

Physique/Physique appliquée

Développement d'un nouveau capteur de gaz basé sur la détection à large bande micro-onde

Julien Jouhannaud*, Jérôme Rossignol, Didier Stuerger

ICB (Institut Carnot de Bourgogne), CNRS UMR 5209, université de Bourgogne, Mirande, BP 47870, 21078 Dijon, France

Reçu le 22 février 2007 ; accepté après révision le 25 avril 2007

Disponible sur Internet le 5 juin 2007

Présenté par Jacques Villain

Résumé

Nous présentons une méthode originale de détection des gaz. Notre capteur se compose d'un matériau sensible introduit dans une structure coaxiale. Un champ électromagnétique (micro-ondes), émis à travers le capteur par un analyseur de réseaux vectoriel, sollicite le matériau sensible soumis à un gaz. La variation de la réponse du capteur observée est due aux variations des propriétés diélectriques du matériau sensible induite par l'adsorption du gaz. L'étude fait apparaître que le capteur à base d'oxyde SrTiO_3 est quantitatif et sélectif pour trois gaz différents (eau, éthanol, toluène). *Pour citer cet article : J. Jouhannaud et al., C. R. Physique 8 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Development of a novel gas sensor based on microwave broadband detection. We present the development of an original method of gas detection. Our sensor is composed of a sensitive material introduced into a coaxial structure. An electromagnetic field (microwave), sent out through the sensor by a vectorial network analyzer, solicits the sensitive material exposed to a gas. The observed variation of the sensor response is due to the variation of the adsorption of this gas. The study shows that the sensor with SrTiO_3 is quantitative and selective to three different gases (water, ethanol, toluene). *To cite this article: J. Jouhannaud et al., C. R. Physique 8 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Capteur de gaz ; Microondes ; Oxydes métalliques

Keywords: Gas sensor; Microwaves; Metal oxides

Abridged English version

Knowledge of the concentrations of gaseous species is crucial to control processes in industry, environmental monitoring, domestic safety and public security. Gas-sensing technologies can be separated in two categories: direct

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : julien.jouhannaud@u-bourgogne.fr (J. Jouhannaud), jerome.rossignol@u-bourgogne.fr (J. Rossignol), stuerger@u-bourgogne.fr (D. Stuerger).

or indirect measurements. The first category regroups chromatographs and spectrometers [1–3] or the millimeter wave spectrometer [4]. The second are used with a sensitive material or element. Among the most common of these gas sensors are: the piezoelectric sensor [7,8], the solid state gas sensor [9–12], and field effect transistors [13]. Microwave resonant sensors (microstrip structures) [14] and sensors based on impedance spectroscopy at low frequency [15] have also been discussed. However, over 1 GHz, only resonant circuit [14] or waveguides [6] have been used to determine gas concentration. Selected for their sensitivity to different gases, metal oxide gas-sensing materials have been widely studied in the literature. Hence, Eranna has reviewed different metal oxides used for the development of an integrated gas sensor [21]. In this Note, a new way of gas sensing is proposed: microwave broadband measurements (300 kHz – 3 GHz) using a coaxial sensor designed by the authors (Fig. 1). A HP8752A vectorial network analyzer, associated to a GPIB data acquisition system, is connected to an hermetic SMA N adaptor inserted into the measurement cell. The sensitive material is introduced into this coaxial structure and plays the role of isolator. Accordingly, the design of our sensor assures the electromagnetic propagation in the sensitive material [22]. The interaction between the sensitive material and the gas is clearly demonstrated and excludes another reasons to explain the variation of the sensor response (Fig. 2). Fig. 3 gives the frequency evolution of the imaginary part of $\frac{\Delta F}{F}$ of a zeolite 4A at different saturated water vapour pressures. The results presented in Fig. 4 underline a direct relationship between the imaginary part of $\frac{\Delta F}{F}$ of SrTiO₃ and the saturated gas vapour pressure and suggest that the sensor response is quantitative.

1. Introduction

La détection des espèces gazeuses dans l'atmosphère constitue un élément crucial pour l'industrie (chimique, pétrochimique, agroalimentaire), l'environnement et la sécurité des lieux publics. L'actualité internationale souligne la nécessité de renforcer les mesures de détection des explosifs, notamment dans les aéroports. Les espèces gazeuses peuvent être toxiques (CO, SO₂, NO_x), corrosives (Cl₂, F₂, HF) et/ou explosives (hydrocarbures, composés nitrés).

