 045002, oct. 2024, doi: 10.1063/10.0028735.
[91] S. Madrolle, « Méthodes de traitement du signal pour l'analyse quantitative de gaz respiratoires à partir d'un unique capteur MOX Signal processing for quantitative analysis of exhaled breath using a single MOX sensor », Université Grenoble Alpes, 2018.
[92] C. C. César, « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO », p. 213.
[93] B. Saruhan, R. Lontio Fomekong, et S. Nahirniak, « Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics », *Front. Sens.*, vol. 2, avr. 2021, doi: 10.3389/fsens.2021.657931.
[94] C. Tropis, « Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO2 nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO2. », p. 260.
[95] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, et R. Binions, « Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring », *Sensors*, vol. 10, nº 6, p. 5469-5502, juin 2010, doi: 10.3390/s100605469.
[96] D. Kohl, « Surface processes in the detection of reducing gases with SnO2-based devices », *Sens. Actuators*, vol. 18, nº 1, p. 71-113, juin 1989, doi: 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
[97] A. Marikutsa, M. Rumyantseva, E. A. Konstantinova, et A. Gaskov, « The Key Role of Active Sites in the Development of Selective Metal Oxide Sensor Materials », *Sensors*, vol. 21, nº 7, Art. nº 7, janv. 2021, doi: 10.3390/s21072554.
[98] H. Sun *et al.*, « A ZnO Gas Sensor with an Abnormal Response to Hydrogen », *Energies*, vol. 16, nº 15, Art. nº 15, janv. 2023, doi: 10.3390/en16155847.
[99] V. Platonov, M. Rumyantseva, N. Khmelevsky, et A. Gaskov, « Electrospun ZnO/Pd Nanofibers: CO Sensing and Humidity Effect », *Sensors*, vol. 20, nº 24, Art. nº 24, janv. 2020, doi: 10.3390/s20247333.
[100] G. Li, X. Zhu, J. Liu, S. Li, et X. Liu, « Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Lung Cancer Diagnosis », *Chemosensors*, vol. 11, nº 4, Art. nº 4, avr. 2023, doi: 10.3390/chemosensors11040251.
[101] D. Drix et M. Schmuker, « Resolving Fast Gas Transients with Metal Oxide Sensors », *ACS Sens.*, vol. 6, nº 3, p. 688-692, mars 2021, doi: 10.1021/acssensors.0c02006.
[102] V. Palmisano *et al.*, « Selectivity and resistance to poisons of commercial hydrogen sensors », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, nº 35, p. 11740-11747, sept. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.120.
[103] A. N. Abdullah *et al.*, « Correction Model for Metal Oxide Sensor Drift Caused by Ambient Temperature and Humidity », *Sensors*, vol. 22, nº 9, p. 3301, avr. 2022, doi: 10.3390/s22093301.
[104] Y. Xie, F. Luo, et Z. Yang, « Acidic oxygen evolution reaction via lattice oxygen oxidation mechanism: progress and challenges », *Energy Mater.*, vol. 5, nº 3, p. N/A-N/A, janv. 2025, doi: 10.20517/energymater.2024.62.
[105] S. Jasim, « Oxygen Effects in Anaerobic Digestion – A Review », *AACE Clin. Case Rep.*, vol. 7, nº 1, p. 1, févr. 2021.
[106] Y. Jiang *et al.*, « A comprehensive review of gallium nitride (GaN)-based gas sensors and their dynamic responses », *J. Mater. Chem. C*, vol. 11, nº 30, p. 10121-10148, août 2023, doi: 10.1039/D3TC01126G.

[107] L. Zhao *et al.*, « Realizing the Ultrafast Recovery of the Monolayer MoS2-Based NH3 Sensor by Gas-Ion-Gate », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 17, nº 11, p. 17465-17475, mars 2025, doi: 10.1021/acsami.4c19870.
[108] Y. Liu, Y. Qi, W. Yang, T. Ma, S. Zhang, et T. Liang, « Improved Selectivity of CeMnOx/Pt@SnO2 Laminated MOS Sensor for Hydrogen Cyanide Under Temperature Dynamic Modulation », *Nanomaterials*, vol. 15, nº 3, Art. nº 3, janv. 2025, doi: 10.3390/nano15030155.
[109] T. Iwata, M. Saeki, Y. Okura, et T. Yoshikawa, « Gas discrimination based on enhanced gas-species related information obtained by a single gas sensor with novel temperature modulation », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 354, p. 131225, mars 2022, doi: 10.1016/j.snb.2021.131225.
[110] A. Nasriddinov, T. Shatalova, S. Maksimov, X. Li, et M. Rumyantseva, « Humidity Effect on Low-Temperature NH3 Sensing Behavior of In2O3/rGO Composites under UV Activation », *Sensors*, vol. 23, nº 3, Art. nº 3, janv. 2023, doi: 10.3390/s23031517.
[111] H. Hashtroudi *et al.*, « Hydrogen gas sensing properties of microwave-assisted 2D Hybrid Pd/rGO: Effect of temperature, humidity and UV illumination », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, nº 10, p. 7653-7665, févr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.268.
[112] S. B, A. John, et P. K. Panda, « A review on metal-oxide based p-n and n-n heterostructured nano-materials for gas sensing applications », *Sens. Int.*, vol. 2, p. 100085, 2021, doi: 10.1016/j.sintl.2021.100085.
[113] S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R. P. Bajpai, et R. K. Bedi, « Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 97, nº 2, p. 387-390, févr. 2004, doi: 10.1016/j.snb.2003.09.017.
[114] E. Spagnoli *et al.*, « Design of a Metal-Oxide Solid Solution for Sub-ppm H2 Detection », *ACS Sens.*, vol. 7, nº 2, p. 573-583, févr. 2022, doi: 10.1021/acssensors.1c02481.
[115] T. Dutta, T. Noushin, S. Tabassum, et S. K. Mishra, « Road Map of Semiconductor Metal-Oxide-Based Sensors: A Review », *Sensors*, vol. 23, nº 15, p. 6849, août 2023, doi: 10.3390/s23156849.
[116] « Sensitivity of semiconductor metal oxides (SnO2, WO3, ZnO) to hydrogen sulfide in dry and humid gas media », CoLab. Consulté le: 15 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://colab.ws/articles/10.1134%2Fs1061934814020105
[117] M. A. Kozhushner, L. I. Trakhtenberg, A. C. Landerville, et I. I. Oleynik, « Theory of Sensing Response of Nanostructured Tin-Dioxide Thin Films to Reducing Hydrogen Gas », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, nº 22, p. 11562-11568, juin 2013, doi: 10.1021/jp311847j.
[118] N. Xue, Q. Zhang, S. Zhang, P. Zong, et F. Yang, « Highly Sensitive and Selective Hydrogen Gas Sensor Using the Mesoporous SnO2 Modified Layers », *Sensors*, vol. 17, nº 10, p. 2351, oct. 2017, doi: 10.3390/s17102351.
[119] Z. Feng *et al.*, « Investigation on Sensing Performance of Highly Doped Sb/SnO2 », *Sensors*, vol. 22, nº 3, Art. nº 3, janv. 2022, doi: 10.3390/s22031233.
[120] L. Gracia, A. Beltrán, et J. Andrés, « Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO2. A Density Functional Theory Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, nº 23, p. 6479-6485, juin 2007, doi: 10.1021/jp067443v.
[121] C. Badie *et al.*, « Enhanced sensitivity towards hydrogen by a TiN interlayer in Pd-decorated SnO2 nanowires », *J. Mater. Chem. A*, vol. 11, nº 23, p. 12202-12213, juin 2023, doi: 10.1039/D3TA00020F.
[122] S. Das et V. Jayaraman, « SnO2: A comprehensive review on structures and gas sensors », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, p. 112-255, oct. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.
[123] A. M. Ganose et D. O. Scanlon, « Band gap and work function tailoring of SnO2 for improved transparent conducting ability in photovoltaics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, nº 7, p. 1467-1475, févr. 2016, doi: 10.1039/C5TC04089B.
[124] M. Anand, « Study of Tin Oxide for Hydrogen Gas Sensor Applications », University of South Florida, 2005. [En ligne]. Disponible sur: https://digitalcommons.usf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3772&context=etd

[125] F. Sanz, « Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach », University of Barcelona, Barcelona, 2002. [En ligne]. Disponible sur: https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/42850/1/Tol1221.pdf
[126] Jamal Malallah Rzaij, Sameer Obaid Nawaf, et Ahmed Khalil Ibrahim, « A review on tin dioxide gas sensor: The role of the metal oxide doping, nanoparticles, and operating temperatures », *World J. Adv. Res. Rev.*, vol. 14, nº 1, p. 051-062, avr. 2022, doi: 10.30574/wjarr.2022.14.1.0288.
[127] H. Chen, H. Chen, J. Chen, et M. Song, « Gas Sensors Based on Semiconductor Metal Oxides Fabricated by Electrospinning: A Review », *Sensors*, vol. 24, nº 10, Art. nº 10, janv. 2024, doi: 10.3390/s24102962.
[128] M. Hübner, R. G. Pavelko, N. Barsan, et U. Weimar, « Influence of oxygen backgrounds on hydrogen sensing with SnO2 nanomaterials », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 154, nº 2, p. 264-269, juin 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.01.049.
[129] A. H. Haslinda et A. R. Khairunisak, « A Brief Review of Zinc Oxide Properties », *Int. J. Electroact. Mater.*, vol. 8, p. 37-40, déc. 2020.
[130] « Biosynthesis of Zinc Oxide Nanomaterials from Plant Extracts and Future Green Prospects: A Topical Review - Huang - 2021 - Advanced Sustainable Systems - Wiley Online Library ». Consulté le: 16 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsu.202000266
[131] G. M. M. M. Lustosa *et al.*, « Nanoengineered PDMS/Pd/ZnO-Based Sensor to Improve Detection of H2 Dissolved Gas in Oil at Room Temperature », *ACS Sens.*, vol. 10, nº 4, p. 2554-2568, avr. 2025, doi: 10.1021/acssensors.4c02896.
[132] S. Vallejos *et al.*, « Highly hydrogen sensitive micromachined sensors based on aerosol-assisted chemical vapor deposited ZnO rods », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 268, p. 15-21, sept. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.04.033.
[133] M. A. Franco, P. P. Conti, R. S. Andre, et D. S. Correa, « A review on chemiresistive ZnO gas sensors », *Sens. Actuators Rep.*, vol. 4, p. 100100, nov. 2022, doi: 10.1016/j.snr.2022.100100.
[134] I. M. Maafa, « Potential of Zinc Oxide Nanostructures in Biosensor Application », *Biosensors*, vol. 15, nº 1, Art. nº 1, janv. 2025, doi: 10.3390/bios15010061.
[135] B. Hussain, A. Aslam, T. M. Khan, M. Creighton, et B. Zohuri, « Electron Affinity and Bandgap Optimization of Zinc Oxide for Improved Performance of ZnO/Si Heterojunction Solar Cell Using PC1D Simulations », *Electronics*, vol. 8, nº 2, Art. nº 2, févr. 2019, doi: 10.3390/electronics8020238.
[136] G. Drewelow *et al.*, « Work function investigations of Al-doped ZnO for band-alignment in electronic and optoelectronic applications », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 484, p. 990-998, août 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.079.
[137] L. Li *et al.*, « Measurement of the valence band-offset in a PbSe/ZnO heterojunction by x-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, nº 26, p. 261601, déc. 2012, doi: 10.1063/1.4773512.
[138] X. Jiang *et al.*, « Breakthrough of the p-type doping bottleneck in ZnO by inserting an ultrathin ZnX (X = S, Se and Te) layer doped with NX or AgZn », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, nº 9, p. 095104, févr. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/9/095104.
[139] T. F. Choo, N. U. Saidin, et K. Y. Kok, « Hydrogen sensing enhancement of zinc oxide nanorods via voltage biasing », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, nº 5, p. 172372, mai 2018, doi: 10.1098/rsos.172372.
[140] T.-C. Lin, J.-Y. Wu, A. J. J. Mendez, N. Salazar, H.-L. Hsu, et W.-C. Huang, « A Study of MgZnO Thin Film for Hydrogen Sensing Application », *Materials*, vol. 17, nº 15, p. 3677, juill. 2024, doi: 10.3390/ma17153677.
[141] C. Zhou *et al.*, « High-Performance Hydrogen Sensing at Room Temperature via Nb-Doped Titanium Oxide Thin Films Fabricated by Micro-Arc Oxidation », *Nanomaterials*, vol. 15, nº 2, Art. nº 2, janv. 2025, doi: 10.3390/nano15020124.

[142] L. Clarizia *et al.*, « Effect of Synthesis Method on Reaction Mechanism for Hydrogen Evolution over CuxOy/TiO2 Photocatalysts: A Kinetic Analysis », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, nº 3, Art. nº 3, janv. 2023, doi: 10.3390/ijms24032004.
[143] A. D. Racovita, « Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity », *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 19, nº 9, p. 5681, mai 2022, doi: 10.3390/ijerph19095681.
[144] J. Zhao, H. Wang, Y. Cai, J. Zhao, Z. Gao, et Y.-Y. Song, « The Challenges and Opportunities for TiO2 Nanostructures in Gas Sensing », *ACS Sens.*, vol. 9, nº 4, p. 1644-1655, avr. 2024, doi: 10.1021/acssensors.4c00137.
[145] X. Wu *et al.*, « An Ultrasensitive Room-Temperature H2 Sensor Based on a TiO2 Rutile–Anatase Homojunction », *Sensors*, vol. 24, nº 3, Art. nº 3, janv. 2024, doi: 10.3390/s24030978.
[146] S. Kashiwaya, J. Morasch, V. Streibel, T. Toupance, W. Jaegermann, et A. Klein, « The Work Function of TiO2 », *Surfaces*, vol. 1, nº 1, Art. nº 1, déc. 2018, doi: 10.3390/surfaces1010007.
[147] Z. Li *et al.*, « Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO2: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, nº 45, p. 21114-21132, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.051.
[148] V. C. Nguyen, H.-Y. Cha, et H. Kim, « High Selectivity Hydrogen Gas Sensor Based on WO3/Pd-AlGaN/GaN HEMTs », *Sensors*, vol. 23, nº 7, Art. nº 7, janv. 2023, doi: 10.3390/s23073465.
[149] R. Chatten, A. V. Chadwick, A. Rougier, et P. J. D. Lindan, « The Oxygen Vacancy in Crystal Phases of WO3 », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, nº 8, p. 3146-3156, mars 2005, doi: 10.1021/jp045655r.
[150] C. Malagù *et al.*, « Photo-Induced Unpinning of Fermi Level in WO3 », *Sensors*, vol. 5, nº 12, Art. nº 12, déc. 2005, doi: 10.3390/s5120594.
[151] S. Kim, B. Maeng, Y. Yang, K. Kim, et D. Jung, « Hybrid Hydrogen Sensor Based on Pd/WO3 Showing Simultaneous Chemiresistive and Gasochromic Response », *Nanomaterials*, vol. 13, nº 18, p. 2563, sept. 2023, doi: 10.3390/nano13182563.
[152] H. Li *et al.*, « Operando Unveiling of Hydrogen Spillover Mechanisms on Tungsten Oxide Surfaces », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 147, nº 8, p. 6472-6479, févr. 2025, doi: 10.1021/jacs.4c13711.
[153] B. An *et al.*, « Observation on Switching Properties of WO3-Based H2 Sensor Regulated by Temperature and Gas Concentration », *ACS Sens.*, vol. 9, nº 10, p. 5179-5187, oct. 2024, doi: 10.1021/acssensors.4c01212.
[154] E. Mańkowska, M. Mazur, J. Domaradzki, P. Mazur, M. Kot, et J. I. Flege, « Hydrogen Gas Sensing Properties of Mixed Copper–Titanium Oxide Thin Films », *Sensors*, vol. 23, nº 8, Art. nº 8, janv. 2023, doi: 10.3390/s23083822.
[155] W.-C. Hsu, C.-C. Chan, C.-H. Peng, et C.-C. Chang, « Hydrogen sensing characteristics of an electrodeposited WO3 thin film gasochromic sensor activated by Pt catalyst », *Thin Solid Films*, vol. 516, nº 2, p. 407-411, déc. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.055.
[156] S. Shah *et al.*, « A review on In2O3 nanostructures for gas sensing applications », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, nº 3, p. 112538, juin 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.112538.
[157] S. Chaudhary, A. Umar, K. K. Bhasin, et S. Baskoutas, « Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials », *Materials*, vol. 11, nº 2, Art. nº 2, févr. 2018, doi: 10.3390/ma11020287.
[158] W. L. Kwong, N. Savvides, et C. C. Sorrell, « Electrodeposited nanostructured WO3 thin films for photoelectrochemical applications », *Electrochimica Acta*, vol. 75, p. 371-380, juill. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.019.
[159] X. Huang, H.-J. Zhai, J. Li, et L.-S. Wang, « On the Structure and Chemical Bonding of Tri-Tungsten Oxide Clusters W3On- and W3On (n = 7−10): W3O8 As A Potential Molecular Model for O-Deficient Defect Sites in Tungsten Oxides », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, nº 1, p. 85-92, janv. 2006, doi: 10.1021/jp055325m.
[160] N. V. Nguyen, N. Nguyen, J. Hattrick-Simpers, O. A. Kirillov, et M. L. Green, « Optical spectra and interfacial band offsets of pulse-laser-deposited metal-oxides: SnO2, TiO2, and ZnO », *NIST*, vol. 118, nº 13, avr. 2021, Consulté le: 11 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur:

