

Les matériaux pour capteurs chimiques

Nicole Jaffrezic-Renault, Christophe Pijolat, Alain Pauly, Jérôme Brunet, Christelle Varenne, Marcel Bouvet et Pierre Fabry

Summary

Materials for chemical sensors

A chemical sensor is composed of one part supplying chemical recognition coupled to one transducing system. At the recognition origin, interaction with the target chemical species is of two types, either electronic exchange, or ionic exchange. Two large classes of materials that can supply recognition proceed: metals and semiconductors giving rise to electronic exchange and ionic conducting materials giving rise to ionic exchange. This paper is structured in two large parts, emphasizing on materials inducing specific interactions: semiconductor materials (metallic oxides and molecular semiconductors) and ionic conductor materials.

In each part will be presented nature of materials, way of elaboration, mechanisms of interaction with target chemical species and associated response laws, applications and new developments.

Mots-clés

Capteurs de gaz, capteurs ioniques, oxydes métalliques, semi-conducteurs moléculaires, matériaux conducteurs ioniques.

Key-words

Gas sensors, ionic sensors, metallic oxides, molecular semiconductors, ionic conductor materials.

Un capteur chimique permet la traduction directe de la concentration d'une espèce chimique en signal électrique. Ces capteurs permettent donc le suivi en temps réel d'une espèce chimique dans un milieu gazeux ou liquide. Les domaines tels que l'environnement, le biomédical et l'industrie des procédés chimiques et agroalimentaires sont de forts demandeurs de capteurs chimiques et l'on peut s'attendre à de fortes demandes pour des applications grand public (domotique, automobile...).

Ce dispositif est constitué d'une partie assurant la reconnaissance chimique couplée à un système de transduction. A la base de la reconnaissance, l'interaction avec l'espèce chimique cible est de deux types : soit échange électronique, soit échange ionique. Deux grandes classes de matériaux qui peuvent assurer cette reconnaissance en découlent : les métaux et les semi-conducteurs donnant lieu à l'échange électronique et les matériaux échangeurs ioniques donnant lieu à l'échange d'ions. Les types de transduction électrique associés seront l'ampérométrie, la mesure de résistance et la potentiométrie. Afin d'optimiser la sensibilité, la sélectivité et la stabilité des capteurs obtenus, de nombreuses recherches sont menées sur de nouveaux matériaux sensibles et leur association avec le transducteur.

Les nouvelles technologies issues de la microélectronique ont permis de donner naissance à des microcapteurs, soit par miniaturisation des capteurs classiques, soit par de nouvelles méthodes de transduction issues des composants électroniques, les transistors par exemple. Dans ces microcapteurs, les matériaux permettant la reconnaissance chimique sont les mêmes que pour les capteurs classiques, seule la mise en forme diffère, les techniques de dépôt en couches minces sont alors utilisées (ex. : pulvérisation, CVD, sol-gel...). L'association de ces dispositifs miniaturisés avec un traitement du signal élaboré et des traitements

statistiques des données ont permis d'obtenir des systèmes basés sur des réseaux de capteurs tels que les « nez électroniques ».

L'article sera structuré en deux grandes parties, en mettant l'accent sur les matériaux à interactions spécifiques, les électrodes métalliques n'étant pas présentées :

- les matériaux semi-conducteurs : oxydes métalliques et semi-conducteurs moléculaires,
- les matériaux conducteurs ioniques.

Dans chacune de ces deux parties seront présentés la nature des matériaux, leur mode d'élaboration, les mécanismes d'interaction avec les espèces chimiques cibles et les lois de réponse associées, les applications et les nouveaux développements.

Les matériaux semi-conducteurs

Utilisation des oxydes métalliques comme matériaux semi-conducteurs pour la détection des gaz

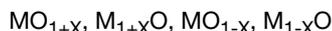
Il est connu depuis très longtemps (vers les années 50) que des oxydes métalliques peuvent présenter des variations de leurs propriétés semi-conductrices en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. On peut se référer aux différentes théories établies ensuite, portant par exemple sur la théorie électronique de la catalyse, ou plus généralement aux lois de l'adsorption. L'utilisation d'oxydes métalliques comme matériaux sensibles aux gaz a été introduite dans les années 60 par les chercheurs japonais. Ainsi, à peu près à la même période, Seiyama montrait que les variations de résistance électrique d'un film de ZnO permettaient de détecter des gaz réducteurs et Taguchi proposait le premier capteur de gaz à base d'une céramique poreuse de SnO₂.

De très nombreux matériaux semi-conducteurs ont ensuite été étudiés et utilisés pour la réalisation de détecteurs de gaz. Les oxydes métalliques constituent certainement la grande majorité des études réalisées depuis une vingtaine d'années. Cela va des oxydes simples, tels que NiO, ZnO, MgO, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, V₂O₅..., jusqu'aux composés à structures complexes comme certains oxydes ternaires, les perovskites, les matériaux piézoélectriques (titanates...). Il est hors de question de dresser ici une liste exhaustive de l'ensemble des oxydes métalliques étudiés avec une finalité de capteur de gaz. On peut pratiquement trouver dans la littérature des travaux sur tous les types d'oxydes, purs ou dopés, voire sur des combinaisons de plusieurs oxydes. Nous nous contenterons de donner les notions et principes de base pour l'utilisation de ces matériaux. Compte tenu que l'oxyde le plus utilisé est l'oxyde d'étain, un certain nombre de précisions et d'exemples concerneront plus particulièrement ce matériau.

Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques et réaction d'oxydoréduction

Les oxydes métalliques de formule générale MO peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie. Le caractère semi-conducteur de ces oxydes provient de cette aptitude à la sous ou sur-stœchiométrie. Ces écarts conduisent à la présence de défauts ponctuels plus ou moins ionisés dans les réseaux cristallins de ces oxydes. Il peut s'agir de lacunes anioniques ou de cations interstitiels qui libèrent des électrons et rendent le matériau semi-conducteur de type n, ou bien de lacunes cationiques ou d'anions interstitiels qui libèrent des trous d'électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p.

Selon la nature des défauts prédominants dans le solide, on peut retrouver les quatre formes d'oxydes :



(M : métal, O : oxygène, x : écart à la stœchiométrie). Les quatre types de solides sont représentés sur la figure 1.

Les oxydes a et b sont de type n et les deux autres (c et d) de type p. Par exemple, SnO₂ présente une tendance à être sous-stœchiométrique en oxygène (écriture SnO_{2-x}). Par

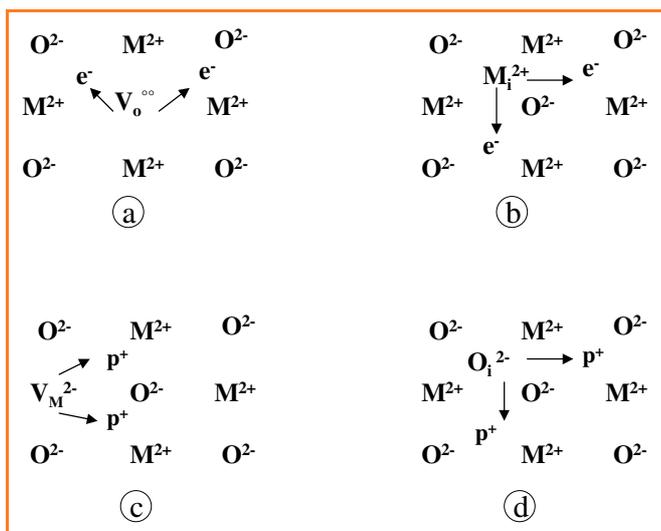
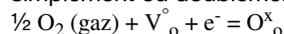


Figure 1 - Les quatre types d'oxydes métalliques semi-conducteurs : a) lacunes d'oxygène (type n) ; b) métal en position interstitielle (type n) ; c) lacune métallique (type p) et d) oxygène en position interstitielle (type p).

suite des lois sur les défauts ponctuels, les lacunes d'oxygène entraînent la présence d'électrons libres dans le réseau cristallin de l'oxyde, donc une augmentation de la concentration en porteurs libres, ce qui confère le caractère n du semi-conducteur.

Par réaction avec un gaz oxydant ou avec un gaz réducteur, l'oxyde métallique peut évoluer par augmentation ou par diminution de la valeur x représentant l'écart à la stœchiométrie. Ces interactions sont bien sûr à l'origine de variations des propriétés électriques des matériaux. L'action la plus significative est celle de l'oxygène. Tous ces oxydes métalliques sont en équilibre avec l'oxygène gazeux par l'intermédiaire de la loi d'action de masse faisant intervenir les défauts ponctuels. Dans le cas d'oxydes de type n à lacune d'oxygène (SnO₂, ZnO...), les atomes d'oxygène du réseau (notés O^x_o) sont en équilibre avec les molécules de O₂ gazeux et les lacunes d'oxygène dans le réseau, simplement ou doublement ionisées (notées V^o_o et V^{oo}_o) :



$$\text{donc : } [V_o^o] [e^-] P^{1/2}_{O_2} = K_p$$

et en appliquant la condition d'électro-neutralité, on obtient $[e^-] = k P^{-1/4}_{O_2}$

c'est-à-dire que la conductivité du matériau est uniquement dépendante de la pression partielle en oxygène. Dans le cas des lacunes d'oxygènes doublement ionisées, on a alors :



$$\text{donc : } [V_o^{oo}] [e^-]^2 P^{1/2}_{O_2} = K_p$$

et en appliquant la condition d'électro-neutralité, on obtient $[e^-] = k P^{-1/6}_{O_2}$.

Ce même type de calcul peut être appliqué aux quatre types d'oxydes métalliques présentés précédemment (défauts ponctuels et variation avec la pression partielle de l'oxygène).

États électroniques de surface, charge d'espace et adsorption gazeuse

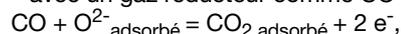
Pour le SnO₂, la largeur de bande interdite est de 3,5 eV et les niveaux donneurs sont les lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées. Comme dans tout semi-conducteur, une augmentation de la température entraîne un passage des électrons de ces pièges vers la bande de conduction. Au voisinage de la surface, le diagramme de bande est modifié par les états électroniques de surface, créant ainsi une zone particulière appelée zone de charge d'espace. Ceci peut être la conséquence des défauts intrinsèques de surface du matériau, mais aussi et surtout le résultat de l'adsorption d'atomes et de molécules étrangères. La modification de la zone de charge d'espace est reliée directement à l'extraction ou à l'injection d'électrons par des sites accepteurs ou donneurs. Lorsqu'une surface se charge, une double couche électrique apparaît avec une charge égale mais de valeur opposée. Ceci se traduit par une courbure des bandes dans le diagramme énergétique. La concentration d'électrons près de la surface dépend alors de la nature et de la concentration des gaz adsorbés sur la surface. Ceci est à la base des propriétés de détection de gaz par les oxydes métalliques.

L'adsorption d'oxygène sur un semi-conducteur de type n comme le SnO₂ conduit à un transfert électronique vers les molécules adsorbées et, par suite, à une diminution de la conductivité électrique. Ceci peut s'écrire selon l'équilibre : $\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- = O_{2-}^{adsorbé}$.

L'influence des autres gaz peut alors se traduire par deux effets majeurs. D'une part, par transfert direct de charge suite à l'adsorption comme décrit précédemment, mais

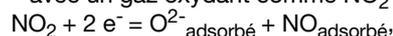
aussi par réaction chimique avec les espèces pré-adsorbées, en particulier les espèces oxygénées. Les réactions mises en jeu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. En reprenant l'exemple d'un semi-conducteur de type n comme SnO_2 , l'action des gaz peut être schématisée comme suit :

- avec un gaz réducteur comme CO :



ce qui entraîne une augmentation de conductance électrique, et en terme de zone de charge d'espace, cela se traduit par une diminution de la largeur de la zone désertée en électrons.

- avec un gaz oxydant comme NO_2 :



ce qui entraîne une diminution de conductance électrique, et en terme de zone de charge d'espace, cela se traduit par une augmentation de la largeur de la zone désertée en électrons. Le fonctionnement d'un capteur gaz à base d'oxyde métallique tel que SnO_2 peut par conséquent être schématisé comme suit : mesure des variations de résistance électrique d'un matériau dépendant de l'écart à la stœchiométrie x , donc de la pression partielle en oxygène et de la quantité d'oxygène adsorbée, cette dernière dépendant de l'ensemble des réactions d'oxydoréduction des gaz présents.

