



## > Etat de l'Art sur les Microcapteurs de gaz pour la qualité de l'air

Philippe MENINI – [menini@laas.fr](mailto:menini@laas.fr)

LAAS-CNRS  
Université Toulouse III – Paul Sabatier

## > Introduction Générale

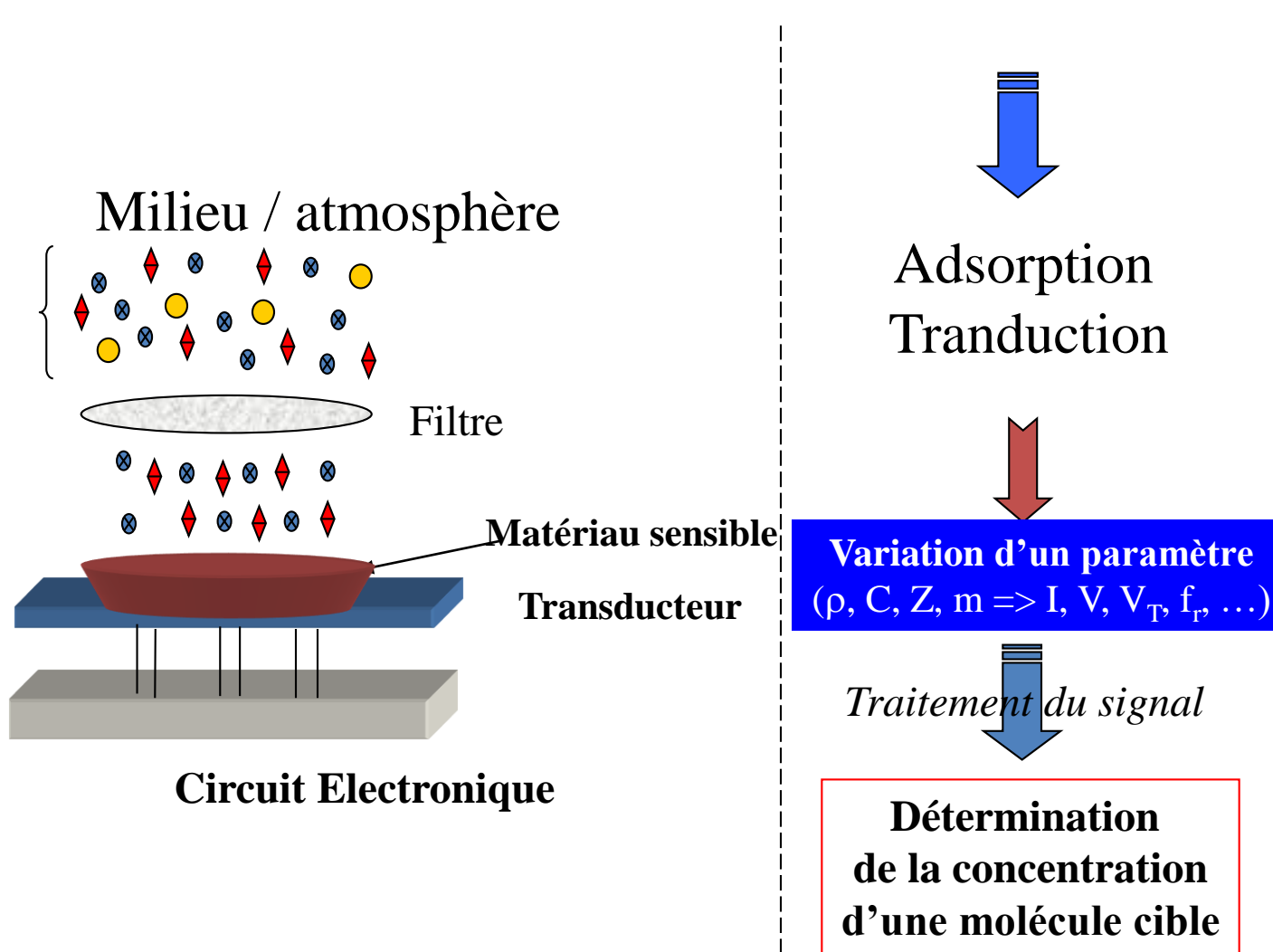
- Définitions
- Les technologies

## > Le Marché des Capteurs de gaz

## > Les Orientations en Recherches

## > Zoom sur la Technologie microcapteur MOX

- Les plateformes chauffantes
  - Structures existantes
  - Voies d'optimisations techno.
- Développement de multicapteurs
- Mode de fonctionnement



## Caractéristiques/ Performances clés:

- **Sensibilité**
- **Sélectivité**
- **Stabilité**
- **Reproductibilité**
- **Temps de réponse**
- **Consommation**
- **Prix de revient**
- **Durée de vie**

## ➤ Domestique/Air intérieur

Fuite de gaz nocif  
Mauvaise combustion - CO



## ➤ Automobile

Habitacle  
Pot d'échappement



## ➤ Industrielle

Sécurité  
Respect des normes antipollution



## ➤ Environnement

Contrôle pollution  
Effet de serre

## ➤ Agroalimentaire

Contrôle des aliments



## ➤ Santé

Monitoring anesthésie, vers les  
diagnostics de maladies/cancers

## Analyseurs

mesures quantitatives  
sur prélèvement

-Spectrométrie de Masse



-Chromatographie Gaz

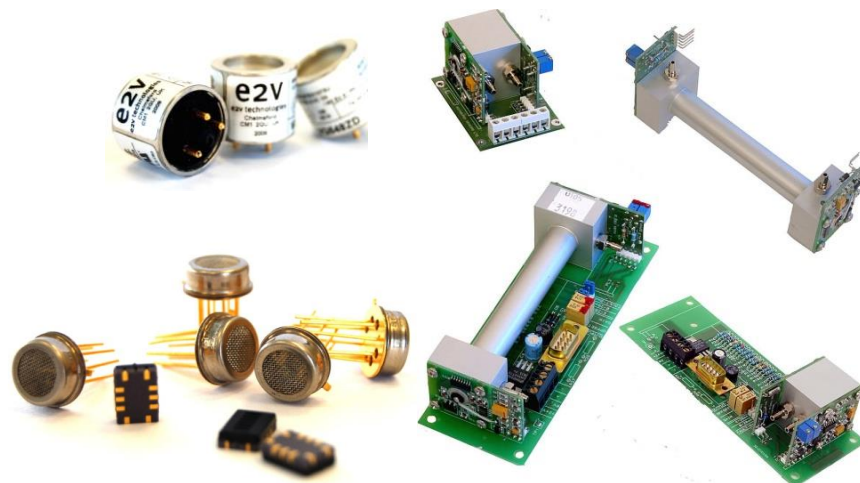


## Détecteurs

détection +qualitative  
In-situ

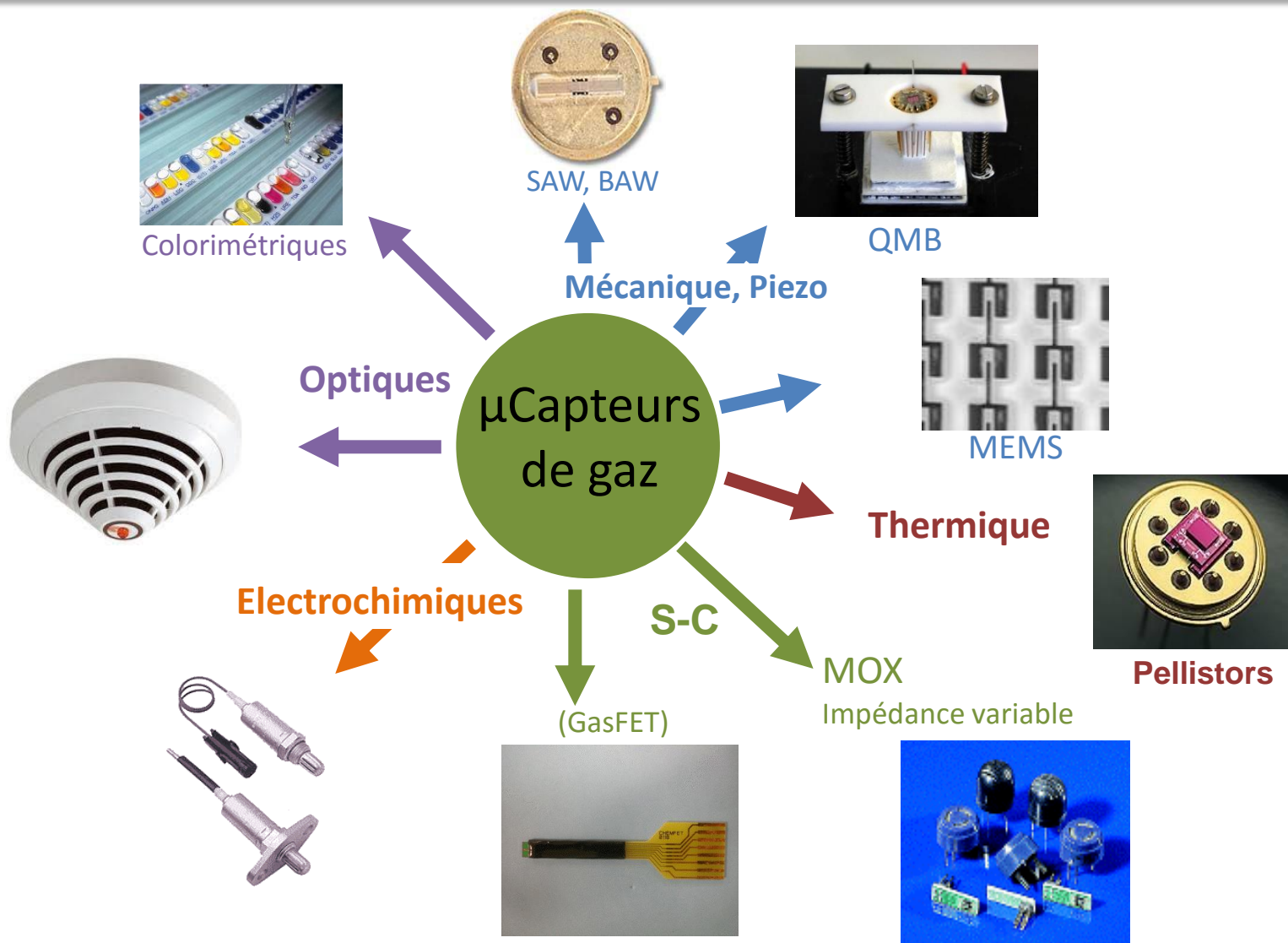


- Avec Microcapteurs  
- Détecteurs IR ....





- ☐ Modification d'une tension seuil de T MOS (**GasFET**)
- ☐ Variation ou transfert d'énergie (**Pellistors**)
- ☐ Modification d'une onde (**SAW, BAW, Optique, RF**)
- ☐ Transfert de charges (réactions oxydo-réduction)  
=> variation de conductivité ou d'impédance (**MOX**)
- ☐ Modification de masse ou volume (**QMB**, capt. Polym)
- ☐ Absorption optique (**capteurs IR**)
- ☐ La photoionisation (PID)...



# Stratégie de Développement des microcapteurs chimiques

- > Choix du substrat
- > Développement de structures génériques (transducteurs)
  - Les résistances
  - Les microélectrodes
  - Les transistors à effet de champ
  - Les microstructures électromécaniques
  - Les capteurs à ondes acoustiques
- > Intégration des matériaux de détection



Principales Caractéristiques	Familles de capteurs de gaz						
	Semi conducteur (MOX, FET)	Combustion catalytique (Pellistors CC)	Piézoélect. (SAW, BAW, QMB)	Electro chimique	Conduct. thermique (Pellistors CT)	Absorption infrarouge (IR, NDIR)	Photo ionisation (PID)
Sensibilité	++	+	+++	+	--	+++	++
Précision	+	+	++	+	+	+++	++
Sélectivité	-	--	-	+	--	++	-
Temps de réponse	++	+	+	-	+	-	+
Stabilité	-	-	+	--	-	+	+
Robustesse	+	+	-	--	+	++	+
Consommation énergie	+	-	-	-	-	--	--
Coût	++	++	-	+	+	--	-
Intégrabilité (pour un système portable)	++	+	+	-	+	--	++

-- Performance Très Faible ; - Faible ; + Bonne ; ++ Très Bonne ; +++ Excellente

**G.Korotcenkov:** Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?  
*Materials Science and Engineering* 2007, B:1-23

## > Choix et classement liés à l'application:

- 1. Sensibilité au gaz cible
- 2. Coût
- 3. Facteur de forme (taille)
- 4. Consommation énergétique
- 5. Durée de vie
- 6. Temps de réponse
- 7. Sélectivité

### Exemples :

- Capteur de  $O_2$ ,  $CO_2$  pour air intérieur : Capteur optique ou électrochimique
- Capteur pollution extérieure ( $NO_x$ ,  $NH_3$ , soufrés) : Electrochimiques et/ou S-C
- Capteur d'hydrocarbures,  $H_2$  : Pellistors
- Capteurs polluants automobile : microcapteur S-C
- Capteurs neurotoxiques : Capteurs mécaniques MEMS, SAW
- Capteurs de COV : PID ou Electrochimiques ou S-C si multicapteurs