https://www.nist.gov/publications/optical-spectra-and-interfacial-band-offsets-pulse-laser-deposited-metal-oxides-sno2
[161] Z. Yuan *et al.*, « Electroluminescence of SnO2/p-Si heterojunction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, nº 12, p. 121908, mars 2008, doi: 10.1063/1.2902299.
[162] C. C. Mardare et A. W. Hassel, « Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings », *Phys. Status Solidi A*, vol. 216, nº 12, p. 1900047, 2019, doi: 10.1002/pssa.201900047.
[163] D. Menzel, M. Mews, B. Rech, et L. Korte, « Electronic structure of indium-tungsten-oxide alloys and their energy band alignment at the heterojunction to crystalline silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, nº 1, p. 011602, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5010278.
[164] L. Marot *et al.*, « In situ work function measurements of W, WO3 nanostructured surfaces », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 447, p. 128870, oct. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128870.
[165] Y. Doubi *et al.*, « Controlled SnO2 nanostructures for enhanced sensing of hydrogen sulfide and nitrogen dioxide », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 440, p. 137878, oct. 2025, doi: 10.1016/j.snb.2025.137878.
[166] N. Yamazoe et K. Shimanoe, « Receptor Function and Response of Semiconductor Gas Sensor », *J. Sens.*, vol. 2009, nº 1, p. 875704, 2009, doi: 10.1155/2009/875704.
[167] L. Zhu et W. Zeng, « Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 267, p. 242-261, nov. 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
[168] H. Chai *et al.*, « Stability of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: A Review », *IEEE Sens. J.*, vol. 22, nº 6, p. 5470-5481, mars 2022, doi: 10.1109/JSEN.2022.3148264.
[169] M. Shafa *et al.*, « Twofold Porosity and Surface Functionalization Effect on Pt–Porous GaN for High-Performance H2-Gas Sensors at Room Temperature », *ACS Omega*, vol. 4, nº 1, p. 1678-1684, janv. 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b02730.
[170] C. Lee *et al.*, « Self-Assembled Monolayers Coated Porous SnO2 Film Gas Sensor with Reduced Humidity Influence », *Sensors*, vol. 21, nº 2, Art. nº 2, janv. 2021, doi: 10.3390/s21020610.
[171] S.-C. Wang et M. O. Shaikh, « A Room Temperature H2 Sensor Fabricated Using High Performance Pt-Loaded SnO2 Nanoparticles », *Sensors*, vol. 15, nº 6, Art. nº 6, juin 2015, doi: 10.3390/s150614286.
[172] D. Zappa, N. Kaur, A. Moumen, et E. Comini, « Metal Oxide Nanowire-Based Sensor Array for Hydrogen Detection », *Micromachines*, vol. 14, nº 11, p. 2124, nov. 2023, doi: 10.3390/mi14112124.
[173] D.-T. Phan et G.-S. Chung, « Effects of different morphologies of ZnO films on hydrogen sensing properties », *J. Electroceramics*, vol. 32, nº 4, p. 353-360, juin 2014, doi: 10.1007/s10832-014-9911-7.
[174] C. Lupan *et al.*, « Nanosensors Based on a Single ZnO:Eu Nanowire for Hydrogen Gas Sensing », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, nº 36, p. 41196-41207, sept. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c10975.
[175] H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, W. Zhou, N. Peng, et Q. Zhang, « High sensitivity SnO2 single-nanorod sensors for the detection of H2 gas at low temperature », *Nanotechnology*, vol. 20, nº 11, p. 115501, févr. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/11/115501.
[176] F. Xu et H.-P. Ho, « Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors: A Review », *Micromachines*, vol. 8, nº 11, Art. nº 11, nov. 2017, doi: 10.3390/mi8110333.
[177] I. H. Kadhim, H. A. Hassan, et F. T. Ibrahim, « Hydrogen gas sensing based on nanocrystalline SnO2 thin films operating at low temperatures », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, nº 46, p. 25599-25607, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.136.
[178] P. G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, et Y. Masuda, « Fabrication and H2-Sensing Properties of SnO2 Nanosheet Gas Sensors », *ACS Omega*, vol. 3, nº 11, p. 14592-14596, nov. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b01635.
[179] J. J. Hassan, M. A. Mahdi, C. W. Chin, H. Abu-Hassan, et Z. Hassan, « A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 176, p. 360-367, janv. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.081.

[180] L.-Y. Zhu *et al.*, « Hierarchical highly ordered SnO2 nanobowl branched ZnO nanowires for ultrasensitive and selective hydrogen sulfide gas sensing », *Microsyst. Nanoeng.*, vol. 6, nº 1, p. 1-13, mai 2020, doi: 10.1038/s41378-020-0142-6.
[181] E. Ciftyurek, Z. Li, et K. Schierbaum, « Engineered Porosity ZnO Sensor Enriched with Oxygen Vacancies Enabled Extraordinary Sub-ppm Sensing of Hydrogen Sulfide and Nitrogen Dioxide Air Pollution Gases at Low Temperature in Air », *Sensors*, vol. 24, nº 23, Art. nº 23, janv. 2024, doi: 10.3390/s24237694.
[182] X. Guan, Y. Wang, P. Luo, Y. Yu, D. Chen, et X. Li, « Incorporating N Atoms into SnO2 Nanostructure as an Approach to Enhance Gas Sensing Property for Acetone », *Nanomaterials*, vol. 9, nº 3, Art. nº 3, mars 2019, doi: 10.3390/nano9030445.
[183] C. Prakash, R. Chaurasiya, A. J. Kale, et A. Dixit, « Low-Temperature Highly Robust Hydrogen Sensor Using Pristine ZnO Nanorods with Enhanced Response and Selectivity », *ACS Omega*, vol. 7, nº 32, p. 28206-28216, août 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c02510.
[184] J. M. Lee *et al.*, « Ultra-sensitive hydrogen gas sensors based on Pd-decorated tin dioxide nanostructures: Room temperature operating sensors », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 22, p. 12568-12573, nov. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.026.
[185] N. K. Maksimova *et al.*, « Advanced SnO2 Thin Films: Stability and Sensitivity in CO Detection », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 25, nº 23, Art. nº 23, janv. 2024, doi: 10.3390/ijms252312818.
[186] R. Xavier et K. Sivaperuman, « Review on the of physical vapor deposition on imminent chemiresistive metal oxide gas sensors and their future scope », *Mater. Today Commun.*, vol. 38, p. 107831, mars 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.107831.
[187] A. Scientific, « PVD Coatings: Thermal Evaporation and Sputtering Deposition », Alicat Scientific. Consulté le: 12 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.alicat.com/articles/pvd-coatings-thermal-evaporation-and-sputtering/
[188] U. Waseem, « PVD Coating in Semiconductors: A Comprehensive Guide ». Consulté le: 12 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.wevolver.com/article/pvd-coating-in-semiconductors-a-comprehensive-guide
[189] B. Janarthanan *et al.*, « Basic deposition methods of thin films** », *J. Mol. Struct.*, vol. 1241, p. 130606, oct. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130606.
[190] C. M. Furqan, J. Y. L. Ho, et H. S. Kwok, « GaN thin film: Growth and Characterizations by Magnetron Sputtering », *Surf. Interfaces*, vol. 26, p. 101364, oct. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101364.
[191] D. M. Roberts, J. D. Perkins, A. G. Norman, C. R. Stoldt, A. Zakutayev, et S. R. Bauers, « Amorphous sulfide heterostructure precursors prepared by radio frequency sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, nº 5, p. 051201, août 2019, doi: 10.1116/1.5099502.
[192] P. V. Pham *et al.*, « 2D Heterostructures for Ubiquitous Electronics and Optoelectronics: Principles, Opportunities, and Challenges », *Chem. Rev.*, vol. 122, nº 6, p. 6514-6613, mars 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00735.
[193] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, et G. Pinto, « Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands », *Coatings*, vol. 8, nº 11, Art. nº 11, nov. 2018, doi: 10.3390/coatings8110402.
[194] R. J. Martín-Palma et A. Lakhtakia, « Chapter 15 - Vapor-Deposition Techniques », in *Engineered Biomimicry*, A. Lakhtakia et R. J. Martín-Palma, Éd., Boston: Elsevier, 2013, p. 383-398. doi: 10.1016/B978-0-12-415995-2.00015-5.
[195] D. M. Mattox, « Chapter 6 - Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition », in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, D. M. Mattox, Éd., Boston: William Andrew Publishing, 2010, p. 195-235. doi: 10.1016/B978-0-8155-2037-5.00006-X.
[196] « What Are The Disadvantages Of Vacuum Evaporation? Key Limitations In Thin-Film Deposition ». Consulté le: 13 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://kindle-tech.com/faqs/what-are-the-disadvantages-of-vacuum-evaporation

[197] I. Constantinoiu et C. Viespe, « Synthesis Methods of Obtaining Materials for Hydrogen Sensors », *Sensors*, vol. 21, nº 17, Art. nº 17, janv. 2021, doi: 10.3390/s21175758.
[198] H. Sun, H. Kim, X. Xu, L. Fei, W. Jung, et Z. Shao, « Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition for Electrocatalysis », *Renewables*, vol. 1, nº 1, p. 21-38, janv. 2023, doi: 10.31635/renewables.022.202200002.
[199] I. Constantinoiu, D. Miu, et C. Viespe, « SAW Hydrogen Sensors with Pd/SnO2 Layers », *Materials*, vol. 15, nº 22, Art. nº 22, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15228012.
[200] B. Su, H. He, et Z. Ye, « Large-area ZnO/MoS2 heterostructure grown by pulsed laser deposition », *Mater. Lett.*, vol. 253, p. 187-190, oct. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.06.048.
[201] V. Fominski *et al.*, « Pulsed Laser Phosphorus Doping and Nanocomposite Catalysts Deposition in Forming a-MoSx/NP-Mo//n+p-Si Photocathodes for Efficient Solar Hydrogen Production », *Nanomaterials*, vol. 12, nº 12, Art. nº 12, janv. 2022, doi: 10.3390/nano12122080.
[202] A. I. Khudiar et A. M. Ofui, « Effect of pulsed laser deposition on the physical properties of ZnO nanocrystalline gas sensors », *Opt. Mater.*, vol. 115, p. 111010, mai 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111010.
[203] K. Hu, Y. Cai, Z. Wang, Z. Zhang, J. Xian, et C. Zhang, « A Review on Metal Oxide Semiconductor-Based Chemo-Resistive Ethylene Sensors for Agricultural Applications », *Chemosensors*, vol. 12, nº 1, Art. nº 1, janv. 2024, doi: 10.3390/chemosensors12010013.
[204] A. Sarangan, « 5 - Nanofabrication », in *Fundamentals and Applications of Nanophotonics*, J. W. Haus, Éd., Woodhead Publishing, 2016, p. 149-184. doi: 10.1016/B978-1-78242-464-2.00005-1.
[205] M. Shekhirev *et al.*, « Highly Selective Gas Sensors Based on Graphene Nanoribbons Grown by Chemical Vapor Deposition », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, nº 6, p. 7392-7402, févr. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b13946.
[206] S. Biswas et S. Ranwa, « CVD-Grown MoS2 Nanosheets-Based Gas Sensor for Low-Limit Detection of NO2 Gas », in *Proceedings of the 4th International Conference on Communication, Devices and Computing*, D. K. Sarkar, P. K. Sadhu, S. Bhunia, J. Samanta, et S. Paul, Éd., Singapore: Springer Nature, 2023, p. 439-447. doi: 10.1007/978-981-99-2710-4_36.
[207] S. Bhowmik et A. Govind Rajan, « Chemical vapor deposition of 2D materials: A review of modeling, simulation, and machine learning studies », *iScience*, vol. 25, nº 3, p. 103832, mars 2022, doi: 10.1016/j.isci.2022.103832.
[208] P. Fauchais, « Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma », *Frott. Usure Lubrif.*, nov. 2013, doi: 10.51257/a-v1-n4801.
[209] M. V. Nikolic, V. Milovanovic, Z. Z. Vasiljevic, et Z. Stamenkovic, « Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application », *Sensors*, vol. 20, nº 22, Art. nº 22, janv. 2020, doi: 10.3390/s20226694.
[210] J. D. Mackenzie, « Applications of the sol-gel process », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, nº 1, p. 162-168, mars 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90013-0.
[211] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, et S. Doeuff, « The chemistry of the sol-gel process », *Solid State Ion.*, vol. 32-33, p. 633-638, févr. 1989, doi: 10.1016/0167-2738(89)90338-X.
[212] A. Dehghanghadikolaei, J. Ansary, et R. Ghoreishi, « Sol-gel process applications: A mini-review », *Proc. Nat. Res. Soc.*, vol. 2, p. undefined-undefined, 2018, doi: 10.11605/j.pnrs.201802008.
[213] N. K. Chowdhury et B. Bhowmik, « Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms », *Nanoscale Adv.*, vol. 3, nº 1, p. 73-93, 2021, doi: 10.1039/D0NA00552E.
[214] S. S. Patil *et al.*, « La-Fe-O Perovskite Based Gas Sensors: Recent Advances and Future Challenges », *ACS Omega*, vol. 9, nº 28, p. 29994-30014, juill. 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c00334.

[215] Z. Han *et al.*, « Multilayer porous Pd-WO3 composite thin films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, nº 11, p. 7223-7233, févr. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.149.
[216] K.-I. Liu, Y.-C. Hsueh, C.-Y. Su, et T.-P. Perng, « Photoelectrochemical application of mesoporous TiO2/WO3 nanohoneycomb prepared by sol–gel method », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 19, p. 7750-7755, juin 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.046.
[217] A. Z. Adamyan, Z. N. Adamyan, V. M. Aroutiounian, A. H. Arakelyan, K. J. Touryan, et J. A. Turner, « Sol–gel derived thin-film semiconductor hydrogen gas sensor », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, nº 16, p. 4101-4108, nov. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.043.
[218] A. Z. Adamyan, Z. N. Adamyan, et V. M. Aroutiounian, « Study of sensitivity and response kinetics changes for SnO2 thin-film hydrogen sensors », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, nº 19, p. 8438-8443, oct. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.001.
[219] H. D. Goldberg, R. B. Brown, D. P. Liu, et M. E. Meyerhoff, « Screen printing: a technology for the batch fabrication of integrated chemical-sensor arrays », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 21, nº 3, p. 171-183, sept. 1994, doi: 10.1016/0925-4005(94)01249-0.
[220] J.-P. Viricelle, B. Riviere, et C. Pijolat, « Optimization of SnO2 screen-printing inks for gas sensor applications », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, nº 12, p. 2137-2140, janv. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.020.
[221] S. A. Hooker et M. Drive, « Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development », *Conf. Proc.*, 2002.
[222] M. A. Belal *et al.*, « Advances in gas sensors using screen printing », *J. Mater. Chem. A*, vol. 13, nº 8, p. 5447-5497, févr. 2025, doi: 10.1039/D4TA06632D.
[223] T. Becker, S. Ahlers, C. Bosch-v.Braunmühl, G. Müller, et O. Kiesewetter, « Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 77, nº 1, p. 55-61, juin 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00672-4.
[224] C. Bittencourt *et al.*, « Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO2 sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 97, nº 1, p. 67-73, janv. 2004, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00648-8.
[225] N. kefah Shakir, A. H. Qahtan, J. B. Jaafar, E. A. H. Hamza, et T. taleb shaker Ahmed, « Hydrothermal Synthesis of Tin Oxide Nanostructures », *Am. J. Biodivers.*, vol. 2, nº 2, Art. nº 2, févr. 2025.
[226] S. Srivastava, N. K. Pandey, V. Verma, P. Singh, A. Verma, et N. Yadav, « Fabrication of Highly Sensitive YCeO Chemo-resistive Gas Sensor for Selective Detection of CO2 », *ECS Sens. Plus*, vol. 3, nº 1, p. 014401, mars 2024, doi: 10.1149/2754-2726/ad33a3.
[227] D. Zhang, Y. Sun, C. Jiang, et Y. Zhang, « Room temperature hydrogen gas sensor based on palladium decorated tin oxide/molybdenum disulfide ternary hybrid via hydrothermal route », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, p. 15-24, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.005.
[228] S. Bao, H. Wu, X. Chu, S. Liang, et L. He, « The room temperature ethanol gas sensors based on MoS2-CuGaO2 composite prepared by hydrothermal method », *Talanta*, vol. 277, p. 126287, sept. 2024, doi: 10.1016/j.talanta.2024.126287.
[229] S. Singh, S. Raj, et S. Sharma, « Ethanol sensing using MoS2/TiO2 composite prepared via hydrothermal method », *Mater. Today Proc.*, vol. 46, p. 6083-6086, janv. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.584.
[230] S. Agarwal *et al.*, « Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 292, p. 24-31, août 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.04.083.
[231] I. Sayago, M. Aleixandre, et J. P. Santos, « Development of Tin Oxide-Based Nanosensors for Electronic Nose Environmental Applications », *Biosensors*, vol. 9, nº 1, Art. nº 1, mars 2019, doi: 10.3390/bios9010021.
[232] S. Xue, S. Cao, Z. Huang, D. Yang, et G. Zhang, « Improving Gas-Sensing Performance Based on MOS Nanomaterials: A Review », *Materials*, vol. 14, nº 15, Art. nº 15, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14154263.

[233] F. Li, X. Gao, R. Wang, et T. Zhang, « Design of WO3-SnO2 core-shell nanofibers and their enhanced gas sensing performance based on different work function », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 442, p. 30-37, juin 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.122.
[234] B. Huang *et al.*, « Enhanced gas-sensing performance of ZnO@In2O3 core@shell nanofibers prepared by coaxial electrospinning », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 255, p. 2248-2257, févr. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.09.022.
[235] J. Song, X. Lin, L. Y. Ee, S. F. Y. Li, et M. Huang, « A Review on Electrospinning as Versatile Supports for Diverse Nanofibers and Their Applications in Environmental Sensing », *Adv. Fiber Mater.*, vol. 5, nº 2, p. 429-460, avr. 2023, doi: 10.1007/s42765-022-00237-5.
[236] A. Keirouz *et al.*, « The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments - Keirouz - 2023 - Advanced Materials Technologies - Wiley Online Library », *Wiley Adv. Mater. Technol.*, vol. 8, nº 11, p. 2201723, mai 2023, doi: https://doi.org/10.1002/admt.202201723.
[237] B. Yang, N. V. Myung, et T.-T. Tran, « 1D Metal Oxide Semiconductor Materials for Chemiresistive Gas Sensors: A Review », *Adv. Electron. Mater.*, vol. 7, nº 9, p. 2100271, 2021, doi: 10.1002/aelm.202100271.
[238] R. Bhardwaj et A. Hazra, « Bimetals (Au-Pd, Au-Pt) loaded WO3 hybridized graphene oxide FET sensors for selective detection of acetone », in *2022 IEEE International IOT, Electronics and Mechatronics Conference (IEMTRONICS)*, juin 2022, p. 1-5. doi: 10.1109/IEMTRONICS55184.2022.9795839.
[239] M. H. Raza, N. Kaur, E. Comini, et N. Pinna, « Toward Optimized Radial Modulation of the Space-Charge Region in One-Dimensional SnO2–NiO Core–Shell Nanowires for Hydrogen Sensing », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, nº 4, p. 4594-4606, janv. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b19442.
[240] L. Chen *et al.*, « Chemiresistive gas sensors based on electrospun semiconductor metal oxides: A review », *Talanta*, vol. 246, p. 123527, août 2022, doi: 10.1016/j.talanta.2022.123527.
[241] R. K. Sharme, M. Quijada, M. Terrones, et M. M. Rana, « Thin Conducting Films: Preparation Methods, Optical and Electrical Properties, and Emerging Trends, Challenges, and Opportunities », *Materials*, vol. 17, nº 18, p. 4559, sept. 2024, doi: 10.3390/ma17184559.
[242] H. Pan, L. Zhou, W. Zheng, X. Liu, J. Zhang, et N. Pinna, « Atomic layer deposition to heterostructures for application in gas sensors », *Int. J. Extreme Manuf.*, vol. 5, nº 2, p. 022008, avr. 2023, doi: 10.1088/2631-7990/acc76d.
[243] C. Marichy et N. Pinna, « Atomic Layer Deposition to Materials for Gas Sensing Applications », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, nº 21, p. 1600335, 2016, doi: 10.1002/admi.201600335.
[244] W. Li, J. Shen, H. Zhu, H. Chen, et W. Kong, « Chapter 16 - Stacking of two-dimensional materials », in *Transfer Printing Technologies and Applications*, C. Cao et Y. Sun, Éd., in Materials Today. , Elsevier, 2024, p. 419-474. doi: 10.1016/B978-0-443-18845-9.00016-8.
[245] S. Zhang, X.-Y. Zhang, C. Wang, L. Gao, W.-M. Li, et A.-D. Li, « High-performance flexible hydrogen sensor based on atomic layer deposited Pd-decorated SnO2 thin films », *Ceram. Int.*, avr. 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.03.446.
[246] R. L. Fomekong, K. Kelm, et B. Saruhan, « High-Temperature Hydrogen Sensing Performance of Ni-Doped TiO2 Prepared by Co-Precipitation Method », *Sensors*, vol. 20, nº 21, Art. nº 21, janv. 2020, doi: 10.3390/s20215992.
[247] H. Herman, S. Sampath, et R. McCune, « Thermal Spray: Current Status and Future Trends », *MRS Bull.*, vol. 25, nº 7, p. 17-25, juill. 2000, doi: 10.1557/mrs2000.119.
[248] W. Fan et Y. Bai, « Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings », *Ceram. Int.*, vol. 42, nº 13, p. 14299-14312, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.063.
[249] F. Mavier, V. Rat, M. Bienia, M. Lejeune, et J.-F. Coudert, « Suspension and precursor solution plasma spraying by means of synchronous injection in a pulsed arc plasma », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 318, p. 18-27, mai 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.061.

