

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 avril 2018 (19.04.2018)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/069553 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 27/414 (2006.01) *F02D 41/00* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)

BLAY (FR). GEORGIA TECH LORRAINE [FR/FR] ; 2 Rue Marconi, 57070 METZ (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3 rue Michel-Ange, 75016 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/076377

(72) Inventeurs : AUBRY, Vincent ; 35 Rue des Trois Fermes, 91400 ORSAY (FR). OUGAZZADEN, Abdallah ; 26 Rue Dulougeau, 51156 MARLY (FR). SALVESTINI, Jean-Paul ; 11 Rue du Compte Emmerly, 57070 METZ (FR). VOSS, Paul ; 30 Rue Bel-Air, 57000 METZ (FR). HAL-FAYA, Yacine ; 133 Rue du Fort Queuleu, 57070 METZ (FR). BISHOP, Chris ; 116 Rue des Allemands, 57000 METZ (FR).

(22) Date de dépôt international :
16 octobre 2017 (16.10.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1659879 13 octobre 2016 (13.10.2016) FR

(74) Mandataire : PONTET ALLANO & ASSOCIES ; Parc Les Algorithmes, Bâtiment PLATON, CS 70003 SAINT-AUBIN, 91192 GIF SUR YVETTE cedex (FR).

(71) Déposants : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR/FR] ; Route de Gisy, 78140 VELIZY VILLACOU-

(54) Title: DETECTION SENSOR COMPRISING A SELECTIVE HIGH-ELECTRON-MOBILITY TRANSISTOR FOR DETECTING A GASEOUS OR LIQUID COMPONENT

(54) Titre : CAPTEUR DE DETECTION A TRANSISTOR A HAUTE MOBILITE ELECTRONIQUE SELECTIF D'UN COMPOSANT GAZEUX OU LIQUIDE

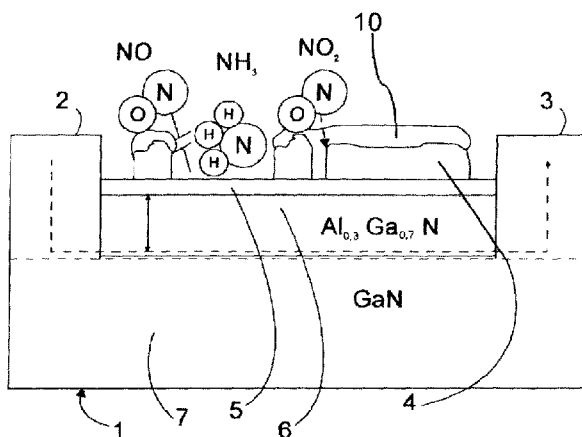


FIG.1

(57) Abstract: The invention relates to a method and a sensor for detecting or measuring at least one specific component among a plurality of components present in a gaseous or liquid mixture by a sensor (1) comprising at least one capturing cell with a high-electron mobility transistor comprising a source (2) and a drain (3) with a grid (4) inserted between the source (2) and the drain (3), a voltage being applied between the source (2) and the drain (3) and a current intensity in the capturing cell being recorded. The voltage between the source (2) and the drain (3) is controlled, which varies the intensity of the current, the voltage being controlled according to a voltage model predetermined by experience in order to provide a profile with an intensity which is characteristic of said at least one specific component.

(57) Abrégé : L'invention porte sur un procédé et un capteur de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide par un capteur (1) comprenant au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source (2) et un drain (3) avec une grille (4) intercalée entre source (2) et drain (3), une tension étant appliquée entre source (2) et drain (3) et une intensité de courant dans la cellule de captage étant relevée. Il est procédé à un pilotage de la tension entre source (2) et drain (3) faisant varier l'intensité de courant, le pilotage de la tension se



WO 2018/069553 A1

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avec tous renseignements concernant une requête en restauration du droit de priorité présentée en ce qui concerne une ou plusieurs revendications de priorité (règles 26bis.3 et 48.2(b)(vii))

CAPTEUR DE DETECTION A TRANSISTOR A HAUTE MOBILITE ELECTRONIQUE SELECTIF D'UN COMPOSANT GAZEUX OU LIQUIDE

[0001] L'invention concerne un capteur de détection ou de mesure d'un composant
5 spécifique présent dans un mélange gazeux ou liquide, le capteur comportant une cellule
de captage à transistor à haute mobilité électronique.