## > Introduction Générale

- Définitions
- Les technologies

## > Le Marché des Capteurs de gaz

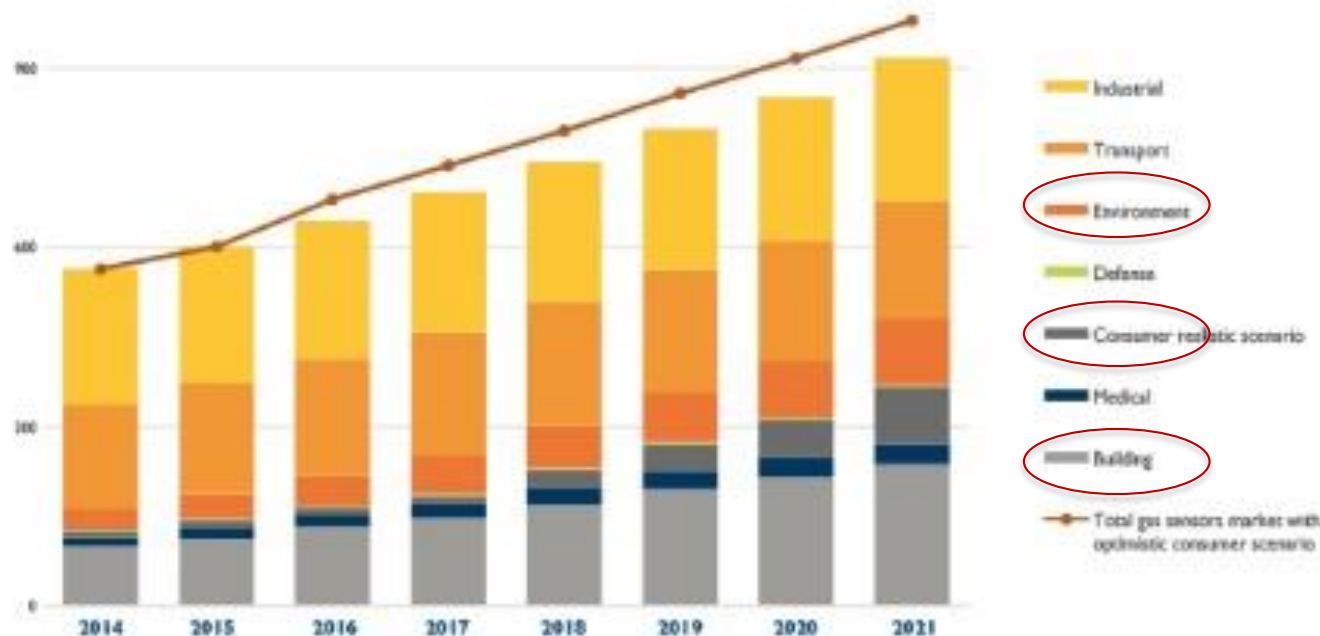
## > Les Orientations en Recherches

## > Zoom sur La Technologie microcapteur MOX

- Les plateformes chauffantes
  - Structures existantes
  - Voies d'optimisations techno.
- Développement de multicapteurs
- Mode de fonctionnement

## 2014-2021 Gas sensors forecast in US\$M value

(Source: Gas Sensor Technology and Market Analysis, February 2016, Yole Développement)



Le marché se répartit en  
**6 domaines** :

**Grand Public** : embarqué sur vêtement, smartphone, ou à la maison

**HVAC** : monitoring de la qualité de l'air intérieur

**Environnement** : pollution extérieure

**Défense et sécurité industrielle**

**Transport** : contrôle moteur, échappements, habitacle, cabine, cabine passagers avion, train

**Médical** : détection de biomarqueurs dans l'haleine

02/2016 yole : « Consumer gas sensor market to skyrocket »

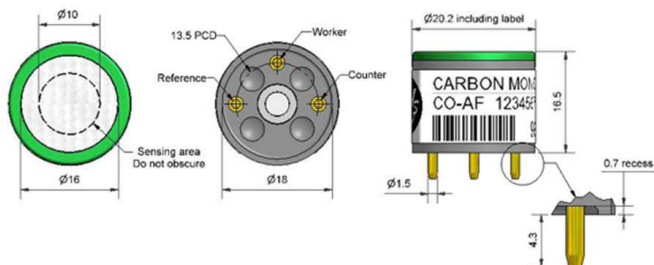
2/11/2016 Micronews : « Gas sensor market is about to change »

Marchés les plus importants : Chine, US, Allemagne

## Marché:

- Forte Industrialisation des capteurs **Electrochimiques, S-C** (**Sensibles**, **peu coûteux**, **instables**, **peu sélectifs**)
- Intégration/Miniaturisation des **détecteurs IR et PID** (**sélectifs**, **chers**, **forte consom.**)
- Développement de capteurs **SAW** (très **sensibles**, **difficiles à conditionner** et à **exploiter**, **consom. élevée**)
- Développement de capteurs **MEMS** : cantilever (**très sensibles**, **peu robuste**, **consom. élevée pour les résonnants**, **peu sélectifs**)

Famille	Type	Industriels
Semi-Conducteurs	MOX	AMS, SGX-sensortech, Figaro, FIS, Micronas, Synkera, microsense,...
Electrochimiques		Alphasense, Bosch, CityTechnology, Figaro, FIS,...
Optique	IR, NDIR, FTIR, NIR	AMS, Alphasense, eLichens, SGX-Sensortech,...
Thermique	Pellistors	SGX-sensortech, Microsense, ...
Chromatographie	PID	Apix, Alphasense, Ecologicsense, Spectral engines
Mécanique, acoustiques	SAW, MEMS	Sensor, APiX,...



**Electrochimiques**, AlphaSense .Ltd



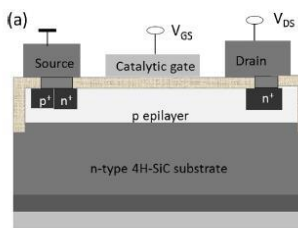
**IR Sensor**,  
LRM254, Infratech



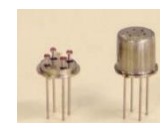
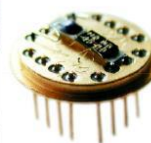
**Pellistors**, Microsens



**MiniPID**, Ionscience, VOC



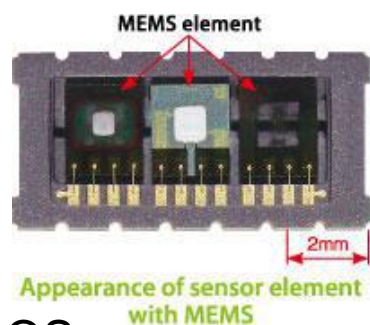
**SiC-FET**, Applied Sensors



**TGS 2602**



**TGS 8100**



**NTK AQS**

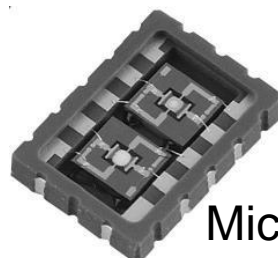


**SB-500-12**

**MOX**

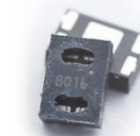


**AS-MLV-P2**



**Mics AQS**

**SGX-MiCS-5524**



**AMS-CCMOS**





Le Centre de Recherche Technique VTT en Finlande a développé un **capteur gaz miniature pouvant être connecté à des dispositifs mobiles** (mis au point par l'équipe de **Rami Mannila**). La détermination de la composition de l'air ambiant est basé sur l'**absorption à diverses longueurs d'ondes** ; le **dioxyde de carbone** est identifié sur la base de sa forte absorption à  $4.2 \mu\text{m}$ .

D'après Smart 2.0

Site internet: <http://www.vttresearch.com>



**Cambridge CMOS Sensors (CCMOSS)**, récemment acquise par **AMS**, est à l'origine du bracelet de fitness "**Cling**", un produit portable permettant de mesurer la qualité de l'air dans les locaux et la teneur en alcool dans l'air expiré. **Cling** est équipé de capteurs à très basse consommation, de petite taille et très précis de la série **CCS800** pouvant être facilement intégrés dans la faible épaisseur du bracelet (**CC801 COV** ; **CC803 Alcool**). <http://www.ccmoss.com/gas-sensors>

## > Introduction Générale

- Définitions
- Les technologies

## > Le Marché des Capteurs de gaz

## > Les Orientations en Recherches

## > Zoom sur la Technologie microcapteur MOX

- Les plateformes chauffantes
  - Structures existantes
  - Voies d'optimisations techno.
- Développement de multicapteurs
- Mode de fonctionnement

## > Cluster européen sur les systèmes capteurs : European Sensor System Cluster (ESSC)

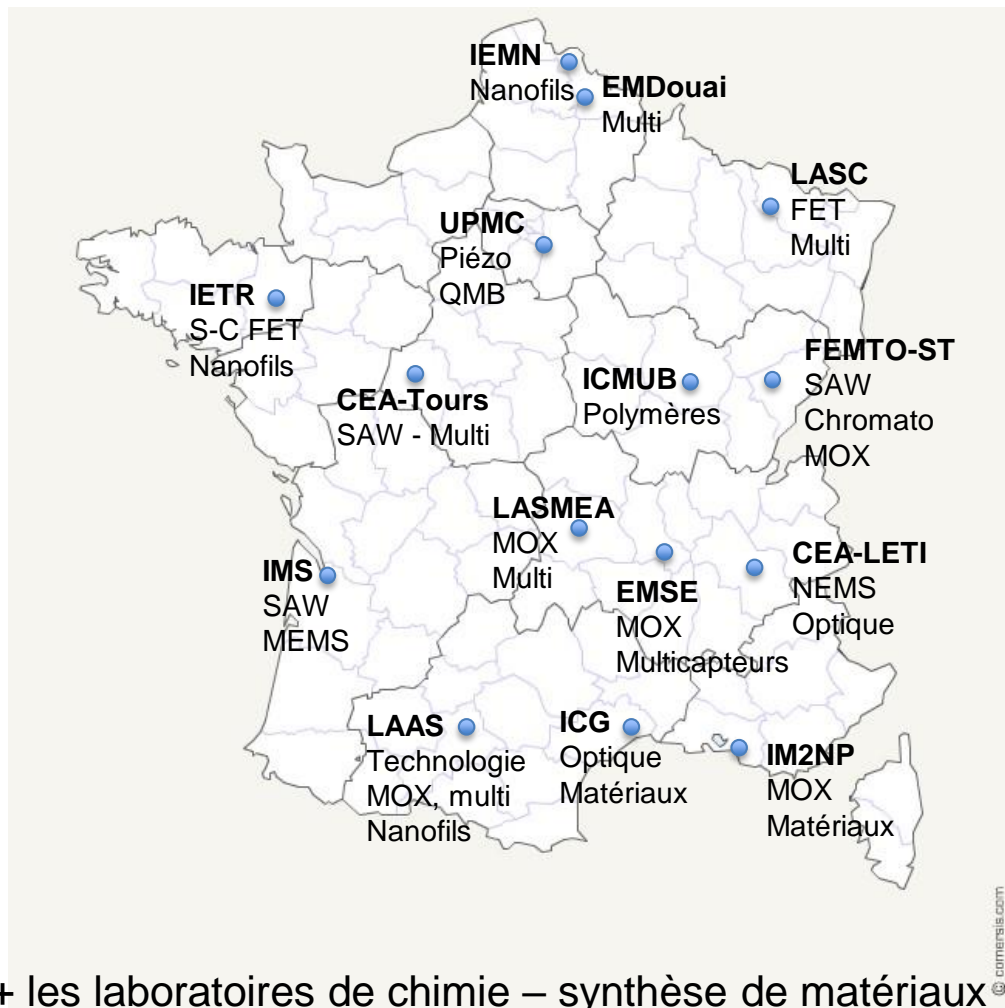
(<http://www.cluster-essc.eu/>)

6 groupes de travail :

- WG1: Environmental Sensors
- WG2: Indoor Air Quality (Sensors)
- WG3: Health Monitoring and Comfort Sensors
- WG4: Monitoring of Industrial Processes
- WG5: Integration and Commercialization
- WG6: Dissemination and Outreach

## > Conférences / Workshops dédiés :

- GSMO : Gas Sensor Metal oxide : Tübingen 06/2015
- SGS : Semiconducting gas sensors : Zakopane 12/2015



+ les laboratoires de chimie – synthèse de matériaux

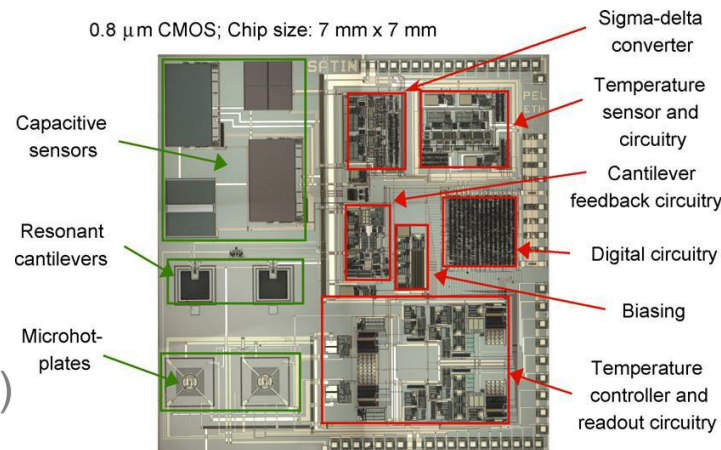


Club Microcapteurs Chimiques  
Pdt : C. Pijolat – EMSE

Organisation Eurosensors2017

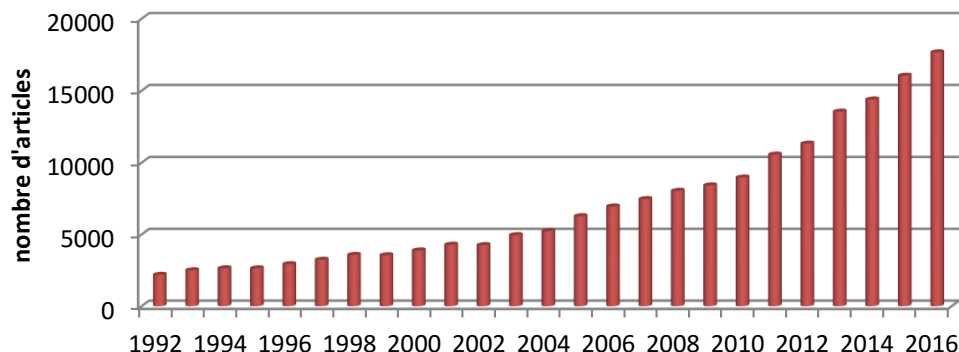


- > Miniaturisation
- > Technologie robuste et à faible coût (substrats, matériaux, techniques de réalisation,...)
- > **Sensibilité** : Détection de traces (**limites de détection**)
- > **Sélectivité** (contrôle de la sensibilité)
  - Matériaux
  - Multicapteurs
  - Mode de fonctionnement
- > Capteurs embarqués communicants ...
  - Mode de Fonctionnement multicapteurs
  - Electronique adaptée
    - Autocompensation des dérives
    - Gestion de la consommation
    - Stockage de données
    - Traitement des données capteurs (local ou pas)
    - Modules de Communication