Effets de tailles de grains et complexité des matériaux polycristallins

Pour mesurer la conductance de tels matériaux polycristallins, il faut mettre en forme le matériau (céramique élaborée à partir de poudre frittée ou couche mince déposée sur un substrat), et disposer d'électrodes métalliques pour les contacts électriques. On constate que cette mesure électrique globale intègre différents phénomènes physico-chimiques que l'on peut schématiser en trois contributions principales : le grain lui-même, le joint de grain et l'interface métal/semi-conducteur localisée aux électrodes. Le dispositif électrique résultant peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs traduisant le comportement intrinsèque des grains reliés entre eux par des éléments résistifs et capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonctions métal/semi-conducteur et joints de grains). Par ailleurs, les capteurs de gaz basés sur le principe d'une variation de la résistance, selon l'adsorption de molécules gazeuses, fonctionnent généralement à température élevée, afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption (désorption de l'espèce détectée lorsque la concentration de celle-ci diminue dans la phase gazeuse). Typiquement, ces températures sont de l'ordre de 300 à 500 °C dans le cas du dioxyde d'étain. Or, la plupart des processus évoqués précédemment sont dépendants de la température. Le franchissement des barrières de potentiel aux interfaces est activé par la température. La variation de la conductivité intrinsèque du matériau avec la température peut présenter différentes allures, puisqu'elle résulte du produit de deux termes pouvant varier en sens inverses : la mobilité, μ , et la concentration, n , en porteurs majoritaires de charge q , des électrons dans notre cas. La conductivité s'écrit : $\sigma = n \cdot q \cdot \mu$. De plus, la majorité des phénomènes intervenant dans la chaîne décrite précédemment dépendent aussi de la présence d'espèces gazeuses dans l'atmosphère environnante. C'est bien sûr le cas pour l'adsorption sur le grain lui-même, phénomène *a priori* prépondérant pour les capteurs de gaz. Mais l'adsorption intervient aussi au niveau

des électrodes, et surtout au niveau des joints de grains. Ceux-ci présentent en effet une densité de défauts importante et, par suite, constituent des sites d'adsorption privilégiés vis-à-vis de certains gaz. Il faut aussi tenir compte des défauts extrinsèques de surface, tels que les groupements hydroxyles largement présents à la surface du dioxyde d'étain, ainsi que des effets catalytiques pouvant intervenir soit sur le matériau lui-même, soit sur les électrodes. On conçoit donc toute la complexité qui ressort de l'association de l'ensemble des phénomènes présentés ci-dessus, et de leurs évolutions respectives avec la température ou avec l'atmosphère gazeuse environnante. Cette complexité se manifeste en particulier avec l'obtention de courbes de conductance du dispositif, en fonction de la température ($G = f(T)$), pouvant présenter des maxima selon la nature et la concentration des gaz.

Exemples de développements industriels et d'applications

Les premiers brevets concernant ces matériaux ont été déposés en 1962 au Japon par Seiyama (ZnO) et par Tagushi (SnO_2). Leur exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro, capteurs TGS à base de SnO_2), destiné à la détection des fuites de gaz domestique. Cette société japonaise a ensuite proposé différentes versions de capteurs à base de SnO_2 pour les fours micro-ondes (1979), la détection des gaz de ville (1980), de l'hydrogène sulfuré (1981), du monoxyde de carbone (1983), ou encore des fréons (1989). Au total, on peut évaluer à plus de 80 millions le nombre de capteurs SnO_2 actuellement en usage au Japon.

Historiquement, les premiers développements ont été réalisés au Japon par la société Figaro (capteurs TGS). Ceci explique que la majorité des sociétés produisant des capteurs SnO_2 est située en Asie (5 ou 6 sociétés au Japon, Chine, Corée, Hong Kong...). En Europe, les développements sont plus récents ; les plus significatifs sont situés en Allemagne (UST), en Angleterre (capteurs) et en Suisse (Microsens et MiCS). Il est étonnant de noter que peu de transferts de technologies ont été effectués aux États-Unis (quelques petites sociétés).

Les premiers capteurs japonais (TGS) apparus sur le marché utilisent une technique de type céramique avec la réalisation de l'élément sensible sous forme de matériau fritté. La poudre sensible est déposée sur support poreux en céramique de forme tubulaire ($\varnothing = 1 \text{ mm}$ et $l = 3 \text{ mm}$) (figure 2). Le chauffage de cet élément sensible est réalisé grâce à un fil métallique bobiné à l'intérieur du tube. Les contacts électriques sont assurés par des fils métalliques fixés aux deux extrémités du tube avec des pâtes

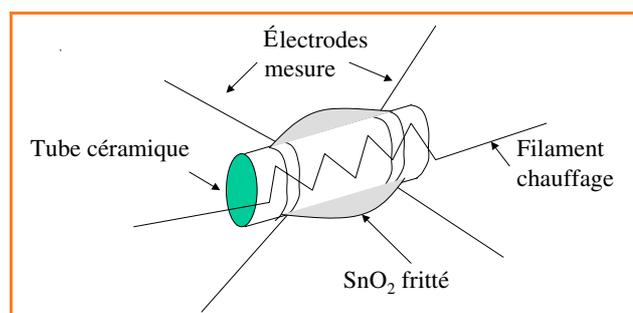


Figure 2 - Schéma d'un capteur TGS fritté : pâte déposée sur un tube céramique comprenant un filament chauffant.

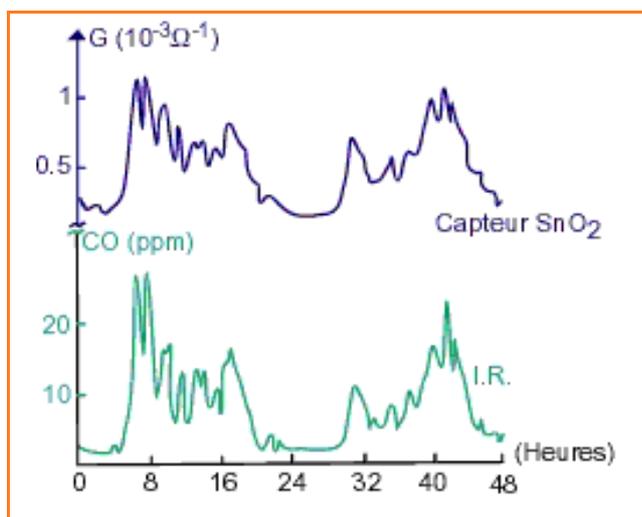


Figure 3 - Comparaison des réponses d'un capteur SnO₂ de type fritté et d'un analyseur IR spécifique du CO lors d'une expérimentation en centre ville.

conductrices. La dernière opération consiste au montage de l'élément sensible sur son support (élément supporté uniquement par les fils de connections) et à son encapsulation dans un boîtier perméable aux gaz (grille métallique) de 1 cm de diamètre environ.

Depuis, différentes évolutions de ce type de capteurs sont apparues sur le marché. La société Figaro propose en particulier des versions en couches épaisses ou en couches minces, qui permettent des miniaturisations importantes de l'élément sensible (gain de puissance consommée), de façon analogue aux développements relevant de la micro-électronique. Une version récente du capteur TGS incorpore une couche mince de SnO₂ déposée par une technique sol-gel. Cette couche est ensuite dopée au palladium de la même façon. Si les capteurs de type fritté présentent un certain nombre d'inconvénients liés à leur technique de fabrication (coûts, dimensions, reproductibilité...), ils offrent par contre généralement de bonnes performances pour la détection des gaz. Les grands domaines d'utilisations concernent le contrôle de pollution atmosphérique, la sécurité et l'hygiène en milieu domestique et industriel, le contrôle des procédés industriels, ou encore un ensemble d'applications liées à l'industrie agroalimentaire. La figure 3 donne un exemple lié à la pollution atmosphérique urbaine, donc essentiellement aux rejets automobile. Les capteurs de types frittés (procédé Armines mis en œuvre par la société Coreci) étaient placés sur un axe à grande circulation du centre ville de Lyon. Le signal des capteurs (intégration en quarts horaires) est comparé directement aux mesures obtenues avec un analyseur infrarouge réglé sur l'absorption de CO. On peut constater la très bonne corrélation des deux signaux, démontrant l'intérêt de tels capteurs pour le contrôle de la pollution urbaine, en particulier pour développer des réseaux de mesures intégrant un grand nombre de capteurs, donc permettant l'établissement de cartographie à maillage fin.

Le nez électronique, incluant un réseau de capteurs de ce type ayant des sensibilités différentes (température de fonctionnement et traitement chimique du matériau différents), associé à un traitement statistique des données, trouve de nombreuses applications, en particulier dans le domaine de l'agroalimentaire. La société Alpha-MOS

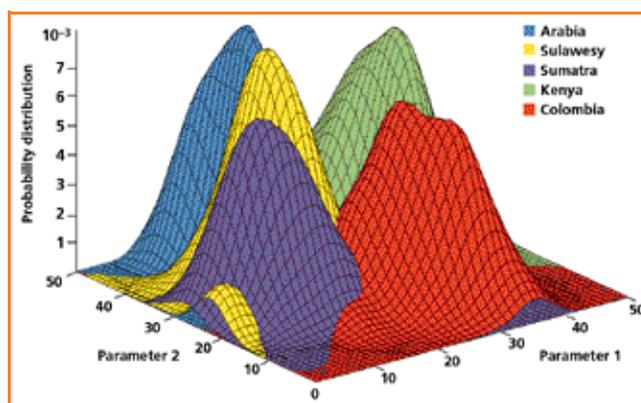


Figure 4 - Diagramme de reconnaissance de cafés de différentes origines par le nez électronique.

commercialise plusieurs appareils basés sur ce principe. La figure 4 présente un diagramme de reconnaissance de cafés de différentes origines.

Par opposition aux applications en instrumentation industrielle, les marchés de masses de type « grand public » imposent des spécifications qui ne peuvent être satisfaites qu'avec des technologies de type micro-électronique. Le capteur consiste toujours en un élément sensible déposé sur un substrat chauffant, mais les techniques de dépôts en couches minces et de micro-usinage sont ici utilisées pour réaliser des systèmes miniaturisés sur silicium. Un exemple est présenté figure 5. Ce capteur est actuellement développé par la société MiCS (MicroChemical Systems, Neuchâtel, Suisse) sur la base d'un brevet de la société Microsens et d'un transfert de technologie en provenance de Motorola. Les marchés visés par ces types de capteurs sont celui du CO (qualité de l'air, sécurité...), du CH₄ (sécurité en milieu domestique...), de l'automobile ou encore de systèmes de détection individualisés portables. L'intérêt majeur de la

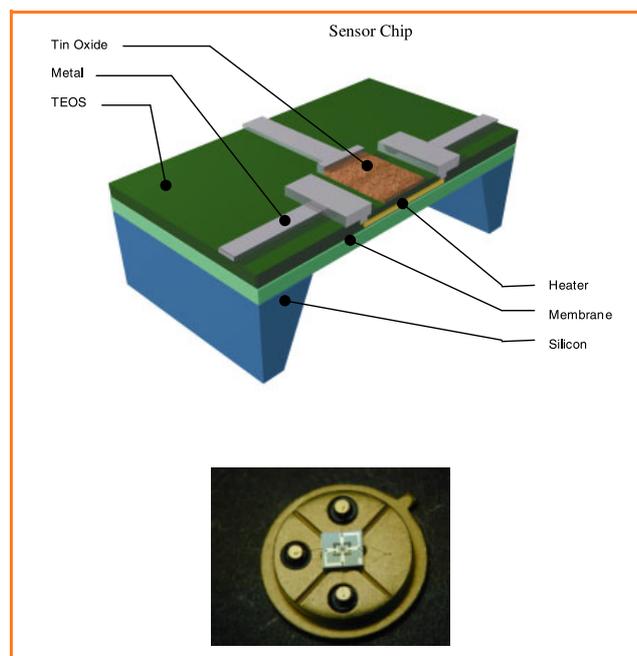


Figure 5 - Capteur de gaz développé par la société MiCS en technologie micro-électronique : élément chauffant et couches sensibles de SnO₂ déposés en couches minces sur une membrane de silicium (schéma et photo).

miniaturisation est d'obtenir un micro-capteur à très faible consommation électrique (quelques centaines de mW) et d'utiliser des technologies permettant des productions importantes de capteurs à bas coût. Les substrats de silicium sont amincis jusqu'à obtenir une membrane de quelques microns sur laquelle est déposée une couche mince métallique permettant de chauffer la couche sensible de SnO₂ jusqu'à 500 °C environ. Différentes techniques peuvent être utilisées pour déposer le SnO₂ en couche mince. Les techniques standards de la micro-électronique sont ensuite utilisées pour la réalisation des connexions électriques et pour l'encapsulation. La faible inertie thermique du système permet des modes de fonctionnement en cycles thermiques et, par suite, la maîtrise d'un certain nombre de problèmes liés à la sélectivité et aux interférents (influence de l'humidité en particulier). Les points délicats à maîtriser sont en relation, comme pour l'ensemble des autres capteurs, avec les étapes de validations et tests, la stabilité à long terme, la sélectivité et la reproductibilité par lots de capteurs.