[250] A. Ganvir, M. Gupta, N. Kumar, et N. Markocsan, « Effect of suspension characteristics on the performance of thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray », *Ceram. Int.*, vol. 47, nº 1, p. 272-283, janv. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.131.
[251] H. Herman et S. Sampath, « Thermal spray coatings », in *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, K. H. Stern, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 1996, p. 261-289. doi: 10.1007/978-94-009-1501-5_10.
[252] F.-L. Toma, A. Potthoff, L.-M. Berger, et C. Leyens, « Demands, Potentials, and Economic Aspects of Thermal Spraying with Suspensions: A Critical Review », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 24, nº 7, p. 1143-1152, oct. 2015, doi: 10.1007/s11666-015-0274-7.
[253] A. Singh Kang, G. Singh, et V. Chawla, « Some Problems Associated with Thermal Sprayed Ha Coatings: A Review », *International Journal of Surface Engineering & Materials Technology*, janvier 2013. Consulté le: 16 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/312922045_Some_Problems_Associated_with_Thermal_Sprayed_Ha_Coatings_A_Review
[254] X. Geng, C. Zhang, Y. Luo, H. Liao, et M. Debliquy, « Light assisted room-temperature NO 2 sensors with enhanced performance based on black SnO 1-α @ZnO 1-β @SnO 2-γ nanocomposite coatings deposited by solution precursor plasma spray », *Ceram. Int.*, vol. 43, nº 8, p. 5990-5998, juin 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.136.
[255] V. Ambardekar, P. P. Bandyopadhyay, et S. B. Majumder, « Hydrogen sensing performance of atmospheric plasma sprayed tin dioxide coating », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, nº 26, p. 14092-14104, mai 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.013.
[256] M. B. LTD, « Exploring the Advantages and Limitations of Thermal Spray Coating », Metallic Bonds LTD. Consulté le: 16 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://metallicbonds.com/exploring-the-advantages-and-limitations-of-thermal-spray-coating/
[257] P. Nehe, G. Sivakumar, et S. Kumar, « Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) technique of catalyst coating for hydrogen production in a single channel with cavities plate type methanol based microreformer », *Chem. Eng. J.*, vol. 277, p. 168-175, oct. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.04.121.
[258] Z. Yu, H. Moussa, M. Liu, R. Schneider, M. Moliere, et H. Liao, « Solution precursor plasma spray process as an alternative rapid one-step route for the development of hierarchical ZnO films for improved photocatalytic degradation », *Ceram. Int.*, vol. 44, nº 2, p. 2085-2092, févr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.156.
[259] L. Xie *et al.*, « Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 183, nº 1, p. 51-61, mai 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.071.
[260] Z. Yu, H. Moussa, M. Liu, R. Schneider, M. Moliere, et H. Liao, « Heterostructured metal oxides-ZnO nanorods films prepared by SPPS route for photodegradation applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 375, p. 670-680, oct. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.07.061.
[261] E. H. Jordan, C. Jiang, et M. Gell, « The Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) Process: A Review with Energy Considerations », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 24, nº 7, p. 1153-1165, oct. 2015, doi: 10.1007/s11666-015-0272-9.
[262] R. Wang, J. Duan, et F. Ye, « Effect of spraying parameters on the crystallinity and microstructure of solution precursor plasma sprayed coatings », *J. Alloys Compd.*, vol. 766, p. 886-893, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.331.
[263] Oerlikon metco, « Product Data Sheet Metco F4MB-XL Series ». 2015. Consulté le: 12 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://smsbbtim.com/wp-content/uploads/2016/08/DSE-0035.7_F4MBXL_Series_EN.pdf
[264] O. Group, « Atmospheric Plasma Spray ». Consulté le: 12 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.oerlikon.com/metco/en/solutions-technologies/technology/thermal-spraying-processes/atmospheric-plasma-spray/
[265] Z. Yu, « Developments and characterizations of metal oxide semiconductor films deposited by solution precursor thermal spray for environmental and energy applications », p. 258.

[266] F. Miranda, F. Caliari, A. E. and G. Pertraconi, F. Miranda, F. Caliari, et A. E. and G. Pertraconi, « Atmospheric Plasma Spray Processes: From Micro to Nanostructures », in *Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications*, IntechOpen, 2018. doi: 10.5772/intechopen.80315.
[267] K. Simfroso, S. R. Cabo, R. Unabia, A. Britos, P. Sokołowski, et R. Candidato, « Solution Precursor Plasma Spraying of TiO2 Coatings Using a Catalyst-Free Precursor », *Materials*, vol. 16, nº 4, Art. nº 4, janv. 2023, doi: 10.3390/ma16041515.
[268] M. Tanco, E. Viles, et L. Pozueta, « Comparing Different Approaches for Design of Experiments (DoE) », in *Advances in Electrical Engineering and Computational Science*, S.-I. Ao et L. Gelman, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, p. 611-621. doi: 10.1007/978-90-481-2311-7_52.
[269] E. Team, « OFAT (One-Factor-at-a-Time). All You Need to Know », SixSigma.us. Consulté le: 15 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.6sigma.us/six-sigma-in-focus/ofat-one-factor-at-a-time/
[270] M. W. Weiser, « Taguchi method of experimental design in materials education », juin 1993. Consulté le: 15 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://ntrs.nasa.gov/citations/19930021786
[271] R. Sabre, « Plans d'expériences - Méthode de Taguchi », *Agroalimentaire*, mars 2007, doi: 10.51257/a-v1-f1006.
[272] M. M. Mihoob, T. M. B. Albarody, F. Ahmad, et M. S. Alnarabiji, « Optimizing the Thermal Spray Parameters for Producing High-Performance Mo/ZrB2 Metal Matrix Composites Using the Taguchi Method », *Coatings*, vol. 13, nº 9, Art. nº 9, sept. 2023, doi: 10.3390/coatings13091620.
[273] A. A. Associates, « Taguchi Methods in Operational Experimentation », Air Academy Associates. Consulté le: 15 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://airacad.com/taguchi-methods-in-operational-experimentation/
[274] E. R. Fischer, B. T. Hansen, V. Nair, F. H. Hoyt, et D. W. Dorward, « Scanning Electron Microscopy », *Curr. Protoc. Microbiol.*, vol. 25, nº 1, p. 2B.2.1-2B.2.47, 2012, doi: 10.1002/9780471729259.mc02b02s25.
[275] « XRD », EAG Laboratories. Consulté le: 9 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/x-ray-diffraction-xrd/
[276] « Keyence VHX-7000 Digital Microscope | KEYENCE America ». Consulté le: 9 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.keyence.com/landing/lpc/vhx-series-digital-microscope.jsp
[277] « High-Resolution Maximum-Magnification Objective Lens (2500× to 6000×) - VHX-E2500 | KEYENCE America ». Consulté le: 9 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.keyence.com/products/microscope/digital-microscope/vhx-x1/models/vhx-e2500/
[278] M. Jaroniec, M. Kruk, et A. Sayari, « Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, et S. Kaliaguine, Éd., in Mesoporous Molecular Sieves 1998, vol. 117. , Elsevier, 1998, p. 325-332. doi: 10.1016/S0167-2991(98)81008-2.
[279] J. Skalny et N. Hearn, « 13 Surface Area Measurements ».
[280] « Observation and Measurement of Coating Using a Digital Microscope | Chemical and Materials Industries | 4K Digital Microscope - Application Examples and Solutions | KEYENCE America ». Consulté le: 10 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.keyence.com/products/microscope/digital-microscope/industries/chemistry/functional-coating.jsp
[281] D. Caffrey *et al.*, « Crystallographic Characterisation of Ultra-Thin, or Amorphous Transparent Conducting Oxides—The Case for Raman Spectroscopy », *Materials*, vol. 13, nº 2, Art. nº 2, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13020267.

[282] D. Das, G. Gutierrez, et C. V. Ramana, « Raman Spectroscopic Characterization of Chemical Bonding and Phase Segregation in Tin (Sn)-Incorporated Ga2O3 », *ACS Omega*, vol. 8, nº 13, p. 11709-11716, avr. 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c05047.
[283] « Equipment for potentially explosive atmospheres (ATEX) - European Commission ». Consulté le: 13 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/mechanical-engineering/equipment-potentially-explosive-atmospheres-atex_en
[284] « ATEX 114 - MIBEX ». Consulté le: 13 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mibex.nl/en/ex-regulations/atex-114
[285] « Directive Européenne n°99-92 du 16 décembre 1999 N°99-92 DU PARLEMENT EUROPEEN ET DU CONSEIL DU 16/12/1999 CONCERNANT LES PRESCRIPTIONS MINIMALES VISANT A AMELIORER LA PROTECTION EN MATIERE DE SECURITE ET DE SANTE DES TRAVAILLEURS SUCEPTIBLES D'ETRE EXPOSES AU RISQUE D'ATMOSPHERES EXPLOSIVES (QUINZIEME DIRECTIVE PARTICULIERE AU SENS DE L'ARTICLE 16, PARAGRAPHE 1, DE LA DIRECTIVE N°89-391). - Légifrance ». Consulté le: 13 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000331235
[286] « Pressure Equipment Directive - European Commission ». Consulté le: 13 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/pressure-equipment-and-gas-appliances/pressure-equipment-sector/pressure-equipment-directive_en
[287] *Directive 89/391/CEE du Conseil du 12 juin 1989 concernant la mise en oeuvre de mesures visant à promouvoir l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs au travail*.
[288] « Lab Safety Guidelines – Environmental Health & Safety Services ». Consulté le: 13 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://ehs.mtsu.edu/lab-safety-guidelines/
[289] OSHA, « Laboratory Safety Guidance », *OSHA 3404-11R*, 2011.
[290] P. Menini, « Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil », p. 168.
[291] A. A. Associates, « Taguchi Methods in Operational Experimentation », Air Academy Associates. Consulté le: 15 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://airacad.com/taguchi-methods-in-operational-experimentation/
[292] H. Xiong et W. Sun, « Investigation of Droplet Atomization and Evaporation in Solution Precursor Plasma Spray Coating », *Coatings*, vol. 7, nº 11, Art. nº 11, nov. 2017, doi: 10.3390/coatings7110207.
[293] M. Saremi et Z. Valefi, « The effects of spray parameters on the microstructure and thermal stability of thermal barrier coatings formed by solution precursor flame spray (spfs) », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 220, p. 44-51, avr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.019.
[294] E. V. Sokovykh, L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, et I. P. Matushko, « Influence of Conditions of Pd/SnO2 Nanomaterial Formation on Properties of Hydrogen Sensors », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, nº 1, p. 383, juin 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2152-3.
[295] W. Tillmann, O. Khalil, et I. Baumann, « Influence of Direct Splat-Affecting Parameters on the Splat-Type Distribution, Porosity, and Density of Segmentation Cracks in Plasma-Sprayed YSZ Coatings », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 30, nº 4, p. 1015-1027, avr. 2021, doi: 10.1007/s11666-021-01180-4.
[296] J. Antony, « Taguchi or classical design of experiments: a perspective from a practitioner », *Sens. Rev.*, vol. 26, nº 3, p. 227-230, juill. 2006, doi: 10.1108/02602280610675519.
[297] R. J. Farrauto et M. C. Hobson, « Catalyst Characterization », in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R. A. Meyers, Éd., New York: Academic Press, 2003, p. 501-526. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00087-9.
[298] D. Chen, E. H. Jordan, et M. Gell, « Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, nº 10, p. 2132-2138, févr. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.077.

[299] T. Bhatia *et al.*, « Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray », *J. Mater. Res.*, vol. 17, nº 9, p. 2363-2372, sept. 2002, doi: 10.1557/JMR.2002.0346.
[300] Z. Cai, S. Deng, H. Liao, C. Zeng, et G. Montavon, « The Effect of Spray Distance and Scanning Step on the Coating Thickness Uniformity in Cold Spray Process », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 23, nº 3, p. 354-362, févr. 2014, doi: 10.1007/s11666-013-0002-0.
[301] R. Kumar, C. Jiang, B. Cottom, M. Gell, et E. H. Jordan, « Development of Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Coatings for Engine Components Using a High Enthalpy Cascaded Arc Gun: Part I », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 32, nº 5, p. 1482-1504, juin 2023, doi: 10.1007/s11666-023-01573-7.
[302] C. Zhang, X. Geng, M. Olivier, H. Liao, et M. Debliquy, « Solution precursor plasma-sprayed tungsten oxide coatings for nitrogen dioxide detection », *Ceram. Int.*, vol. 40, nº 7, Part B, p. 11427-11431, août 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.109.
[303] K. Chien, M. Golozar, et T. Coyle, « Effect of Solution Chemistry on Coating Microstructure by Solution Precursor Plasma Spraying », 2011. Consulté le: 6 août 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-Solution-Chemistry-on-Coating-by-Solution-Chien-Golozar/9fd305b7f86ce4b08362e3575c102dcf4fb86877
[304] K. Laurent, B. Q. Wang, D. P. Yu, et Y. Leprince-Wang, « Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 517, nº 2, p. 617-621, nov. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.07.013.
[305] H. Fukushima *et al.*, « Evaluation of oxygen vacancy in ZnO using Raman spectroscopy », in *2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM)*, mai 2015, p. 28-31. doi: 10.1109/ISAF.2015.7172660.
[306] Z. v. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, et S. Aškrabić, « Raman scattering on nanomaterials and nanostructures », *Ann. Phys.*, vol. 523, nº 1-2, p. 62-74, 2011, doi: 10.1002/andp.201000094.
[307] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, et V. Sivasubramanian, « Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, nº 6, p. 604-617, 2007, doi: 10.1002/jrs.1684.
[308] J. Zuo *et al.*, « Study of the Raman spectrum of nanometer SnO2 », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, nº 3, p. 1835-1836, févr. 1994, doi: 10.1063/1.356348.
[309] C. H. Shek, G. M. Lin, et J. K. L. Lai, « Effect of oxygen deficiency on the Raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO2 », *Nanostructured Mater.*, vol. 11, nº 7, p. 831-835, oct. 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00373-6.
[310] M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, et J. R. Morante, « Raman Surface Vibration Modes in Nanocrystalline SnO2: Correlation with Gas Sensor Performances », *Chem. Mater.*, vol. 17, nº 4, p. 893-901, févr. 2005, doi: 10.1021/cm0490470.
[311] A. Rothschild et Y. Komem, « On the Relationship Between the Grain Size and Gas-Sensitivity of Chemo-Resistive Metal-Oxide Gas Sensors with Nanosized Grains », *J. Electroceramics*, vol. 13, nº 1, p. 697-701, juill. 2004, doi: 10.1007/s10832-004-5178-8.
[312] T. Hübert, L. Boon-Brett, V. Palmisano, et M. A. Bader, « Developments in gas sensor technology for hydrogen safety », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 35, p. 20474-20483, déc. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.042.
[313] L. M. Das, « Hydrogen-oxygen reaction mechanism and its implication to hydrogen engine combustion », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 21, nº 8, p. 703-715, août 1996, doi: 10.1016/0360-3199(95)00138-7.
[314] S. S. Pan *et al.*, « Atomic nitrogen doping and p-type conduction in SnO2 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, nº 22, p. 222112, déc. 2009, doi: 10.1063/1.3258354.
[315] A. Rothschild et Y. Komem, « The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, nº 11, p. 6374-6380, juin 2004, doi: 10.1063/1.1728314.