Une littérature importante traite des différentes technologies de détection de gaz ou d'évaluation des concentrations en gaz. Les mesures de détection peuvent être classées en deux catégories : les mesures directes ou indirectes. Les mesures directes regroupent les chromatographes et spectromètres [1–3], les spectroscopes sub-millimétriques [4] et la spectroscopie laser photoacoustique [5]. Citons de plus l'utilisation d'un spectromètre micro-onde à cavité résonante pour déterminer la concentration en oxyde d'éthylène [6]. Les mesures indirectes, quant à elles, sont fondées sur l'utilisation d'un matériau dit sensible. Les capteurs de gaz les plus courants sont résonants ou piézoélectriques [7,8], chimiques [9–12], ou à effet de champ [13]. Des capteurs résonants micro-ondes (structure microstrip) [14] et des capteurs basés sur la spectroscopie d'impédance à basse fréquence [15] ont également été développés. Au-dessus de 1 GHz, seuls les circuits ou cavités résonantes [14,6] ont permis de déterminer la concentration de certaines espèces gazeuses. De plus, pour les capteurs résonants, le signal micro-onde réfléchi par un élément résonant en présence d'un gaz est comparé au signal micro-onde incident. Et c'est à la fréquence de résonance de l'élément sensible que la présence du gaz est mise en évidence. Ainsi, même si la fréquence étudiée est élevée, la gamme de fréquence utilisée ne sera que de quelques centaines de MHz [14]. Or, l'utilisation d'un signal micro-onde dans une large bande de fréquence permet d'obtenir beaucoup plus d'informations et de données sur l'interaction entre le gaz et le matériau sensible utilisé, permettant ainsi une meilleure reconnaissance et quantification du gaz.

Les oxydes métalliques utilisés pour les capteurs de gaz, particulièrement l'oxyde d'étain SnO₂ [16], font l'objet d'investigations intensives. De nombreux oxydes métalliques simples (In₂O₃ [17], SrTiO₃ [15], WO₃ [18]) ou mixtes (CuO–ZnO [19], TiO₂–WO₃ [20]) ont également été étudiés. Eranna référence de façon non exhaustive les différents oxydes métalliques utilisés pour le développement des systèmes de détection de gaz ainsi que les mécanismes de détection mis en jeu [21]. Les techniques de détection de gaz utilisant des oxydes métalliques sont généralement fondées sur le changement de conductivité de l'oxyde métallique dû à l'adsorption d'une espèce gazeuse polaire. La sensibilité du système dépend alors de l'amplitude du changement de conductivité avant et après adsorption. Une amélioration notable de la sensibilité s'obtient en opérant à haute température (200–600 °C). Ces conditions opératoires augmentent l'interaction entre l'oxyde métallique semi-conducteur et les molécules gazeuses à détecter. Néanmoins, une faible sélectivité entre différents gaz est généralement observée [17].

Le but de cette Note est de présenter le développement d'un procédé original de détection des gaz sélectif et quantitatif. Notre technique est fondée sur l'utilisation d'un capteur coaxial dans lequel est inséré un matériau sensible à différents gaz. L'ensemble est soumis à une sollicitation électromagnétique dans la gamme des micro-ondes. La variation de la réponse de notre capteur est induite par l'interaction entre le matériau sensible et le gaz. L'utilisation

de nanomatériaux permet d'exalter la sélectivité de l'élément sensible vis-à-vis des espèces gazeuses en raison des surfaces spécifiques élevées (jusqu'à $400 \text{ m}^2/\text{g}$) garanties par ces composés. Toutefois, de telles surfaces spécifiques impliquent l'existence de nombreux joints de grains qui contrarient le passage des porteurs de charges rendant ainsi le semi-conducteur isolant. La résistivité à basses fréquences devient importante. En conséquence, l'adsorption des espèces gazeuses dans le matériau n'influence pas ou peu la résistivité, c'est-à-dire la réponse du capteur. A contrario, la résistivité à très hautes fréquences, soit les propriétés diélectriques, évolue de manière conséquente avec la composition de l'atmosphère gazeuse. La réponse fréquentielle de l'élément sensible met en évidence les phénomènes de relaxations diélectriques des espèces gazeuses adsorbées. Les fréquences de relaxations diélectriques étant fortement dépendantes de la structure moléculaire (taille et nature des atomes, fonctions), la caractérisation diélectrique de l'élément sensible assure la sélectivité et la quantification des espèces co-adsorbées