Développements futurs

Les paramètres essentiels conditionnant les performances des capteurs de gaz sont la stabilité dans le temps des matériaux sensibles (en liaison avec l'électronique de traitement) et la sélectivité des dispositifs, qualité essentielle pour satisfaire de nombreuses applications. Il faut reconnaître que ces performances sont assez difficiles à satisfaire avec les oxydes métalliques, en particulier en liaison avec leur fonctionnement à haute température. Bien sûr, de très nombreuses études à caractère fondamental sont menées depuis plusieurs années pour modéliser les phénomènes et mieux les maîtriser. En particulier, de gros efforts de recherche ont été focalisés sur l'addition de dopants et/ou catalyseurs pour modifier les interactions des oxydes métalliques avec les gaz, et améliorer ainsi les sélectivités, voire les stabilités. Cependant, force est de constater que les progrès sont très lents, de par la complexité des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. En conséquence, la tendance actuelle est d'utiliser les éléments sensibles en l'état et de mettre en œuvre des dispositifs ou systèmes permettant d'améliorer les performances. La direction majeure concerne les développements de systèmes multi-capteurs intégrant différents éléments sensibles avec un traitement puissant des signaux (analyses multi-variables, réseaux neuronaux, reconnaissance de formes...). On conçoit que ces systèmes évolués ne peuvent être développés qu'avec des techniques de la micro-électronique ou voisines, avec l'intégration de plusieurs couches sensibles sur un même substrat, d'éventuels gradients de températures, et aussi des microprocesseurs permettant le traitement des informations directement sur la puce. Pour ces futurs développements, si la technologie micro-électronique semble incontournable, il conviendra aussi de disposer de différents éléments performants ou présentant des différences suffisantes pour être exploitées. Dans ce sens, la recherche de solutions permettant la séparation des gaz constitue une des préoccupations des divers acteurs. Les solutions simples consistent à filtrer les gaz en amont des éléments sensibles. On peut voir sur la *figure 6* un schéma du dispositif mis en œuvre par la société MiCS pour filtrer les gaz avec une charge de charbon actif inclus dans le boîtier d'encapsulation. Il est évident que les futurs capteurs devront intégrer de telles couches filtrantes déposées

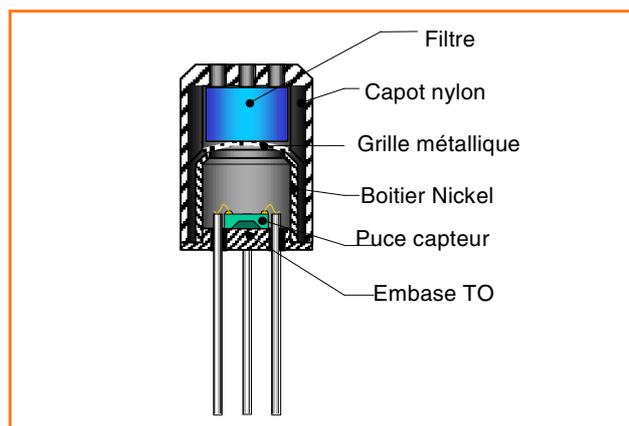


Figure 6 - Utilisation d'un filtre à charbon actif pour l'amélioration des performances (capteur MiCS).

directement sur les éléments sensibles. Plusieurs laboratoires travaillent sur de telles solutions, soit en couches minces, soit en couches épaisses. La difficulté de ces recherches est liée à l'élaboration des membranes de type céramiques déposées sur les oxydes métalliques, au contrôle de leur porosité, à l'incorporation éventuelle d'éléments actifs dans ces couches superficielles et de façon générale, à la maîtrise de l'ensemble des phénomènes de diffusions et d'interfaces dans ces systèmes multicouches.

Les semi-conducteurs moléculaires

Un cristal moléculaire se présente sous la forme d'un empilement de molécules selon une structure cristallographique précise. Les interactions entre molécules non polaires sont faibles. Elles sont du type Van der Waals et ont pour origine les interactions entre les dipôles induits au niveau des molécules constituant le cristal.

De nombreuses molécules ont été testées comme élément sensible d'un capteur de gaz à semi-conducteur : les polyacènes, la polyaniline, le polyacéthylène, ainsi que bien d'autres polymères électroactifs, les porphyrines, les phtalocyanines, etc.

Parmi ces différentes familles, les phtalocyanines (*figure 7*) sont les plus intéressantes pour l'application du fait de :

- leur bonne stabilité thermique,
- leur robustesse vis-à-vis des gaz, pourtant parfois chimiquement agressifs, que l'on souhaite potentiellement détecter (O₃, NO₂...),
- leur capacité à être sublimées pour former des couches minces,
- la grande quantité de phtalocyanines disponibles (polymères, dimères, monomères, substituées ou non au moyen de groupes chimiques variés...).

Le caractère semi-conducteur intrinsèque du matériau peut être théoriquement appréhendé au moyen d'un modèle électrochimique pouvant être résumé comme suit :

La génération des porteurs de charge intrinsèques au sein du cristal composé de molécules neutres A peut être représentée par l'équilibre :



L'énergie thermique ΔE_{int} nécessaire pour générer, dissocier et délocaliser les charges existant sur les molécules ionisées

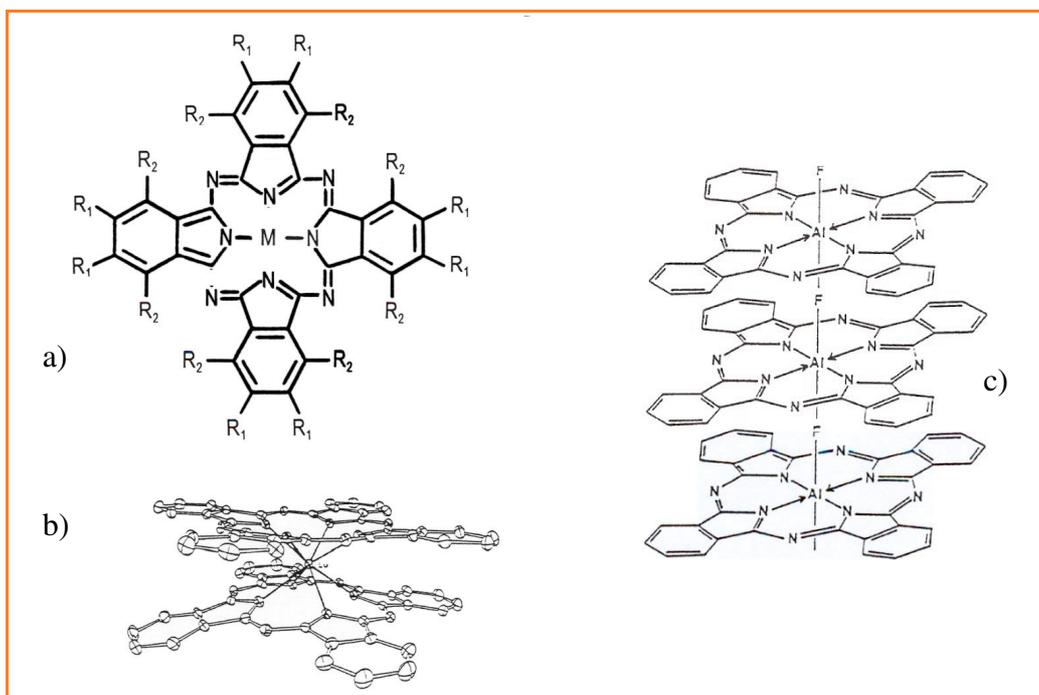


Figure 7 - Quelques phthalocyanines : a) Forme générale d'une molécule. M est un ion métallique en position centrale. R₁ et R₂ sont deux groupes substituants. Lorsque M = Cu et R₁ = R₂ = H, nous avons la molécule de phthalocyanine de cuivre notée PcCu ; b) Molécule de diphtalocyanine de lutécium notée Pc₂Lu ; c) Molécule d'une phthalocyanine polymère, la poly-fluoro-phthalocyanine d'aluminium notée (PcAlF)_n.

peut être estimée à partir des énergies d'oxydoréduction des espèces A en solution $E_{1/2,A}^{ox}$ et $E_{1/2,A}^{red}$:

$$\Delta E_{int} = E_{1/2,A}^{ox} - E_{1/2,A}^{red}$$

qui montre que, moyennant certaines hypothèses, la conductivité intrinsèque en fonction de la température a pour forme :

$$\sigma_{int}(T) = \sigma_o \cdot \exp(-\Delta E_{int}/2kT)$$

où $\sigma_o = [A] \cdot (\mu_{A^+} + \mu_{A^-}) \cdot e$

avec [A] : concentration en unités moléculaires (cm^{-3}), μ_{A^+} et μ_{A^-} : mobilités des charges + et - au sein du cristal ($\text{cm}^2/\text{V.s}$), et e : charge élémentaire de l'électron (C).

Sous l'influence d'un champ électrique, les charges délocalisées sont susceptibles de se mouvoir par saut dans le matériau depuis une molécule ionisée vers une voisine initialement neutre. Ils constituent les porteurs de charge intrinsèques du semi-conducteur. Du fait de la faiblesse des forces d'interactions intermoléculaires assurant la cohésion, la mobilité des porteurs de charge est de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ au sein d'un monocristal. Dans la gamme de températures classiquement utilisées pour une application capteur de gaz (25-250 °C), cette mobilité peut être considérée comme sensiblement constante ; ainsi, le facteur σ_o est indépendant de la température et la conductivité intrinsèque est thermiquement activée. L'énergie d'activation associée E_{act} peut alors être déduite de mesures expérimentales où le paramètre variable est la température, $E_{act} = \Delta E_{int}/2$. Le *tableau I* donne quelques valeurs théoriques et expérimentales d'énergies d'activation de quelques matériaux moléculaires.

On remarque que le modèle présenté donne un bon ordre de grandeur des énergies d'activation thermique. La conductivité électrique des phthalocyanines Pc₂Lu et PNcLu mesurée à température ambiante est supérieure de 5 ordres

Tableau I - Valeurs théoriques, $E_{théo}^{act} (= (E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red})/2)$, et expérimentales, E_{exp}^{act} , des énergies d'activation de la conductivité électrique correspondant à quelques matériaux moléculaires. Les valeurs expérimentales de la conductivité électrique sont données pour une température de 25 °C et pour un monocristal, sauf pour PNcLu (film mince).

PcH₂ : phthalocyanine « libre » ; PcCu : phthalocyanine de cuivre ; PcNi : phthalocyanine de nickel ; Pc₂Lu : diphtalocyanine de lutécium ; PNcLu : phthalonaphtalocyanine de lutécium.

Matériau moléculaire	$E_{théo}^{act}$ (eV)	E_{exp}^{act} (eV)	σ à 25°C ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)
Anthracène	1,65	2,2	$< 10^{-12}$
Pentacène	1,08	1,4	$< 10^{-12}$
PcH ₂	0,72	1,0	$< 10^{-12}$
PcCu	0,91	1,0	$< 10^{-12}$
PcNi	0,95	1,1	$< 10^{-12}$
Pc ₂ Lu	0,24	0,3	$6 \cdot 10^{-5}$
PNcLu	0,19	0,19	$2 \cdot 10^{-4}$

de grandeur à celle des autres phthalocyanines présentées. Ces dernières sont des isolants alors que Pc₂Lu et PNcLu sont des semi-conducteurs.

Action des gaz

Dans une application capteur de gaz à semi-conducteur, la méthode de détection la plus simple consiste à mesurer les variations de conductivité provoquées par la modification de l'environnement gazeux du matériau sensible. Il est alors intéressant de pouvoir disposer de matériau moléculaire que

l'on peut mettre sous forme de couches minces, par exemple par sublimation thermique sous vide. La réalisation de la structure sensible par dépôt sur un substrat isolant muni d'électrodes en métal est alors aisée.