[316] N. M. Hieu *et al.*, « A Separated Receptor/Transducer Scheme as Strategy to Enhance the Gas Sensing Performance Using Hematite–Carbon Nanotube Composite », *Sensors*, vol. 19, nº 18, p. 3915, janv. 2019, doi: 10.3390/s19183915.
[317] P.-P. Filippatos *et al.*, « Temperature and Ambient Band Structure Changes in SnO2 for the Optimization of Hydrogen Response », *Inorganics*, vol. 11, nº 3, Art. nº 3, mars 2023, doi: 10.3390/inorganics11030096.
[318] N. Yamazoe et K. Shimanoe, « 1 - Fundamentals of semiconductor gas sensors », in *Semiconductor Gas Sensors*, R. Jaaniso et O. K. Tan, Éd., in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. , Woodhead Publishing, 2013, p. 3-34. doi: 10.1533/9780857098665.1.3.
[319] N. Yamazoe et K. Shimanoe, « Receptor Function and Response of Semiconductor Gas Sensor », *J. Sens.*, vol. 2009, nº 1, p. 875704, 2009, doi: 10.1155/2009/875704.
[320] N. Yamazoe et K. Shimanoe, « Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, nº 1, p. 1352-1362, déc. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.09.075.
[321] W. Luo, F. Dai, Y. Liu, X. Wang, et M. Li, « Pulse-driven MEMS gas sensor combined with machine learning for selective gas identification », *Microsyst. Nanoeng.*, vol. 11, nº 1, p. 72, avr. 2025, doi: 10.1038/s41378-025-00934-2.
[322] L. Zhao *et al.*, « Realizing the Ultrafast Recovery of the Monolayer MoS2-Based NH3 Sensor by Gas-Ion-Gate », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 17, nº 11, p. 17465-17475, mars 2025, doi: 10.1021/acsami.4c19870.
[323] R. T. Candidato, J. P. Ontolan, P. Carpio, L. Pawłowski, et R. M. Vequizo, « Effects of precursor composition used in solution precursor plasma spray on the properties of ZnO coatings for CO2 and UV light sensing », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 371, p. 395-400, août 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.009.
[324] J.-E. Yang, S. Kim, J. Yoon, J. Lee, I.-K. Park, et K.-K. Kim, « A UV-Photon-Energy-Integrated Gas Sensor Based on Pt-Nanoparticle-Decorated TiO2 Nanorods for Room-Temperature Hydrogen Detection », *Chemosensors*, vol. 13, nº 5, p. 177, mai 2025, doi: 10.3390/chemosensors13050177.
[325] B. Sharma, A. Sharma, M. Joshi, et J. Myung, « Sputtered SnO2/ZnO Heterostructures for Improved NO2 Gas Sensing Properties », *Chemosensors*, vol. 8, nº 3, p. 67, sept. 2020, doi: 10.3390/chemosensors8030067.
[326] L. Jiang, Z. Chen, Q. Cui, S. Xu, et F. Tang, « Experimental and DFT-D3 study of sensitivity and sensing mechanism of ZnSnO3 nanosheets to C3H6O gas », *J. Mater. Sci.*, vol. 57, nº 5, p. 1-21, févr. 2022, doi: 10.1007/s10853-021-06855-5.
[327] J. Zheng, H. Hou, H. Fu, L. Gao, et H. Liu, « Size-controlled synthesis of porous ZnSnO3 nanocubes for improving formaldehyde gas sensitivity », *RSC Adv.*, vol. 11, nº 33, p. 20268-20277, juin 2021, doi: 10.1039/D1RA01852C.
[328] R. G. Pavelko, H. Daly, M. Hübner, C. Hardacre, et E. Llobet, « Time-Resolved DRIFTS, MS, and Resistance Study of SnO2 Materials: The Role of Surface Hydroxyl Groups in Formation of Donor States », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, nº 8, p. 4158-4167, févr. 2013, doi: 10.1021/jp312532u.
[329] A.-K. Elger et C. Hess, « Application of Raman Spectroscopy to Working Gas Sensors: From in situ to operando Studies », *Sensors*, vol. 19, nº 23, p. 5075, janv. 2019, doi: 10.3390/s19235075.
[330] J. Z. Ou, J. L. Campbell, D. Yao, W. Wlodarski, et K. Kalantar-zadeh, « In Situ Raman Spectroscopy of H2 Gas Interaction with Layered MoO3 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, nº 21, p. 10757-10763, juin 2011, doi: 10.1021/jp202123a.
[331] N. Morati, T. Contaret, J.-L. Seguin, M. Bendahan, O. Djedidi, et M. Djeziri, « Data Analysis-Based Gas Identification with a Single Metal Oxide Sensor Operating in Dynamic Temperature Regime », p. 4, 2020.
[332] W. Luo, F. Dai, Y. Liu, X. Wang, et M. Li, « Pulse-driven MEMS gas sensor combined with machine learning for selective gas identification », *Microsyst. Nanoeng.*, vol. 11, nº 1, p. 72, avr. 2025, doi: 10.1038/s41378-025-00934-2.

[333] H. El Matbouly *et al.*, « Assessment of commercial micro-machined hydrogen sensors performance metrics for safety sensing applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 9, p. 4664-4673, mars 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.037.
[334] Z. Yu *et al.*, « Development of photocatalytically active heterostructured MnO/ZnO and CuO/ZnO films via solution precursor plasma spray process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 371, p. 107-116, août 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.02.053.
[335] M. Golozar, K. Chien, et T. Coyle, « Porous Ultra-Capacitor Electrodes Fabricated by Solution Precursor Plasma Spray: Molybdenum Oxide Vs. Molybdenum Nitride », présenté à Proceedings of the International Thermal Spray Conference, mai 2012. doi: 10.31399/asm.cp.itsc2012p0822.
[336] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, et H.-M. Cheng, « Advanced Materials for Energy Storage », *Adv. Mater.*, vol. 22, nº 8, p. E28-E62, 2010, doi: 10.1002/adma.200903328.

Annexe A – Méthodologie du plan d'expérience de Taguchi

Cette annexe a pour objectif de fournir un fondement statistique exhaustif et transparent aux résultats d'optimisation du procédé de projection plasma de précurseurs en solution (SPPS), dont l'analyse et l'interprétation sont présentées dans le corps principal de ce travail (chapitre3).
La démarche repose sur l'application de la méthode des plans d'expériences de Taguchi, complétée par des analyses de variance (ANOVA) systématiques réalisés sur Microsoft Excel – Analysis Toolkit. Cette annexe détaille la méthodologie de construction du plan expérimental, présente les jeux de données complets pour chaque matériau, et expose les analyses de variance qui permettent d'identifier, pour chaque réponse mesurée, les facteurs de contrôle statistiquement significatifs et leur contribution relative. L'ensemble constitue une validation quantitative robuste des mécanismes de formation et des stratégies d'optimisation développées dans cette thèse.

I. Sélection de la matrice orthogonale de Taguchi

Afin d'étudier l'influence des paramètres du procédé SPPS de manière efficace et statistiquement robuste, la méthode des plans d'expériences de Taguchi a été adoptée. La sélection de la matrice orthogonale appropriée constitue la première étape de cette démarche et repose sur le calcul des degrés de liberté du modèle expérimental.

La construction du modèle a été définie comme suit :

- **Nombre de facteurs à tester (F) :** 6 (QAr, I, Dp, QH_2, V, Qsol)
- **Nombre de niveaux par facteur (L) :** 2 (un niveau bas et un niveau haut)

Dans le cadre d'une première phase d'optimisation d'un procédé aussi complexe que le SPPS, il est courant et méthodologiquement pertinent de s'appuyer sur le principe de parcimonie. Ce principe postule que les effets principaux des facteurs ont une influence prépondérante par rapport aux interactions d'ordre supérieur.
Par conséquent, il a été fait le choix stratégique de ne pas inclure l'étude des interactions dans ce premier plan d'expériences. L'objectif prioritaire était d'identifier de manière claire et robuste les facteurs les plus influents qui gouvernent la microstructure des dépôts. Cette approche simplifiée permet de maximiser l'efficacité de l'analyse tout en construisant une base de connaissances solide sur le procédé.

1. Calcul du degré de liberté (ddl)

Le nombre total de degrés de liberté (DDL) représente le nombre minimum d'essais nécessaires pour estimer les effets de tous les facteurs considérés.
Le DDL pour un **facteur principal** est calculé par : $DDL_{facteur}$ = nombre de niveaux - 1
La formule pour le DDL total du modèle simplifié est donc :

$$\mathrm{DDL_{total}} = \sum(\mathrm{DDL_{facteur}}) = \mathrm{F} \times (\mathrm{L} - 1)$$

En appliquant cette formule à notre étude :

$\mathrm{DDL_{total}} = 6 \times (2 - 1) = 6$

2. Application des conditions de validité

Le choix de la matrice orthogonale doit respecter **deux conditions** pour assurer la validité du plan d'expériences.

Condition 1 : le nombre d'essais doit être supérieur ou égal au DDL total du modèle.

Cette condition garantit que le plan expérimental dispose d'assez d'essais pour évaluer tous les effets souhaités sans confusion.

$$\text{Nombre d'essais} \geq \mathrm{DDL_{total}}$$

$$\text{Nombre d'essai} \geq 6$$

En examinant les matrices de Taguchi standards (L4, L8, L12, L16, etc.), les candidates potentielles sont donc les matrices **L_8, L_{12}, L_{16}**, et supérieures.

Condition 2 : le nombre d'essais doit être un multiple entier du PPCM des niveaux.

Le PPCM (Plus Petit Commun Multiple) est calculé sur le nombre de niveaux de tous les facteurs étudiés. Dans notre cas, tous les facteurs ayant 2 niveaux, le calcul est direct :

$\mathrm{PPCM} = 2$

La condition s'écrit :

Nombre d'essais = PPCM × k, où k est un entier positif

Nombre d'essais = 2 × k

Cette condition impose que le nombre d'essais doit être un **nombre pair.** Toutes les matrices orthogonales standards qui sont candidates après l'application de la première condition (DDL) sont déjà paires. Par conséquent, cette condition ne permet pas de discriminer ou d'affiner le choix. Elle est toujours respectée par défaut.

3. Sélection de la matrice L_{16}

En examinant les matrices standards (L_4, L_8, L_{16}...), une matrice L_8 (8 essais, 7 DDL) aurait été théoriquement suffisante, mais n'aurait laissé qu'un seul degré de liberté pour l'erreur, ce qui est statistiquement très faible. Le choix s'est donc porté sur la **matrice orthogonale L_{16}**.

Avec ses 16 essais, elle offre 15 degrés de liberté au total. En utilisant 6 DDL pour les six facteurs principaux, il reste 9 degrés de liberté pour l'estimation de l'erreur expérimentale. Cet excédent dans le nombre d'essais garantit une analyse de la variance (ANOVA) beaucoup plus fiable et une détermination plus précise de la significativité statistique de chaque facteur. La matrice L_{16} représente donc le meilleur compromis entre l'efficacité expérimentale (seulement 16 essais au lieu de 64 avec un plan factoriel complet) et la rigueur statistique, son utilisation pour cette étude d'optimisation

Les facteurs et leurs niveaux respectifs, définis sur la base de l'étude de criblage présentée au chapitre 3, sont résumés dans le tableau A.1.

Tableau A. 1 – Facteurs et niveaux du plan d'expériences de Taguchi L_{16}

Facteur	Symbole	Unité	Niveau 1 (bas)	Niveau 2 (haut)
Débit d'argon	Q_{Ar}	NL/min	35	55
Intensité du courant	I	A	500	580
Distance de projection	Dp	mm	75	95
Débit d'hydrogène	Q_{H2}	NL/min	2	5
Vitesse de balayage	V	mm/s	100	200
Débit de solution	Q_{sol}	mL/min	40	80

4. Réponses mesurées et critères S/N

Les propriétés microstructurales clés, ou "caractéristiques de qualité", étudiées sont la taille des cristallites, la rugosité de surface (Sa), l'homogénéité de surface (évaluée par l'écart-type de Sa), et dans le cas du SnO_2, la surface développée (Sdr). Pour chaque caractéristique, un critère d'optimisation via le rapport Signal/Bruit (S/N) a été défini :

- "Le plus petit est le mieux" (Smaller-is-better) : Appliqué pour minimiser la taille des cristallites et l'hétérogénéité de surface (écart-type de Sa).
- "Le plus grand est le mieux" (Larger-is-better) : Appliqué pour maximiser la rugosité de surface (Sa) et la surface développée (Sdr).

Exemple du calcul du rapport S/N pour la taille des cristallites de l'essai ZnDOE2-NM03.

- **Étape 1 :** Objectif et critère
  L'objectif est de minimiser la taille des cristallites. Le critère d'optimisation est donc "le plus petit est le mieux" (Smaller-is-better).

- **Étape 2** : Formule du rapport S/N
  Pour le critère "le plus petit est le mieux", la formule du rapport S/N est donnée par :

$$\frac{S}{N} = -10\log_{10}\left(\frac{1}{n}\sum y_i^2\right)$$

Avec n : nombre de répétition (ici $n = 5$),
Et yi : la valeur de chacune des mesures.
Le terme $\left(\frac{1}{n}\sum y_i^2\right)$ est connu sous le nom d'écart quadratique moyen.

- **Étape 3 :** Données brutes
  D'après le tableau A.2, les cinq mesures brutes de la taille des cristallites pour l'essai ZnDOE2-NM03 sont 17, 16, 17, 19 et 24 nm

- **Étape 4** : Calcul

  i. Calcul de la somme des carrées des mesures

  $$\sum y_i^2 = 1771 \text{ nm}^2$$

  ii. Calcul de l'écart quadratique moyen :

  $$\frac{1}{n}\sum y_i^2 = \frac{1}{5} \times 1771 = 354{,}2 \text{ nm}^2$$

  iii. Calcul du rapport S/N

  $$\frac{S}{N} = -10 \log_{10}(354{,}2) \approx -25{,}5 \text{ dB}$$

  Ce résultat est en concordance avec la valeur de -25,4 dB calculée par Excel, les légères différences proviennent des arrondis intermédiaires.

- **Étape 5** : Interprétation
  Le rapport S/N est une métrique qui intègre à la fois la performance moyenne et la variabilité (le "bruit"). Une valeur de S/N plus élevée est toujours préférable, car elle indique un résultat qui est non seulement plus proche de l'objectif (ici, une petite taille), mais aussi plus constant et reproductible. L'analyse de Taguchi consiste à déterminer les niveaux de facteurs qui maximisent la moyenne des rapports S/N, identifiant ainsi les conditions de procédé les plus robustes.

Ces étapes sont ainsi reproduites pour chaque réponse de chacun des 16 essais.

5. Obtention des graphiques d'effets principaux

Les graphiques présentés au chapitre 3 illustrent l'influence de chaque facteur sur la réponse moyenne et sur le rapport Signal/Bruit (S/N) moyen. Ces graphiques sont essentiels pour visualiser la tendance et l'ampleur de l'effet de chaque paramètre et pour déterminer les niveaux optimaux. Ils peuvent être générés dans Excel de la manière suivante :

- **Calcul des moyennes par niveaux :**
  Pour chaque facteur **F** et chaque colonne de résultat, la moyenne des réponses **R** (ou des S/N) est calculée pour les 8 essais où F était au niveau 1 :

$$\bar{R}_{F,niv\ 1} = \frac{1}{8} \sum_{i \in \{\text{essais avec F=1}\}} R_i$$

$$\overline{S/N}_{F,niv\ 1} = \frac{1}{8} \sum_{i\epsilon\{\text{essais avec F=1}\}} R_i$$

De la même manière, la moyenne des réponses (ou des S/N) est calculée pour les 8 essais où F était au niveau 2 ($\overline{R}_{F,niv\ 2}$ et $\overline{S/N}_{F,niv\ 2}$).

- **Construction des graphiques d'influences :**
  L'ensemble des graphiques d'influences des facteurs sur la réponse moyenne et sur S/N présenté dans le chapitre 3 ont été obtenus à partir des valeurs $\overline{R}_F$ et $\overline{S/N}_F$ pour chaque niveau en fonction de chaque facteur.

6. Méthodologie de calcul de l'analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) est l'outil statistique qui permet de valider l'influence des facteurs en décomposant la variation totale observée dans les résultats en contributions attribuables à chaque facteur de contrôle et à l'erreur expérimentale. Elle permet de déterminer quels paramètres ont un effet statistiquement significatif sur la réponse et de quantifier leur importance relative.

La procédure de calcul suit cinq étapes clés, en partant des données brutes pour arriver à la probabilité critique (P-Value).

6.1. Étape 1 : Calcul de la somme des carrés (SS)

La Somme des Carrés (SS) mesure la variation totale. Trois types de SS sont calculées :

1. **SS par Facteur ($SS_{Facteur}$)** : Mesure la part de variation expliquée par un facteur de contrôle.

$$SS_{Facteur} = n \times (\bar{y}_{niv1} - \bar{y})^2 + n \times (\bar{y}_{niv2} - \bar{y})^2$$

- n : nombre d'essai à un niveau donné (dans le plan L_{16}, n=8)
- $\bar{y}_{niv1}$: moyenne des 8 essais où le facteur est au niveau 1
- $\bar{y}_{niv2}$: moyenne des 8 essais où le facteur est au niveau 2
- $\bar{y}$: moyenne générale des 16 essais

2. **SS Totale (SS_{Total})** : mesure la variation de l'ensemble des 16 essais par rapport à la moyenne générale.

$$SS_{Total} = \sum_{j=1}^{16} (y_j - \bar{y})^2$$

y_j : valeur du résultat pour l'essai j.

3. **SS de l'Erreur (SS_{Erreur})** : mesure la variation aléatoire ("bruit"), inexpliquée par les facteurs. On l'obtient par soustraction :

$$SS_{Erreur} = SS_{Total} - \sum SS_{Facteur}$$

6.2. Étape 2 : Calcul des degrés de liberté

Le degré de liberté représente le nombre d'informations indépendantes disponibles pour estimer une valeur.

- $DDL_{Facteur}$: comme décrit dans la section I.1 de cette annexe, le DDL de chaque facteur est de 1.
- DDL_{Total} : N – 1, où N est le nombre total d'essais. $DDL_{Total} = 16 - 1 = 15$.
- $DDL_{Erreur} = DDL_{Total} - \sum DDL_{Facteur} = 15 - 6 = 9$

6.3. Étape 3 : Calcul de la moyenne des carrés (MS)

La Moyenne des Carrés (MS) est la variance moyenne. Elle standardise la SS en la divisant par ses degrés de liberté, permettant ainsi les comparaisons entre chaque facteur.

- $MS_{Facteur}$ (le "signal")

$$MS_{Facteur} = \frac{SS_{Facteur}}{DDL_{Facteur}}$$

Comme $DDL_{Facteur} = 1$ dans ce plan, $MS_{Facteur} = SS_{Facteur}$

- MS_{Erreur} (le "bruit")

$$MS_{Erreur} = \frac{SS_{Erreur}}{DDL_{Erreur}} = \frac{SS_{Erreur}}{9}$$

6.4. Étape 4 : Calcul du F-Value (ratio de Fisher)

Le F-Value est le cœur de l'ANOVA. Il compare le "Signal" (la variance expliquée par le facteur) au "Bruit" (la variance aléatoire de l'erreur).

$$F_{Facteur} = \frac{MS_{Facteur}}{MS_{Erreur}}$$

- Un F-Value élevé (ex > 4) signifie que l'effet du facteur (signal) est bien plus grand que le bruit aléatoire.
- Un F-Value faible (ex < 1) signifie que l'effet du facteur est confondu dans le bruit.

6.5. Étape 5 : Détermination du P-Value et du pourcentage de contribution

Le P-value (probabilité critique) est la conclusion statistique. Il répond à la question : "Si ce facteur n'avait en réalité aucun effet, quelle serait la probabilité d'obtenir un F-Value aussi grand par pur hasard ?"

Le P-value est calculé en utilisant la loi de distribution F (Fisher-Snedecor), qui dépend des degrés de liberté DDL_1 (du facteur) et DDL_2 (de l'erreur).

- Formule conceptuelle :

$$P - \text{value} \int_{F_{\text{calculé}}}^{\infty} f(x \mid DDL_1, DDL_2)dx$$

f(x) est la fonction de densité de probabilité de Fisher-Snedecor, $DDL_1 = 1$ et $DDL_2 = 9$

- Règle de décision : on compare le P-value au seuil de significativité α (généralement fixé à 0,05) :
  - P-value $< 0{,}05$: le résultat est statistiquement **significatif**. Il est très improbable que l'effet observé soit dû au hasard. L'hypothèse nulle est rejetée et la conclusion est que le facteur a un impact réel.
  - P-value $> 0{,}05$: le résultat est non significatif. Il est probable que la variation soit simplement due au bruit expérimental.