2. Description de la méthode et du montage expérimental

Notre capteur de gaz micro-onde est développé à partir d'un adaptateur hermétique SMA-N. Le matériau sensible est introduit entre le conducteur central et le conducteur extérieur jouant ainsi le rôle d'isolant (Fig. 1). Le design de notre capteur assure ainsi la propagation micro-ondes au sein du matériau sensible [22]. L'adsorption du gaz par le matériau sensible induit des modifications de ses propriétés physico-chimiques et notamment de ses propriétés diélectriques. Par voie de conséquence, la propagation du champ électromagnétique au sein du matériau sensible est modifiée. La réponse fréquentielle est fonction de la géométrie du capteur, des propriétés diélectriques du matériau sensible ainsi que de leurs variations en présence d'un gaz.

La Fig. 1 présente le système de mesures élaboré afin d'examiner la réponse du capteur de gaz. Celui-ci est placé dans la cellule de test permettant la mise au vide et l'introduction du gaz étudié. Un analyseur de réseaux vectoriel HP8752A, relié à un ordinateur via une interface GPIB/USB, est connecté au capteur de gaz. Les réponses du capteur sont donc enregistrées par ce système d'acquisition.

Le protocole de mesure est attentivement respecté. Tout d'abord, le vide est établi dans la cellule avant chaque mesure. Puis, le gaz est introduit jusqu'à obtention de la pression d'équilibre souhaitée. Les mesures sont réalisées pour des pressions allant de 60 à 10 mbar par pas de 5 mbar. Deux acquisitions de données sont effectuées pour chaque pression d'équilibre (après 1 et 5 minutes). Il est à noter que le matériau sensible peut être régénéré par pompage à température ambiante et qu'il n'est pas nécessaire de le chauffer pour obtenir une désorption du gaz adsorbé.

L'analyseur de réseaux vectoriel mesure le coefficient de réflexion Γ ($\in \mathbb{C}$) à l'entrée du capteur dans un large domaine de fréquences (300 kHz – 3 GHz). Dans notre cas, 201 fréquences sont émises par l'analyseur de réseaux

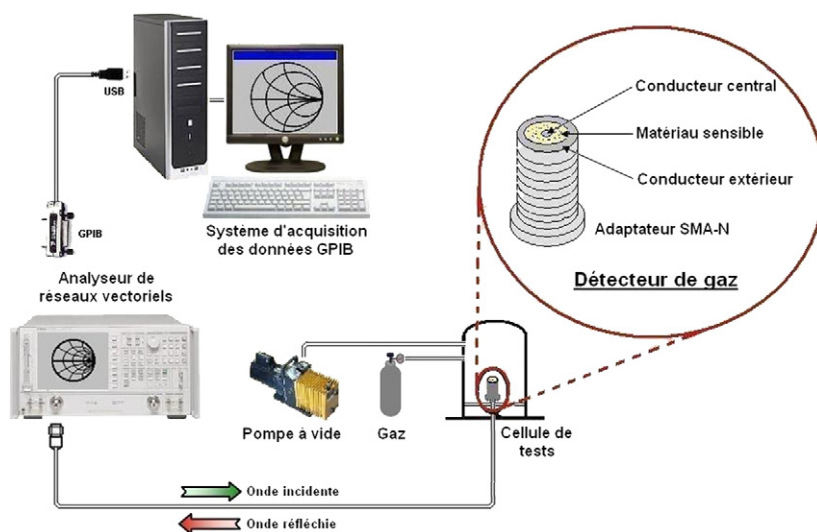


Fig. 1. Schéma du montage expérimental utilisé pour tester le capteur de gaz micro-onde.

Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus for testing the microwave gas sensor.

vectorel soit 402 valeurs obtenues pour chaque mesure. La variation du coefficient de réflexion s’observe donc avec sa partie réelle et sa partie imaginaire traduisant les interactions entre le capteur et le gaz pour chaque fréquence.