Les gaz potentiellement détectables sont alors ceux susceptibles d'induire des réactions d'oxydoréduction réversibles avec les molécules constituant l'élément sensible. Ainsi, une oxydation du matériau moléculaire constitué de molécules de phtalocyanines PcM au moyen d'espèces acceptrices d'électrons A peut être traduite par l'équilibre chimique :



Ceci correspond à l'introduction d'une charge positive au sein de la couche mince de phtalocyanine que l'on peut appeler « trou » par analogie avec les semi-conducteurs minéraux. Il s'agit donc d'un dopage « de type p ». De même, une réduction du même matériau moléculaire au moyen d'une espèce donneuse d'électrons D peut être traduite au moyen de l'équilibre chimique :



Ceci correspond à un dopage « de type n ».

Tous les résultats expérimentaux montrent que les couches minces de matériaux moléculaires initialement neutres, telles que les couches minces de phtalocyanines, sont très sensibles aux gaz oxydants (O₂) et très oxydants (O₃, NO₂, Cl₂...). Par exemple, quelques ppb de NO₂ dans l'air induisent une augmentation très importante de la conductivité. Les résultats expérimentaux montrent également que ces mêmes couches minces sont quasiment insensibles aux gaz réducteurs (NH₃, CO...), même si ces derniers sont présents dans l'environnement du capteur à des concentrations supérieures à 1 %.

L'information délivrée par le capteur est pertinente si la variation de conductivité observée est une image fiable de la variation de la concentration en gaz que l'on souhaite détecter. En conséquence, la réaction chimique entre l'espèce gazeuse adsorbée et la molécule de phtalocyanine doit être rapidement réversible ; le complexe chimique créé entre les deux molécules ne doit donc pas être trop stable afin de permettre une réversibilité satisfaisante de la réponse du capteur. Ce critère est bien évidemment obtenu au détriment de la sensibilité de la détection. La température de travail de la couche mince est un paramètre souvent utilisé afin d'optimiser la détection dans le but d'obtenir un bon compromis entre les différents paramètres capteurs que sont le temps de réponse, la sensibilité, la réversibilité, la fiabilité et la reproductibilité. Dans ce contexte, les phtalocyanines sont potentiellement des matériaux intéressants pour l'application envisagée. En effet, leur conductivité est très fortement accrue en présence de gaz oxydants, la réversibilité peut être obtenue en utilisant une température de travail suffisamment élevée et leur insensibilité vis-à-vis des gaz réducteurs leur confère une forme de sélectivité. De nombreuses phtalocyanines sont sublimables sous vide, ce qui permet une mise en forme compatible avec les technologies classiques de la micro-électronique.

La figure 8 montre la conductivité en fonction du temps d'une couche de poly-fluoro-phtalocyanine d'aluminium maintenue à une température de 180 °C et soumise à des paliers de concentrations croissantes, puis décroissantes en

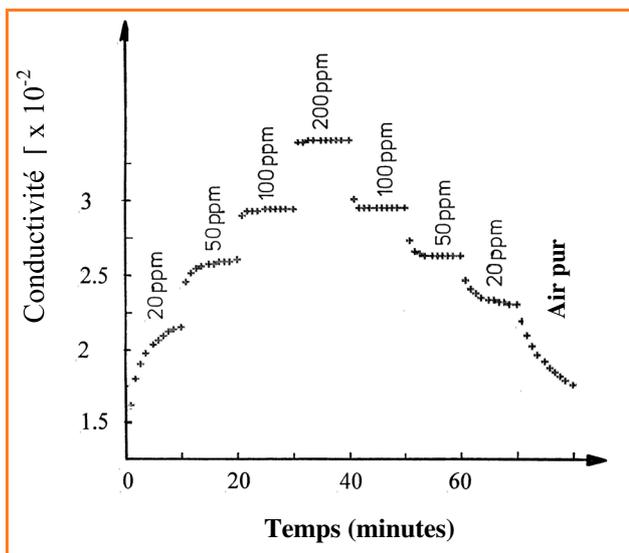


Figure 8 - Conductivité en fonction du temps d'une couche mince de (PcAlF)_n d'épaisseur 300 nm, maintenue à 180 °C et soumise à des concentrations croissantes puis décroissantes en NO₂ dans l'air.

NO₂ dans l'air. Ce test en paliers permet d'apprécier les sensibilité, réversibilité et temps de réponse. L'interaction entre un gaz oxydant G et la phtalocyanine PcM peut être décrite au moyen des équilibres successifs suivants :

Adsorption, Diffusion, Déplacement des espèces préalablement adsorbées	Transfert de charge	Délocalisation du porteur de charge
$G, PcM \rightleftharpoons (G_{ads}, PcM)$	\rightleftharpoons	$(G_{ads}^-, PcM^+) \rightleftharpoons (G_{ads}^-, PcM) + h$

où h est le porteur de charge positive extrinsèque issu du dopage de la couche mince de phtalocyanine au moyen du gaz oxydant.

Lorsque le dopage est efficace, c'est-à-dire lorsque la concentration en porteurs de charge extrinsèques est bien supérieure à celle des porteurs de charge intrinsèques, alors la conductivité présentée par la couche mince est théoriquement voisine de l'expression :

$$\sigma = \mu e [G_{ads}]^{1/2} [PcM]^{1/2} \cdot \exp[-(E_{1/2, PcM}^{ox} - E_G^{red})/2kT]$$

où : - [G_{ads}] est la concentration en molécules de gaz neutres adsorbées sur la surface de la couche mince,

- [PcM] est la concentration en unités moléculaires de phtalocyanines de la couche mince,

- E^{red}_G est la valeur de l'énergie de réduction associée à la molécule de gaz oxydant estimée au sein de la couche mince dans laquelle G a diffusé,

- μ est la mobilité des porteurs de charge positives extrinsèques.

A une température constante, moyennant l'hypothèse de l'utilisation du capteur sur une gamme de pression partielle de gaz « dopant » suffisamment limitée et à l'équilibre thermodynamique, la concentration en molécules gazeuses adsorbées peut être associée à la concentration en gaz présent dans l'atmosphère au moyen de l'isotherme de Freundlich qui indique que [G_{ads}] est proportionnelle à [G]ⁿ avec 0 < n < 1. Ceci permet de justifier les observations expérimentales qui indiquent qu'à une température constante, la conductivité d'une couche mince de

phtalocyanine est associée à la concentration en gaz extérieur selon une loi en puissance : $\sigma = k[G]^m$. Les énergies d'oxydation $E^{ox}_{1/2,PCM}$ des phtalocyanines les plus courantes ont été déterminées. Ainsi, la connaissance des énergies E^{red}_G pourrait permettre de prévoir l'efficacité du dopage d'une couche de phtalocyanine au moyen d'un gaz oxydant G donné. Malheureusement, nous ne disposons que de l'affinité électronique en phase gazeuse A_g associée aux différents gaz oxydants. Même si A_g et E^{red}_G sont théoriquement étroitement liées, il est très difficile de déduire des valeurs numériques fiables de E^{red}_G . Cependant, la connaissance des différences entre l'affinité électronique A_g de divers gaz oxydants et $E^{ox}_{1/2,PCM}$ correspondant à diverses phtalocyanines permet une prédiction qualitative de l'efficacité du dopage sur la conductivité des couches minces : le dopage est d'autant plus efficace que cette différence est faible. Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec ce qui est illustré *figure 9* : à une température donnée, une quantité de gaz NO_2 produit une modification de conductivité beaucoup plus importante sur une couche mince de $PNcLu$ et Pc_2Lu que sur une couche mince identique de $PcCu$. La sélectivité aux gaz peut alors en théorie être optimisée à partir de l'ingénierie moléculaire permettant d'adapter la structure moléculaire du matériau aux potentiels d'oxydoréduction des gaz. Cette adaptation peut être obtenue en changeant l'ion métallique central ou en changeant les substituants périphériques du macrocycle. Des substituants périphériques attracteurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz réducteurs, alors que des donneurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz oxydants.

Utilisation dans les capteurs de pollution atmosphérique gazeuse

L'extrême sensibilité des phtalocyanines vis-à-vis des gaz oxydants forts que sont le dioxyde d'azote et l'ozone en fait

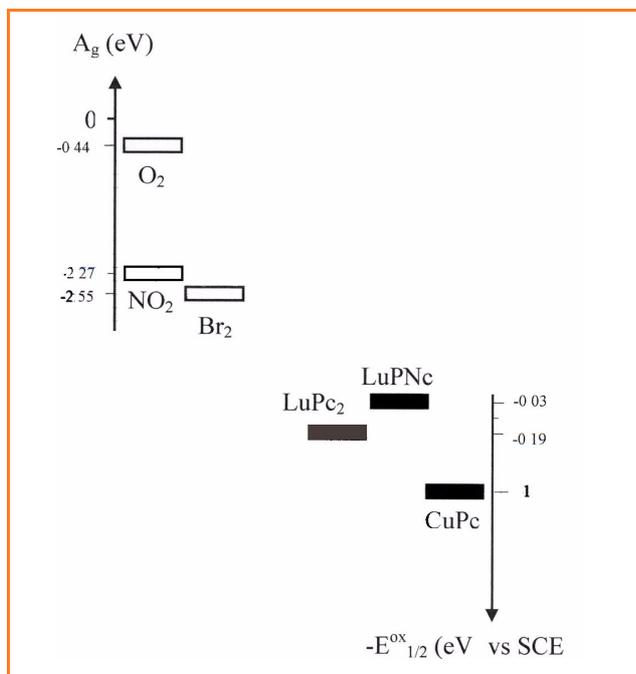


Figure 9 - Quelques valeurs d'affinités électroniques d'oxydants en phase gazeuse et énergies d'oxydation de quelques phtalocyanines mesurées en solution (par rapport à l'électrode au calomel saturé SCE).

des composés très intéressants en tant que matériau sensible d'un capteur de pollution atmosphérique gazeuse. Des capteurs à membrane sensible constituée d'une couche mince de 300 nm de phtalocyanine de cuivre ont été installés sur un site de mesure de la qualité de l'air du réseau AtMO Auvergne, au centre ville de Clermont-Ferrand. La *figure 10* montre la concentration en ozone (donnée en $\mu g/m^3$) relevée par les analyseurs du réseau, ainsi que le courant (en nA) traversant le capteur. On voit clairement que le courant relevé suit assez fidèlement la quantité en ozone. On peut également observer que la variation relative du courant est très importante, correspondant à des variations d'ozone couramment relevées en milieu urbain. Ces données illustrent le grand intérêt de l'utilisation des matériaux moléculaires tels que les phtalocyanines pour l'application envisagée.

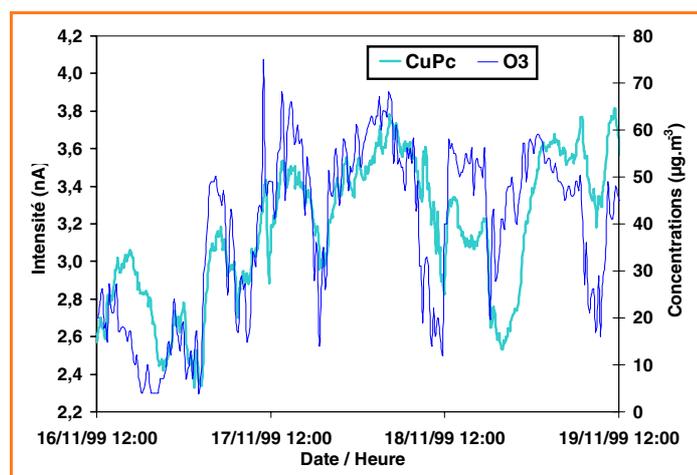


Figure 10 - Évolutions en fonction du temps :
 - de la concentration en ozone donnée en $\mu g/m^3$ (échelle de droite),
 - du courant en nA (échelle de gauche) traversant le capteur à membrane sensible constituée de 300 nm de phtalocyanine de cuivre maintenu à 50 °C et soumis à un flux constant de 100 L/heure d'air ambiant. Ces données ont été enregistrées sur un site du réseau de surveillance de la qualité de l'air AtMO Auvergne à Clermont-Ferrand.

Les matériaux conducteurs ioniques

L'utilisation des conducteurs ioniques comme éléments de base de capteurs chimiques n'est pas vraiment récente puisqu'elle remonte à l'électrode à pH (Cremer, 1906). Elle s'est développée ensuite avec la découverte des électrodes sensibles aux halogénures à base de sels d'argent (Kolthoff, 1937) et enfin avec la jauge à oxygène à base de zircon (Weissbart, 1961) qui est maintenant très utilisée dans le contrôle des combustions.