[0002] Un transistor à haute mobilité électronique, aussi connu sous l'acronyme anglo-
saxon de HEMT pour « High Electron Mobility Transistor » comprend une source et un
10 drain avec une grille intercalée entre la source et le drain. Le fonctionnement de la cellule
de captage est basé sur la conductance entre deux contacts ohmiques que sont la source
et le drain, par l'action électrostatique d'une électrode de commande qui est la grille.

[0003] Dans ce qui va suivre, il va être développé une application préférentielle du
capteur selon la présente invention comme capteur de détection sélective d'un élément
15 polluant présent dans les gaz d'échappement évacués d'un moteur à combustion interne
par une ligne d'échappement de véhicule automobile. Cette application n'est pas limitative
de la présente invention.

[0004] Il est connu que les gaz d'échappement des véhicules contiennent de nombreux
composants chimiques dont certains sont nocifs pour la santé des individus et dont
certains le sont pour l'environnement. Pour limiter ces nuisances pour l'environnement et
20 la santé, des réglementations ont été mises en place en Europe, aux Etats-Unis et au
Japon pour la mesure et/ou la détection de ces composants chimiques.

[0005] Concernant les oxydes d'azote faisant partie de ces composants chimiques
dangereux, ci-après désignés par leur formule chimique NO_x , les limites d'émission seront
de plus en plus sévères et elles seront probablement spécifiques aux différents oxydes
25 d'azote dont NO , NO_2 , N_2O , etc., alors qu'actuellement les NO_x sont réglementés de
manière globale.

[0006] Les capteurs actuellement utilisés pour les gaz des échappements automobiles
sont les capteurs NO_x et les sondes O_2 , aussi connu sous l'appellation de sonde lambda.
Ils sont basés sur le principe de fonctionnement des électrolytes solides et la loi de Nernst,
30 et sont à base d'oxyde de zirconium dopé à l'Yttrium.

[0007] Ces capteurs NO_x ne sont pas sélectifs entre les différents gaz et détectent une concentration globale correspondant aux gaz NO_2 , NO , N_2O , NH_3 . De plus, leur temps de réponse est élevé et ces capteurs sont relativement chers.

5 [0008] Différentes autres technologies de capteurs de gaz existent tels que des capteurs optiques, des capteurs métal oxyde, des capteurs acoustiques, des capteurs gravimétriques, etc. Mais aujourd'hui, il n'existe pas de capteurs sensibles, rapides, à bas coût, résistants à l'environnement d'un échappement automobile et sélectif aux différentes espèces gazeuses telles que O_2 , H_2 , NO_2 , NO , N_2O , CO , CO_2 .

10 [0009] Une nouvelle génération de capteurs sélectifs entre les gaz est donc nécessaire pour être conforme à cette évolution des réglementations. De plus, un capteur permettant de déterminer séparément la concentration d'ammoniac ou NH_3 et le ratio NO/NO_2 permettrait d'améliorer la régulation d'un système de réduction catalytique sélective aussi connu sous l'abréviation RCS réduisant les NO_x par injection de NH_3 résultant de la décomposition d'un agent réducteur sous forme initiale d'un mélange à base d'urée.