L'ensemble de cette méthode a été en partie réalisé à partir de l'outil Analysis Toolkit de Excel, mais le détail des SS, MS, et F-value par facteur ne sont pas pris en charge par cet outil. Ces informations sont nécessaires à la détermination du pourcentage de contribution d'un facteur à la réponse

$$\text{Contribution } \% = \frac{SS_{\text{Facteur}}}{SS_{\text{Totale}}} \times 100$$

C'est pourquoi, ces calculs ont été ajouté manuellement à l'analyse statistique de la variance ANOVA pour chaque étude d'influence considérées.

II. Optimisation de la microstructure des couches de ZnO

1. Matrice orthogonale L_{16} et données expérimentales brutes pour le ZnO

La présentation de l'ensemble des données expérimentales brutes est une condition essentielle à la transparence et à la vérifiabilité de l'analyse statistique. Le tableau A.2 détaille la matrice orthogonale L_{16} utilisée pour les dépôts de ZnO, ainsi que l'intégralité des mesures brutes effectuées pour chaque essai. Cela inclut les cinq mesures individuelles de taille de cristallites (estimées par l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffractogrammes de DRX) qui ont servi à calculer la moyenne et l'écart-type pour chaque essai, ainsi que les mesures de rugosité de surface (Sa) et leur écarts-types.

Tableau A. 2 – Matrice orthogonale L_{16} et résultats bruts pour les dépôts de ZnO

Essai	Q_{Ar}	I	D_p	Q_{H2}	V	Q_{sol}	Taille crist. 1 (nm)	Taille crist. 2 (nm)	Taille crist. 3 (nm)	Taille crist. 4 (nm)	Taille crist. 5 (nm)	Taille crist. moyenne (nm)	Sa (µm)	Écart-type Sa (µm)
ZnDOE2-NM01	1	1	1	1	1	1	105	105	77	192	244	144,6	0,464	0,10
ZnDOE2-NM02	1	2	2	2	2	2	86	179	242	72	303	176,4	0,343	0,11
ZnDOE2-NM03	2	1	1	1	2	2	17	16	17	19	24	18,6	0,572	0,23
ZnDOE2-NM04	2	2	2	2	1	1	65	38	149	173	-	106,3	0,832	0,37
ZnDOE2-NM05	2	1	2	2	2	2	20	21	18	25	20	20,8	1,285	0,34
ZnDOE2-NM06	2	2	1	1	1	1	115	105	98	120	109	109,4	0,978	0,19
ZnDOE2-NM07	1	1	2	2	1	1	85	90	78	95	85	86,6	0,903	0,46
ZnDOE2-NM08	1	2	1	1	2	2	102	105	100	105	105	103,4	0,453	0,10
ZnDOE2-NM09	2	2	1	2	1	2	120	115	125	110	118	117,6	1,150	0,35
ZnDOE2-NM10	2	1	2	1	2	1	22	20	25	23	21	22,2	1,050	0,25
ZnDOE2-NM11	1	2	1	2	2	1	110	115	105	120	112	112,4	0,550	0,15
ZnDOE2-NM12	1	1	2	1	1	2	130	125	135	128	132	130	13,225	4,55
ZnDOE2-NM13	1	2	2	1	1	2	125	130	120	135	128	127,6	1,025	0,28
ZnDOE2-NM14	1	1	1	2	2	1	140	135	145	138	142	140	0,488	0,12
ZnDOE2-NM15	2	1	2	1	1	2	25	28	22	30	26	26,2	1,125	0,33
ZnDOE2-NM16	2	2	1	2	2	1	115	120	110	125	118	117,6	0,625	0,18

2. Analyse de la variance (ANOVA)

2.1. Influence des facteurs sur la taille des cristallites

L'analyse ANOVA pour la taille des cristallites de ZnO (tableau A.3) fournit la preuve statistique du mécanisme de formation proposé dans le chapitre 3. Les résultats de l'analyse, dérivés des données brutes, sont présentés ci-dessous.

Tableau A. 3 – Analyse ANOVA pour la taille des cristallites des dépôts de ZnO

Facteur	DDL	Somme des Carrés (SS)	Moyenne des Carrés (MS)	F-Value	P-Value	Contribution (%)
I	1	10954,24	10954,24	**5,984**	**0,037**	**39,07%**
Q_{H2}	1	6125,02	6125,02	**3,346**	**0,101**	**21,84%**
Dp	1	5074,78	5074,78	**2,772**	**0,130**	**18,10%**
Q_{Ar}	1	3497,24	3497,24	1,910	0,200	12,47%
Q_{sol}	1	2039,65	2039,65	1,114	0,319	7,27%
V	1	348,29	348,29	0,190	0,673	1,24%
Erreur	9	16475,47	1830,61			
Total	**15**	**44514,69**		**2,553**	**0,195**	**100,0%**

Ci-dessous (figure A.1) un extrait des données ayant permis la construction de l'analyse ANOVA et des graphiques d'influences pour la taille des cristallites des dépôts de ZnO.

Analyse Taguchi : Rapport S/N					
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**
I(A)	500	580	-32,71569565	-39,28788046	6,572184816
H2(NL/min)	2	5	-33,36414549	-38,63943062	5,275285126
Ar (NL/min)	35	55	-38,59239522	-33,41118088	5,181214337
D(mm)	75	90	-38,52645649	-33,47711961	5,049336883
Débit (mL/min)	40	80	-38,37616735	-33,62740875	4,748758598
Vit. Bal (m/s)	100	200	-36,91350137	-35,09007473	1,823426637
Analyse Taguchi : Réponse moyenne					
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**Rép.moy. Niv 1**	**Rép. Moy. Niv 2**	
I(A)	500	580	57,15	109,48125	
H2(NL/min)	2	5	63,75	102,88125	
Ar (NL/min)	35	55	98,1	68,53125	
D(mm)	75	90	101,125	65,50625	
Débit (mL/min)	40	80	94,60625	72,025	
Vit. Bal (m/s)	100	200	87,98125	78,65	

Figure A. 1 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la taille des cristallites de ZnO

2.2. Influence des facteurs sur la rugosité de surface (Sa)

L'analyse ANOVA pour la rugosité de surface Sa (tableau A.4) a été menée pour identifier les paramètres gouvernant la topographie des dépôts.

Tableau A. 4 – Analyse ANOVA pour la rugosité de surface (Sa) des dépôts de ZnO

Facteurs	DDL	Somme des Carrés (SS)	Moyenne des Carrés (MS)	F-Value	P-Value	Contribution (%)
V	1	33,368	33,368	**3,412**	**0,098**	**30,70%**
Q_{sol}	1	30,412	30,412	**3,110**	**0,112**	**27,98%**
Dp	1	21,525	21,525	2,201	0,172	19,80%
Q_{H2}	1	17,571	17,571	1,797	0,213	16,16%
I	1	3,411	3,411	0,349	0,569	3,14%
QAr	1	2,416	2,416	0,247	0,631	2,22%
Erreur	9	88,008	9,779			
Total	**15**	**196,711**		**1,853**	**0,195**	**100 %**

Ci-dessous (figure A.2) un extrait des données ayant permis la construction de l'analyse ANOVA et des graphiques d'influences pour la rugosité de surface des dépôts de ZnO.

Analyse Taguchi : Rapport S/N

Facteur	Niveau1	Niveau 2	S/N Niv 1	S/N Niv 2	Delta S/N
Vit. Bal (m/s)	100	200	-5,188112806	2,04873913	7,236851936
D(mm)	75	90	1,007530095	-4,146903771	5,154433866
Débit (mL/min)	40	80	0,86017998	-3,999553656	4,859733635
H2(NL/min)	2	5	-3,024284745	-0,115088931	2,909195814
I(A)	500	580	-2,903658394	-0,235715282	2,667943112
Ar (NL/min)	35	55	-1,693116209	-1,446257467	0,246858742

Analyse Taguchi : Réponse moyenne

Facteur	Niveau1	Niveau 2	Rép.moy. Niv 1	Rép. Moy. Niv 2
Vit. Bal (m/s)	100	200	3,761359375	0,87309375
D(mm)	75	90	1,157359375	3,47709375
Débit (mL/min)	40	80	0,938546875	3,69590625
H2(NL/min)	2	5	3,365171875	1,26928125
I(A)	500	580	2,778921875	1,85553125
Ar (NL/min)	35	55	2,705828125	1,928625

Figure A. 2 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la rugosité de surface de ZnO

2.3. Influence des facteurs sur l'homogénéité de surface (ZnO)

En complément de la rugosité moyenne, l'homogénéité de la surface est un critère de qualité crucial pour la fiabilité et la reproductibilité des capteurs. Elle est quantifiée ici par l'écart-type de la rugosité (Sa), où une valeur plus faible indique un dépôt plus uniforme. L'analyse ANOVA (tableau A.5) a été appliquée pour déterminer quels paramètres influencent cette hétérogénéité.

Tableau A. 5 – Analyse ANOVA pour l'écart-type de rugosité de surface (Sa) des dépôts de ZnO

Facteurs	DDL	Somme des Carrés (SS)	Moyenne des Carrés (MS)	F-Value	P-Value	Contribution %
Dp	1	1,8906	1,8906	2,705	**0,134**	**28,22 %**
V	1	1,8496	1,8496	2,646	**0,138**	**27,61 %**
Q_{sol}	1	1,4161	1,4161	2,026	0,188	21,14 %
Q_{H2}	1	1,092	1,092	1,562	0,243	16,30 %
I	1	0,2304	0,2304	0,330	0,580	3 ,44 %
Q_{Ar}	1	0,2209	0,2209	0,221	0,588	3,30 %
Erreur	9	6,290	0.699			
Total	**15**	**12,990**		**1,598**	**0,253**	**100 %**

Ci-dessous (figure A.3) un extrait des données ayant permis la construction de l'analyse ANOVA et des graphiques d'influences pour l'homogénéité de surface des dépôts de ZnO.

Analyse Taguchi : Rapport S/N					
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**
D(mm)	75	90	11,38414444	4,408106664	6,976037779
Vit. Bal (m/s)	100	200	5,085921947	10,70632916	5,620407211
Débit (mL/min)	40	80	9,268544863	6,523706244	2,744838619
I(A)	500	580	6,72109432	9,071156787	2,350062467
H2(NL/min)	2	5	7,316480966	8,47577014	1,159289174
Ar (NL/min)	35	55	8,088702709	7,703548397	0,385154313
Analyse Taguchi : Réponse moyenne					
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**Rép.moy. Niv 1**	**Rép. Moy. Niv 2**	**Delta S/N**
D(mm)	75	90	0,34875	1,03625	6,976037779
Vit. Bal (m/s)	100	200	1,0325	0,3525	5,620407211
Débit (mL/min)	40	80	0,395	0,99	2,744838619
I(A)	500	580	0,8125	0,5725	2,350062467
H2(NL/min)	2	5	0,95375	0,43125	1,159289174
Ar (NL/min)	35	55	0,81	0,575	0,385154313

Figure A. 3 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur l'homogénéité de surface pour ZnO

III. Optimisation de la microstructure des couches de SnO_2

La même démarche d'analyse a été appliquée aux dépôts de SnO_2, révélant des mécanismes de formation distincts.

1. Matrice orthogonale L_{16} et données expérimentales brutes pour le SnO_2

Le tableau A.6 présente la matrice L16 et l'ensemble des données brutes collectées pour les 16 essais sur le SnO_2.

Tableau A. 6 – Matrice orthogonale L_{16} et résultats bruts pour les dépôts de SnO_2

Essai	QAr	I	Dp	QH2	V	Qsol	Taille crist. moyenne (nm)	Sa (µm)	Écart-type Sa (µm)	Sdr (%)
SnDOE2-NM01	1	1	1	1	1	1	16,0	0,66	0,23	2,31
SnDOE2-NM02	1	2	2	2	2	2	17,7	2,15	0,81	7,07
SnDOE2-NM03	2	1	1	1	2	2	5,7	4,49	2,46	14,63
SnDOE2-NM04	2	2	2	2	1	1	20,0	1,27	0,32	2,40
SnDOE2-NM05	2	1	2	2	2	2	9,0	2,79	1,80	7,27
SnDOE2-NM06	2	2	1	1	1	1	18,7	1,64	0,64	8,33
SnDOE2-NM07	1	1	2	2	1	1	14,3	1,27	0,42	4,56
SnDOE2-NM08	1	2	1	1	2	2	18,0	4,64	1,78	14,49
SnDOE2-NM09	2	2	1	2	1	2	19,0	2,89	1,05	11,23
SnDOE2-NM10	2	1	2	1	2	1	6,3	1,34	0,51	3,32
SnDOE2-NM11	1	2	1	2	2	1	18,3	1,04	0,28	3,48
SnDOE2-NM12	1	1	2	1	1	2	15,3	3,42	1,39	11,29
SnDOE2-NM13	1	2	2	1	1	2	19,3	3,01	1,09	10,64
SnDOE2-NM14	1	1	1	2	2	1	16,7	0,72	0,25	2,37
SnDOE2-NM15	2	1	2	1	1	2	8,0	3,16	1,29	9,06
SnDOE2-NM16	2	2	1	2	2	1	19,3	1,02	0,31	3,19

2. Analyse de la variance (ANOVA) pour les dépôts de SnO_2

2.1. Influence des facteurs sur la taille des cristallites (SnO_2)

L'analyse ANOVA pour la taille des cristallites de SnO_2 (tableau A.7) révèle un comportement radicalement différent de celui du ZnO, apportant la preuve statistique d'un mécanisme de formation distinct.

Tableau A. 7 – Analyse ANOVA pour la taille des cristallites des dépôts de SnO_2

Facteurs	DDL	Somme des Carrés (SS)	Moyenne des Carrés (MS)	F-Value	P-Value	Contribution (%)
V	1	235,11	235,11	**7,660**	**0,022**	**38,23%**
I	1	182,25	182,25	**5,938**	**0,038**	**29,63%**
Q_{H2}	1	90,25	90,25	2,941	0,121	14,67%
Dp	1	66,69	66,69	2,173	0,175	10,84%
Q_{sol}	1	36,00	36,00	1,173	0,307	5,85%
Q_{Ar}	1	4,69	4,69	0,153	0,705	0,76%
Erreur	9	276,22	30,69			
Total	**15**	**891,22**		**3,340**	**0,051**	**100,0%**

Ci-dessous (figure A.4) un extrait des données ayant permis la construction de l'analyse ANOVA et des graphiques d'influences sur la taille des cristallites des dépôts de SnO_2.

Analyse Taguchi : Calculs moyenne S/N par niv, delta S/N et Rep moyenne par niveau							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv 1**	**Rép. Moy. Niv 2**
Ar (NL/min)	35	55	-24,75538539	-22,997904	1,75748165	17,625	16,54166667
I(A)	500	580	-21,98911596	-25,764173	3,775057203	13,70833333	20,45833333
D(mm)	75	90	-24,43409491	-23,319194	1,114900699	19,125	15,04166667
H2(NL/min)	2	5	-22,88172573	-24,871563	1,989837669	14,70833333	19,45833333
Vit. Bal (m/s)	100	200	-25,95306834	-21,800221	4,15284756	20,91666667	13,25
Débit (mL/min)	40	80	-23,60663742	-24,146652	0,540014283	15,58333333	18,58333333
Classement des facteurs par ordre décroissant de delta S/N							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv 1**	**Rép. Moy. Niv 2**
Vit. Bal (m/s)	100	200	-25,95306834	-21,800221	4,15284756	20,91666667	13,25
I(A)	500	580	-21,98911596	-25,764173	3,775057203	13,70833333	20,45833333
H2(NL/min)	2	5	-22,88172573	-24,871563	1,989837669	14,70833333	19,45833333
Ar (NL/min)	35	55	-24,75538539	-22,997904	1,75748165	17,625	16,54166667
D(mm)	75	90	-24,43409491	-23,319194	1,114900699	19,125	15,04166667
Débit (mL/min)	40	80	-23,60663742	-24,146652	0,540014283	15,58333333	18,58333333

Figure A. 4 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la taille des cristallites pour SnO_2

2.2. Influence des facteurs sur la surface développée Sdr (SnO_2)

La surface développée, qui est un indicateur de la porosité et de la complexité topographique, est cruciale pour la fonction "récepteur" du capteur. L'analyse ANOVA (tableau A.8) identifie les paramètres qui régissent la formation d'une structure à surface hautement développée.

Tableau A. 8 – Analyse ANOVA pour le taux de surface développé (Sdr) des dépôts de SnO_2

Facteurs	DDL	Somme des Carrés (SS)	Moyenne des Carrés (MS)	F-Value	P-Value	Contribution (%)
Q_{H2}	1	179,37	179,37	**8,199**	**0,019**	**54,72%**
Q_{sol}	1	88,33	88,33	**4,038**	**0,075**	**26,95%**
I	1	27,44	27,44	1,254	0,292	8,37%

V	1	15,34	15,34	0,701	0,424	4,68%
Dp	1	14,27	14,27	0,652	0,440	4,35%
Q_{Ar}	1	3,02	3,02	0,138	0,719	0,92%
Erreur	9	196,88	21,88			
Total	**15**	**524,65**		**2,497**	0,105	**100,0%**

Ci-dessous un extrait des données ayant permis la construction de l'analyse ANOVA et des graphiques d'influences sur la rugosité de surface (figure A.5) le taux de surface développé (figure A.6) des dépôts de SnO_2.