Ces conducteurs sont également appelés « membranes », mais il faut préciser que ce sont des membranes particulières, en ce sens qu'elles ne laissent s'échanger qu'un seul type d'ion, d'où leur nom de membranes sélectives ou spécifiques. Les capteurs les plus courants utilisant ces matériaux sont les ISE (« Ion Selective Electrodes »). Les divers capteurs à base de ces matériaux fonctionnent sur des principes qui reposent sur des propriétés d'échange assez différentes, mais la nature de la conduction joue un rôle de premier plan, que ce soit au niveau de la sensibilité aux espèces que l'on veut doser (les cibles), ou dans des phénomènes parasites qui limitent l'utilisation des capteurs (phénomènes d'interférence,

existence d'une part de conduction électronique...). Par ailleurs, elle joue un rôle prépondérant sur l'impédance du capteur.

Différents types de capteurs utilisant des conducteurs ioniques

Les capteurs sont des composants élémentaires qui remplissent une fonction de reconnaissance chimique. Lorsque les composants sont actifs (cas des capteurs dits « potentiométriques »), ils délivrent un signal électrique : ce sont des générateurs électrochimiques. Leur réponse est logarithmique, ils sont donc bien adaptés pour couvrir de larges gammes. Ils ne doivent cependant pas débiter de courant, par exemple sur le circuit électrique de mesure, car ce sont des générateurs fortement polarisables et le signal délivré serait alors entaché d'erreur. Ce point est essentiel pour l'appareil de mesure (millivoltmètre ou carte d'acquisition) qui doit avoir une très forte impédance d'entrée (supérieure à $10^{12} \Omega$).

D'autres capteurs se comportent comme des composants passifs, c'est-à-dire que l'utilisateur impose un signal électrique et la réponse est analysée. On distingue alors les capteurs ampérométriques (mesure d'un courant électrique), coulométriques (mesure d'une quantité de courant) et accessoirement conductimétriques (mesure de la résistance). Les capteurs ampérométriques et coulométriques ont des réponses linéaires, ils sont donc mieux adaptés pour suivre des fluctuations autour d'une valeur nominale.

Différents types de conducteurs ioniques

Les membranes à base de polymères

Elles sont utilisées dans certains capteurs potentiométriques, plus précisément dans les ISE. En effet, les polymères, lorsqu'ils sont pourvus d'une forte constante diélectrique, peuvent s'avérer être de bons solvants pour de nombreux sels et par un choix convenable, il devient possible d'avoir des propriétés de sélectivité. Le polymère doit alors avoir une température de transition vitreuse suffisamment basse pour faciliter la mobilité des ions, mais pas trop basse pour que la membrane garde de bonnes propriétés mécaniques compatibles avec l'utilisation. Le polychlorure de vinyle est le matériau de base le plus répandu (capteurs à alcalins et alcalino-terreux par exemple). Comme sa température de transition vitreuse est supérieure à l'ambiante (environ 80°C), il est nécessaire d'ajouter un plastifiant. Les polysiloxanes ont une température de transition vitreuse nettement plus basse (de l'ordre de -50°C) et sont plus avantageux de ce point de vue. De façon générale, pour rendre la membrane sensible à un ion particulier, elle est dopée par un complexant de l'ion cible. La membrane peut alors être pourvue d'une très bonne sélectivité car, comme on le verra plus tard, la sélectivité est en première approximation fonction du rapport des constantes de complexation. L'exemple le plus connu est la valinomycine qui complexe préférentiellement le potassium vis-à-vis du sodium ou du lithium qui sont nettement plus petits. La reconnaissance est donc en grande partie basée sur des effets stériques. Les éthers couronne ou les cryptands ont des propriétés similaires. Dans ces membranes, il importe que l'échange avec la solution analysée se fasse avec une seule espèce ionique (anion ou cation). Il convient alors de maintenir le contre ion dans la membrane, par exemple en utilisant une espèce hydrophobe (ex.

téraphénylborure de potassium). La tenue en température et dans les solvants organiques est un paramètre limitant les utilisations. Ces membranes sont préparées par des techniques de chimie de laboratoire.

D'autres polymères, comme le Nafion, sont utilisables en présence d'humidité. Ils sont utilisés surtout pour des capteurs à gaz (par exemple à hydrogène). Le fait que leur conductivité dépende de l'humidité peut s'avérer être un handicap, surtout pour les capteurs ampérométriques, car la chute ohmique à l'intérieur de la membrane est fluctuante.

Les verres

Les verres à base de silice sont essentiellement utilisés comme membranes d'électrodes à pH, mais aussi dans des ISE au sodium. Dans ce type de matériau, la conduction ionique se fait par les irrégularités du réseau du formateur (ex. SiO_2). L'ajout d'un modificateur (ex. oxyde d'alcalin) occasionne des ruptures de chaîne du réseau formateur et libère des cations (Na^+ ou autre alcalin), ce qui augmente la conductivité. Dans une première approche, on admet que la conductivité est proportionnelle à la concentration en ions mobiles, celle-ci dépendant du taux de dopage en modificateur. Selon la théorie dite de « l'électrolyte faible », il siège l'équilibre suivant au sein du matériau :



avec la constante $K = \frac{[\text{M}^+][\text{ResMO}^-]}{[\text{Res}][\text{M}_2\text{O}]}$.

Avec la relation d'électroneutralité entre la concentration en ions mobiles $[\text{M}^+]$ et celle en bouts de chaîne rompue $[\text{ResMO}^-]$, et en admettant que le modificateur M_2O est faiblement dissocié, on montre que la concentration en espèces mobiles, et donc la conductivité, dépend de la racine carrée de la concentration en modificateur. De façon générale, ces matériaux sont donc très faiblement conducteurs et l'impédance du capteur devient alors très élevée (elle peut atteindre de l'ordre du $\text{G}\Omega$). Le capteur est alors très sensible à l'effet de bruit électrique qui perturbe la mesure. De plus, pour diminuer cet effet, les constructeurs fabriquent des membranes très minces (environ $0,1 \text{ mm}$), ce qui les fragilise énormément. Par ailleurs, les sites de conduction ont des tailles inhomogènes et la sélectivité de ce type de membrane est souvent médiocre lorsqu'elle résulte de phénomènes d'échange entre la membrane et la solution analysée.

Plus récemment, la découverte des verres conducteurs par l'argent, à base de séléniures ou sulfures, ont ouvert de nouvelles perspectives car leur conductivité est nettement meilleure (près de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à l'ambiante). Ces verres permettent d'analyser différentes espèces, plus spécialement l'argent, mais aussi les métaux lourds qui forment des sulfures ou séléniures insolubles. La mise en forme des ISE à base de silicates est faite par des moyens relativement artisanaux (soufflage du verre en forme d'ampoule), mais les différentes techniques de dépôt de ces matériaux en couches minces (évaporation, pulvérisation cathodique, CVD et autres procédés chimiques) se prêtent très bien à la miniaturisation.

Les matériaux cristallisés

Ils offrent plusieurs possibilités au niveau de la réalisation de capteurs électrochimiques. Leur conductivité peut être très élevée, par exemple par élévation de température (de l'ordre de $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1000°C pour la zirconite), lorsque l'utilisation le permet (analyse des gaz). La plupart des

matériaux cristallisés sont sous forme de polycristaux (pressés ou/et frittés), exception faite pour LaF_3 qui est utilisé sous forme de monocristal (ce qui explique le coût relativement élevé des ISE à F⁻).

Pour qu'un ion puisse se déplacer dans une structure rigide, il doit y avoir des espaces disponibles dans son voisinage. Ces espaces sont offerts par les défauts de structure, défauts intrinsèques ou extrinsèques provoqués par des dopages appropriés. Les sites interstitiels se rencontrent plus particulièrement lorsqu'il existe une grande différence de taille entre les ions du cristal. C'est par exemple le cas des sels d'argent, Ag^+ étant souvent beaucoup plus petit que l'anion.

Le passage par des sites lacunaires du réseau est une autre possibilité de mobilité ionique. Lorsque ce type de défaut est intrinsèque (ex. désordre de Schottky causé par l'agitation thermique), la concentration est relativement faible. Pour augmenter la conductivité, ces matériaux sont généralement dopés par des éléments de valence différente, la compensation électrique se faisant alors par la création de lacunes. L'exemple le plus typique est celui de la zircone stabilisée (structure fluorite) : lorsque l'on dope ZrO_2 avec CaO (ou Y_2O_3), le cation dopant se met en position de substitution à Zr et, de ce fait, des sites anioniques restent vides. L'augmentation de la concentration en ions mobiles est limitée par la solubilité du dopant, mais la concentration peut devenir élevée. Dans le cas de la zircone dopée à environ 10 %, on obtient une concentration en lacunes de l'ordre de 5 mol.L^{-1} .

Au cours des années 70, d'autres familles de matériaux fortement conducteurs ioniques par les ions argent ou alcalin ont été développés, comme l'alumine β ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) où les ions Na^+ peuvent se déplacer dans des plans entre des couches de polyèdres d'alumine reliés entre eux par des ponts oxygène. Les conductivités sont alors relativement élevées dès la température ambiante (de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Dans les structures de type Nasicon (« sodium (Na) super ionic conductor ») comme $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, les ions Na^+ se déplacent à travers des tunnels tridimensionnels, de taille calibrée. La taille des sites de conduction est modifiable par un choix convenable de la composition, notamment en remplaçant Zr par des cations de taille différente (ex. Ti ou Ge permettent d'obtenir une conduction sélective par Li^+). Il apparaît clairement que ce type de matériau est prometteur pour la sélectivité de membranes d'ISE. L'alumine β ne peut pas être utilisée dans ce but car la pénétration de l'eau dans les plans de conduction détruit la structure. Ces conducteurs cationiques sont également utilisables dans des capteurs à gaz potentiométriques, voire ampérométriques, par utilisation d'une phase intermédiaire (capteurs dits « de deuxième espèce »), mais dans ce cas, leur propriété de sélectivité n'est pas mise à profit.

Enfin, on peut signaler quelques matériaux à conduction protonique utilisables pour des capteurs à gaz. Le HUP (hydrogénophosphate d'uranyle) est un bon exemple. Comme leur conductivité varie généralement avec l'humidité, ils sont plutôt utilisés dans des systèmes potentiométriques.

Parmi les avantages des membranes cristallisées, on peut signaler les possibilités de mises en forme adaptées à des applications spécifiques (figure 11 pour des ISE). Elles nécessitent cependant des moyens d'élaboration assez spécialisés (moules, presses, outils diamantés). Les pastilles sont élaborées à partir de poudres co-broyées ou obtenues

par de la chimie sol-gel. Les techniques de couchage par sérigraphie, très prometteuses pour ce type de membranes, sont en cours de développement.

Description des capteurs potentiométriques à ions (ISE) (figure 11)

Les capteurs de ce type les plus simples au niveau du fonctionnement sont dits de **première espèce**. L'espèce analysée s'y échange directement à l'interface avec les ions mobiles de la membrane. Pour capter le signal, il convient de réaliser une chaîne avec une succession de matériaux

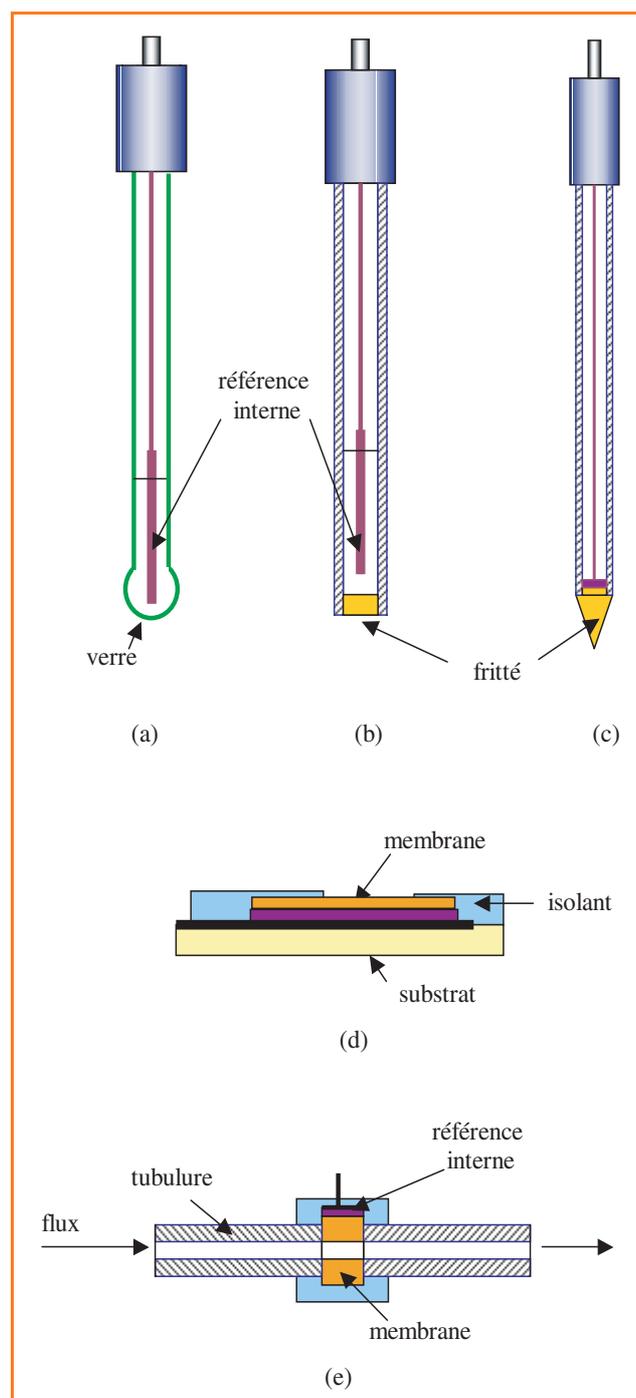


Figure 11 - Schémas de principe d'ISE : a) électrode de verre ; b) électrode à membrane solide ; c) en forme de pointe ; d) en couche mince ; e) tubulaire (mesure sous flux).