Une variable [23] est définie de façon à comparer les réponses des différents matériaux sensibles (Eq. (1)). Γ_{vide} et Γ_{gaz} représentent le coefficient de réflexion avant et après l’introduction du gaz, respectivement. Cette variable n’est autre que la réponse du capteur.

$$\text{Réponse du capteur : } \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} = \frac{\Gamma_{\text{gaz}} - \Gamma_{\text{vide}}}{\Gamma_{\text{vide}}} \tag{1}$$

3. Evolution temporelle de la réponse du capteur avec ou sans matériau sensible

Dans un premier temps, l’influence du matériau sensible sur la réponse du capteur doit être démontrée. C’est pourquoi une série d’expériences a été réalisée avec ou sans matériau sensible. Dans les deux cas, le capteur est exposé à une pression de vapeurs saturantes d’eau pendant deux heures. Le polysulfone a été utilisé comme matériau sensible en raison de sa grande affinité pour l’eau et du temps nécessaire pour qu’il atteigne son état d’équilibre d’adsorption (au minimum deux heures).

La Fig. 2 montre que l’évolution temporelle du coefficient de réflexion (partie imaginaire) pour des fréquences de 0,5, 1 et 3 GHz est différente pour les deux cas. L’interaction entre le matériau sensible et le gaz est clairement démontrée et exclut toute autre raison pour expliquer les variations de la réponse du capteur.

4. Étude de la réponse du capteur : influence du matériau sensible et/ou du gaz étudié

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l’influence du type de matériau sensible utilisé sur la réponse du capteur. Nous avons utilisé un matériau à fort pouvoir adsorbant, une zéolithe 4A, pour un premier test. L’évolution fréquentielle de la partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ pour différentes pressions de vapeurs saturantes d’eau est donnée par la Fig. 3.

Dans le domaine de fréquence de la spectroscopie d’impédance (inférieure à 1 GHz), une faible variation de $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ est observée pour chaque pression de vapeur d’eau. En revanche, pour des fréquences supérieures à 1 GHz, la variation de $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ avec la pression en vapeur d’eau est très nette. On observe clairement une relation linéaire entre la variation de $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ et la pression en eau.

Ni la zéolithe ni le polysulfone ne sont des matériaux sensibles utilisables pour un système de détection des gaz. Nous avons donc choisi des matériaux sensibles couramment étudiés dans la littérature pour l’optimisation de notre capteur, à savoir SnO₂, SrTiO₃, TiO₂, ZnSO₄, and ZrO₂. Ces oxydes sont tous des produits Sigma Aldrich à 99% d’une taille d’environ 50 nm. Cette étude portant sur la faisabilité et la mise en place de notre système de détection,

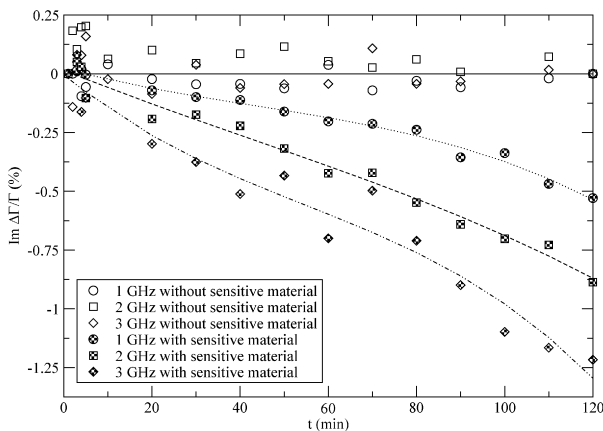


Fig. 2. Evolution temporelle de la réponse du capteur avec ou sans matériau sensible (polysulfone) à différentes fréquences.

Fig. 2. Time evolution of the sensor response with or without sensitive material (polysulfone) at different frequencies.