Analyse Taguchi : Calculs moyenne S/N par niv, delta S/N et Rep moyenne par niveau							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv**	**Rép. Moy. Niv 2**
Ar (NL/min)	35	55	-5,0099092	-7,3446579	2,33474867	2,22125	2,56125
I(A)	500	580	-5,9488679	-6,4056993	0,4568314	2,42875	2,35375
D(mm)	75	90	-5,2364949	-7,1180722	1,88157723	2,20875	2,57375
H2(NL/min)	2	5	-8,0368272	-4,3177399	3,71908723	3,0675	1,715
Vit. Bal (m/s)	100	200	-4,8108675	-7,5436996	2,73283204	2,1525	2,63
Débit (mL/min)	40	80	-2,9066702	-9,4478969	6,54122676	1,47625	3,30625
Classement des facteurs par ordre décroissant de delta S/N							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv**	**Rép. Moy. Niv 2**
Débit (mL/min)	40	80	-2,9066702	-9,4478969	6,54122676	1,47625	3,30625
H2(NL/min)	2	5	-8,0368272	-4,3177399	3,71908723	3,0675	1,715
Vit. Bal (m/s)	100	200	-4,8108675	-7,5436996	2,73283204	2,1525	2,63
Ar (NL/min)	35	55	-5,0099092	-7,3446579	2,33474867	2,22125	2,56125
D(mm)	75	90	-5,2364949	-7,1180722	1,88157723	2,20875	2,57375
I(A)	500	580	-5,9488679	-6,4056993	0,4568314	2,42875	2,35375

Figure A. 5 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur la rugosité de surface pour SnO_2

Analyse Taguchi : Calculs moyenne S/N par niv, delta S/N et Rep moyenne par niveau							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv**	**Rép. Moy. Niv 2**
Ar (NL/min)	35	55	-16,10795	-15,98122	0,12672957	8,391375	7,5228125
I(A)	500	580	-16,964514	-15,124656	1,83985729	9,26675	6,6474375
D(mm)	75	90	-14,941343	-17,147827	2,20648434	7,0126875	8,9015
H2(NL/min)	2	5	-19,355638	-12,733532	6,6221055	11,3053125	4,608875
Vit. Bal (m/s)	100	200	-14,158295	-17,930875	3,77258056	6,9780625	8,936125
Débit (mL/min)	40	80	-13,588504	-18,500666	4,91216273	5,6074375	10,30675
Classement des facteurs par ordre décroissant de delta S/N							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv**	**Rép. Moy. Niv 2**
H2(NL/min)	2	5	-19,355638	-12,733532	6,6221055	11,3053125	4,608875
Débit (mL/min)	40	80	-13,588504	-18,500666	4,91216273	5,6074375	10,30675
Vit. Bal (m/s)	100	200	-14,158295	-17,930875	3,77258056	6,9780625	8,936125
D(mm)	75	90	-14,941343	-17,147827	2,20648434	7,0126875	8,9015
I(A)	500	580	-16,964514	-15,124656	1,83985729	9,26675	6,6474375
Ar (NL/min)	35	55	-16,10795	-15,98122	0,12672957	8,391375	7,5228125

Figure A. 6 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur le taux de surface développée pour SnO_2

2.3. Influence des facteurs sur l'homogénéité de surface (écart-type Sa) de SnO_2

L'analyse de l'homogénéité de surface (tableau A.9) corrobore et affine les conclusions tirées de l'étude de la rugosité. L'objectif est ici de minimiser l'écart-type de Sa pour garantir un dépôt uniforme et reproductible.

Tableau A. 9 – Analyse ANOVA pour l'écart-type de rugosité de surface (Sa) des dépôts de SnO_2

Facteurs	DDL	Somme des Carrés (SS)	Moyenne des Carrés (MS)	F-Value	P-Value	Contribution (%)
Q_{sol}	1	7,924	7,924	**14,399**	**0,004**	**61,12%**
Q_{H2}	1	2,839	2,839	**5,159**	**0,049**	**21,90%**
Q_{Ar}	1	1,513	1,513	2,749	0,132	11,67%
Dp	1	0,648	0,648	1,177	0,306	5,00%
V	1	0,038	0,038	0,069	0,800	0,29%
I	1	0,002	0,002	0,004	0,949	0,02%
Erreur	9	4,953	0,550			
Total	**15**	**17,918**		**3,926**	**0,033**	**100,0%**

Ci-dessous (figure A.7) un extrait des données ayant permis la construction de l'analyse ANOVA et des graphiques d'influences sur l'homogénéité des dépôts de SnO_2.

Analyse Taguchi : Calculs moyenne S/N par niv, delta S/N et Rep moyenne par niveau							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv 1**	**Rép. Moy. Niv 2**
Ar (NL/min)	35	55	6,00706607	-0,2201833	6,22724935	0,80625	1,42125
I(A)	500	580	2,55300696	3,23387583	0,68086887	1,10125	1,12625
D(mm)	75	90	3,62484566	2,16203713	1,46280853	0,9125	1,315
H2(NL/min)	2	5	0,86927181	4,91761097	4,04833916	1,535	0,6925
Vit. Bal (m/s)	100	200	3,27238185	2,51450093	0,75788092	1,1625	1,065
Débit (mL/min)	40	80	8,78651482	-2,999632	11,7861469	0,41	1,8175
Classement des facteurs par ordre décroissant de delta S/N							
Facteur	**Niveau1**	**Niveau 2**	**S/N Niv 1**	**S/N Niv 2**	**Delta S/N**	**Rép.moy. Niv 1**	**Rép. Moy. Niv 2**
Débit (mL/min)	40	80	8,78651482	-2,999632	11,7861469	0,41	1,8175
Ar (NL/min)	35	55	6,00706607	-0,2201833	6,22724935	0,80625	1,42125
H2(NL/min)	2	5	0,86927181	4,91761097	4,04833916	1,535	0,6925
D(mm)	75	90	3,62484566	2,16203713	1,46280853	0,9125	1,315
Vit. Bal (m/s)	100	200	3,27238185	2,51450093	0,75788092	1,1625	1,065
I(A)	500	580	2,55300696	3,23387583	0,68086887	1,10125	1,12625

Figure A. 7 – Extrait de l'analyse de Taguchi sur l'homogénéité de surface (écart-type Sa) pour SnO_2

IV. Données complémentaires de rugosités

En complement de l'ensemble des éléments statistiques ayant permis l'analyse de l'influence des paramètres du procédé, les données brutes de rugosité de surface sont présenté dans les tableau suivant.

Le tableau A.10 rassemble toutes les mesures de rugosité brutes (Sa et Sz en µm) pour les 16 expériences du plan de Taguchi sur le ZnO. Les données sont compilées à partir des analyses des essais numérotés de NM01 à NM16. Chaque ligne correspond à un essai expérimental, et les colonnes détaillent les mesures aux différents emplacements sur la surface de l'échantillon.

Tableau A. 10 – Données de rugosité pour le plan d'expérience ZnO (ZnDOE2)

Nom Essai	Sa (Haut gauche)	Sz (Haut gauche)	Sa (Haut droite)	Sz (Haut droite)	Sa (Bas gauche)	Sz (Bas gauche)	Sa (Bas droite)	Sz (Bas droite)
ZnDOE2-NM01	0,78	6,27	0,81	8,66	0,32	2,76	0,74	7,23
ZnDOE2-NM02	2,62	17,30	2,65	25,90	1,83	12,20	1,48	18,50
ZnDOE2-NM03	7,43	31,80	1,88	15,60	4,33	22,80	4,33	27,10
ZnDOE2-NM04	0,94	8,87	1,55	10,44	1,43	9,58	1,14	13,54
ZnDOE2-NM05	4,88	29,80	1,55	10,44	2,12	17,50	2,61	17,60
ZnDOE2-NM06	2,21	14,50	2,06	10,90	0,81	6,42	1,49	11,45
ZnDOE2-NM07	1,78	10,90	0,81	6,30	1,25	8,21	0,96	8,35
ZnDOE2-NM08	6,91	38,34	5,36	19,66	2,66	15,12	3,62	41,70
ZnDOE2-NM09	2,83	12,10	1,14	6,64	2,37	11,40	1,48	11,01
ZnDOE2-NM10	2,87	22,24	1,88	15,57	2,10	16,64	1,92	19,40
ZnDOE2-NM11	1,25	8,21	1,65	11,21	1,55	11,30	1,59	5,49
ZnDOE2-NM12	7,96	29,80	6,03	34,41	2,63	15,11	3,40	16,40
ZnDOE2-NM13	1,68	10,50	0,83	6,78	1,08	10,40	1,95	11,05
ZnDOE2-NM14	0,59	4,59	0,63	5,24	1,65	11,21	1,72	13,65
ZnDOE2-NM15	2,87	15,80	6,01	29,12	5,33	22,05	2,87	16,60
ZnDOE2-NM16	1,26	9,91	2,50	16,20	1,36	7,84	1,35	8,56

Le tableau A.11 ci-dessous présente les données de rugosité brutes complètes pour les 16 expériences du plan de Taguchi sur le SnO_2 :

- Sa, Sz obtenues en utilisant le microscope numérique Keyence VHX7000
- Surface développée (Sdr) obtenues à l'aide d'un microscope confocal Keyence VK3000 (mis à disposition pour une démonstration du nouvel équipement de Keyence).

Tableau A. 11 - Données de rugosité pour le plan d'expérience SnO_2 (SnDOE2)

Nom Essai	Sa (Haut gauche)	Sz (Haut gauche)	Sa (Haut droite)	Sz (Haut droite)	Sa (Bas gauche)	Sz (Bas gauche)	Sa (Bas droite)	Sz (Bas droite)	Sdr (Moyenne)
SnDOE2-NM01	0,66	6,23	2,14	15,99	0,66	6,23	0,66	6,23	2,308
SnDOE2-NM02	2,15	15,99	4,49	24,34	2,15	15,99	2,15	15,99	7,070
SnDOE2-NM03	4,49	24,34	1,27	10,61	4,49	24,34	4,49	24,34	14,625
SnDOE2-NM04	1,27	10,61	2,79	18,78	1,27	10,61	1,27	10,61	2,399
SnDOE2-NM05	2,79	18,78	1,64	10,82	2,79	18,78	2,79	18,78	8,125
SnDOE2-NM06	1,64	10,82	1,27	8,44	1,64	10,82	1,64	10,82	4,050
SnDOE2-NM07	1,27	8,44	4,64	28,70	1,27	8,44	1,27	8,44	2,650
SnDOE2-NM08	4,64	28,70	1,96	10,29	4,64	28,70	4,64	28,70	15,625
SnDOE2-NM09	1,96	10,29	2,45	18,47	1,96	10,29	1,96	10,29	4,550
SnDOE2-NM10	2,45	18,47	1,51	9,06	2,45	18,47	2,45	18,47	7,625
SnDOE2-NM11	1,51	9,06	5,00	23,94	1,51	9,06	1,51	9,06	3,250
SnDOE2-NM12	5,00	23,94	1,39	9,68	5,00	23,94	5,00	23,94	16,500
SnDOE2-NM13	1,39	9,68	1,15	8,67	1,39	9,68	1,39	9,68	2,950
SnDOE2-NM14	1,15	8,67	4,27	20,89	1,15	8,67	1,15	8,67	2,250
SnDOE2-NM15	4,27	20,89	1,62	10,63	4,27	20,89	4,27	20,89	13,750
SnDOE2-NM16	1,62	10,63	0,66	6,23	1,62	10,63	1,62	10,63	4,125

Annexe B – Dossier technique du banc de test automatisé

La conception, la construction et la validation du banc d'essai automatisé constituent une contribution technique majeure de ce travail de thèse et une part de temps et de ressources importantes. Cet équipement n'est pas un simple instrument de mesure, mais une solution d'ingénierie développée sur mesure pour répondre à la problématique scientifique centrale : la caractérisation de capteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (MOS) dans des conditions opératoires radicalement différentes et exigeantes. Le cahier des charges imposait en effet d'évaluer les performances des capteurs en milieu aérobie (détection de fuites de H_2 dans l'air) et en milieu anaérobie (quantification de H_2 dans le gaz naturel), simulant ainsi deux applications industrielles critiques de la chaîne de valeur de l'hydrogène. La nécessité de contrôler avec une haute précision des paramètres tels que la composition gazeuse sur une très large plage de concentrations, la pression, la température et le débit, tout en garantissant un certain niveau de sécurité lors de la manipulation de gaz inflammables, a rendu indispensable le développement d'un système entièrement automatisé.
Cette annexe a pour objectif de documenter de manière exhaustive la conception de cet équipement. Elle vise à capitaliser et à pérenniser le savoir-faire technique acquis au cours de ce projet, afin de faciliter sa maintenance, son évolution et sa réutilisation pour de futurs travaux de recherche au sein du laboratoire. Le document est structuré en trois sections principales. La première section détaille l'architecture physique et la conception du système fluidique, en s'appuyant sur un schéma P&ID détaillé et une nomenclature des composants. La deuxième section expose la logique d'automatisation et les séquences opératoires qui régissent le fonctionnement du banc. Enfin, la troisième section synthétise l'analyse de sécurité intégrée à la conception (HazOp), en abordant la conformité aux directives européennes ATEX et PED, ainsi que les conclusions de l'analyse des modes de défaillance (AMDEC/FMEA).

I. Architecture et conception du système fluidique

L'architecture du banc d'essai a été conçue pour offrir une flexibilité maximale tout en garantissant la précision et la répétabilité des conditions de test. Le système fluidique, entièrement réalisé en acier inoxydable 316L pour assurer la compatibilité avec l'hydrogène, est organisé en plusieurs blocs fonctionnels distincts, depuis l'alimentation en gaz à haute pression jusqu'à l'évacuation sécurisée des effluents. Le schéma P&ID (Piping and Instrumentation Diagram) de la figure B.1 présente une vue d'ensemble détaillée de cette architecture.

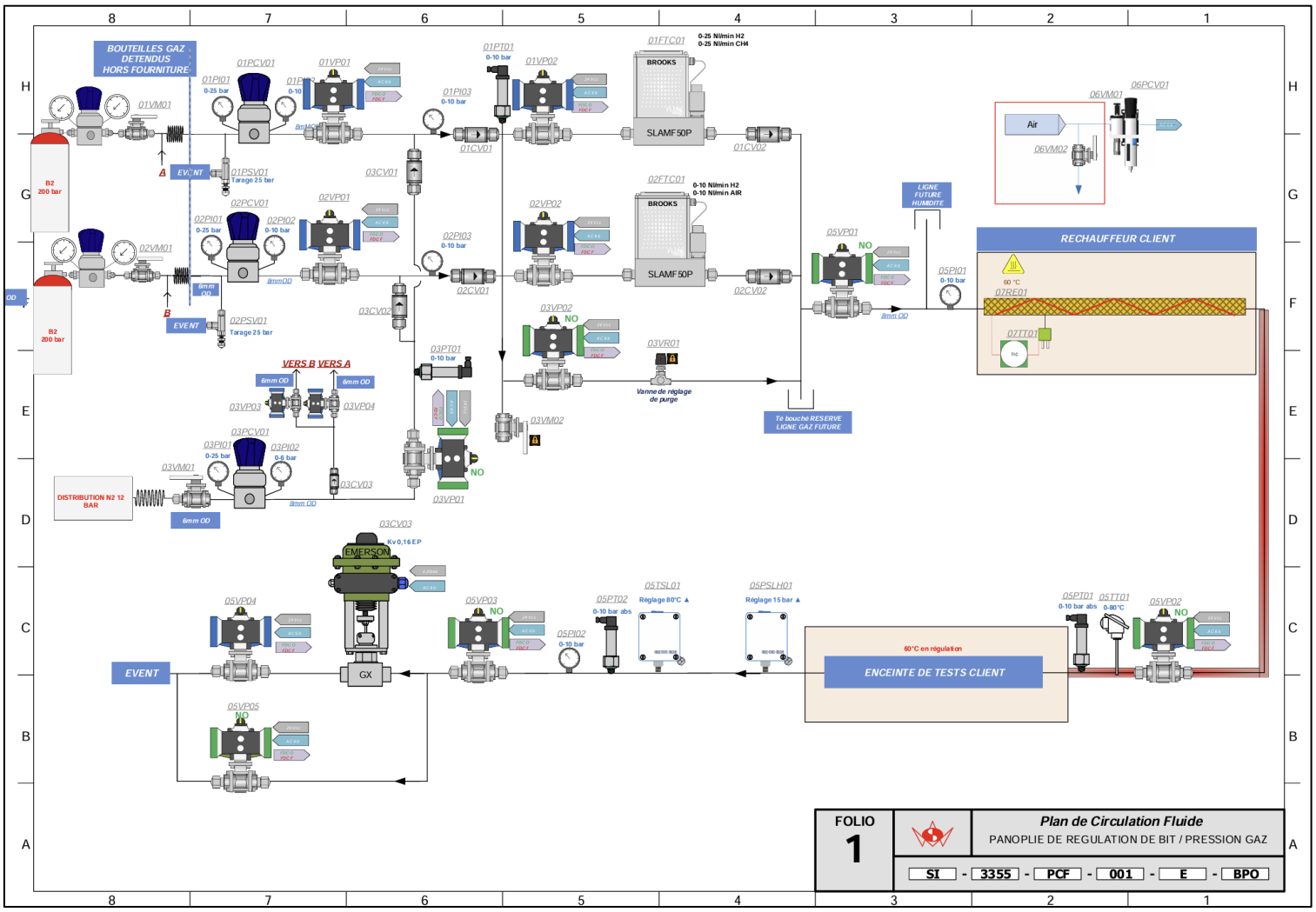


Figure B. 1 – Schéma P&ID détaillé du banc d'essai

Le cheminement des gaz à travers le système peut être décomposé en plusieurs étapes fonctionnelles, décrites ci-après en suivant le flux depuis l'amont vers l'aval.

1. Alimentation en gaz et détente haute pression

Le banc est alimenté par deux lignes de gaz indépendantes (ligne 1 (B1) et ligne 2 (B2)) connectées à des bouteilles de gaz sous haute pression (jusqu'à 200 bara). Chaque ligne est équipée d'un premier étage de détente (01PCV00 et 02PCV00) en aval des bouteilles et d'une vanne manuelle d'isolement (01VM01, 02VM01). Ces régulateurs de pression abaissent la pression des bouteilles à une pression de service intermédiaire de 20 bara, plus facile à gérer pour les composants en aval. Des soupapes de sécurité (01PSV01 et 02PSV01) sur chaque ligne, tarées à 25 bara, protègent cette section du circuit contre toute surpression accidentelle.

2. Régulation de ligne et sélection de gaz

Après le premier étage de détente, un second régulateur de pression sur chaque ligne ajuste la pression à la valeur requise pour les essais (typiquement entre 7 et 12 bara). La sélection de la ligne de gaz active (par exemple, ligne 1 pour les mélanges H_2/Air et ligne 2 pour l'air synthétique) est gérée par des électrovannes d'arrêt normalement fermées (01VP01, 02VP01). Cette configuration permet à l'automate de basculer de manière programmée entre un gaz de référence (air pur ou CH_4 pur) et un mélange de test, ce qui est essentiel pour les mesures dynamiques de temps de réponse et de récupération.
Il est important de noter que l'ensemble des électrovannes ont été choisi normalement fermé ou normalement ouverte pour garantir la sécurité en cas de défaillance :

- Les vannes NF (normalement fermées) permettent de couper l'alimentation en gaz de l'ensemble du circuit,
- Les vannes NO (normalement ouvertes) garantissent l'évacuation vers l'évent des gaz et de la pression de l'ensemble du banc d'essai en partant des vannes 01VP01 et 02VP01.

3. Contrôle de débit massique

La précision de la composition du mélange gazeux est un paramètre critique pour la caractérisation des capteurs. Le banc est équipé de deux contrôleurs de débit massique thermiques (MFC) de haute précision (Brooks SLAMF50P), référencés 01FTC01 et 02FTC01 sur le P&ID. Cette architecture à double MFC n'est pas redondante, mais constitue un choix de conception délibéré pour garantir une grande polyvalence et une haute fidélité métrologique. En effet, la matrice d'essais du projet couvre une plage de concentrations importante, allant de 0.02 % (200 ppm) de H_2 dans l'air pour la simulation de détection de fuites, jusqu'à 95 % de H_2 dans le CH_4 pour les applications de contrôle de procédé. Un unique MFC ne pourrait pas assurer une régulation précise à la fois sur des débits très faibles (quelques mL/min) et très élevés (plusieurs dizaines de L/min). L'utilisation de deux MFC aux plages de mesure distinctes (par exemple, 0-10 NL/min pour H_2/air et 0-45 NL/min pour l'air) permet de couvrir l'ensemble du domaine expérimental avec une incertitude minimale, démontrant une conception orientée vers la rigueur scientifique.