15 [0010] Dans ce contexte, il a été conduit des travaux concernant le développement de capteurs de gaz à base de semi-conducteurs nitrure (III-N). Les semi-conducteurs à base de matériaux III-N sont des matériaux à large bande interdite ce qui les rend intéressants pour des applications de capteur de gaz. Leur stabilité thermique et leur tension de claquage élevée les rendent adaptés à des applications à haute température, ce qui est le
20 cas par exemple pour les lignes d'échappement et/ou les moteurs à combustion interne pour des véhicule automobiles.

[0011] Une telle mesure des gaz d'échappement avec des capteurs apporte des avantages essentiels. En effet, l'environnement des gaz d'échappement est très contraint au niveau des très hautes températures rencontrées.

25 [0012] Supprimer les contacts électriques permet d'éviter les contraintes de coûts associés aux connecteurs nécessaires. De plus, la tenue dans l'environnement à haute température de ces connecteurs peut être le facteur limitant en température et non la capacité du capteur lui-même.

30 [0013] Les capteurs peuvent opérer également dans les milieux liquides ou d'accès difficile et peuvent aussi permettre de mesurer des contenus liquides. Cela permet également de réduire l'encombrement des capteurs, ceux-ci ne nécessitant plus de connecteurs.

[0014] Cependant les capteurs de mesure et/ou de détection d'un composant à l'intérieur d'un mélange liquide ou gazeux peuvent être améliorés notamment en ce qui concerne la sélectivité du composant à détecter devant concerner uniquement ce composant.

5 [0015] Le document US-A-2013/0288378 divulgue un capteur ou des capteurs servant à la détection et à la mesure d'un ou de plusieurs composants dans un environnement chimique. Ce ou ces capteurs sont basés sur une structure à semi-conducteurs comportant une région interfaciale contenant un gaz électronique bidimensionnel. Un catalyseur, réagissant au(x) composant(s), est mis en contact avec la structure à semi-conducteurs. Des particules dépouillées provenant du composant ou des composants à
10 l'aide du catalyseur passivent la surface de la structure à semi-conducteurs au niveau de l'interface entre le catalyseur et la structure, provoquant de ce fait un changement de densité de charge dans le gaz à proximité du catalyseur.

[0016] Lorsque cette structure de base est incorporée dans un dispositif électronique, tel qu'un transistor à grande mobilité d'électrons ou qu'une diode Schottky, le changement de
15 densité de charge se manifeste par un changement de réponse électrique du dispositif. Par exemple, dans un transistor à haute mobilité électronique, le changement de densité de charge se manifeste sous la forme d'un changement de courant à travers le transistor, et, dans une diode Schottky, le changement de densité de charge se manifeste sous la forme d'un changement de capacité. Par contre, ce document ne divulgue ni ne suggère
20 comment il serait possible de détecter spécifiquement un composant par un tel dispositif.

[0017] Par conséquent, le problème à la base de la présente est, pour un capteur de détection et/ou de mesure d'un composant contenu dans un mélange gazeux ou liquide ou
25 liquide, le capteur comprenant une cellule de captage avec un transistor à haute mobilité électronique, de détecter et/ou de mesurer avec précision ce composant contenu de manière sélective par rapport aux autres composants différents présents dans le mélange gazeux ou liquide.

[0018] Pour atteindre cet objectif, il est prévu selon l'invention un procédé de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide par un capteur comprenant au moins une cellule de
30 captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source et un drain avec une grille intercalée entre source et drain, une tension étant appliquée entre source et drain et une intensité de courant dans la cellule de captage étant relevée, caractérisé en ce qu'il est procédé à un pilotage de la tension entre source et drain faisant varier l'intensité de courant, le pilotage de la tension se faisant selon un modèle de tension

prédéterminé par expérience pour délivrer un profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique.

[0019] L'effet technique est d'obtenir un capteur ou un ensemble de capteurs permettant par différentes tensions entre drain et source d'améliorer fortement la sélectivité à un composant à détecter spécifique. Le procédé selon l'invention est très avantageux comparé aux procédés actuels notamment le cycle en température qui nécessite des durées d'établissement beaucoup plus longues.