Y. Li et al. / Sensors and Actuators B 126 (2007) 431–440

## Nombre de publications "Gas sensors"



## Recherche:

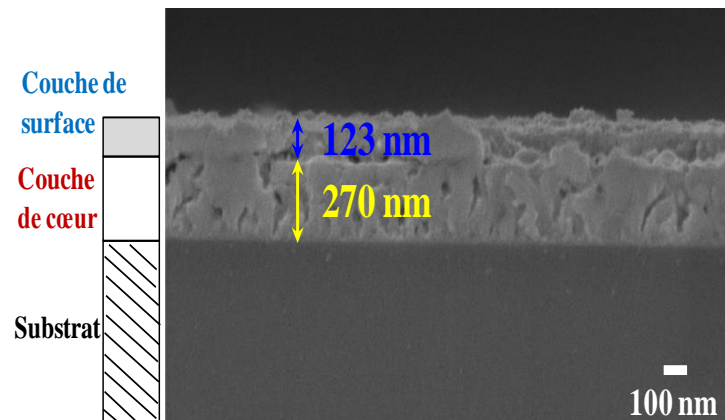
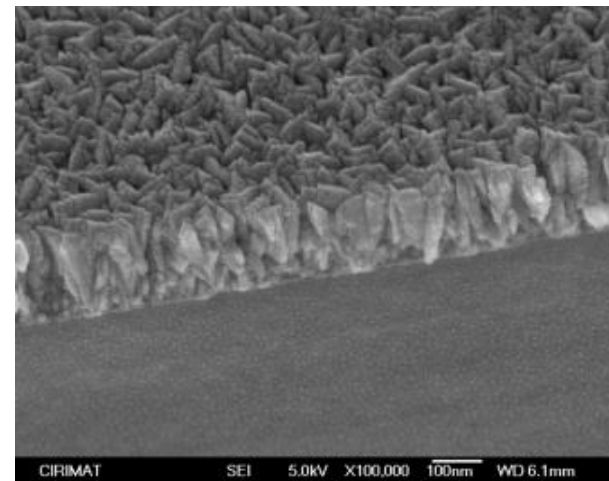
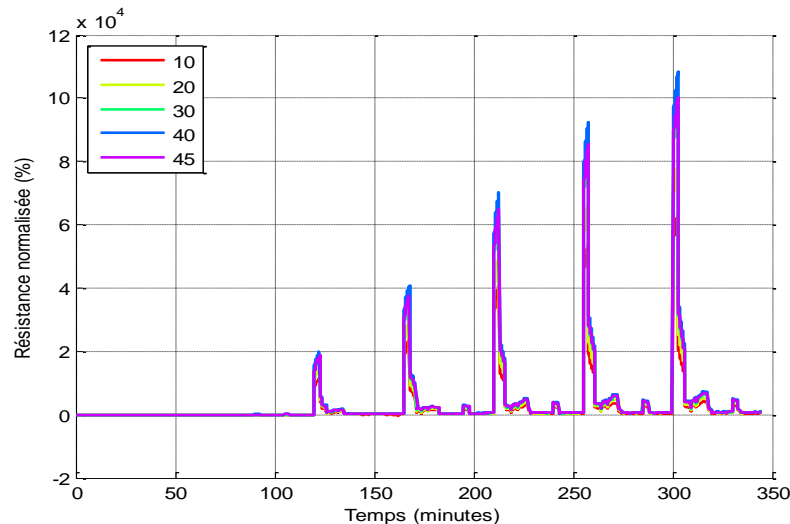
- Bcp de développement sur les **Matériaux** :
  - Matériaux Nanostructurés** (NP, NF, NB, avec CNT, quantum dots, composites, dopages,...) => applications sur les capteurs S-C, Electrochimiques, optiques
  - Polymères** conducteurs, S-C, hybrides => Substrat et matériau de détection => capteurs à T° ambiante, préconc. ; capteurs fluorescence ; cataluminescence
  - III-V** et polymères : capteurs optiques (LED/OLED/photodétecteurs)
- Micro-Nanosystèmes** : Matrices de capteurs, combinaisons, préconc. + chromat.+  $\mu$ capteurs, **Mode de Fonct.**  
=> **nez électroniques miniaturisés** (sélectivité)



## > Oxydes Métalliques

### ■ Couches minces PVD 25-75 nm

- $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  (IM2NP)
- $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , spinelOxides, couches hybrides (CIRIMAT)



nanocomposite p-CuO/n-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

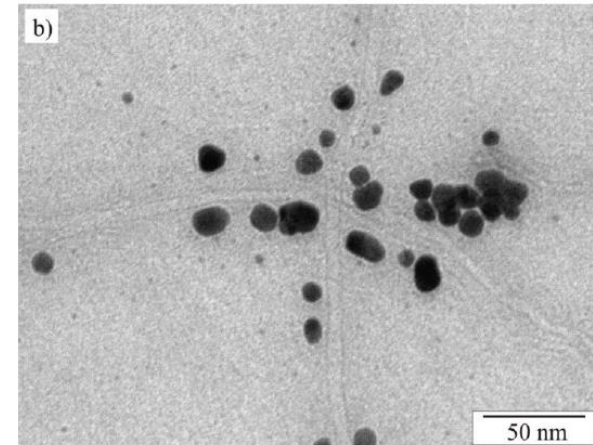
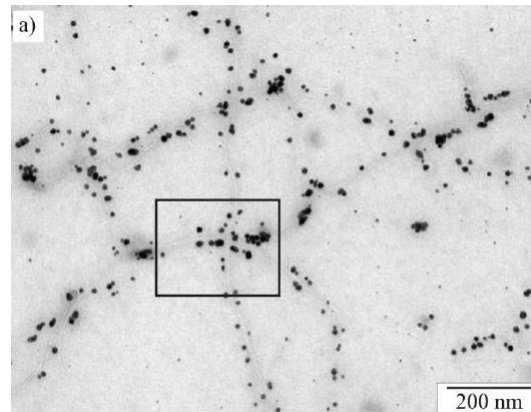
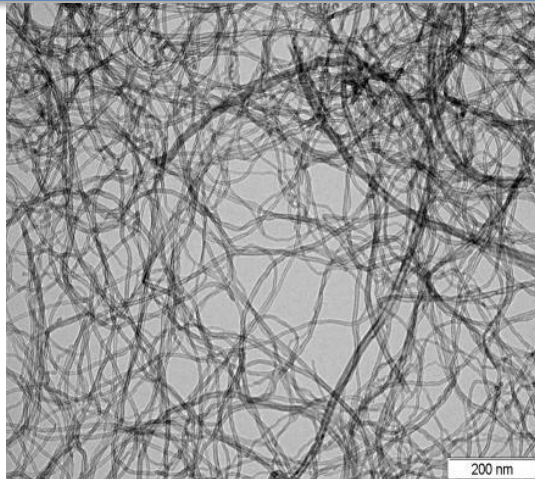
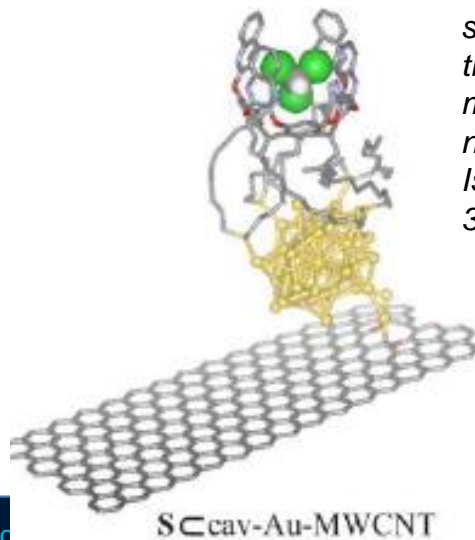


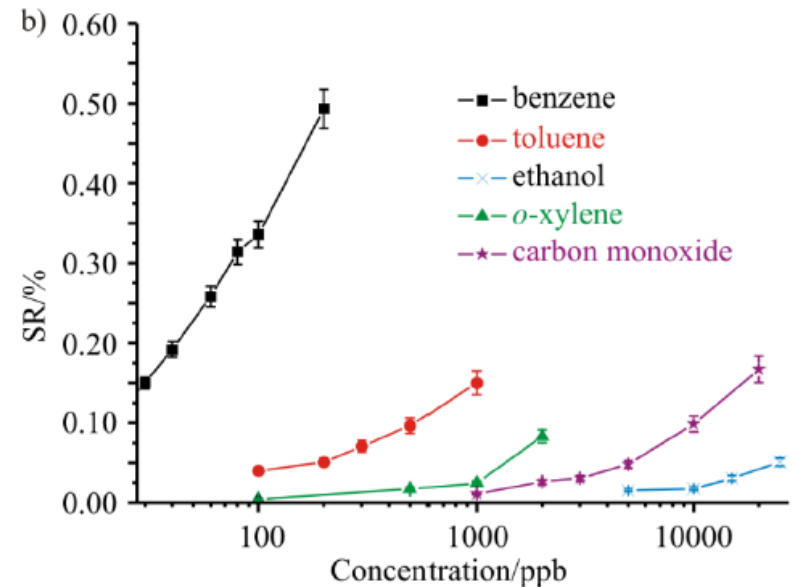
Figure 50. Typical TEM image of: a) cav-Au-MWCNTs and b) zoom-in of the selected area.

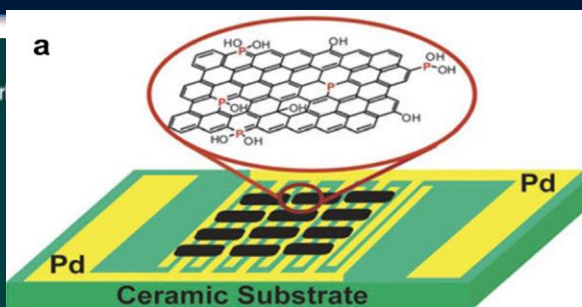
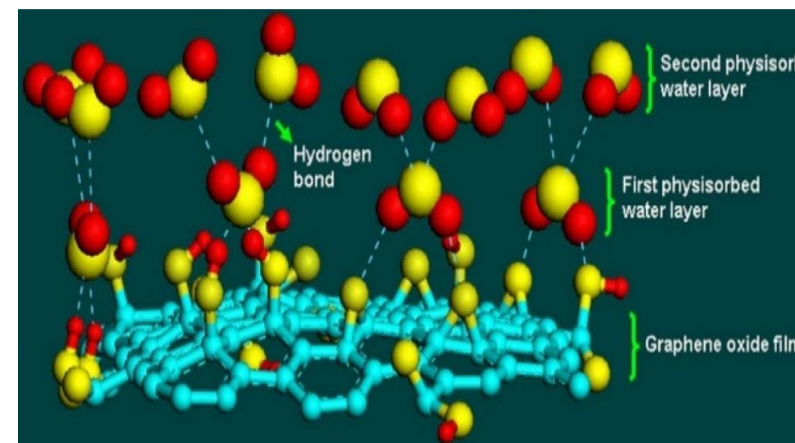
## Functionalized MW-CNT

*R. Leghrib, et.al. Room-temperature, selective detection of benzene at trace levels using plasma-treated metal-decorated multiwalled carbon nanotubes, Carbon, Volume 48, Issue 12, October 2010, Pages 3477–3484*