4. Conditionnement thermique du gaz

Avant d'atteindre la cellule de mesure, le mélange gazeux traverse un circuit de conditionnement thermique (HS60). Ce système est composé d'un cordon chauffant (Electrotherm 17W/m) enroulé autour de la tuyauterie en inox, dont la température est régulée pour amener le gaz à la température d'essai requise (dans ces travaux, 60 °C $\pm$ 2°C). La température du gaz est surveillée par deux thermocouples de type K (07TT01 et 07TT02) et un capteur de température dédié (05TT01 de type PT100) intégré à la cellule de mesure, assurant un contrôle précis des conditions thermiques de l'essai.

5. Cellule de mesure et interface prototype capteur

La cellule de mesure (figure B.2) est une enceinte cylindrique étanche d'un volume interne d'environ 0.5 L, fabriquée en Inox 316L. Elle est conçue pour accueillir jusqu'à deux prototypes de capteurs simultanément. Des traversées électriques étanches assurent la connexion d'une alimentation électrique de laboratoire (WTS400) à la résistance chauffante intégrée au substrat du capteur (permettant d'atteindre des températures de fonctionnement jusqu'à 400 °C) et aux électrodes de mesure de la résistance de la couche sensible via un multimètre de précision Agilent 34972A **(ΩM)**.

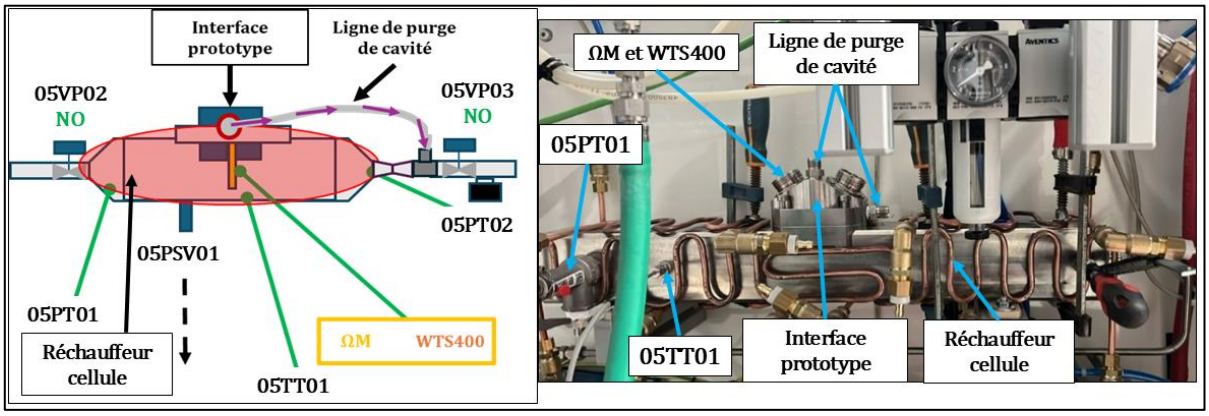


Figure B. 2 - Visuelle schématique et photo de la cellule de mesure et de ses équipements

En plus du capteur de température (05TT01), la cellule de mesure est équipée de deux transmetteur de pression (05PT01 et 05PT02 respectivement en amont et en aval) et entourée d'un réchauffeur alimenté en eau chauffé à 80°C par un chauffe-eau. L'ensemble de ces équipements permettent d'assurer le contrôle des conditions d'essais. Par ailleurs, pour des raisons de sécurité, cette cellule a également été muni d'une soupape de sécurité (05PSV01) tarée à 20 bara.

6. Régulation de contre-pression et évent

Pour les essais menés à des pressions supérieures à la pression atmosphérique (jusqu'à 10 bara), une vanne de régulation de contre-pression (05FCV01, Emerson 24000S) est installée en sortie de la cellule de mesure. Elle maintient une pression constante et stable à l'intérieur de l'enceinte. Pour les essais à pression atmosphérique, une électrovanne de bypass (05VP05) permet de diriger le flux gazeux directement vers l'évent. Tous les effluents gazeux, y compris les purges des soupapes de sécurité, sont collectés et acheminés vers un évent extérieur sécurisé, conformément aux bonnes pratiques de laboratoire.

Le tableau suivant répertorie de manière synthétique les principaux composants instrumentés du banc d'essai, en faisant le lien entre leur fonction, leur référence sur le schéma P&ID et leurs spécifications techniques.

Tableau B. 1 – Liste des composants principaux du banc d'essai

Tag P&ID	**Désignation**	**Fabricant**	**Modèle**	**Spécifications clés**	**Conformité ATEX (**marquage**)**
01VM01	Vanne manuelle d'isolement	TUNING	2009300001200	–	ATEX II2 G/D CT3 (ExIIGD_ExcIIB T3)
01PCV01	Détendeur	CAHOUET	DET P25 NPT1/4	–	Non spécifié
01FTC01	Débitmètre massique	BROOKS	SLAMF50P	0-25 NL/min H_2	ATEX ZONE 2 / II 3 G Ex nA IIC T4 Gc (ExII 3 G Ex ec IIC T4 Gc)
02FTC01	Débitmètre massique	BROOKS	SLAMF50P	0-10 NL/min Air	ATEX ZONE 2 / II 3 G Ex nA IIC T4 Gc (ExII 3 G Ex ec IIC T4 Gc)
01VP01	Électrovanne d'arrêt (NF)	TUNING	950930...	PN 12 bar	ATEX II2 GD (Ex II2GDC)
05FCV01	Vanne de régulation de pression	EMERSON	GX (avec DVC6200)	–	ATEX II 2G Ex mb IIC T4 Gb (Ex ia IIC or T5/T6 Ga _ Ex db IIC T5(Ta</=80°c), T6(Ta</=75°c) Gb _ Ex nC IIC T5(Ta</=80°c), T6(Ta</=75°c) Gc)
05PT02	Transmetteur de pression	KELLER	PAA33XEexd	0-10 bar abs	ATEX eex d IIC T6 (Ex II 2 G Ex db IIC T6 to T4 Gb)
01PSV01	Soupape de sécurité	HYLOK	RV2H-6M	Tarage 25 bar	Non spécifié
05PSL01	Pressostat	GEORGIN	EFP62F	Tarage 15 bar	ExII2Gd_Ex de IIC T6_Ex tD A21
05TT01	Capteur de température	TC DIRECT	57-1-6.0-3-150-CE22-R100-A-PF-1/4"BSPT-6.0-V	PT-100	SONDE PT100 CHEMISEE ATEX Certifiée II 2 GD Ex d IIC Gb (Gas) et Ex tb IIIC Db
07TT01	Thermocouple	SERV Instrum.	SI_RE01	–	EX II 1 GD Ex ia IIC Da
05TSL01	Thermostat	GEORGIN	EFC62FP	Tarage à 80°C	ExII2Gd_Ex de IIC T6_Ex tD A21

II. Logique d'automatisation et séquences opératoires

L'automatisation intégrale du banc d'essai est un élément central de sa conception, garantissant non seulement la répétabilité et la précision des protocoles de test, mais constituant également une barrière de sécurité active. La logique de commande, implémentée sur un automate Siemens, orchestre l'ensemble des séquences opératoires, depuis la mise en service jusqu'à l'arrêt sécurisé, en passant par les cycles de test. La figure B.3 illustre de manière simplifié l'ensemble des séquences de fonctionnement du banc d'essai.

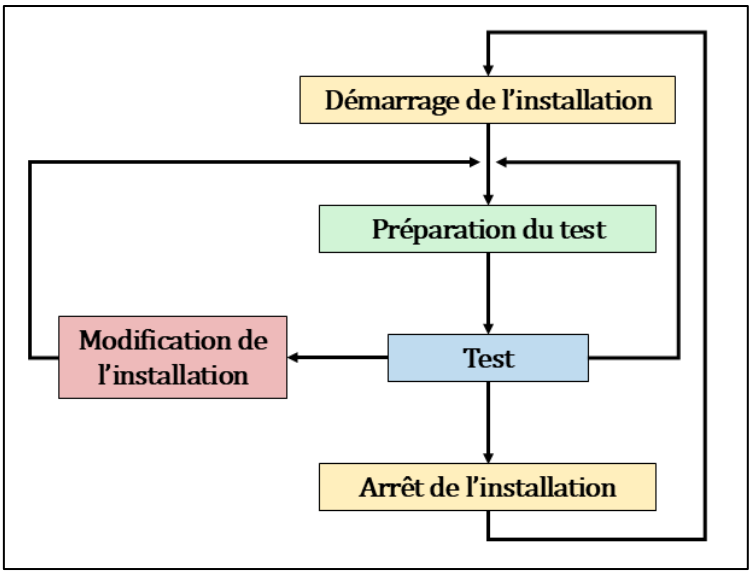


Figure B. 3 – Logigramme simplifié des séquences de fonctionnement du banc d'essai

Cette approche systémique permet d'intégrer directement les mesures de prévention identifiées lors de l'analyse de risques (HazOp) et de défaillances potentielles (AMDEC/FMEA) dans le fonctionnement de la machine, la rendant intrinsèquement plus sûre qu'un système reposant sur des procédures manuelles. Par exemple, des scénarios de défaillance critiques comme le "mélange potentiel entre les gaz des lignes B1 et B2" ou une "purge incomplète" sont prévenus par des verrouillages logiques qui interdisent physiquement l'ouverture simultanée des vannes concernées ou le démarrage d'un test sans qu'un cycle de purge complet ait été validé. L'automate agit donc comme un superviseur qui applique rigoureusement les procédures de sécurité.

1. Séquences de Démarrage et de Purge

Avant toute manipulation de gaz, le système exécute une série de séquences d'initialisation pour garantir son intégrité et sa mise en état sécurisé.

- **Diagnostic de démarrage :** au démarrage, l'automate lance une routine de diagnostic complète. Il vérifie l'état de chaque électrovanne en comparant la commande envoyée à l'état retourné par les capteurs de fin de course. Il effectue des contrôles de plausibilité sur les capteurs de pression et de température, qui doivent indiquer des valeurs cohérentes avec les conditions ambiantes. L'absence d'alarmes sur les débitmètres est également confirmée. Aucune séquence ne peut être lancée tant que ce diagnostic n'est pas entièrement validé.

- **Mise en condition initiale :** une fois le diagnostic réussi, l'automate commande la "mise en condition initiale". Toutes les électrovannes normalement fermées (NF), comme les vannes de sélection de gaz (01VP01, 02VP01 2, 01VP02 et 02VP02), sont fermées, tandis que les vannes normalement ouvertes (NO), comme celles du circuit de mesure, sont ouvertes. Cet état garantit l'absence de flux de gaz non contrôlé et positionne le circuit dans sa configuration de repos sécurisée.

- **Séquence de purge de l'installation :** la purge à l'azote (N_2) est une étape de sécurité critique, exécutée systématiquement au niveau :
    - Des lignes de gaz avant chaque désinstallation/installation de bouteille en passant par les vannes 03VP03 et 03VP04 en ayant au préalable fermé les vannes manuelles des lignes 01VM01 et 02VM01. Cette étape permet de s'assurer qu'aucun gaz résiduel (essai précédent, air) ne subsiste au sein des lignes en amont des vannes d'alimentation du banc : 01VP01 et 02VP01.
    - Du circuit en aval des vannes 01VP01 et 02VP01 avant l'introduction de gaz inflammables et après chaque essai pour éliminer les gaz résiduels.

  Les séquences opérées par l'automate sont les suivantes :

  i. **Début :** Demande de purge.

  ii. **Vérification :** l'automate demande à l'utilisateur de confirmer que les conditions de sécurité de la salle sont remplies (ventilation active, pas d'alarme gaz/flamme) et que l'alimentation de N_2 est présente et sous pression.

  iii. **Configuration :** fermeture des vannes d'entrée des gaz de test (01VP01, 02VP01) et ouverture des vannes du circuit d'azote (03VP01).

  iv. **Balayage :** l'automate ouvre séquentiellement les vannes pour balayer chaque segment du circuit avec de l'azote à un débit de 5 NL/min pendant 30 secondes sur chacune des deux lignes de débitmètres (en alternant 01VP02 et 02VP02) et la cellule de mesure.

  v. **Fin :** la purge s'arrête lorsque le volume de gaz défini est passé ou qu'un time-out est atteint (30 secondes par débitmètre avec vérification du volume de gaz passant). Le système est alors considéré comme inerté et prêt pour un essai.

2. Séquences de Test Automatisées

Le cœur de l'automatisation réside dans sa capacité à exécuter des protocoles de test complexes de manière autonome.

- **Séquence de test en mode dynamique :** le mode dynamique est utilisé pour mesurer les cinétiques de réponse et de récupération du capteur.

  i. **Préparation :** l'automate exécute une séquence de purge, puis préchauffe le gaz et le capteur aux températures de consigne (dans ces travaux, 60°C).

  ii. **Stabilisation de la ligne de base :** Le système injecte un gaz de référence (ex: air pur) à débit et pression constants. L'acquisition de la résistance du capteur démarre. L'utilisateur aura défini au préalable le temps d'alimentation sur chaque ligne en considérant le temps de stabilisation de la ligne de base (dérive inférieure à un seuil défini sur une période donnée).

iii. **Exposition au gaz cible :** L'automate commute les électrovannes pour injecter le mélange de test (ex: 0.2 % H_2 dans l'air) pendant la durée programmée par l'utilisateur. La réponse du capteur est enregistrée.

iv. **Phase de récupération :** Le système commute à nouveau vers le gaz de référence pour mesurer le retour à la ligne de base.

v. **Fin de cycle :** une fois la récupération terminée (temps défini en début d'essai), le cycle s'arrête. Le système peut alors enchaîner avec une autre concentration ou lancer une séquence de purge finale.

- **Gestion des modes statique et dynamique :** la distinction entre les modes de test est gérée par la logique de commande des vannes en sortie de cellule. En mode dynamique, les vannes de sortie (05VP03) et de régulation de pression (05FCV01) ou de bypass (05VP05) restent ouvertes pour permettre un flux continu. En mode statique, ces vannes sont fermées après le remplissage de la cellule avec le mélange gazeux, permettant de réaliser des mesures en volume clos et sous pression stabilisée.

La figure B.4 ci-dessous résume l'ensemble des opérations réalisés par l'automate à partir du démarrage du banc d'essai jusqu'à son arrêt.
Cette section a présenté l'ensemble des opérations de fonctionnement dites « normales ». En effet, l'automate a également été configuré pour des modes de fonctionnement dits :

- Dégradés : l'objectif est de pouvoir utiliser le banc d'essai pour réaliser des essais simples malgré la détection de défaillance mineures
- Maintenance et défaillances critiques : plusieurs scénarios de défaillances potentielles ont été étudié et intégré dans la configuration de l'automate en séquence d'opérations semi-automatiques. Ces séquences ont été définies à partir des études HazOp et AMDEC qui seront présentées dans la section suivante (III. 3)

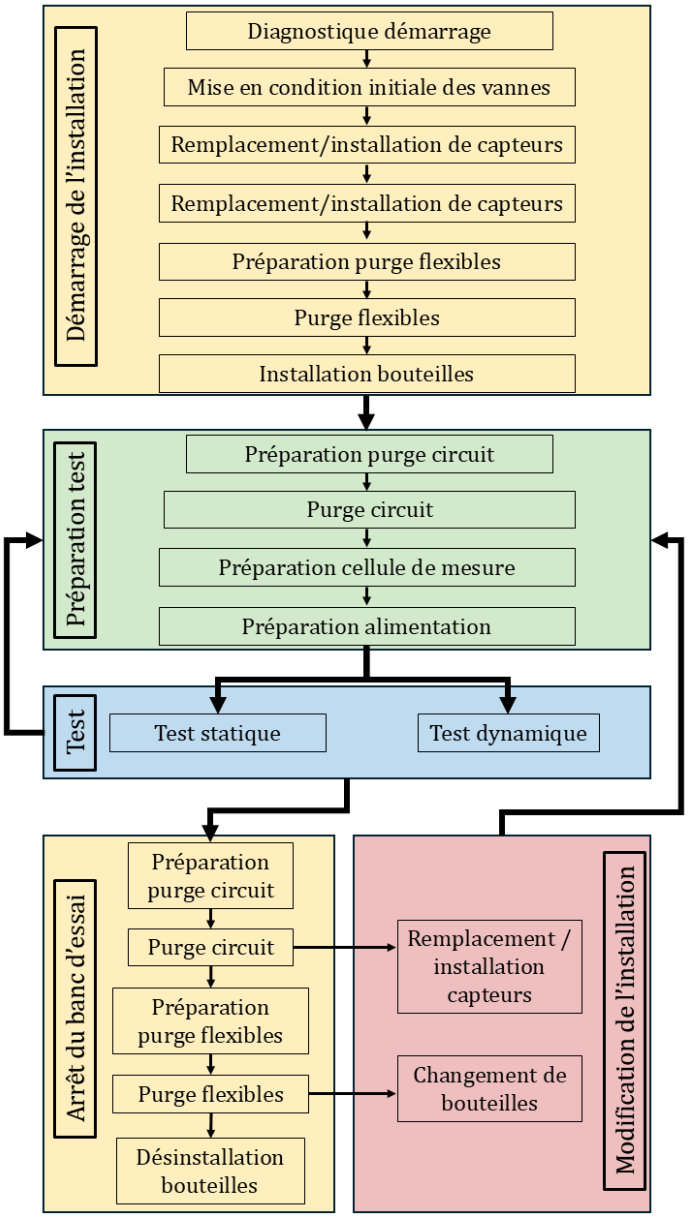


Figure B. 4 – Logigramme complet des séquences de fonctionnement du banc d'essai

III. Analyse de sécurité et conformité réglementaire

La manipulation de gaz inflammables (H_2, CH_4) sous pression (jusqu'à 200 bar) et à haute température (jusqu'à 400 °C pour le capteur) impose une approche rigoureuse de la sécurité, intégrée dès les premières phases de la conception. L'analyse de sécurité du banc d'essai repose sur une triple démarche : l'évaluation des risques d'explosion et de la conformité de l'installation selon la directive ATEX (matériel : ATEX 94/9/CE, sécurité opérateur : ATEX153 directive 1999/92/CE), la conformité aux exigences pour les équipements sous pression (directive PED), et une analyse détaillée des modes de défaillance (AMDEC/FMEA). La sécurité globale du dispositif ne repose pas uniquement sur l'intégrité du banc lui-même, mais sur une approche de "système de systèmes" où le banc est intégré dans l'infrastructure de sécurité du laboratoire FCLab.