[0020] En utilisant un procédé selon la présente invention, la sélectivité peut être atteinte en moins d'une seconde simplement en contrôlant des capteurs multiples par des tensions entre drain et source différentes ou simplement en pilotant cette tension sur un seul capteur. Ce contrôle permet d'obtenir des capteurs ou matrice de capteurs à transistor à haute mobilité électronique sélectifs et très rapides dans la détection des gaz ou liquides et mesure de gaz ou liquides notamment pour les applications de mesures et contrôles de gaz d'échappement.

[0021] Les avantages de la solution sont une sélectivité entre les différents composants, un temps de réponse amélioré et une diminution du coût.

[0022] Avantageusement, le profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique présente une inversion de sens de l'intensité de courant dans le capteur.

[0023] Avantageusement, le même transistor du capteur est soumis consécutivement à différents modèles prédéterminés dédiés à des composants spécifiques différents.

[0024] Avantageusement, le modèle de tension prédéterminé est à échelle de tension à haute fréquence.

[0025] Avantageusement, les composants détectés ou mesurés sont pris, unitairement ou en combinaison, parmi le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'oxygène, ces composants étant contenus dans des gaz évacués par une ligne d'échappement d'un véhicule automobile.

[0026] L'invention concerne aussi un procédé de nettoyage d'un capteur comprenant au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source et un drain avec une grille intercalée entre source et drain, le capteur fonctionnant

selon un tel procédé de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide, caractérisé en ce qu'il est appliqué une tension de polarisation entre au moins deux des éléments parmi la source, le drain et la grille ou par une électrode intercalée successivement entre deux des éléments parmi la source, le drain et la grille, la tension de polarisation ou la tension de l'électrode étant prédéterminée pour libérer les ions dudit au moins un composant spécifique retenus sur la grille du capteur.

[0027] L'application d'une tension fait croître la température de la zone sensible provoquant la libération des ions gaz captés par la zone sensible. Cette libération de la surface en cassant les liens régénère le capteur à sa situation initiale. Typiquement les capteurs à transistor à haute mobilité électronique ont besoin d'une élévation de température de 300°C pour se régénérer. En appliquant une tension sur une faible zone, par exemple la grille, cette élévation de température locale est suffisante sans accroissement de la température du capteur en entier.

[0028] Ce nouveau procédé permet une régénération rapide du capteur et ciblé dans le cas d'une matrice de capteurs autorisant une régénération de certains capteurs pendant que d'autres continuent à fonctionner assurant une mesure continue des gaz.

[0029] L'invention concerne un capteur de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide, le capteur comprenant au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source et un drain avec une grille intercalée entre source et drain, le capteur comprenant un microprocesseur avec des moyens d'application d'une tension entre source et drain et des moyens de suivi de l'intensité de courant dans la cellule de captage, caractérisé en ce que le microprocesseur est équipé de moyens de pilotage de la tension selon un modèle de tension sauvegardé par des moyens de mémorisation, des moyens de relevé de l'intensité de courant lors de l'application du modèle de tension et des moyens de reconnaissance d'un profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique sauvegardé par les moyens de mémorisation.

[0030] Avantageusement, le capteur comprend des moyens d'imposition d'une tension de régénération entre au moins deux des éléments parmi la source, le drain et la grille ou une électrode en forme de créneaux successifs s'étendant entre successivement deux des éléments parmi la source, le drain et la grille et des moyens d'imposition à l'électrode d'une tension de régénération, la tension de régénération étant suffisante pour effectuer

une régénération du capteur par libération des ions dudit au moins un composant spécifique retenus par le capteur.

[0031] L'invention concerne un ensemble d'au moins deux capteurs de détection ou de mesure, chaque capteur détectant un composant spécifique respectif présent dans un mélange gazeux ou liquide, caractérisé en ce que lesdits au moins deux capteurs sont
5 comme précédemment décrit, chacun desdits au moins deux capteurs présentant un modèle sauvegardé de pilotage de la tension et un profil sauvegardé d'intensité caractéristiques dudit au moins un composant spécifique, une détection sélective d'un composant respectif se faisant par chacun desdits au moins deux capteurs.