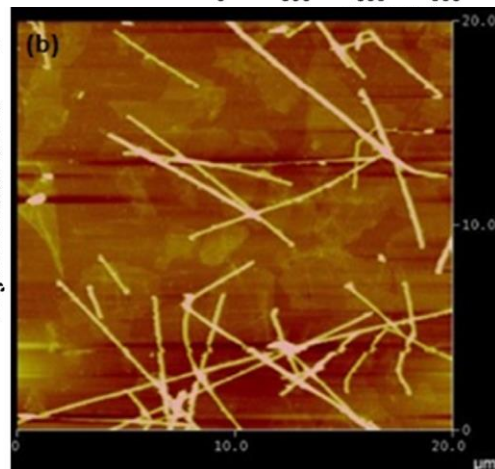
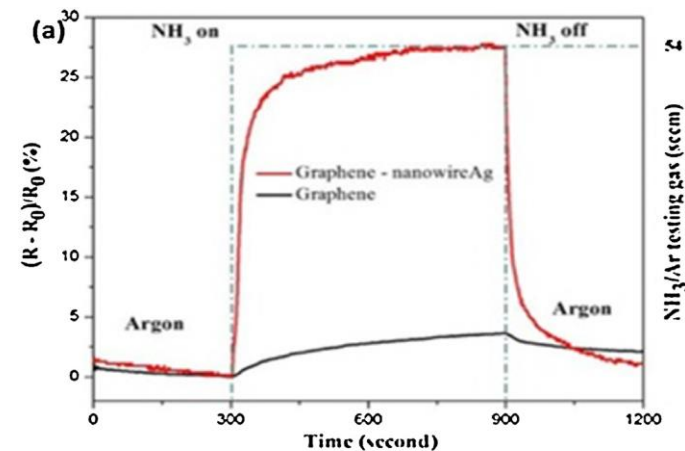
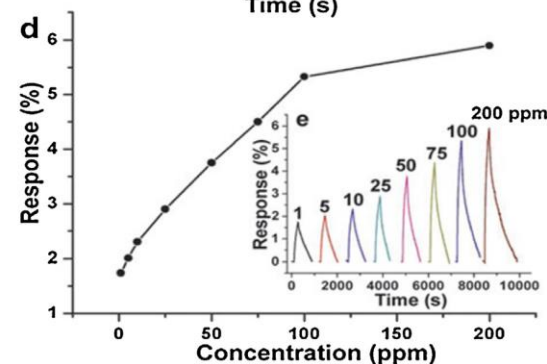
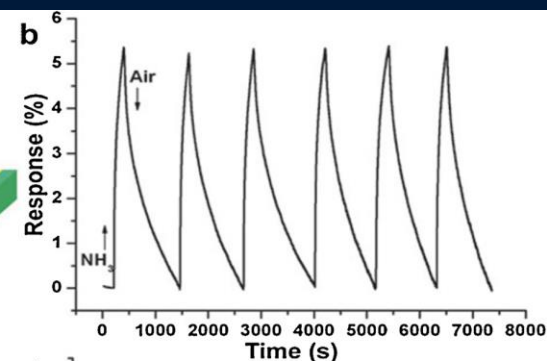
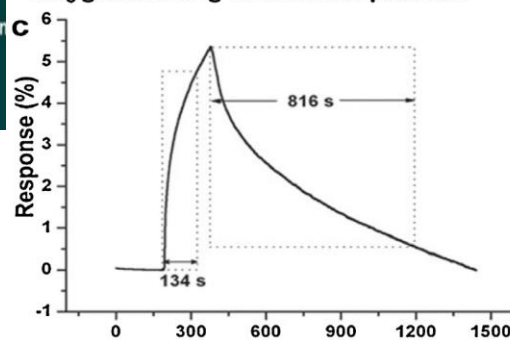


URV – Tarragona, Spain





NH<sub>3</sub> gas sensing at room temperature



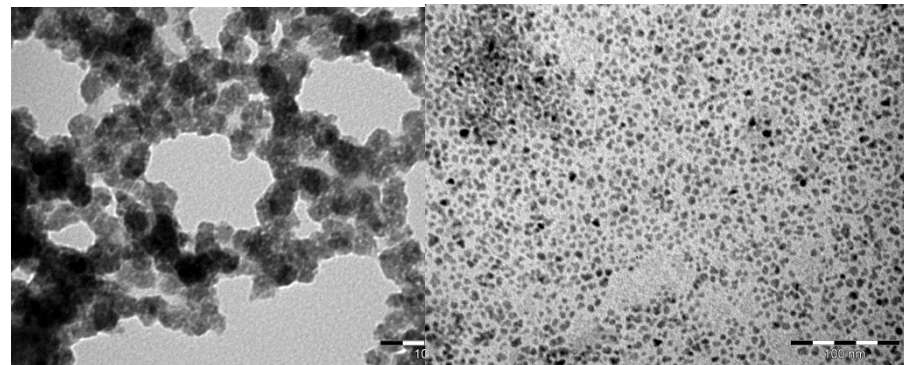
SS.Varghese, et.al. Recent advances on Graphene based gas sensors, S&A B 218 (2015) 160–183

Fei Xing, et. al. **Chemically modified graphene films for high-performance optical NO<sub>2</sub> sensors** Analyst 141 N°15 (2016) 4725-4732 DOI:10.1039/C6AN00552G

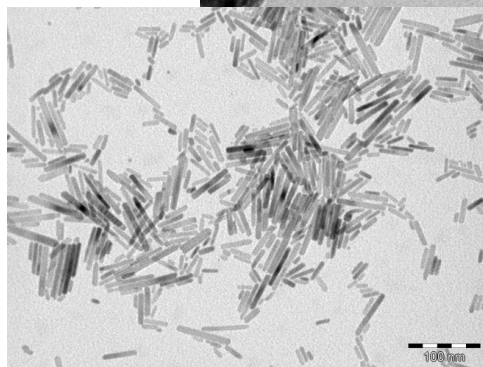


## > Oxydes Métalliques

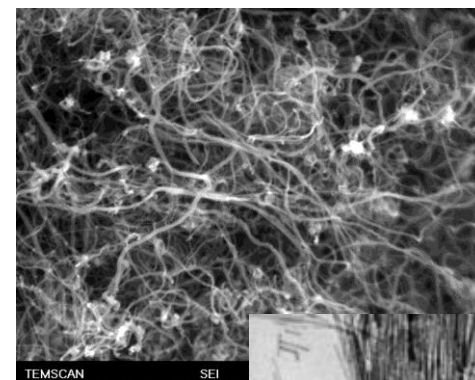
- Nanoparticules  
(simples ou cœur-coquille)



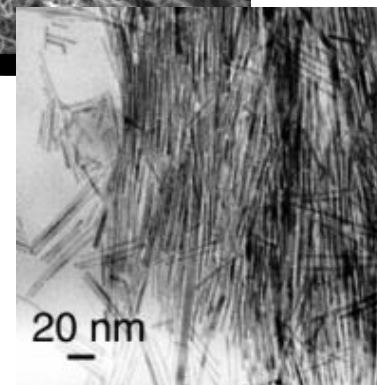
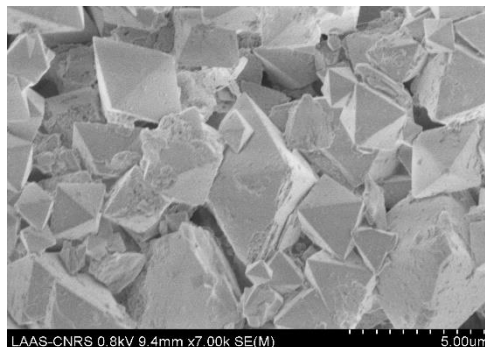
- Nano bâtonnets

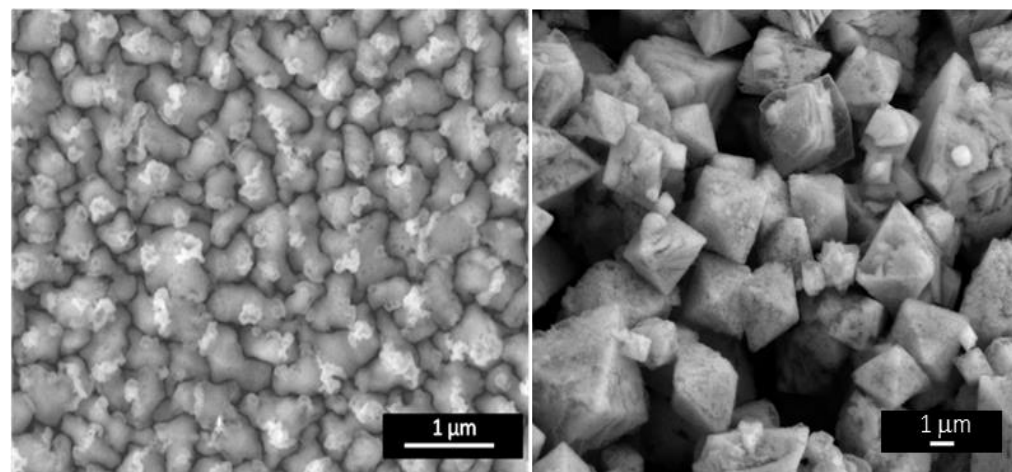
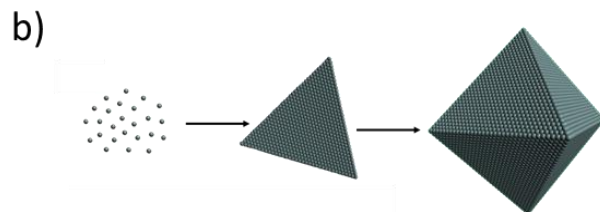
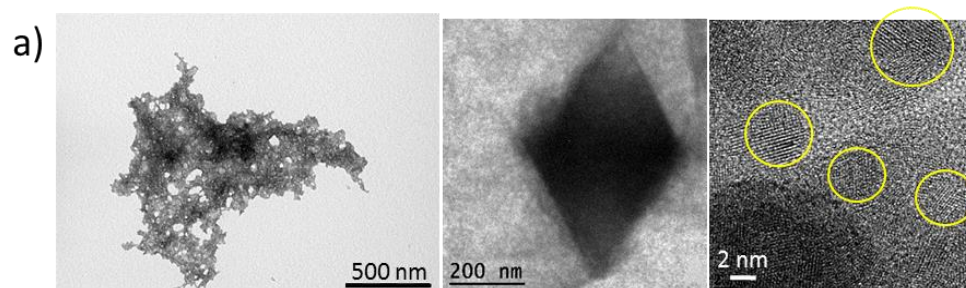


- Nanofils



- Octaèdres

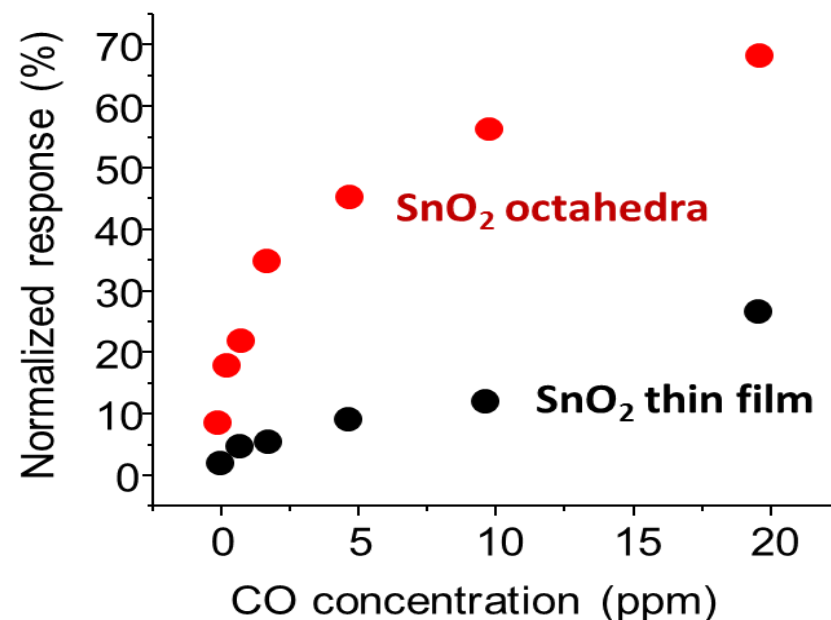




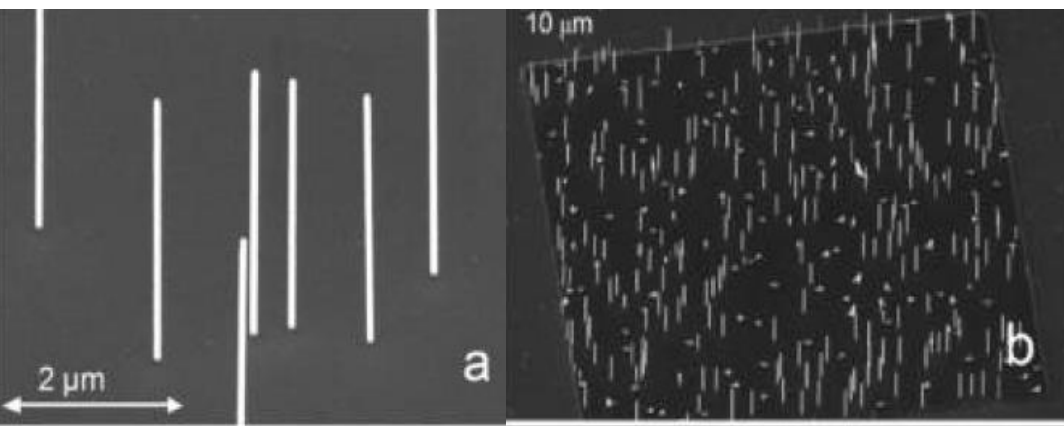
$\text{SnO}_2$  thin film

$\text{SnO}_2$  octahedra layer

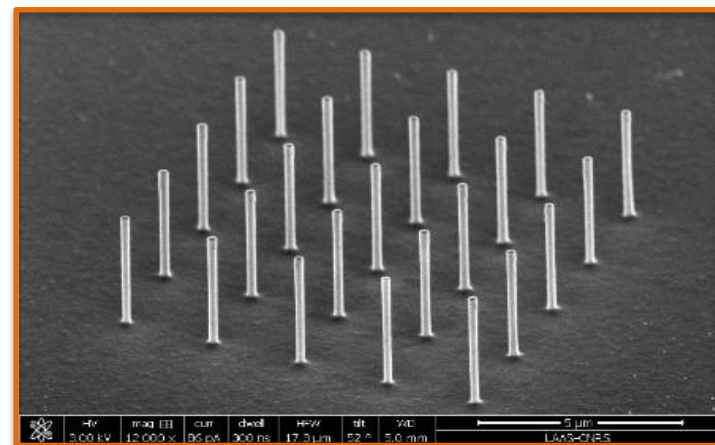
**Justyna Jonca, et.al.**  $\text{SnO}_2$  "Russian Doll" Octahedra Prepared by Metalorganic Synthesis: A New Structure for Sub-ppm CO Detection, Chemistry European Journal (2016), 22, 1-10, DOI: 10.1002/chem.201600650