échangeant des espèces communes. On peut prendre les exemples suivants :

Ag/AgF/LaF₃/F⁻ en solution/référence,

Ag/AgCl/Cl⁻, Na⁺ (système interne)/verre Na⁺/Na⁺ en solution/référence.

La référence utilisée est généralement une électrode au calomel ou Ag/AgCl en solution KCl avec jonction liquide. Le calcul de la tension prise par la connexion (Ag dans les cas ci-dessus) est basé sur l'établissement d'équilibres à chaque interface ainsi qu'au sein de chaque matériau. Dans le cas des membranes fortement conductrices ioniques, la concentration en espèces mobiles dans la membrane étant très forte, on peut admettre qu'elle reste constante et que le potentiel électrique interne de la membrane soit uniforme (macroscopiquement) au sein du matériau. Toute modification de la concentration de l'espèce dans la solution analysée entraîne alors une modification du potentiel électrique interne dans la membrane. Cette variation de potentiel à une interface est donc transmise à l'autre interface du même matériau et ainsi de suite, jusqu'à la connexion où siège un équilibre redox (référence interne) :



Dans cette description, la réponse idéale obéit à la loi de Nernst pour les ions cibles *i* (de charge *z_i*). En présence d'ions interférents *k* (de charge *z_k*), ceux-ci peuvent pénétrer légèrement dans la membrane et influencer la réponse. La tension mesurée est alors donnée par la relation empirique de Nickolskii :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_k K_{i,k} (a_k)^{z_i/z_k} \right]$$

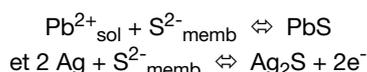
Les coefficients *K_{i,k}* sont appelés coefficients de sélectivité (ou d'interférence). Eisinger (1937) a proposé un modèle basé sur les échanges entre *i* et *k* à l'interface et il a montré que ces coefficients peuvent être reliés à une constante d'équilibre d'échange des ions *i* et *k*, ainsi qu'au rapport des coefficients de diffusion de *k* et *i* au sein de la membrane :

$$K_{i,k} = K_{\text{ech}} \frac{D_k}{D_i}$$

On comprend alors l'intérêt de disposer de membranes ayant une conduction ionique sélective. Ce modèle a, par exemple, été vérifié sur des membranes à base de Nasion. Dans les **capteurs de deuxième espèce**, l'ion mobile de la membrane réagit avec l'ion analysé pour donner une phase intermédiaire insoluble. Le cas échéant, cette phase intermédiaire peut être rajoutée dans la membrane. C'est ce qui se passe typiquement avec des membranes conductrices par l'argent et sensibles aux métaux lourds ou de transition. On peut donner l'exemple d'une ISE sensible aux ions Pb²⁺ utilisant un sel d'argent conducteur par Ag⁺ et dopé par PbS :

Ag/Ag₂S+PbS/Pb²⁺ en solution/référence.

Dans ce cas, les équilibres des échanges sont les suivants :



Par le calcul, on obtient encore la loi de Nernst, à condition que l'activité de la phase PbS (minoritaire dans Ag₂S) soit constante, quelles que soient les conditions de mesure. En présence d'espèces interférentes, comme M²⁺, il y a aussi tendance à la formation de MS à la surface et donc apparition d'une sensibilité à M²⁺ par un mécanisme similaire. Des modèles ont été proposés, essentiellement sur

les électrodes à halogénures basées sur ce principe, montrant que le coefficient d'interférence est relié au rapport des constantes de solubilité *K^s* des sels LS (L²⁺ : ion cible) et MS (M²⁺ : ion interférent) :

$$K_{L,M} = \frac{K_{LS}^s}{K_{MS}^s}$$

Cette relation montre que les interférences peuvent être très faibles ou très fortes selon la cible. Le mercure est par exemple un interférent fort dans ce type de membrane car le sulfure ou le sélénure de Hg sont extrêmement peu solubles. Les membranes utilisées sont essentiellement à base de sels d'argent insolubles (halogénure, sulfure, sélénure) dopés avec le sel du cation cible correspondant. Depuis quelques années, de nouveaux verres ont été proposés en substitution de ces sels. La mise en forme, comme nous l'avons signalé, se prête alors mieux à la miniaturisation.

Bien que les matériaux soient très différents, les capteurs **à base de polymères dopés** peuvent également être rangés dans cette classification. Mais dans ce cas, l'interférence est à relier au rapport des constantes de complexation avec le ionophore de l'ion cible et de l'ion interférent. A ce niveau, on peut citer les caractéristiques des éthers couronne pour lesquels la taille de la cavité joue un rôle essentiel dans la sélectivité, ainsi que la nature des atomes dans la structure de l'éther couronne (O, avec substitution par N ou S). La littérature est très riche en ce domaine.

Dans tous ces capteurs ioniques, qu'ils soient de première ou de deuxième espèce, la limite de détection est souvent fixée par la solubilité de la membrane, ou par les interférences, par exemple celle du proton ou des ions OH⁻ de l'eau. Ainsi, pour les électrodes utilisant une membrane de verre conductrice par des ions alcalins, la réponse sera du type :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{A^+} + K_{A,H} a_{H^+})$$

Dans le cas des ISE à Na⁺, *K_{Na,H}* peut atteindre 10². On voit que la limite de détection sera alors de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ à pH = 7, mais elle passe à 10⁻³ mol.L⁻¹ s'il passe à 5. On remarquera à ce propos que pour les verres des électrodes à pH, qui sont conducteurs par ions alcalins, le coefficient *K_{A,H}* est extrêmement élevé : de l'ordre de 10¹³. Si l'on se réfère aux protons comme ions cible, le coefficient correspondant devient l'inverse et donc égal à 10⁻¹³, ce qui est extrêmement faible. Cette interférence fixe d'ailleurs la limitation d'utilisation aux fortes valeurs de pH, par exemple en milieu NaOH ou KOH. Il convient de signaler que dans ce cas, le phénomène d'interférence n'est pas dû à la pénétration des protons dans la membrane, comme le suggérerait le modèle de Eisinger, mais à des réactions de surface, à cause du rôle amphotère des groupements silanols à la surface de la silice.

Description des capteurs potentiométriques à gaz (figure 12)

Les capteurs les plus répandus sont les **capteurs de première espèce**, telle la jauge à oxygène à base de zircone. Ce capteur, découvert dans les années 60 et utilisé ensuite dans les industries métallurgiques (dosage de l'oxygène dans les aciers fondus), est aujourd'hui intégré dans de nombreux véhicules pour l'optimisation de la combustion, par analyse des gaz d'échappement (réglage de la

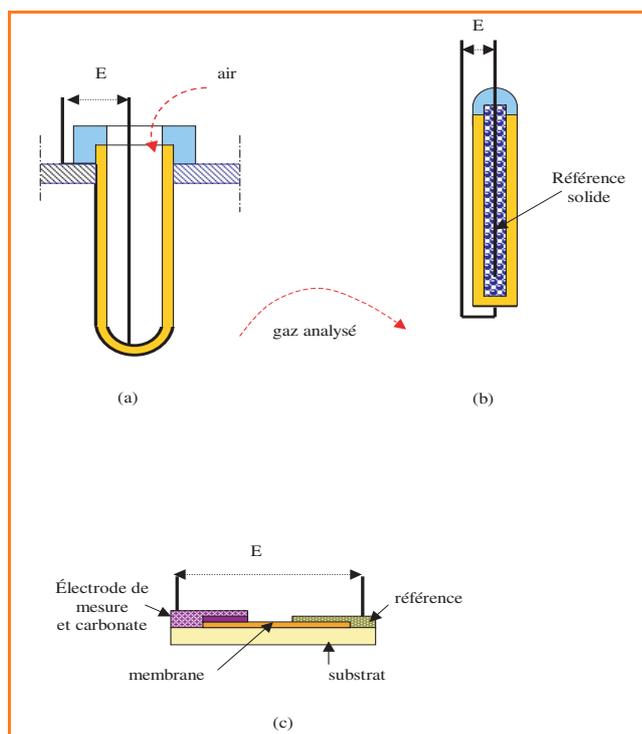


Figure 12 - Schémas de principe de capteurs à gaz : a) jauge à oxygène à référence air ; b) jauge à oxygène à référence solide ; c) capteur à CO₂ de type « ouvert ».

stœchiométrie). La chaîne électrochimique est relativement simple :

Pt, O₂(P₁)/O²⁻ (zircone)/O₂(P₂), Pt.

A chaque interface (électrode) s'établit l'équilibre :



et la tension délivrée entre les deux électrodes est égale à :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Si l'une des pressions d'oxygène est connue (exp. celle de l'air), alors la tension permet de déterminer l'autre (figure 12a). Certains capteurs utilisent un système de référence solide (ex. Pd-PdO, figure 12b), ce qui évite d'avoir des atmosphères gazeuses séparées et facilite la technologie au niveau de l'étanchéité. La tension délivrée par le capteur est alors du type :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln(P_m)$$

où E° dépend des propriétés thermodynamiques du système Pd-PdO (ΔG° de formation de l'oxyde). Bien entendu, le système Pd-PdO doit être isolé du gaz pour éviter le déplacement de l'équilibre (ex. oxydation du métal), ce qui détruirait le système de référence.

Sur un schéma similaire, on peut citer des capteurs à halogène (chlore, brome) qui utilisent des membranes conductrices par l'halogénure correspondant. D'autres capteurs ont également été étudiés pour l'analyse de l'hydrogène par utilisation d'un conducteur protonique.

La limite de détection de ce type de capteurs est de l'ordre de 10⁻⁶ voire 10⁻⁷ bar au mieux. Elle est surtout due aux équilibres parasites entre le gaz analysé et les pièces constituant le capteur ou l'enceinte gazeuse de mesure, mais il n'y a pas d'obstacle théorique pour atteindre des

valeurs nettement plus faibles (10⁻¹⁵ bar), sauf à haute température comme on le verra plus loin.

Pour ce type de capteurs à gaz, il n'y a pas eu de véritables études des phénomènes d'interférence, sans doute parce que le problème ne s'est jamais réellement posé. Néanmoins, selon une modélisation basée sur un modèle similaire à celui de Einsenman, le coefficient est encore fonction d'une constante d'échange entre les espèces et du rapport des coefficients de diffusion. On peut utiliser ce modèle pour interpréter le fonctionnement de capteurs à oxygène utilisant des membranes conductrices par ions fluorures ou chlorures (PbSnF₄, LaF₃, SrCl₂-KCl etc.).

Les capteurs appelés de **deuxième espèce** sont légèrement plus compliqués au niveau du fonctionnement. L'espèce gazeuse analysée ne donne pas lieu directement à un échange avec la membrane conductrice, celui-ci se fait par l'intermédiaire d'une phase additive. On peut donner l'exemple des capteurs à CO₂ pour lesquels de nombreuses recherches sont faites actuellement, étant donné le très large champ d'applications (figure 12c). On utilise pour cela une membrane conductrice par ion argent ou alcalin (alumine β, ou Nasion au sodium ou au lithium etc.). Dans ce cas, la phase additionnelle est un carbonate. La chaîne électrochimique est alors la suivante :

Me, O₂, CO₂, Na₂CO₃/Na⁺ (membrane)/référence.