[0032] L'invention concerne une ligne d'échappement d'un moteur de combustion interne de véhicule automobile, caractérisée en ce qu'elle comprend un tel capteur ou un tel ensemble d'au moins deux capteurs de détection ou de mesure, le mélange gazeux ou liquide étant formé par des gaz d'échappement traversant la ligne d'échappement et ledit
10 au moins un composant spécifique ou lesdits au moins deux composants spécifiques étant respectivement un ou des polluants contenus dans les gaz d'échappement.

[0033] D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre et au regard des dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs et sur lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un mode de réalisation d'un capteur selon la présente invention, le capteur présentant une cellule de captage
20 comprenant un transistor à haute mobilité électronique,

- la figure 2 montre des courbes d'intensité de courant en fonction du voltage pour différents composants tels que le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et l'ammoniac NH₃,

- les figures 3 et 3a montrent respectivement pour des tensions de 2Volts et de 7 Volts en fonction du temps le courant mesuré pour la détection de dioxyde d'azote,

- les figures 4a, 4b et 4c montrent des courbes de courant en milliampères en fonction du temps en minutes de réponse au monoxyde d'azote pour différents voltages respectivement de 2, 5 et 7 Volts,

- les figures 5 et 5a sont relatives à une régénération préférentielle dans le cadre de la présente invention d'une surface de travail du capteur utilisant une électrode de régénération,

- la figure 6 illustre une régénération préférentielle dans le cadre de la présente invention de la surface de travail du capteur alternative à celle des figures 5 et 5a, la régénération se faisant par tension de régénération,

5 - la figure 7 montre deux courbes de tension obtenues en fonction de l'épaisseur de la couche de platine de la grille d'un capteur selon la présente invention pour un composant sous forme d'hydrogène et d'ammoniac, le voltage étant représentatif de la sensibilité du capteur par rapport à ces deux éléments,

- la figure 8 montre plusieurs morphologies de couche de platine formant grille dans un capteur selon la présente invention.

10 [0034] Il est à garder à l'esprit que les figures sont données à titre d'exemples et ne sont pas limitatives de l'invention. Elles constituent des représentations schématiques de principe destinées à faciliter la compréhension de l'invention et ne sont pas nécessairement à l'échelle des applications pratiques. En particulier, les dimensions des différents éléments illustrés ne sont pas représentatives de la réalité.

15 [0035] Dans ce qui va suivre, il est fait référence à toutes les figures prises en combinaison. Quand il est fait référence à une ou des figures spécifiques, ces figures sont à prendre en combinaison avec les autres figures pour la reconnaissance des références numériques désignées.

20 [0036] En se référant à toutes les figures et notamment la figure 1, la présente invention concerne un capteur 1 de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique présent dans un mélange gazeux ou liquide. Le capteur 1 comprend au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source 2 et un drain 3 avec une grille 4 intercalée entre la source 2 et le drain 3.

25 [0037] Un transistor à haute mobilité électronique porte le drain 3 et la source 2 à deux extrémités latérales opposées. Dans un mode de réalisation, entre la source 2 et le drain 3 s'étendent une couche semi-conductrice 5 III-N nanostructurée et une couche de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ 6 ou couche active d'interaction électrostatique, la couche semi-conductrice 5 étant superposée à la couche de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ 6. La couche de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ 6 est superposée à une couche de GaN 7.

30 [0038] La couche semi-conductrice 5 III-N nanostructurée supporte une 4 ou des couches formant porte d'entrée pour les ions du ou des composants à détecter ou à mesurer, par exemple des ions oxygène négatifs O^{2-} dissociés pour des oxydes d'azote NO_x ou de l'oxygène O_2 en créant une différence de potentiel. Cette couche 4 ou ces

couches formant porte d'entrée, avantageusement revêtues d'une couche d'oxydes 10, peuvent être en platine ou en tungstène.