## Bottom-up

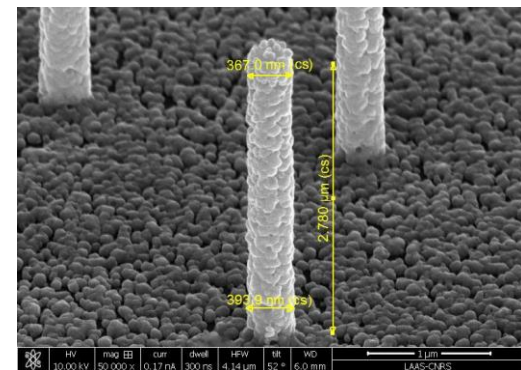
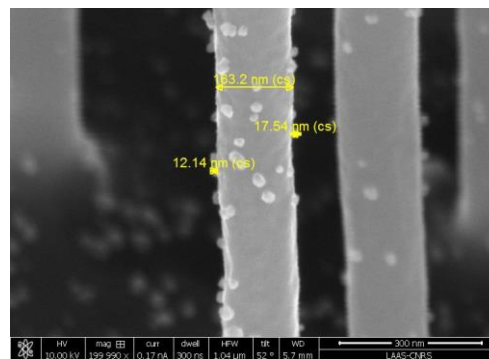


## Top Down



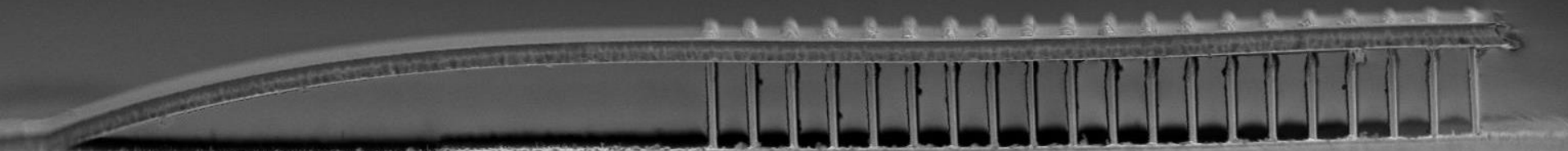
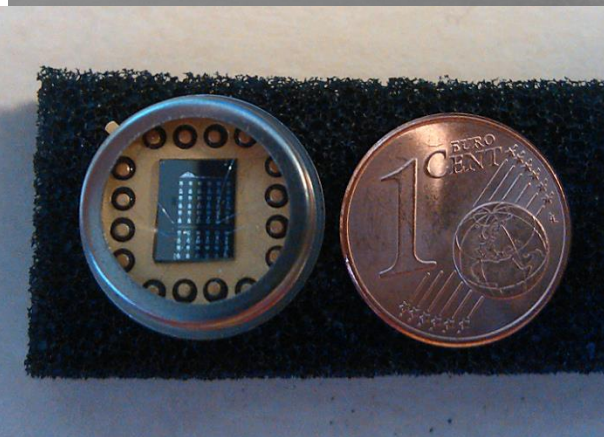
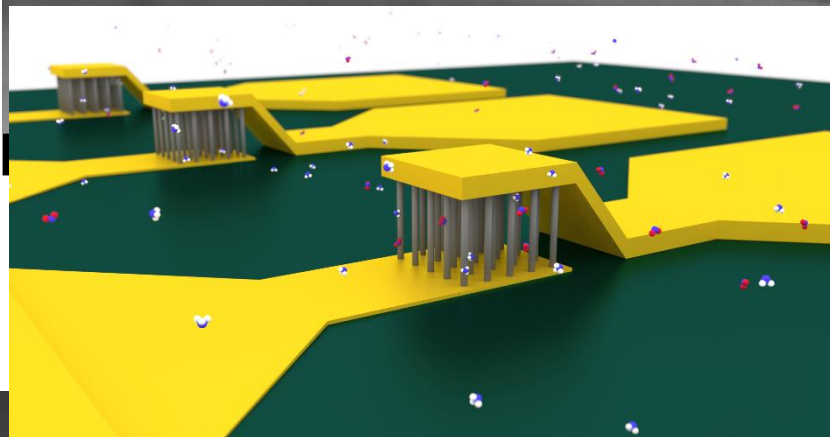
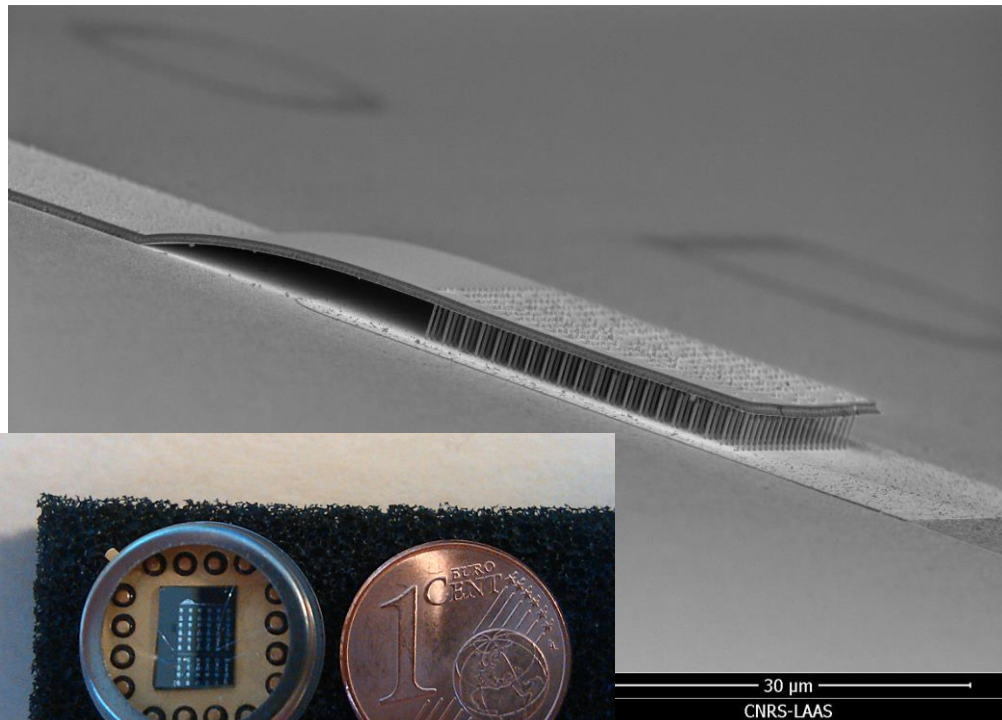
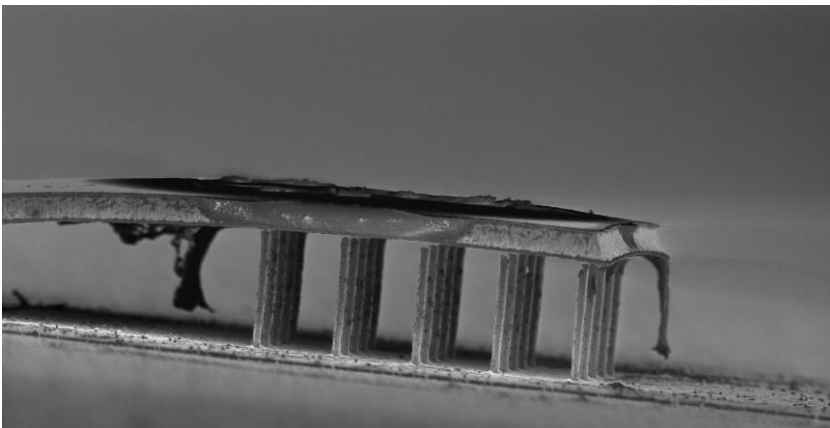
P. Offermans *et al*, *Nano Lett.* **2010**, 10, 2412–2415

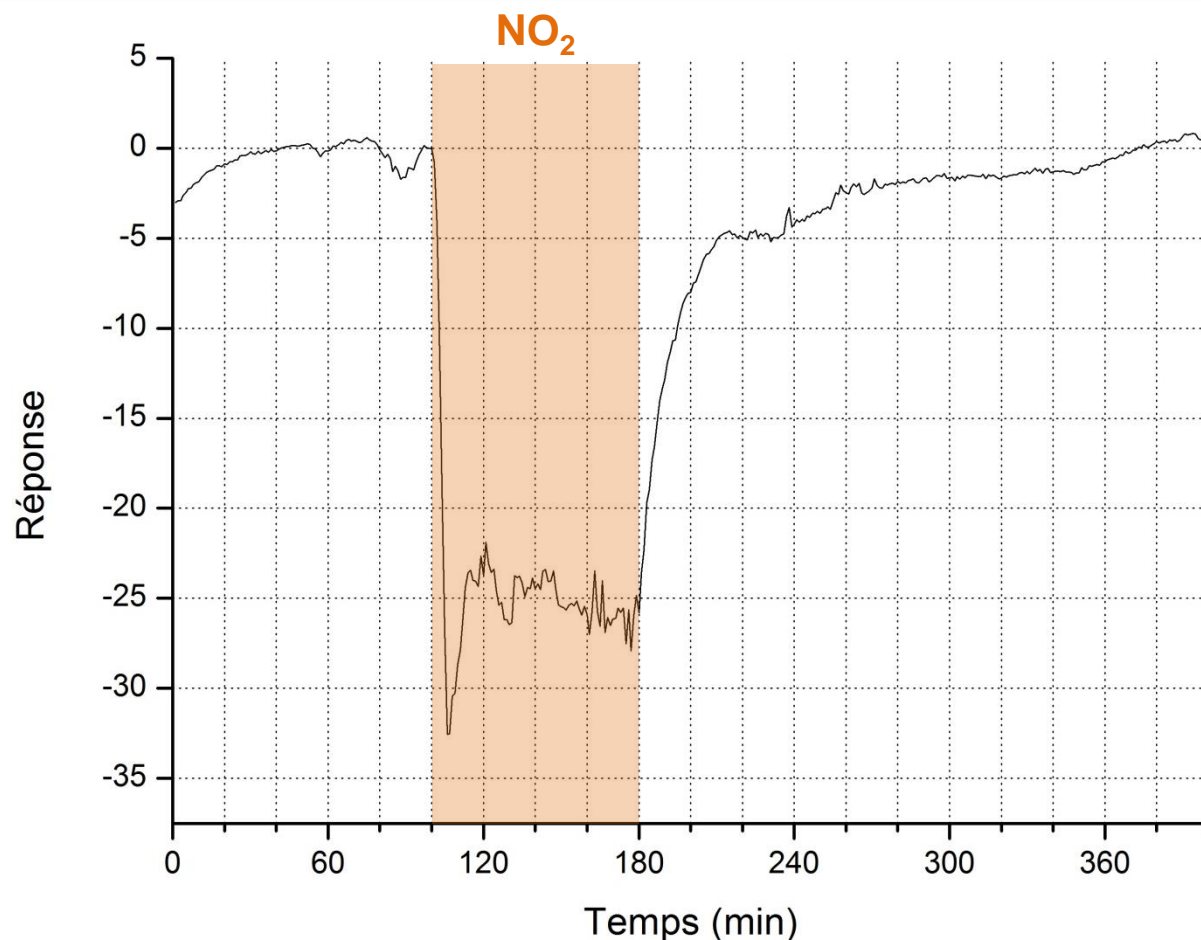
- > Reproductibilité
- > Approche grande échelle
- > Fonctionnalisation
- > CMOS compatible



B. Duran *et al*, *MRS.* **2015**



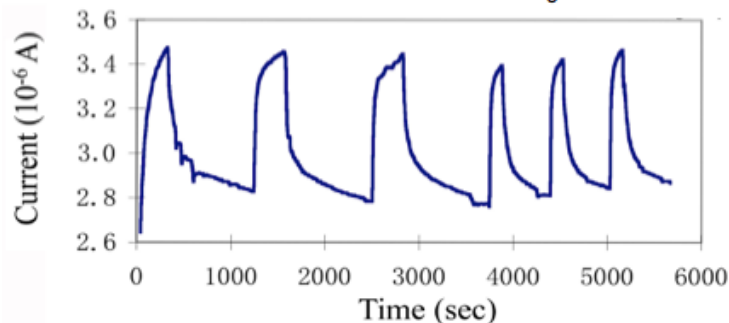
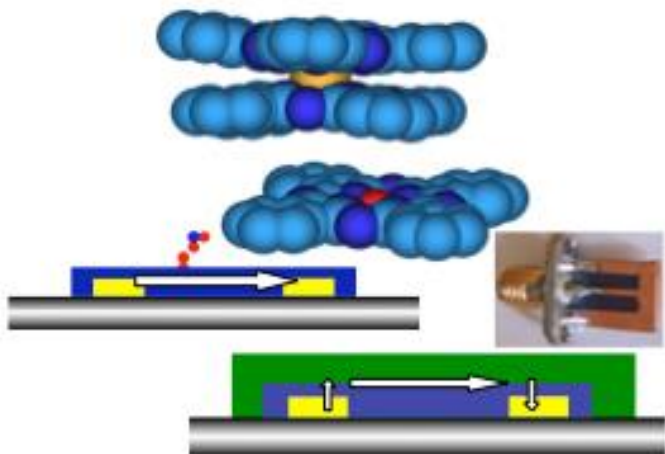




Intensité : 100 nA  
Débit : 200 sccm

B. Durand, A. Lecestre, L. Mazenq, P. Menini, G. Larrieu, *3D silicon nanowire sensors for NO2 detection down to ppb levels*, MRS 2015, Boston, 1-4 dec.2015

## > Les Polymères S-C : capteurs basse température

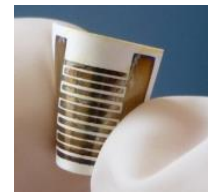


Réponse réversible sous  $\text{NH}_3$  à  $T^\circ\text{amb.}$

M. Bouvet, H. Xiong, V. Parra, "Molecular semiconductor - doped insulator (MSDI) heterojunctions: Oligothiophene /bispthalocyanine (LuPc2) and perylene/bispthalocyanine as new structures for gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 145, 501-506, 2010.