1. Analyse des risques d'explosion (Directive ATEX)

L'analyse des risques ATEX vise à prévenir la formation d'atmosphères explosives et à empêcher leur inflammation. Elle s'appuie sur les caractéristiques des fluides utilisés et les mesures de prévention et de protection mises en œuvre.

- **Caractéristiques des fluides inflammables :** l'hydrogène et le méthane présentent des risques d'inflammabilité et d'explosion significatifs, comme résumé dans le tableau ci-dessous. La très faible densité de l'hydrogène et sa large plage d'explosivité sont des facteurs de risque particulièrement importants.

Tableau B. 2 – Caractéristiques des fluides inflammables (H_2 et CH_4)

Propriété	**Méthane (CH_4)**	**Hydrogène (H_2)**
Limite Inférieure d'Explosivité (LIE)	4,4 % vol.	4,0 % vol.
Limite Supérieure d'Explosivité (LSE)	17 % vol.	77 % vol.
Densité relative (air=1)	0,55	0,07
Température d'auto-inflammation	580 °C	560 °C
Groupe de gaz (IEC 60079-20-1)	IIA	IIC

- **Classement de zone ATEX et mesures de protection :** en fonctionnement normal, le banc est conçu pour être parfaitement étanche, et les séquences de purge à l'azote empêchent la formation de mélanges explosifs à l'intérieur du circuit. Cependant, le risque de fuite accidentelle au niveau d'un raccord ou d'un composant ne peut être totalement exclu. Par conséquent, la cellule d'essais F065 dans laquelle est installé le banc est classée **Zone 2 IIC T1**. Cette classification signifie qu'une atmosphère explosive (due à l'hydrogène, groupe IIC) n'est pas susceptible de se produire en fonctionnement normal, mais que si elle se produit, elle ne persistera que pendant une courte période.

La justification de cette classification et la maîtrise du risque reposent sur une défense en profondeur qui combine la conception du banc avec les systèmes de sécurité actifs du laboratoire :

i. **Prévention (confinement primaire) :** le banc d'essai lui-même, avec ses tuyauteries soudées, ses raccords haute performance (Swagelok) et ses tests d'étanchéité réguliers.

ii. **Détection :** la cellule F065 est équipée de deux détecteurs d'explosimétrie redondants qui surveillent en permanence la concentration de H_2 dans l'air.

iii. **Mitigation :** en cas de détection de H_2 (seuil d'alarme à 25 % de la LIE), l'automate de sécurité du laboratoire déclenche un arrêt d'urgence du banc, coupe toutes les

alimentations en gaz combustible et active un régime de ventilation de sécurité à très haut débit (environ 6000 m^3/h) pour diluer rapidement toute fuite et empêcher la concentration d'atteindre la LIE. L'ensemble des équipements électriques installés sur le banc et susceptibles de se trouver en contact avec une atmosphère potentiellement explosive sont certifiés conformes pour une utilisation en Zone 2, groupe de gaz IIC.

2. Conformité aux équipements sous pression (directive PED)

La directive européenne 2014/68/UE (PED) régit la conception des équipements soumis à une pression supérieure à 0.5 bar par rapport à Patm. Une analyse de conformité a été menée pour l'ensemble du banc d'essai.

- **Classification SEP (Sound Engineering Practice / Bonne Pratique de l'Ingénieur) :** L'analyse a démontré que tous les composants du banc relèvent de la catégorie la moins risquée, dite "SEP"(figure . Cette classification est justifiée par le fait que tous les diamètres de tuyauterie sont inférieurs à DN25 et que pour les réservoirs (comme la cellule de mesure), le produit de la pression maximale admissible (PS en bar) par le volume (V en litres) est inférieur au seuil de 25 bar.L. Par exemple, pour la cellule de mesure (V ≈ 0.5 L, PS = 15 bar), le produit est de 7.5 bar.L, bien en deçà du seuil. Cette classification signifie que les équipements ne nécessitent pas de marquage CE au titre de la PED, mais doivent être conçus et fabriqués selon les "bonnes pratiques de l'ingénieur", ce qui est le cas.

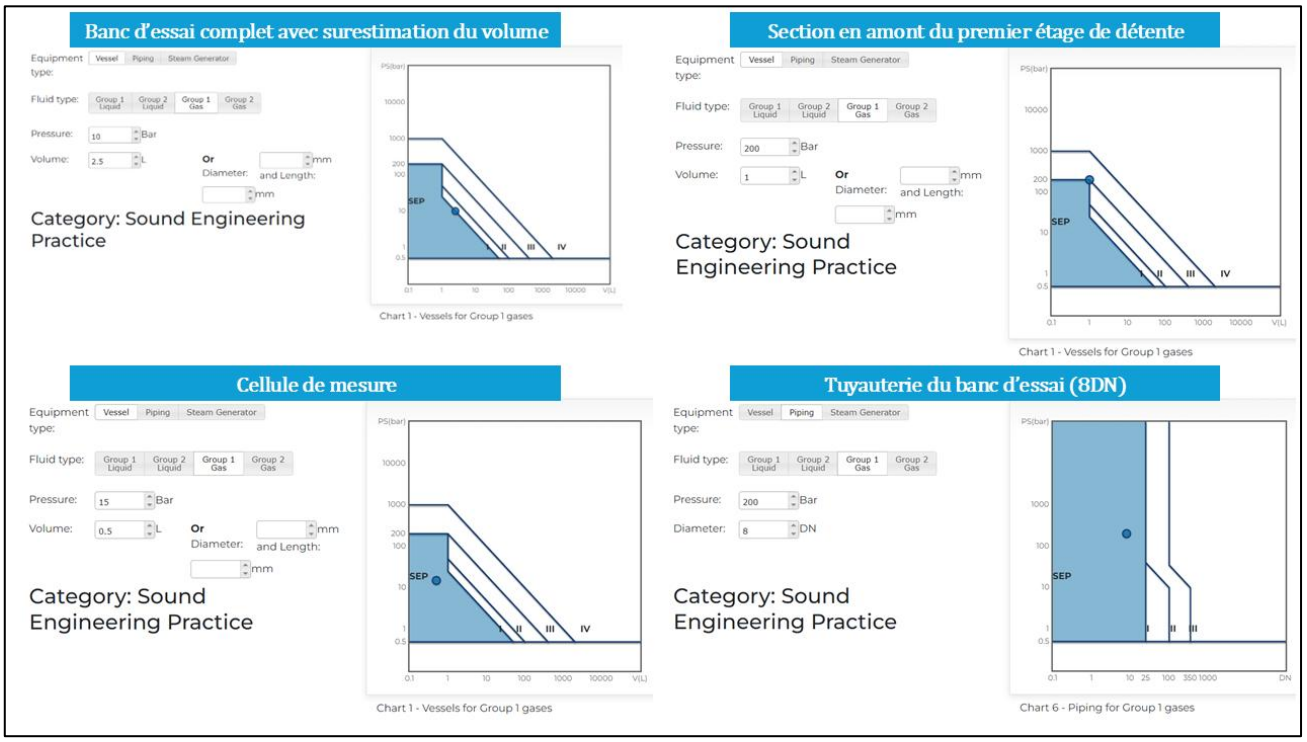


Figure B. 5 – Résultats de l'étude de conformité PED du banc d'essai

- **Dispositifs de protection contre les surpressions :** bien que classé SEP, le banc intègre plusieurs protections contre les surpressions, à la fois passives (mécaniques) et actives (contrôlées par l'automate).

Tableau B. 3 – Dispositifs de protection contre les surpressions

Tag P&ID	Dispositif	Emplacement	Pression de tarage / seuil
01PSV01 et 02PSV01	Soupape de sécurité	Sortie 1er étage détenteur	25 bar
05PSV01	Soupape de sécurité	Cellule de mesure	20 bar
05PSL01	Pressostat (arrêt matériel)	Ligne principale après la cellule de mesure	15 bar
01PT01, 05PT01, 05PT02	Transmetteurs de pression (arrêt logiciel)	Lignes de gaz et cellule	13 (cellule) et 17 bar (ligne amont MFC)

3. Analyse de risque pour la sécurité (HazOp) et des modes de défaillance (AMDEC/FMEA)

Une Analyse des Modes de Défaillance, de leurs Effets et de leur Criticité (AMDEC), complétée par une étude des risques et de l'opérabilité (HazOp), a été menée tout au long du projet de conception.
Ces analyses ont été conduites en considérant, pour chaque composant du banc d'essai dans chaque séquence d'utilisation "normale", les modes de défaillance potentiels et les risques en matière de sécurité. Les étapes quoi doivent être respectées afin de réaliser ces analyses de manière méthodique et robuste, sont présenté ci-dessous et illustré par un cas d'étude rencontré :

- **Description du scénario** : ouverture de 01VP01 pendant que 02VP01 est active et alimente le banc en gaz B2.
- **Conséquences du scénario** : génération d'un mélange de gaz ATEX au sein de la cellule de mesure : risque d'explosion car matériel non ATEX dans la cellule car considéré hors zone.
- **Mesures de prévention et de détection** : bonne pratique (ne jamais connecter des gaz H_2/air et des gaz H_2/CH_4 en même temps sur le banc), position des capteurs "fin de course des électrovannes".
- **Actions correctives** :
    - Implémentation d'une matrice de combinaison de gaz interdite dans l'automate.

    - Obligation d'indiquer la composition des bouteilles connecté lors de l'initialisation d'un essai pour être autorisé à démarrer si les compositions sont compatibles (ex. si B1 = [0,2%H_2 – 99,8%Air] et B2 = [20%H_2 – 80%CH_4], association non conforme, lancement de l'essai non autorisé).
    - Ouverture simultanée des vannes 01VP01 et 02VP01 impossible.
- **Résultat de l'action corrective :** Pas d'atmosphère ATEX généré au sein de la cellule de mesure. Elle reste donc classée hors zone.

Chaque scénario considéré dans ces analyses a été évalué sur 3 critères quantitatif pour l'AMDEC, permettant d'attribuer un score de criticité ((C), également noté RPN) : gravité (G), occurrence (O) et détection (D). Pour l'HazOp, seul (G) et (O) sont considérés.
Le score de criticité est calculé de la manière suivante : $C = G \times O \times D$
Ce score est un indicateur permettant de traiter l'ensemble des scénarios considéré par ordre de priorité et de dangerosité, l'objectif étant de minimiser ce score par suite de la mise en œuvre des action correctives associées au scénario considéré.
Cette analyse n'a pas été un simple exercice de conformité post-conception, mais un outil dynamique qui a directement influencé et amélioré l'architecture du banc durant toute la phase de conception. Un exemple notable est l'identification, lors d'une revue de conception, d'un risque lié à une cavité dans le porte-capteur initialement prévu, qui aurait pu piéger de l'air et créer une atmosphère explosive lors de l'introduction du mélange H_2/CH_4. À la suite de cette analyse, l'action corrective "inertage de la cavité" a été enregistrée et mise en œuvre, démontrant un processus de conception itératif et mature où la sécurité guide activement les choix d'ingénierie.
Le tableau ci-dessous synthétise quelques-uns des scénarios de défaillance les plus critiques identifiés lors de l'étude AMDEC, ainsi que les mesures de prévention et de détection mises en place pour maîtriser les risques associés.

Tableau B. 4 – Exemples de cas d'analyse des modes de défaillance (AMDEC)

Mode de défaillance	Cause potentielle	Effets potentiels	Mesures de prévention et de détection
Fuite de gaz majeure (après le 2ème étage de détente, en aval de 01VP01 et 02VP01)	Mauvaise étanchéité, rupture de raccord, défaillance d'un composant.	Risque d'explosion (ATEX) dans la salle de test (Zone 2).	**Prévention :** mise en sécurité facilité du banc d'essai permet de couper l'alimentation en gaz et donc de la fuite (01VP01 et 02VP01 type NF). **Détection/mitigation :** mesure de perte de pression par transmetteurs de pression. Détecteurs H_2 du laboratoire, alarmes sonores/visuelles, activation de la ventilation de sécurité (>6000 m^3/h), arrêt d'urgence automatique de l'alimentation en gaz par l'automate du laboratoire.
Obstruction de l'évent	Blocage externe, vanne aval fermée par erreur, cristallisation d'un produit.	Surpression dans l'ensemble du circuit, pouvant entraîner la rupture de composants ou l'ouverture des soupapes de sécurité.	**Prévention :** Procédure de purge à l'azote avant et après chaque test pour vérifier la perméabilité du circuit. **Détection :** Surveillance continue par les transmetteurs de pression (0XPT0Y). **Protection :** Arrêt automatique par le pressostat (05PSL01) et ouverture des soupapes de sécurité (05PSV01) comme protection ultime.
Génération d'une étincelle dans la cellule de mesure	Court-circuit sur l'élément chauffant ou les électrodes du capteur.	Inflammation et explosion si un mélange ATEX est présent dans la cellule.	**Prévention :** Logique d'automatisation (matrice des gaz dangereux) interdisant l'association de gaz pouvant former un mélange potentiellement explosif. Nécessité d'indiquer la composition des bouteilles avant le démarrage d'un essai.
Défaillance de fermeture d'une électrovanne (NF) (01VP01 et 02VP01)	Défaillance mécanique (grippage) ou électrique (bobine).	Consommation de gaz non désirée. Risque de mélange de gaz si deux vannes d'entrée de lignes différentes restent ouvertes.	**Prévention :** logique d'automatisme interdit l'ouverture simultanée des deux électrovannes. **Détection :** Surveillance de la position des vannes via des capteurs de fin de course. Détection d'un débit ou d'une pression anormale par les MFC et les PTs, générant une alarme logicielle et un arrêt sécurisé.[1]

IV. Conclusion

L'objectif principal de cette thèse étant la conception et la caractérisation de capteurs d'hydrogène à base d'oxydes métalliques, la création d'un banc d'essai sécurisé, fiable et optimisé constituait un prérequis indispensable. Ce développement a impliqué une démarche projet complète, initiée par des analyses de risques (AMDEC, HazOp) et des audits de conformité (ATEX, PED, HSE), qui ont révélé :

- 170 scénarios de défaillance potentielle
- 30 scénarios présentant un risque de sécurité (HazOp).

Pour maîtriser les risques, un plan d'actions a été déployé à trois niveaux : l'intégration de 15 logiques de sécurité dans l'automate, la création de 6 procédures semi-automatiques pour assister l'opérateur, et des modifications de l'architecture matérielle

- Ex1. : ajout de ligne de purges supplémentaire en aval des vannes manuelles d'entrée des lignes de gaz 01VM01 et 02VM02. Cette modification a permis :
    - De s'assurer qu'aucun gaz résiduel ne subsiste au sein de la totalité du circuit du banc d'essai
    - Que les lignes de gaz soient isolées après fermeture des vannes manuelles, permettant de ne pas faire entrer de l'air dans les lignes lors des opérations d'installation/changement de bouteilles.
- Ex2. : ajout d'un bypass en parallèle des lignes de régulation du débit pour permettre l'évacuation des fluides et de la pression en cas de défaillance du système

Parallèlement, une étude d'optimisation des coûts a été menée en se basant sur le cahier des charges fonctionnel ; une analyse du rapport bénéfice/coût a permis de prioriser les fonctions essentielles afin de rationaliser la conception et de réduire les coûts de réalisation (équipement du banc, consommables, nombre d'essai, durée des essais).
Ce travail de conception, fabrication et mise en service de l'outil expérimental a duré 3 ans et 2 mois, représentant la majeure partie de l'effort de thèse et conditionnant le succès des campagnes de caractérisation des capteurs ainsi que la perspective de continuité de ce projet de développement de capteurs d'hydrogène dans le futur.

Titre : Contribution au développement de capteurs d'hydrogène à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs par projection plasma de solution : détection de fuites d'hydrogène dans l'air et quantification en milieu anoxique

Mots clés : Projection thermique, décarbonation, détection gaz, matériaux, hydrogène, microstructures

Résumé : Ces dernières années, les besoins en matière de détection et d'analyse de gaz, notamment de l'hydrogène, ont considérablement augmenté. Cet intérêt accru est essentiellement dû à l'attention croissante portée à l'environnement, à la sécurité et au contrôle des procédés. Les capteurs chimiques ont fait l'objet d'une activité intense en recherche et développement. Parmi tous les types de capteurs de gaz, ceux à base de semi-conducteurs présentent des avantages considérables. Les capteurs d'hydrogène à semi-conducteurs qui sont les plus utilisés actuellement sont à base de semi-conducteurs à oxyde métallique (« MOS »). Par conséquent, un défi important consiste à concevoir des capteurs présentant à la fois une sensibilité acceptable, un bref temps de réponse à des températures proches de l'ambiante, une bonne stabilité de la réponse et une bonne sélectivité pour le gaz cible.

Comme le démontrent de nombreuses études, il est bien connu que pour améliorer les performances de ce type de capteur, la structure du revêtement doit être contrôlée à l'échelle nanométrique en assurant notamment une surface spécifique élevée et une faible énergie de bande interdite. Il a alors été clairement montré que la projection thermique de précurseurs en solution (SPTS) est un moyen rapide et facile de déposer des films d'oxyde métallique finement structurés à partir de simples précurseurs chimiques projetés à partir d'une solution.
Cette thèse a donc pour objectif de contribuer à l'élaboration par projection plasma de dépôts nanostructurés aptes à constituer les éléments sensibles de capteurs d'hydrogène et à développer de bonnes performances métrologiques tout en assurant une fabrication à la fois rapide et à coût modéré, par conséquent susceptible d'industrialisation.

Title : Contribution to the development of hydrogen sensors based on semi-conductor metal oxides by solution plasma spray: detection of hydrogen leaks in air and quantification in anoxic environment

Keywords : Thermal spray, decarbonization, gas sensing, materials, hydrogen, microstructures

Abstract : In recent years, the need for gas detection and analysis, particularly for hydrogen, has increased considerably. This growing interest is primarily due to increasing attention paid to the environment, safety, and process control. Chemical sensors have been the subject of intense research and development activity. Among all types of gas sensors, those based on semiconductors offer considerable advantages.
The most widely used semiconductor hydrogen sensors currently are based on metal oxide semiconductors ('MOS'). Consequently, a significant challenge lies in designing sensors that exhibit acceptable sensitivity, a short response time at near-ambient temperatures, good response stability, and good selectivity for the target gas.

As demonstrated by numerous studies, it is well known that to improve the performance of this type of sensor, the coating structure must be controlled at the nanoscale, notably ensuring a high specific surface area and low band gap energy. It has then been clearly shown that Solution Precursor Thermal Spray (SPTS) is a rapid and easy method to deposit finely structured metal oxide films from simple chemical precursors sprayed from a solution. Therefore, this thesis aims to contribute to the development, via plasma spraying, of nanostructured deposits suitable as sensitive elements for hydrogen sensors. The goal is to achieve good metrological performance while ensuring a rapid and cost-effective manufacturing process, consequently making it amenable to industrialization.