5 [0039] Sous la couche de $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ 6 s'étend un passage reliant la source 2 et le drain 3, le passage étant lui-même superposé à une couche de GaN 7, servant de substrat isolant. A la figure 5, il est prévu une couche de saphir 11 en dessous de la couche de GaN 7.

10 [0040] Le capteur 1 comprend un microprocesseur avec des moyens d'application d'une tension entre source 2 et drain 3 et des moyens de suivi de l'intensité de courant I_{mes} dans la cellule de captage. Selon la présente invention, le microprocesseur est équipé de moyens de pilotage de la tension selon un modèle de tension sauvegardé par des moyens de mémorisation, des moyens de relevé de l'intensité de courant I_{mes} lors de l'application du modèle de tension et des moyens de reconnaissance d'un profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique sauvegardé par les moyens de mémorisation.

15 [0041] La présente invention concerne aussi un procédé de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide par un capteur 1 comme précédemment décrit. Une tension est appliquée entre source 2 et drain 3 et une intensité de courant I_{mes} dans la cellule de captage est relevée.

20 [0042] Selon l'invention, il est procédé à un pilotage de la tension entre source 2 et drain 3 faisant varier l'intensité de courant I_{mes} , le pilotage de la tension se faisant selon un modèle de tension prédéterminé par expérience pour délivrer un profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique.

25 [0043] Le même transistor du capteur 1 peut être soumis consécutivement à différents modèles prédéterminés dédiés à des composants spécifiques différents, ceci donc en changeant les tensions appliquées entre la source 2 et le drain 3, tensions qui ont fait l'objet de l'élaboration prédéterminée d'un modèle de tension. Ce modèle de tension prédéterminé peut être à échelle de tension à haute fréquence.

30

[0044] Une application préférentielle mais non limitative de la présente invention est pour la détection ou la mesure des composants suivants, pris unitairement ou en combinaison : le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂, l'ammoniac NH₃, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂ et l'oxygène O₂. Ces composants ne sont pas

limitatifs et sont les principaux contenus dans des gaz évacués par une ligne d'échappement d'un véhicule automobile.

[0045] La figure 2 montre des courbes d'intensité de courant I_{mes} en milliampères en fonction du voltage en volts pour différents composants tels que le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et l'ammoniac NH₃, ceci pour 15ppm et 300°C de température.

[0046] Le profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique peut présenter une inversion de sens de l'intensité de courant I_{mes} dans le capteur 1. Ceci est par exemple le cas pour la détection d'un composant gazeux dans la ligne d'échappement d'un véhicule automobile qui est le monoxyde d'azote ou NO. Le courant de signal pour NO change de sens dans la structure du capteur 1 à transistor à haute mobilité électronique mais ce changement de signe s'effectue en présence uniquement de NO et non de dioxyde d'azote NO₂ ou d'ammoniac NH₃.

15

[0047] Les figures 3 et 3a montrent respectivement pour des tensions de 2Volts et de 7 Volts le courant mesuré en milliampère mA pour la détection de dioxyde d'azote NO₂ en fonction du temps t en minutes. Ces figures 3 et 3a sont à comparer aux figures 4a, 4b et 4c relatives au courant mesuré en milliampères mA pour la détection du monoxyde d'azote NO lorsque le capteur est soumis au monoxyde d'azote, ceci en fonction du temps t en minutes ceci pour différents voltages respectivement de 2, 5 et 7 Volts, la plus grande variation du courant, sous la forme d'une chute brutale se faisant pour 2 Volts. Il peut être vu que l'évolution pour le monoxyde d'azote NO, contrairement au cas du capteur en présence de NO₂ aux figures 3 et 3a dépend fortement de la tension de polarisation. Une inversion de l'évolution en passant d'une chute à une montée est observée lorsque la polarisation passe de 2 à 7 Volts.