### En cours :

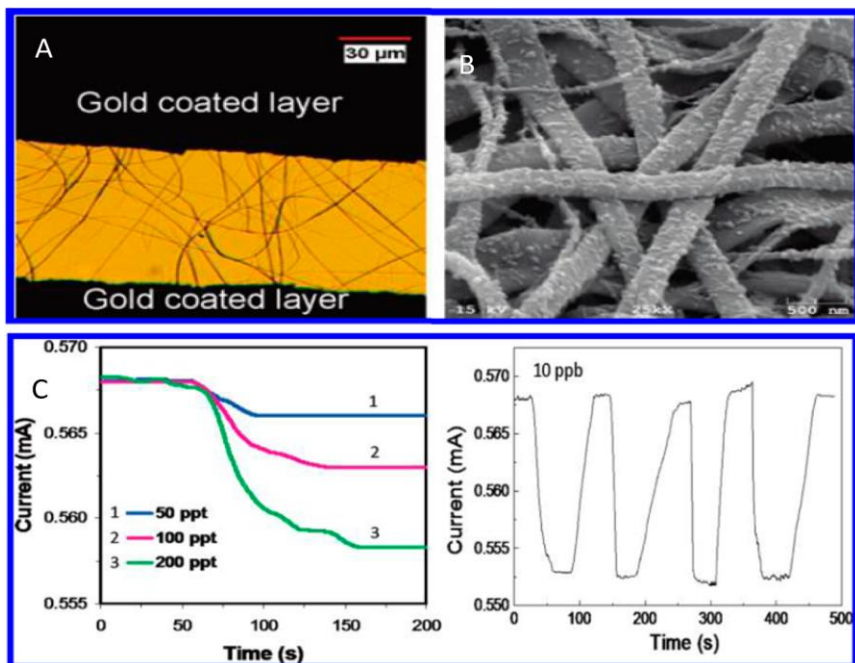
- Les matériaux hybrides, en particulier à base de polymères et de nanocarbones (Nathan Lewis et al., *Sensors and Actuators B*, 134 (2008) 521-531)
- Résistors/FET sur substrats souples



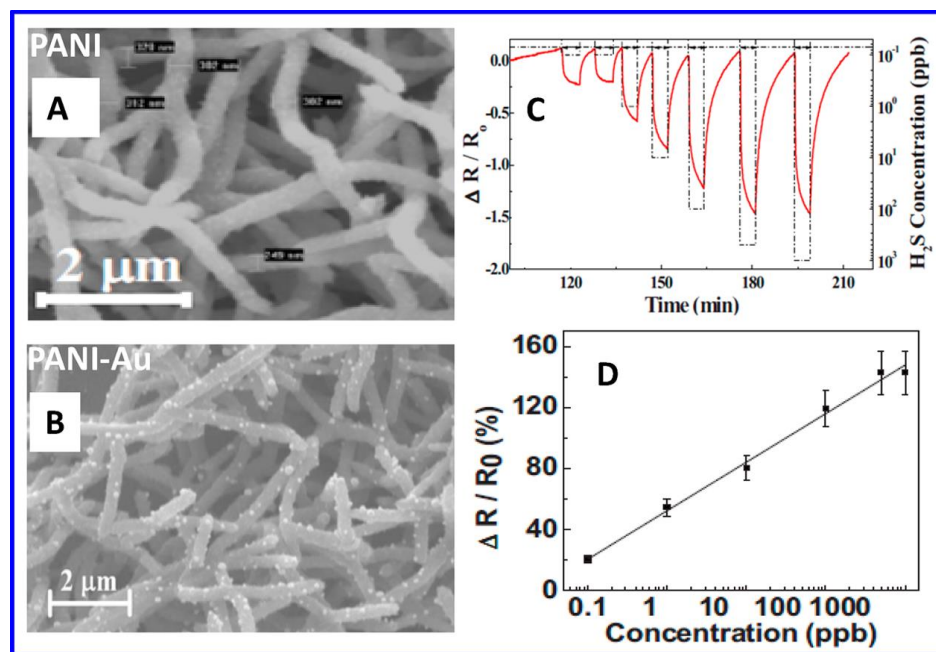
P. Gaudillat, F. Jurin, B. Lakard, C. Buron\*, J.-M. Suisse, M. Bouvet\* "Water-stable **Polyaniline-Phthalocyanine** hybrid material for ammonia sensing in high humidity atmosphere"; *Sensors*, 14(8), 13476-13495, **2014**.

## > organic-inorganic hybrid nanocomposite-based sensors

Ajeet Kaushik , Rajesh Kumar, Sunil K. Arya, Madhavan Nair, B. D. Malhotra, Shekhar Bhansali, *Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite-Based Gas Sensors for Environmental Monitoring*, **Chemical Reviews** 115 N°11 (2015) 4571–4606 DOI: 10.1021/cr400659h



Gong, J.; Li, Y.; Hu, Z.; Zhou, Z.; Deng, Y. Ultrasensitive NH<sub>3</sub> Gas Sensor from Polyaniline Nanograin Enchased TiO<sub>2</sub> Fibers. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 9970–9974.



Shirsat, M. D.; Bangar, M. A.; Deshusses, M. A.; Myung, N. V.; Mulchandani, A. Polyaniline Nanowires-Gold Nanoparticles Hybrid Network based Chemiresistive Hydrogen Sulfide Sensor. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 083502–3.

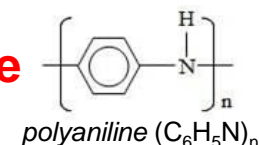




## PERFORMANCES

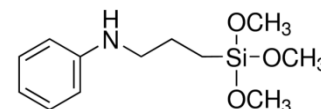
- sensibilité
- **sélectivité**
- stabilité
- réversibilité
- reproductibilité
- temps de réponse
- **Température de fonctionnement**

Capteur fonctionnalisé par un polymère semiconducteur : la polyaniline



- Procédé totalement automatisé
- Capacité : 2 wafers jusqu'à 200mm, possibilité de traiter de petits échantillons
- Deux lignes d'injection de précurseurs (Volume min d'injection 10 µl à ± 0,5 µl)
- Température : 40 - 85°C
- Pression : jusqu'à 140 bar
- Possibilité d'ajout de cosolvants

- Dépôt de la couche d'adhérence (TMSPAN)
- Dépôt d'aniline

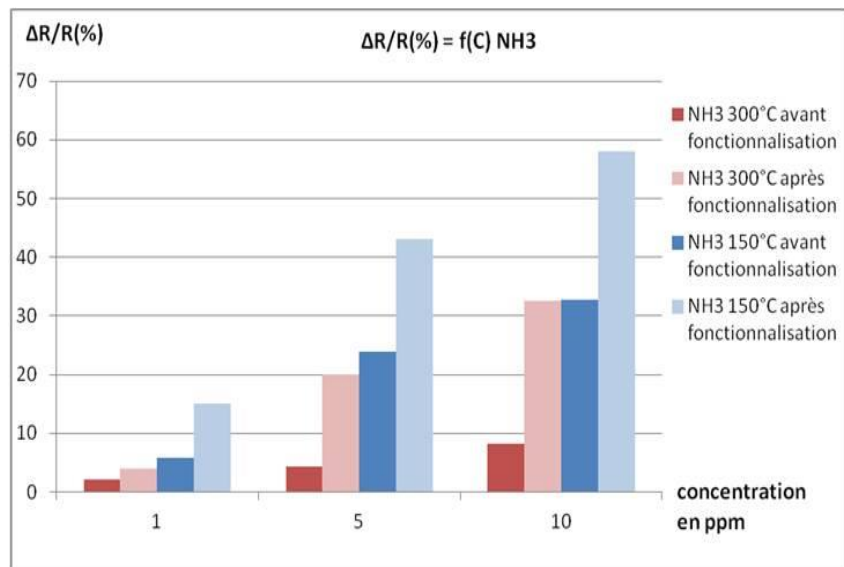


- Polymérisation
- Dopage

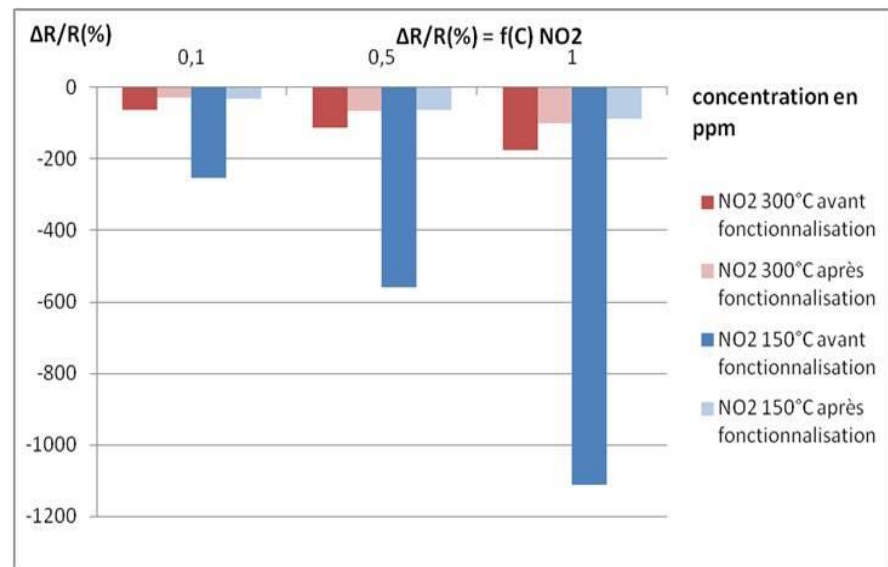
CO<sub>2</sub> supercritique (50 à 70 °C)

Bain acide (T° ambiante)

3. et 6.



Réponses normalisées du capteur WO<sub>3</sub> en fonction des concentrations d'ammoniac NH<sub>3</sub>, avant et après fonctionnalisation



Réponses normalisées du capteur WO<sub>3</sub> en fonction des concentrations du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, avant et après fonctionnalisation

- La réponse normalisée pour le NH<sub>3</sub> a augmenté
- La réponse normalisée pour le NO<sub>2</sub> a diminué.
- Le capteur détecte **mieux à plus basse température (150°C)**



## > Introduction Générale

- Définitions
- Les technologies

## > Le Marché des Capteurs de gaz

## > Les Orientations en Recherches

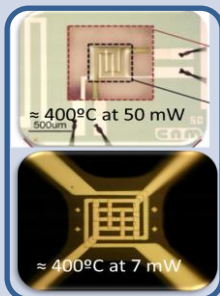
## > **Zoom sur la Technologie microcapteur MOX**

- Les plateformes chauffantes
  - Structures existantes
  - Voies d'optimisations techno.
- Développement de multicapteurs
- Mode de fonctionnement

## MOX

Low power  
consumption

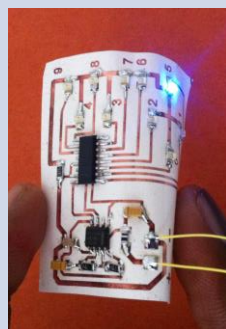
Bulk  
 $\mu$ -machining  
of Si  
substrates



Low cost

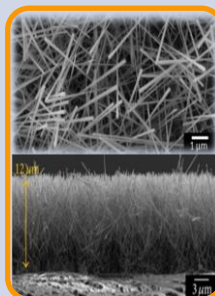
Flexible  
substrates

Upilex  
(up to 400°C)



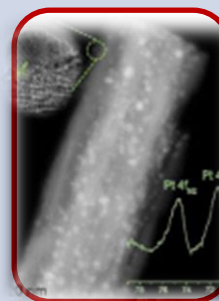
High sensitivity

N-structured  
MOX (High  
S/V ratio)



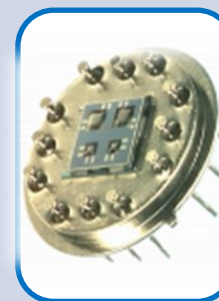
reproductibility

Robust  
Technology



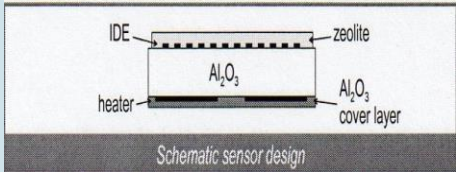
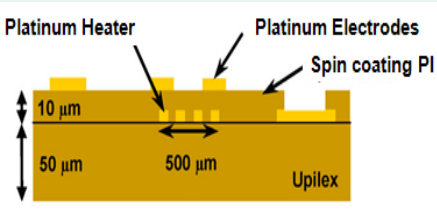
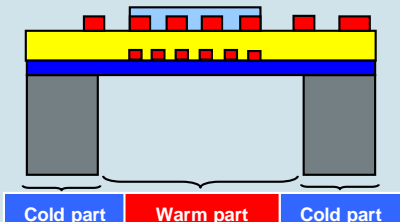
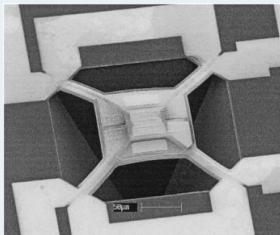