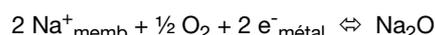
A cause des problèmes de stabilité sous atmosphère humide, le carbonate de sodium est généralement utilisé avec BaCO₃. Avec une membrane conductrice par le lithium, le carbonate de lithium est en revanche plus stable et peut être utilisé pur. La loi de réponse est :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [P_{\text{CO}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{1/2}]$$

Pour le système de référence, la meilleure solution consiste à utiliser une référence sensible à l'oxygène, auquel cas le capteur est insensible aux fluctuations de pression d'oxygène. Les capteurs sont alors dits « ouverts » et la réponse devient :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [P_{\text{CO}_2}]$$

Dans la plupart des systèmes publiés, une simple électrode métallique est utilisée, en posant comme hypothèse l'existence de l'équilibre à la référence :



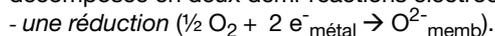
Pour que la tension soit stable, il faut que l'activité de Na₂O soit constante, par exemple si la phase est pure. A ce niveau, se pose alors un problème purement théorique : cette phase n'est pas observée physiquement, on suppose alors qu'elle est dissoute dans la membrane (ex. le Nasion). Des systèmes plus élaborés ont été proposés par J. Maier (1994), permettant de conduire les calculs thermodynamiques sur des bases plus concrètes, avec l'utilisation de titanates de sodium, par exemple pour établir l'équilibre à l'interface :



Il est difficile aujourd'hui de trancher sur le choix de la référence car il n'y a pas eu d'études comparatives de longue durée sur la stabilité des réponses. Ce type de capteur ouvre néanmoins de larges horizons car on peut proposer un certain nombre de systèmes similaires (ex. pour les oxydes d'azote et de soufre). Des études systématiques des interférences restent néanmoins à accomplir.

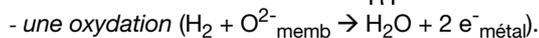
Enfin, dans cette catégorie, on peut évoquer les **capteurs à tension mixte**. Ils sont d'une conception relativement

récente. Dans ce cas, un matériau conducteur par une espèce est également utilisé pour doser une autre espèce. On peut prendre l'exemple d'un capteur à hydrogène utilisant une membrane de zircon. L'électrode de mesure est alors le siège d'une réaction chimique qui peut être décomposée en deux demi-réactions électrochimiques :



Si cette demi-réaction a une cinétique de transfert d'électron assez lente, la tension de l'électrode obéit à une loi du type :

$$i_{\text{ox}} = i^0 \exp \frac{\alpha n F (E - E_{\text{th}})}{RT}$$



Cette demi-réaction peut être ralentie, par exemple par la diffusion de H_2 à travers le métal de l'électrode, le courant atteint alors une limite qui est proportionnelle à la pression de H_2 :

$$i_{\text{red}} = A \cdot P_{H_2}$$

Les deux courants sont de signes opposés et le courant total reste nul. En égalisant les deux relations, on voit que la réponse est encore de type logarithmique, mais la pente ne correspond plus à celle que prévoit la loi de Nernst ; elle dépend des coefficients α et n qui sont des paramètres de la cinétique de transfert :

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln P_{H_2}$$

Un certain nombre de capteurs basés sur un mécanisme similaire sont en cours d'étude pour doser diverses espèces gazeuses. C'est une voie assez prometteuse, mais le fonctionnement repose sur des cinétiques de réactions d'électrodes qui peuvent fluctuer avec le temps (modifications chimiques ou physiques dues au vieillissement).

Description des capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques ont un fonctionnement qui rappelle le précédent, mais avec l'intervention d'une seule espèce électro-active. Dans ce cas, on utilise un générateur extérieur à tension imposée et on mesure le courant. Celui-ci sera proportionnel au flux d'espèce électro-active qui se présente à l'électrode (bilan de Faraday). La cinétique d'apport de cette espèce à l'interface avec la membrane est artificiellement ralentie, par exemple par l'ajout d'un matériau poreux (céramiques ou verres frittés poreux) sur l'électrode ou par un boîtier perforé (figure 13a et 13b). Le régime est alors celui d'une diffusion limitée par le facteur géométrique du trou ou de la porosité. Dans ce cas, le courant limite est proportionnel au gradient de pression. Lorsque la tension est choisie convenablement, la pression de l'espèce est nulle à l'interface, le courant devient alors proportionnel à la pression à l'extérieur du capteur.

Ce type de capteur est commercialisé pour des capteurs à oxygène, avec utilisation de la zircon. Ce matériau est intéressant car la chute ohmique reste faible. Bien entendu, il fonctionne aussi à haute température. La miniaturisation est envisageable, par exemple par sérigraphie.

Un capteur à chlore a également été proposé sur ce mode, par utilisation d'alumine β à l'argent. La diffusion du chlore est ralentie par une barrière de diffusion rajoutée et la réaction à l'électrode de mesure conduit à la formation de $AgCl$. Cette formation modifie cependant la surface de réaction. Un

ré-étalonnage ou/et une inversion de courant pour consommer ce produit devient nécessaire. On voit sur cet exemple qu'utiliser des systèmes de « première espèce » pour ce type de capteur n'est pas une nécessité absolue.

On peut, par ailleurs, signaler des capteurs de type dit « **pile à combustible** ». La plupart d'entre eux utilisent des électrolytes liquides. Le principe est relativement similaire au précédent (limitation de l'arrivée d'espèce électro-active par une barrière de diffusion) mais, dans ce cas, la contre électrode utilise un autre couple, à potentiel redox négatif par rapport au couple de l'espèce analysée. Pour simplifier le principe, on peut dire que le capteur forme une pile que l'on fait débiter sur elle-même, par exemple en court-circuit. Il y a alors consommation de l'espèce électro-active sans cesse renouvelée (d'où la terminologie pile à combustible). Le couple redox de la contre électrode est également consommé ; pour cela, on utilise une contre électrode de masse suffisante pour augmenter la durée de vie du capteur et qui est capable de délivrer une tension redox très stable, même sous passage du courant (exp. $Pb/PbSO_4$). On peut citer des capteurs à oxygène fonctionnant à température ambiante, avec une solution acide ou basique. D'autres capteurs (à H_2S , H_2 , CO , Cl_2 , NH_3 etc.) ont également été développés.

Quelques nouveaux capteurs ont été proposés dans cet esprit, mais sans que la contre électrode soit un système bien tamponné en quantité de matière. Le principe repose sur une dissymétrie (électrodes de natures différentes) avec une mesure du courant de court circuit. Dans ce cas là, les lois sont généralement empiriques et des étalonnages sont nécessaires. Divers conducteurs ioniques, comme les conducteurs protoniques, ont été testés dans cette optique.

Description des capteurs de type coulométrique

Les capteurs de ce type ont un fonctionnement un peu plus complexe. On utilise une petite enceinte, par exemple

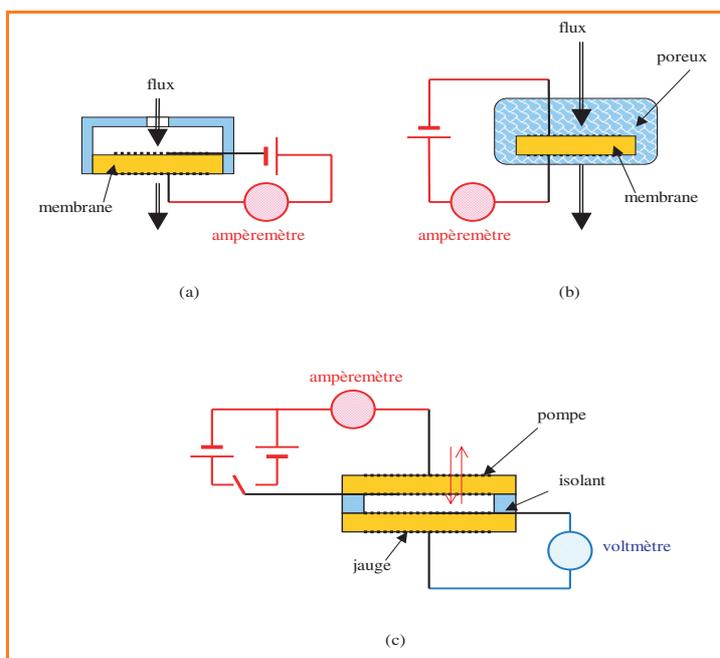


Figure 13 - Schémas de principe de capteurs à oxygène : a) ampérométrique avec perforation de l'enveloppe et b) avec poreux ; c) coulométrique avec deux pastilles de zircon (pompe et jauge).

parfaitement étanche (figure 13c). Par passage d'un courant à travers le conducteur ionique (ex. la zircone pour un capteur à oxygène), on procède à un appauvrissement dans un premier temps, jusqu'à obtenir un niveau de pression partielle négligeable. Puis, par inversion du sens de courant, on procède au remplissage jusqu'à atteindre un niveau de pression partielle égale à celui de l'extérieur ($E = 0$). La quantité de courant permet de déterminer la quantité de gaz électro-actif introduit par pompage, donc la pression partielle à l'extérieur. Si l'on travaille à courant constant, il suffit de mesurer le temps, selon la relation établie par exemple pour l'oxygène :

$$P_{O_2} = \frac{RTIt}{4FV^o}$$

où V^o est le volume de l'enceinte close. Il est soit connu, soit déterminé par un étalonnage. Là encore, la réponse est linéaire, donc plus précise pour suivre des variations de pression autour d'une valeur nominale. Le capteur au fonctionnement le plus rigoureux est celui représenté sur la figure 13c où l'on dispose d'une partie destinée au « pompage », l'autre à la mesure comparative (partie « jauge »). Une valeur élevée de la conductivité de l'électrolyte n'est pas un critère essentiel dans ce cas ; en revanche, l'étanchéité doit être de bonne qualité car tout flux dû à une fuite perturbe la valeur mesurée. On peut signaler que dans certaines configurations, il n'y a pas de système d'inversion de courant (système plus simple à gérer), la configuration est similaire à celle d'un capteur ampérométrique (figure 13a). Le courant ne sert qu'à vider l'enceinte et le remplissage se fait par un petit orifice. Celui-ci doit être suffisamment petit pour ne pas perturber la mesure du temps, et suffisamment gros pour que le remplissage se fasse sur une durée raisonnable.

Ces dispositifs coulométriques ne permettent malheureusement pas de faire des mesures en continu, ils sont donc assez mal adaptés pour être intégrés dans des boucles de régulation.

Paramètres influant la conductivité

Comme on l'a signalé, le taux de dopage des matériaux joue un rôle prépondérant sur la conductivité. Quel que soit le mécanisme de conduction (par saut ou par relaxation de la structure dans les matériaux amorphes), plus la température est élevée et plus la conductivité l'est aussi. Les conducteurs cationiques sont généralement meilleurs conducteurs que les anioniques, surtout à température proche de l'ambiante. Ainsi, pour les oxydes, il est généralement nécessaire de faire travailler les capteurs à des températures supérieures à 500 °C.

La présence d'une légère conduction électronique au sein de la membrane est un phénomène souvent passé sous silence dans la description des capteurs potentiométriques. Pour les capteurs ioniques (ISE), cette conduction n'a pas une très grande influence, elle est généralement rencontrée dans les membranes à base de sels d'argent. Il peut y avoir une influence si la solution analysée comporte un couple redox. Le capteur peut alors être le siège d'une tension mixte fixée par deux réactions simultanées d'échange à l'interface : un échange ionique direct et un échange électronique avec un couple redox fixant le potentiel de la membrane. Le couple le plus rapide impose alors la réponse.

L'influence de la nature du gaz environnant la membrane joue un rôle prépondérant de ce point de vue. La part de conduction électronique est fixée par la pression partielle de

l'espèce électro-active (figure 14). Aux basses pressions partielles, la membrane tend à être réduite et il en résulte un excès d'électrons libres dans le solide. Une conduction électronique de type n peut alors apparaître. Aux fortes pressions partielles, le matériau tend à être oxydé et il en résulte un excès de trous d'électrons qui confère à la membrane une part de conduction électronique de type p. Le domaine pour lequel la conduction ionique est prépondérante est appelé domaine électrolytique. Il est d'autant plus large (dans le domaine $\log P_{X_2}$) que le taux de dopage est élevé. On voit bien, d'après le diagramme de la figure 14, que le domaine d'utilisation doit rester dans la partie centrale.