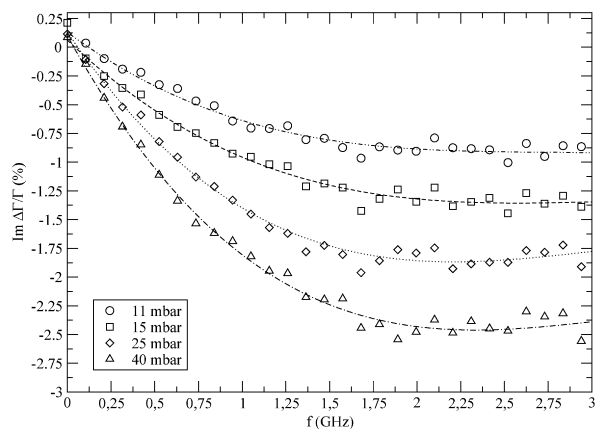


Fig. 3. Evolution fréquentielle de la partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ en fonction de la pression de vapeur saturante d’eau (zéolithe).

Fig. 3. Frequency evolution of the imaginary part of $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ with different saturated water vapour pressure (zeolite).

Tableau 1

Partie réelle ou imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ pour différents matériaux sensibles

Table 1

Real and imaginary part of $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ with different sensitive materials

Matériau sensible	Partie réelle de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ (%)	Partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ (%)
Zéolithe	0.62	2.09
SnO ₂	0.02	0.15
SrTiO ₃	1.31	13.72
TiO ₂	0.06	0.01
ZnSO ₄	0.16	0.21
ZrO ₂	0.06	0.39

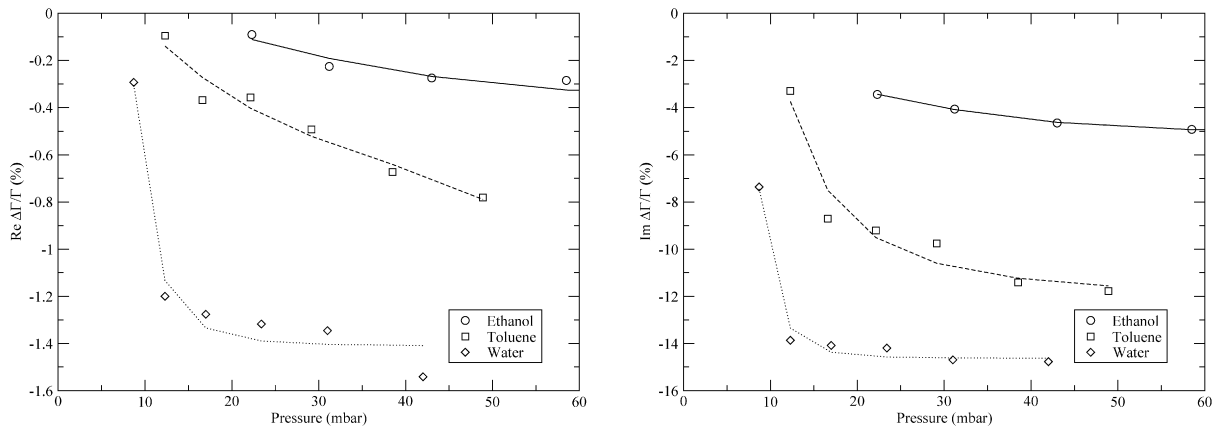


Fig. 4. Evolution de la partie réelle (gauche) et imaginaire (droite) de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ en fonction de différentes pressions de vapeur saturante d'éthanol, de toluène et d'eau à 2 GHz (SrTiO₃).

Fig. 4. Evolution of the real (left) and imaginary (right) part of $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ with different saturated vapour pressure (ethanol, toluene, water) at 2 GHz (SrTiO₃).

les matériaux sensibles ont été utilisés sous forme pulvérulente. Cependant, ceux-ci seront par la suite compactés de façon à obtenir un meilleur contact avec les conducteurs intérieur et extérieur du capteur et permettre ainsi une meilleure propagation des micro-ondes. De plus, il est évident que des paramètres tels que la taille des grains, la surface spécifique et la porosité sont des éléments essentiels pour les phénomènes d'adsorption et qu'ils seront attentivement étudiés dans la suite de notre étude.

Le Tableau 1 présente les valeurs de la partie réelle et de la partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ obtenues avec les différents matériaux sensibles, pour une fréquence fixée à 2 GHz. Ils ont été soumis à différentes pressions de vapeurs saturantes d'eau, mais le Tableau 1 ne présente que les valeurs obtenues à 60 mbar. Nous pouvons faire deux constatations. Tout d'abord, les variations de la partie imaginaire sont supérieures aux variations de la partie réelle de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$. Ensuite, la variation de la partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ la plus élevée est obtenue avec SrTiO₃ (13.72%), alors que SnO₂, l'oxyde métallique le plus utilisé pour les capteurs industriels, varie faiblement (0.15%). Ainsi, SrTiO₃ semble être le matériau le plus sensible, en ce qui concerne la détection de la vapeur saturante d'eau.