selectivity

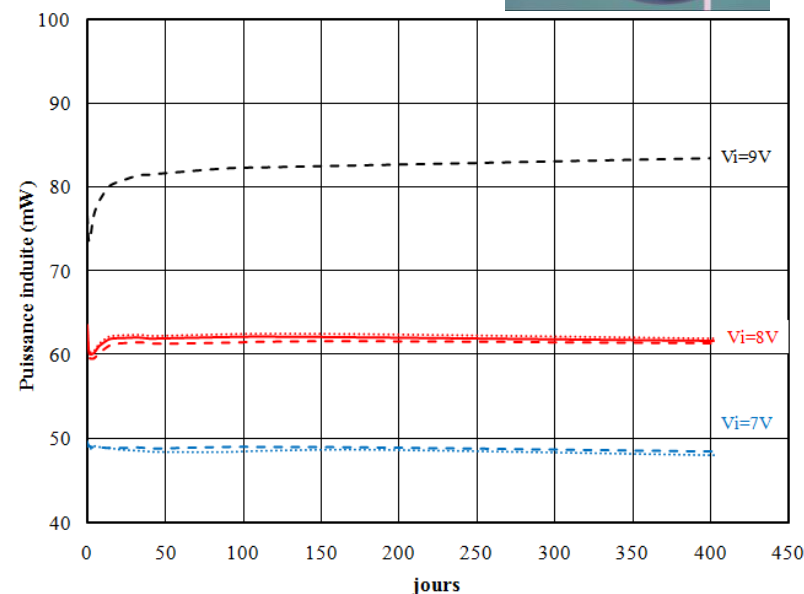
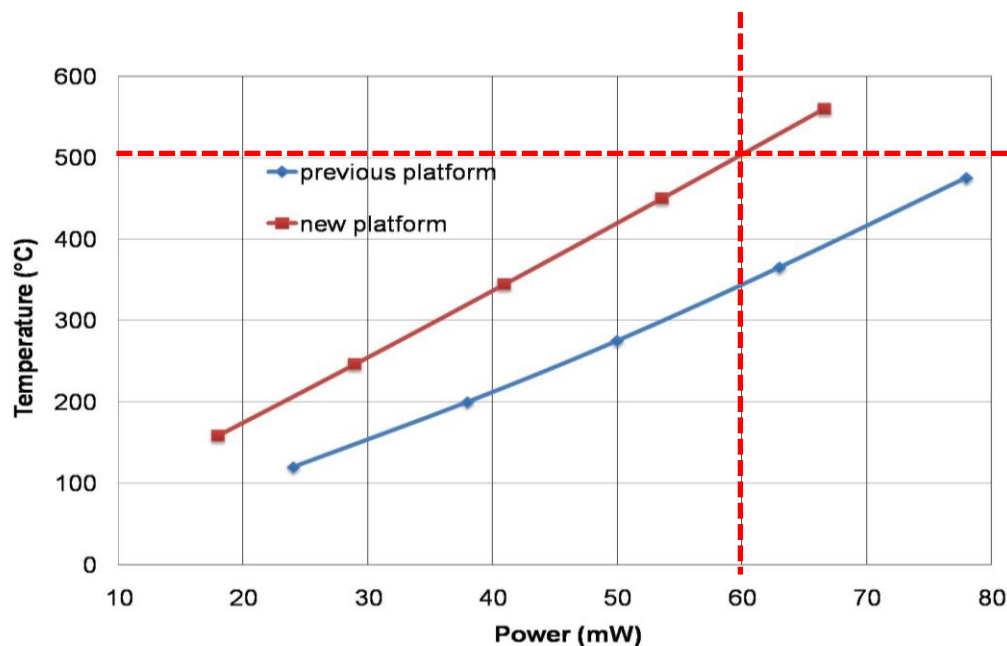
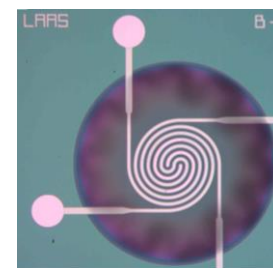
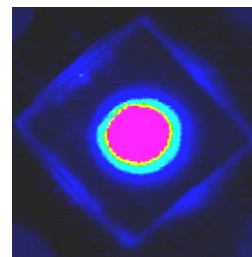
Filters  
-  
sensor  
arrays  
-  
Operating  
mode



- “Plateforme chauffante” : résistance chauffante – isolant – électrodes

Structures	Illustrations	Avantages 	Inconvénients 
<b>Substrat Massif</b> : Isolant céramique (alumine) + 2 métallisations Pt		Simplicité Dispo. commerciale Homogénéité en T° stabilité	Dimensions Puissance consommée Inertie thermique
<b>Substrat Massif</b> : Isolant Polymère + métallisations Pt		Substrat souple	Tmax 350°C Non commercial
<b>Membrane fermée</b> : résistance chauff. Intégrée PolySi ou Ti/Pt		Dispo. Commerciale Faible inertie Robustesse Faible consommation	Homogénéité en T° Dérives
<b>Membrane suspendue</b> : résistance chauff. Intégrée Ti/Pt		Très faible consommation Homogénéité en T°	Non commercial Robustesse - Tmax

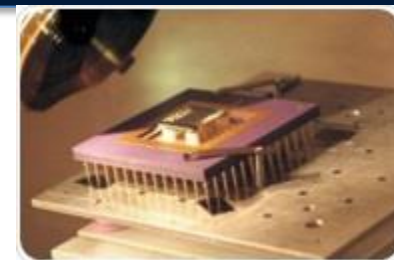
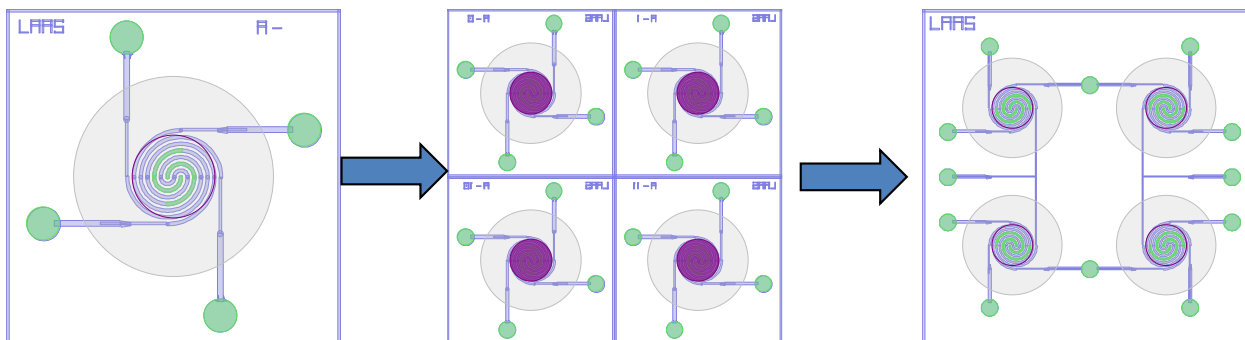
- > T°C maximale atteinte 800°C  
(rupture de la membrane vers 115mW  
⇒ 900°C)
- > Consommation +faible ; +robuste



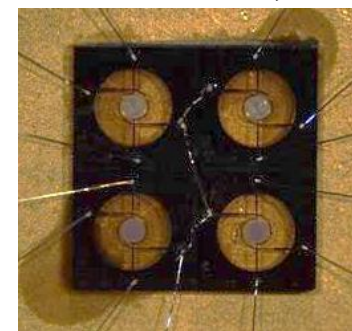
## Objectives

- Various target gases
- Sensitivity modulation
- selectivity

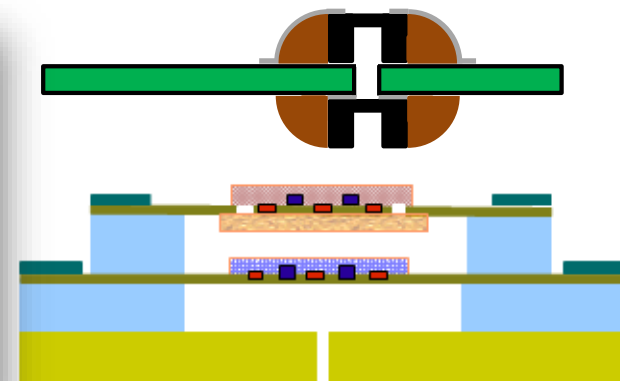
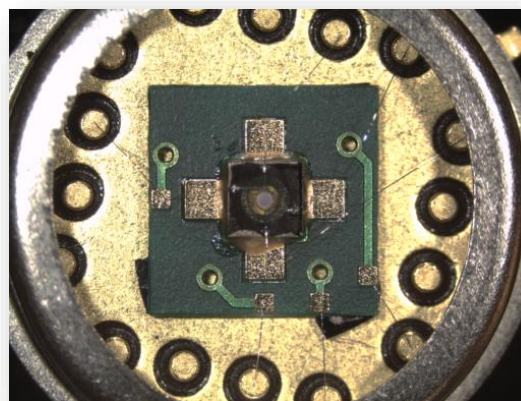
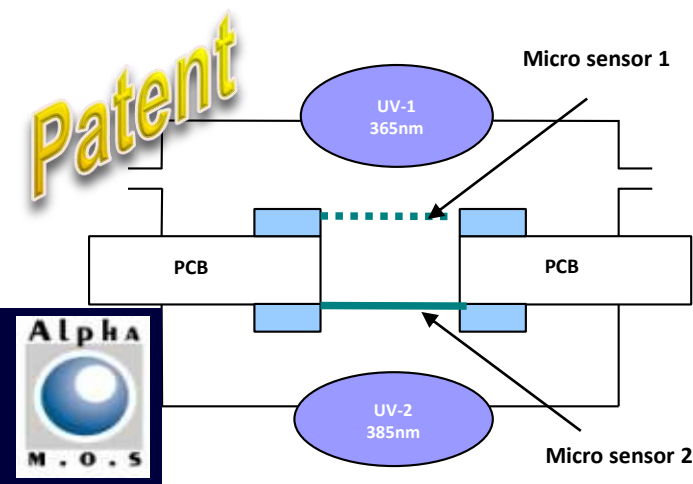
## 2. Multi sensors