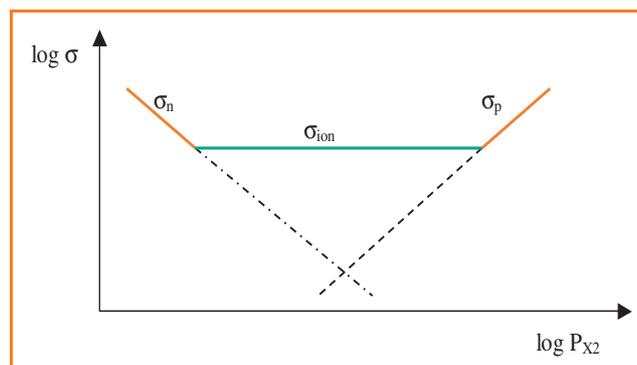


Figure 14 - Variation des conductivités en fonction de la pression partielle dans le cas d'une membrane conductrice par ion X^+ .

Selon la théorie de Wagner, la tension mesurée E_m , en présence d'une part de conduction électronique (type n ou p), est reliée à la tension théorique E_{th} (loi de Nernst) par la relation :

$$E_m = \bar{t}_{ion} E_{th} = (1 - \bar{t}_e) E_{th}$$

où \bar{t}_{ion} et \bar{t}_e sont les nombres de transport ionique et électronique moyens dans l'intervalle de pression entre les deux faces de la membrane.

Cette relation montre le risque d'erreur qu'il y a lors d'une mesure potentiométrique. Généralement, d'autres effets néfastes apparaissent avant qu'un écart notable de ce type soit observable. En effet, lorsque la membrane est située entre des atmosphères qui induisent ce type de conductivité, on a apparition du phénomène de « semi-perméabilité électrochimique ». Cette particularité a surtout été décrite dans le cas des capteurs à oxygène à base de zircone. Du fait de l'existence simultanée d'une conduction ionique et d'une conduction électronique, la membrane est traversée par deux intensités de courant de signes opposés et de même amplitude. La somme des deux courants reste nulle en régime potentiométrique, mais il en résulte un flux de matière qui passe d'un côté à l'autre de la membrane par les réactions électrochimiques aux deux interfaces (oxydation de l'ion oxyde d'un côté, réduction de l'oxygène de l'autre). Ce flux est donné par l'une des relations suivantes, selon que la conduction électronique est de type n ou p :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4F^2L} \sigma_n^o (P_a^{-1/4} - P_b^{-1/4})$$

$$\text{ou } J_{O_2} = \frac{RT}{4F^2L} \sigma_p^o (P_a^{1/4} - P_b^{1/4})$$

où L est l'épaisseur de la membrane et J_{O_2} le flux d'oxygène résultant. Ce phénomène a pour première conséquence un

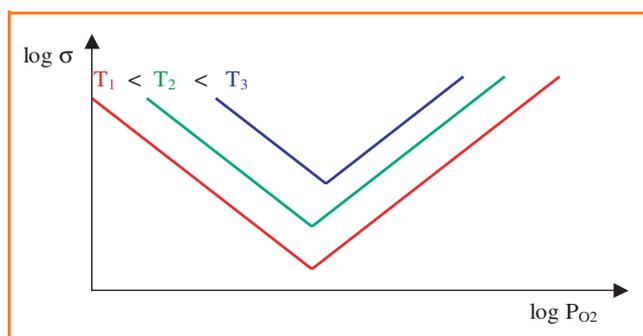


Figure 15 - Schéma d'évolution de la conductivité de TiO_x en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

enrichissement de l'atmosphère la plus pauvre, ce qui constitue une première source d'erreur. Par ailleurs, ce flux perturbe l'équilibre aux interfaces et celles-ci peuvent devenir le siège de polarisations aux électrodes de mesure, d'où une deuxième source d'erreur. Les erreurs observées sont relativement fortes pour des températures de travail élevées et pour un fort écart de pression partielle entre les deux faces de la membrane. C'est ce qui limite les performances de ces capteurs à haute température.

Pour les capteurs à gaz de type ampérométrique et coulométrique, ce phénomène peut occasionner une légère baisse du rendement faradique. Cependant, il ne prête généralement pas à grande conséquence.

Description des capteurs de type conductimétrique

Dans ce cas, on met à profit les propriétés d'évolution de la conductivité décrites ci-dessus. Pour cela, on utilise des matériaux à base d'oxyde de titane car la gamme de variation de stœchiométrie est large (de TiO_2 à Ti_2O_3 de façon continue). On n'exploite que les variations de la conductivité électronique qui devient prépondérante dans ce cas. En effet, le domaine électrolytique (figure 15) est quasi inexistant. Dans le domaine des basses pressions d'oxygène, la conduction électronique est de type n et dans celui des fortes pressions, elle devient de type p. Plusieurs lois de variation de la concentration en électrons ou en trous d'électrons existent selon la température. Pour les températures les plus basses (600 à 800 °C), elles sont de type :

$$\sigma_n = P_{\text{O}_2}^{-1/4} \times K_n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\text{et } \sigma_p = P_{\text{O}_2}^{1/4} \times K_p \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A priori, la conduction ionique ne semblerait jouer aucun rôle sur la réponse du capteur. En fait, elle intervient sur le temps de mise en équilibre du matériau avec le gaz environnant, car

c'est le phénomène de semi-perméabilité qui permet de rendre homogène la stœchiométrie du matériau. La conduction ionique ne joue donc que dans le phénomène limitant du temps de réponse.

L'inconvénient de ce type de capteur est que la réponse n'est pas bi-univoque : pour une température donnée, il existe deux valeurs de pression d'oxygène (figure 15). Si on connaît le domaine de variation possible, ce n'est pas un problème majeur, sinon il faut disposer de deux capteurs fonctionnant à deux températures différentes afin de lever l'incertitude.

Références bibliographiques

Pour les oxydes métalliques

- Morisson S.R., Semi-conductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, **1982**, 2, p. 329.
- Heiland G., Homogeneous semi-conducting gas sensors, *Sensors and Actuators*, **1982**, 2, p. 343.
- Williams D.E., *Solid state gas sensors*, B.E. Jones éd., Adam Hilger-Bristol, **1987**.
- Gopel W., Jones T.A., Kleitz M., Lundström I., Seiyama T., *Sensors: a comprehensive survey. Part Chemical and biochemical sensors*, vol. 2-3, V.C.H. Weinheim, **1991**.
- Seiyama T., *Chemical sensor technology*, vol. 1-2, **1988-1989** ; Yamazoe N., vol. 3, **1991** ; Yamauchi S., vol. 4, **1992**, Kodanska éd., Elsevier, Tokyo.
- Yamazoe N., New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, **1991**, B5, p. 7.
- Kohl D., Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 -based devices, *Sensors and Actuators*, **1989**, vol. 18(1), p. 71.
- Barsan N., Scheiwer M., Gopel W., Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report, *J. Anal. Chem.*, Fresenius, **1999**, 365, p. 287.
- Pijolat C., Pupier C., Sauvan M., Tournier G., Lalauze R., Gas detection for automotive pollution control, *Sensors and Actuators*, **1999**, B59, p. 195.

Pour les semi-conducteurs moléculaires

- Simon J., André J.J., *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin, **1985**.
- Simon J., Bassoul P., *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*, J. Wiley & Sons, New York, **2000**.
- Silinsh E.A., Capek V., *Organic Molecular Crystals – Interaction, Localization and Transport Phenomena*, A.I.P. Press, New York, **1994**.
- Bouvet M., Silinsh E.A., Simon J., Determination of Energy Gap Values in Molecular Crystals. II – Intrinsic Dark Conductivity and Electrochemical Methods, *Mol. Mat.*, **1995**, 5, p. 255.
- Pauly A., Germain J.-P., Blanc J.-P., Molecular materials: gas sensors properties, complementarity with metallic oxides, *Electron Technology*, **2000**, 33, p. 179.
- Jaffrezic N., Souteyand E., Martelet C., Cosnier S., Labbé P., Pijolat C., *Les capteurs chimiques*, CMC2 éd., **1997**.
- Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., *Sensors: A Comprehensive Survey*, vol. 2, VCH, Weinheim, **1991**.

Pour les matériaux ioniques

- Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E., *Techniques and mechanisms in gas sensing*, Adam Higler, Bristol, **1991**.
- Edmons T.E., *Chemicals sensors*, Chapman and Hall, New York, **1988**.
- Morf W.E., *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*, Elsevier, Amsterdam, **1981**.
- Moseley P.T., Tofields B.C., *Solid state sensors*, Adam Higler, Bristol, **1987**.
- Gopel W., Hesse J., Zemel J.N., *Sensors, a comprehensive survey*, vol. 2 and 3, *Chemical and biochemical sensors part I and II*, VCH, Weinheim, **1991-1992**.
- Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M., *The Handbook of solid state electrochemistry*, CRC, Boca Raton, **1997**.



N. Jaffrezic-Renault



C. Pijolat



A. Pauly



J. Brunet



C. Varenne



M. Bouvet

Nicole Jaffrezic-Renault est directeur de recherche au CNRS et directeur-adjoint du Laboratoire ingénierie et fonctionnalisation des surfaces¹ (IfoS, UMR CNRS 5621) à l'École Centrale de Lyon. Elle est présidente du Club microcapteurs chimiques. Ses activités de recherche concernent le développement de membranes spécifiques pour capteurs chimiques et biocapteurs.

Christophe Pijolat est professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne, spécialité Génie des procédés et microsystèmes, et dirige le département MICC (microsystèmes, instrumentation et capteurs chimiques) du Centre SPIN (Sciences des processus industriels et naturels)². Son activité de recherche porte sur les propriétés électriques des solides et le développement de capteurs gaz de type semi-conducteurs et potentiométriques.



P. Fabry

Alain Pauly est maître de conférences à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et effectue ses recherches au Laboratoire LASMEA³. Il est spécialisé dans l'étude et la mise en œuvre de semi-conducteurs moléculaires pour l'application capteur de gaz et travaille actuellement plus particulièrement à la détection d'espèces telles que l'ozone et le dioxyde d'azote en vue de mesurer leurs faibles concentrations dans l'atmosphère.

Jérôme Brunet est doctorant au Laboratoire LASMEA³. Au sein de l'équipe Capteur de gaz, il développe des recherches sur les potentialités d'utilisation de semi-conducteurs organiques (phtalocyanines) et minéraux (InP) dans le but de réaliser un capteur de gaz principalement destiné à mesurer la pollution atmosphérique en milieu urbain.

Christelle Varenne est maître de conférences à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et effectue ses recherches au Laboratoire LASMEA³. Elle a travaillé dans le domaine de la caractérisation et de la modélisation électrique de structures à base de semi-conducteurs III-V et se consacre actuellement à l'étude et à la mise en œuvre de dispositifs capteurs de gaz basés sur des structures micro-électroniques résistives et de type diode Schottky.

Marcel Bouvet est maître de conférences à l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI) et effectue ses recherches au Laboratoire CIM2⁴. Spécialiste de la synthèse des phtalocyanines et des propriétés électriques de matériaux moléculaires, son activité de recherche actuelle concerne l'élaboration de capteurs chimiques à base de phtalocyanines et de calixarènes.

Pierre Fabry est professeur de l'université Joseph Fourier de Grenoble au Laboratoire LEPMI⁵ (ENSEEG-INPG). Il est spécialisé dans le domaine de l'électrochimie des solides et, depuis environ 1980, dans le domaine des capteurs électrochimiques (développement des travaux sur des capteurs à ions ou à gaz utilisant des conducteurs ioniques cristallisés, à température ambiante et à haute température).

¹ Laboratoire IFoS, École Centrale de Lyon, BP 163, 69131 Ecully Cedex.
Tél. : 04 72 18 62 43. Fax : 04 78 33 11 40.
E-mail : Nicole.Jaffrezic@ec-lyon.fr

² Centre SPIN, École Nationale Supérieure des Mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex.
Tél. : 04 77 42 01 44. Fax : 04 77 42 00 00.
E-mail : cpjolat@emse.fr

³ Laboratoire LASMEA, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 72 60. Fax : 04 73 40 72 62.
E-mail : pauly@lasmea.univ-bpclermont.fr

⁴ Laboratoire CIM2, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Case Courrier 42, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 30 83. Fax : 01 44 27 38 41.
E-mail : bouvet@ccr.jussieu.fr

⁵ Laboratoire LEPMI, ENSEEG, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex.
Tél. : 04 76 82 65 66. Fax : 04 76 82 67 77.
E-mail : pierre.fabry@lepmi.inpg.fr