La dernière partie de nos travaux a alors consisté à étudier la sélectivité du capteur contenant SrTiO₃ soumis à des vapeurs saturantes d'éthanol, de toluène et d'eau. La Fig. 4 représente la partie réelle et la partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ à 2 GHz obtenue pour chaque gaz. Des réponses spécifiques sont acquises pour chaque gaz (pour la partie réelle et pour la partie imaginaire). De plus, une relation directe entre la partie imaginaire de $\frac{\Delta\Gamma}{T}$ et les pressions de vapeurs saturantes en gaz suggère une réponse quantitative du capteur.

5. Conclusion

Dans cette Note, nous présentons le développement d'une technique originale de détection de gaz. Elle associe une chaîne de mesure micro-onde, comprenant un analyseur de réseaux vectoriel, et notre capteur, composé d'un matériau

sensible introduit dans une structure coaxiale. Les variations des coefficients de réflexion de différents oxydes métalliques, dues à l'adsorption de gaz, sont mesurées. L'utilisation du SrTiO₃, comme matériau sensible aux gaz, optimise la sensibilité du capteur. De plus, les mesures effectuées avec différents gaz (vapeurs saturantes d'eau, d'éthanol, de toluène) mettent en lumière la quantitativité de la réponse du capteur. Ainsi, cette nouvelle technique constitue un outil complémentaire de détection des gaz.

Références

- [1] J.M. Perr, K.G. Furton, J.R. Almirall, *Talanta* 67 (2005) 430.
- [2] I.R. Medvedev, M. Behnke, F.C. De Lucia, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 154105.
- [3] U. Willer, M. Saraji, A. Khorsandi, *Opt. Laser Eng.* 44 (2006) 699.
- [4] A.T. Wilks, M. Thompson, J.F. Alder, J.G. Baker, *Anal. Chim. Acta* 468 (2002) 323.
- [5] M.B. Pushkarsky, M.E. Webber, T. Macdonald, C.K.N. Patel, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 044103.
- [6] Z. Zhu, C. Gibson, A.H. Samuel, I.P. Matthews, *IEEE T. Instrum. Meas.* 43 (1994) 86.
- [7] Y.S. Si, S.H. Fung, D.R. Zhu, *Sens. Actuators, B* 108 (2005) 165.
- [8] C. Caliendo, I. Fratoddi, M.V. Russo, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4849.
- [9] M.R.M. Jiang, M.T. Weller, *Sens. Actuators, B* 30 (1996) 3.
- [10] J.S. Lee, J.W. Park, S.M. Shin, *Sens. Actuators, B* 45 (1997) 265.
- [11] D.P. Mann, T. Paraskeva, K.F.E. Pratt, I.P. Parkin, D.E. Williams, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 1193.
- [12] Y.S. Kim, S.C. Ha, K. Kim, H. Yang, S.Y. Choi, Y.T. Kim, J.T. Park, C.H. Lee, J. Choi, J. Paek, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 213105.
- [13] J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, P. Barbara, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 123112.
- [14] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A.M. Rao, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4632.
- [15] M.M. Kumar, M.L. Post, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114916.
- [16] H. Huang, O.K. Tan, Y.C. Lee, T.D. Tran, M.S. Tse, X. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 163123.
- [17] T. Doll, A. Fuchs, I. Eisele, G. Faglia, S. Groppelli, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators, B* 49 (1998) 63.
- [18] E. György, G. Socol, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 093527.
- [19] N. Wu, M. Zhao, J.G. Zheng, C. Jiang, B. Myers, S. Li, M. Chyu, S.X. Mao, *Nanotechnology* 16 (2005) 2878.
- [20] L.E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, P. Nelli, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators, B* 36 (1996) 381.
- [21] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 29 (2004) 111.
- [22] A. Von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [23] A. Labidi, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, M. Bendahan, M. Maaref, K. Aguir, *Sens. Actuators, B* 19 (2006) 374.