Kamina Multisensor, Karlsruhe

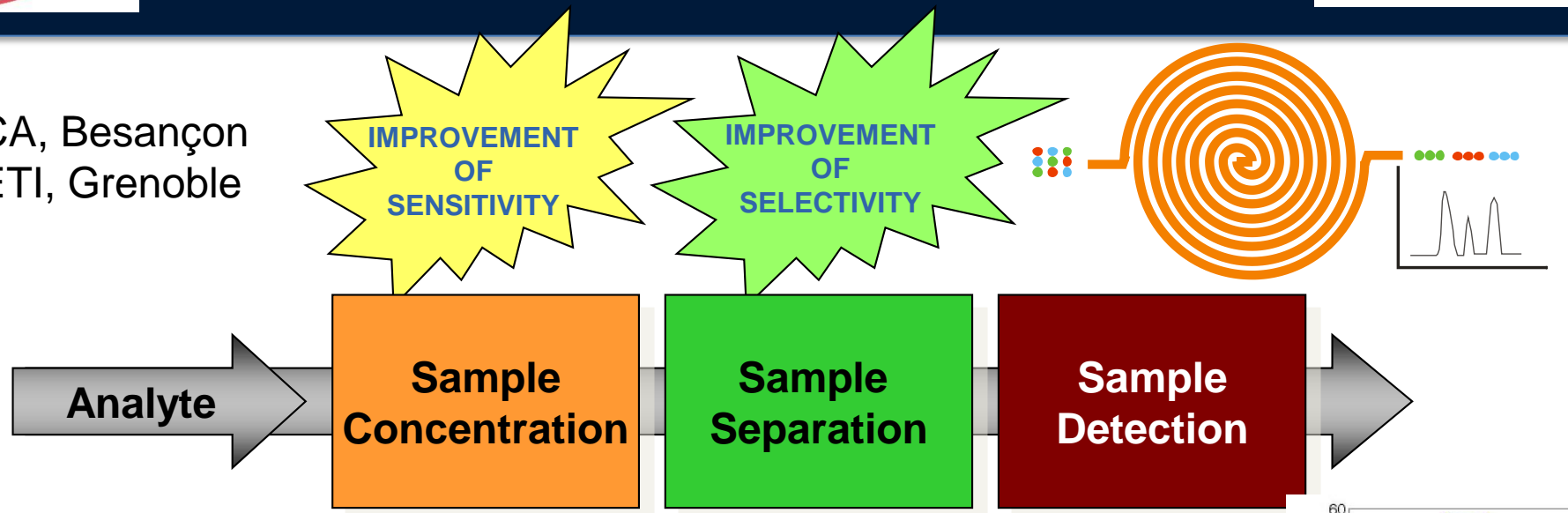


LAAS Multisensor

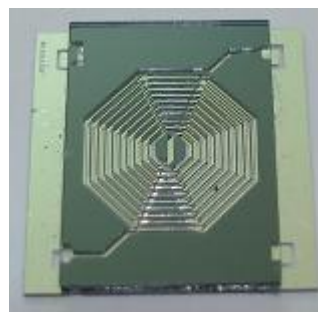




LCA, Besançon  
LETI, Grenoble



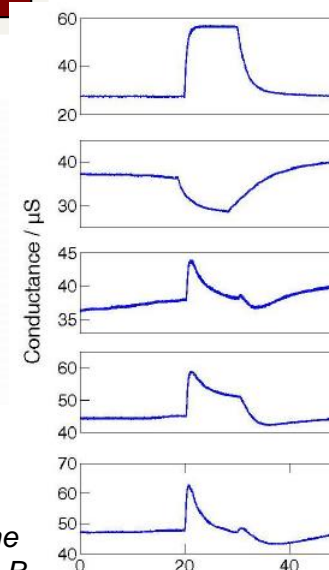
Micro  
preconcentrator



Chromatographic  
column



Sensor system



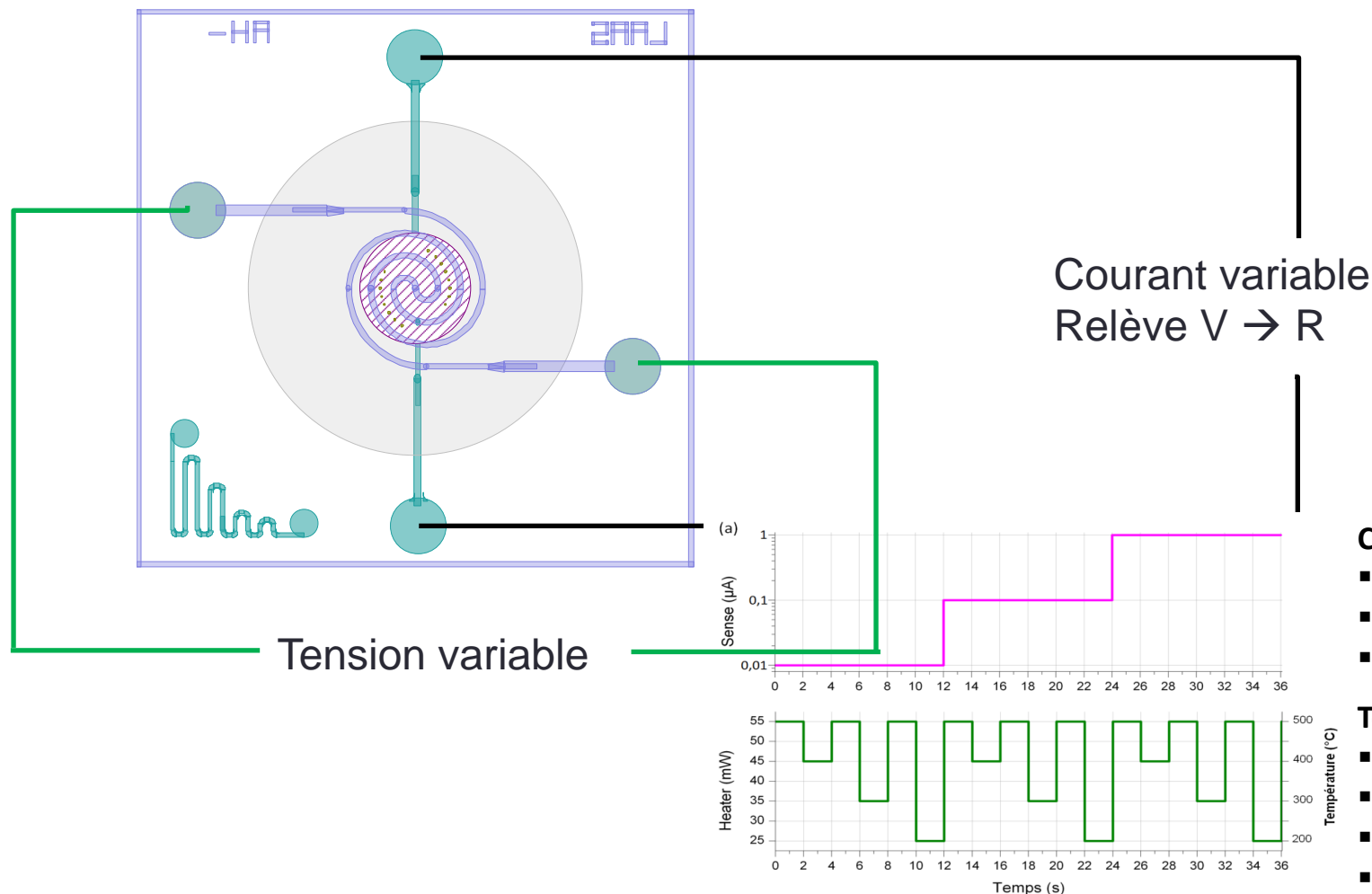
*J.-B. Sanchez, F. Berger, M. Fromm, M.-H. Nadal, Use of a chromatographic column to improve the selectivity of the SnO<sub>2</sub> gas sensors: first approach towards a miniaturised device and selective with hydrogen fluoride vapours, S&A B Volume 106, Issue 2, 13 May 2005, Pages 823–831*

***Autre moyen pour augmenter la sélectivité :***

***Faire varier la sensibilité de manière rapide***

***=> Mode de fonctionnement dynamique des  
MOX + traitement du signal***

Etude des transitoires thermiques rapides → Permet d'accroître la sélectivité

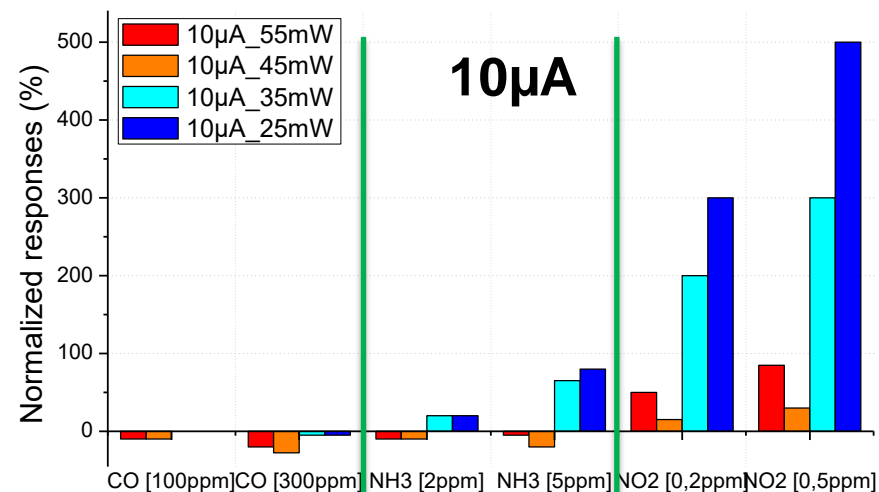
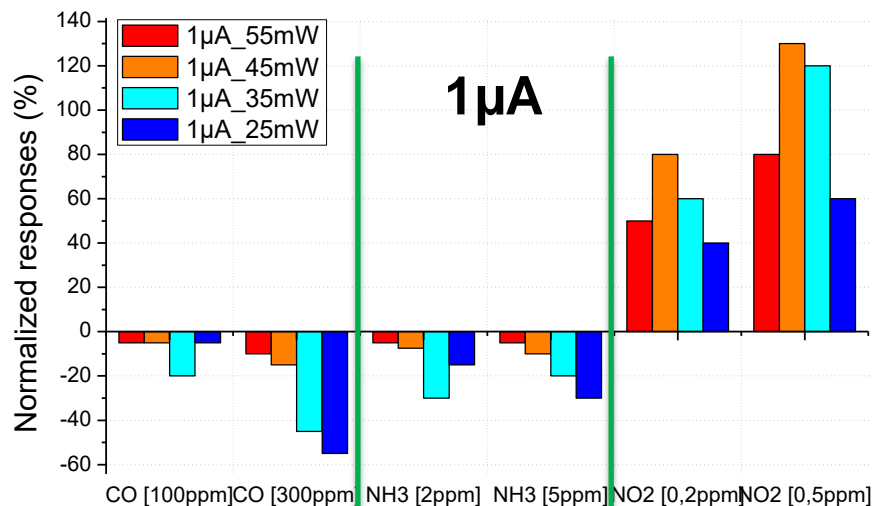
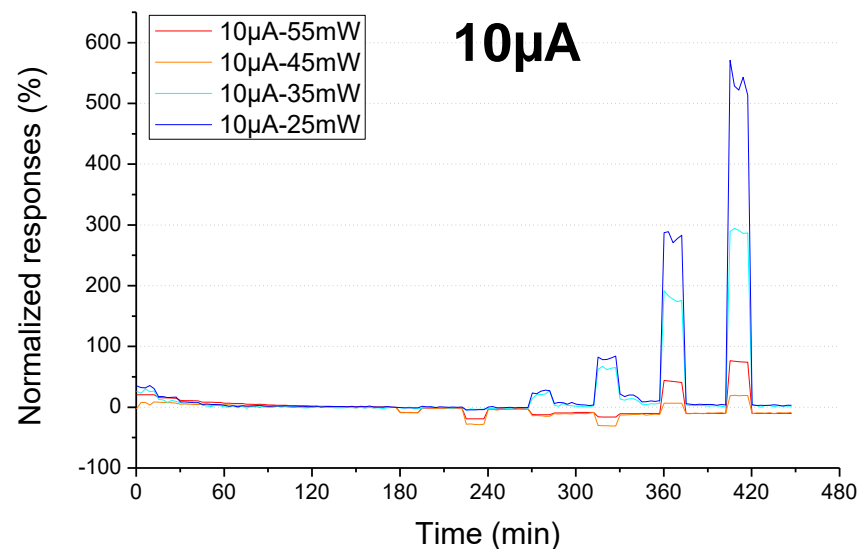
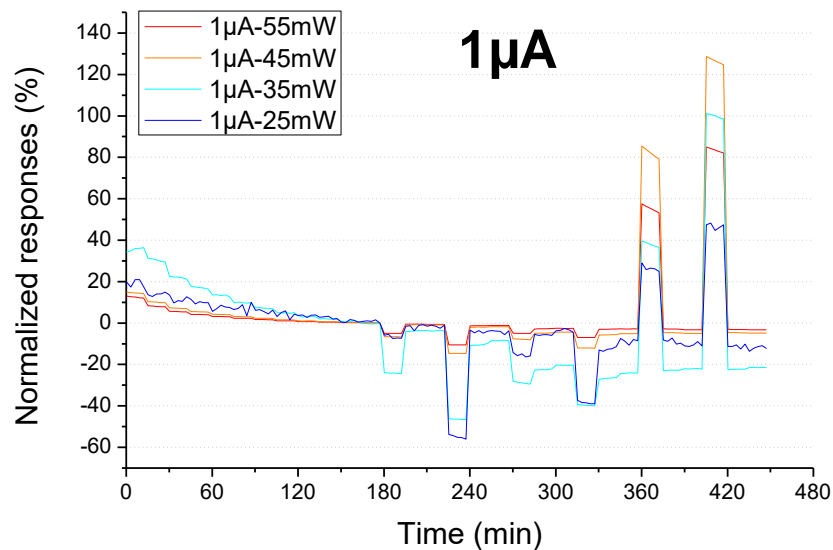


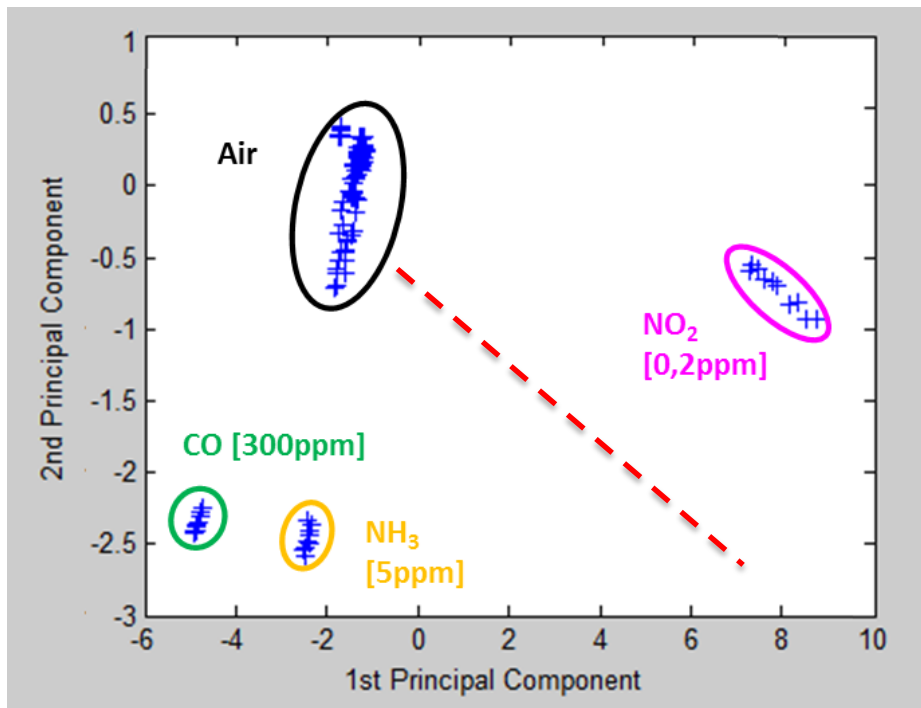
**Courant mesure**

- 10 nA
- 100 nA
- 1 μA

**Températures**

- 500° C
- 400° C
- 300° C
- 200° C





A. Chapelle, S. Charlot, V. Conedera, P. Menini, J. Jonca, M.L. Kahn, K. Fajerweg, P. Fau, C. Combettes, V. Bley, Selective gas sensor based on screenprinted ZnO nanorods, SENSO, Marseille, 14-16oct. 2015

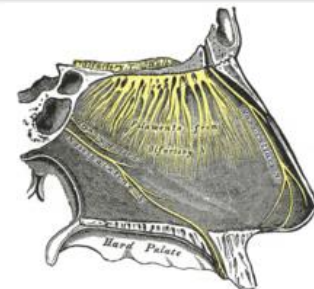
## Principal Component Analysis

- ❖ Clear illustration of the results
- ❖ Discrimination between reducing and oxidizing gases
- ❖ Discrimination between 3 gases at quite low concentration



## ❑ Vers les Capteurs de gaz miniaturisés plus performants :

- Evolutions vers des structures **miniaturisées** et **low power**
- Capteurs sur **substrat souple**
- Détection de CO<sub>2</sub>...par les microcapteurs MOX ?
- Quid des micro capteurs optiques : monogaz mais forte concurrence



## ❑ Capteurs à base de Nanostructures

- Intégration de **matériaux** complexes / hybrides **nanostructurés**
- Evolutions vers des nanostructures mieux contrôlées top-down (capteurs reproductibles et robustes) (stabilité des structures dans le temps)
- **Ultra sensibilité** (qq 10ppb) => limites olfactives
- **Température ambiante** (low power)
- Possibilité de fonctionnalisations => multicapteur => nez électronique

## ❑ Multicapteurs / **Microsystèmes**

- Fort potentiel mais il reste beaucoup de travail (Jacek Szuber, 12/2015)
- Plateformes multi cellules (array) 2D / 3D
- Association de différents transducteurs ?



A 3D visualization of a porous material structure, possibly a catalyst or membrane. The structure is composed of yellow, interconnected plate-like components forming a complex, multi-layered framework. Numerous small, spherical particles, colored red, blue, and white, are scattered throughout the structure and the surrounding dark green space, representing molecules or atoms. The overall scene is set against a white background.

MERCI POUR VOTRE ATTENTION