25

[0048] Le changement de signe du signal NO est donc obtenu en appliquant différentes tensions entre drain 3, source 2 et aussi grille 4. Ceci permet de changer la réaction de la surface chimique. Il s'est avéré qu'un modèle de tension pouvait être élaboré pour de nombreux composants spécifiquement à un composant pris unitairement et que l'élaboration d'un tel modèle pouvait conduire à une détection et une mesure précises du composant par relevé des intensités de courant dans le capteur 1.

30

[0049] Il est possible d'utiliser les changements de signes du signal NO pour améliorer la sélectivité des capteurs 1 aux différents gaz en présence, par exemple NO₂, NH₃, CO,

35

CO₂, O₂, etc., dans le cas de composants dans des gaz d'échappement de véhicule automobile.

[0050] L'invention concerne aussi un ensemble d'au moins deux capteurs 1 de détection ou de mesure. Chaque capteur 1 détecte un composant spécifique respectif présent dans un mélange gazeux ou liquide. Les deux capteurs 1 peuvent être comme précédemment décrit, chacun desdits au moins deux capteurs 1 présentant un modèle sauvegardé de pilotage de la tension et un profil sauvegardé d'intensité caractéristiques dudit au moins un composant spécifique, une détection sélective d'un composant respectif se faisant par chacun desdits au moins deux capteurs 1.

[0051] Un tel capteur 1 présente le désavantage de s'encrasser par dépôt de particules de composants sur sa surface de contact et notamment sur sa grille 4 ou sur la couche d'oxydes 10 recouvrant la grille 4. Dans le cadre du procédé précédemment mentionné pour la détection ou la mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide, il peut être mis en œuvre un procédé de nettoyage du capteur 1 à transistor à haute mobilité électronique.

[0052] Selon un premier mode de réalisation du procédé de régénération selon l'invention, il est appliqué une tension de polarisation par une électrode 9 intercalée successivement entre deux des éléments parmi la source 2, le drain 3 et la grille 4, la tension de l'électrode 9 étant prédéterminée pour libérer les ions dudit au moins un composant spécifique retenus sur la grille 4 du capteur 1. Ceci est montré aux figures 5 et 5a pour une électrode 9.

[0053] Selon un deuxième mode de réalisation du procédé de régénération selon l'invention, il est appliqué une tension de polarisation entre au moins deux des éléments parmi la source 2, le drain 3 et la grille 4, la tension de polarisation étant prédéterminée pour libérer les ions dudit au moins un composant spécifique retenus sur la grille 4 du capteur 1. Ceci est montré à la figure 6.

[0054] Aux figures 5, 5a et 6, V+ et Mass indiquent les pôles du circuit de régénération. Il peut exister un circuit de régénération 8a auxiliaire à la base du capteur 1.

[0055] En se référant notamment à la figure 1, la grille 4 comprend un corps de platine ou de tungstène avantageusement revêtu par une couche d'oxydes 10. Un capteur 1 à transistor à haute mobilité électronique peut avoir de nombreux mécanismes de détection

différents qui sont fonction de l'épaisseur de la grille 4, de son matériau et de sa morphologie.

[0056] Par exemple, les courbes de la figure 2 montrant une sélectivité entre NO₂ et NO/NH₃ ont été obtenues en utilisant une fine couche de platine sur des contacts
5 BGaN/GaN de capteur à diode Schottky.

[0057] L'épaisseur de la couche de platine formant grille 4 peut être de 100nm afin de supprimer la présence de pores dans la couche platine, tandis que des grains se forment pendant le processus de croissance de la surface BGaN. L'épaisseur de la couche de la grille 4 a un fort impact sur la sensibilité, soit 0% pour 100 nm de couche de platine pour le
10 NO, NO₂, NH₃, contre 20% pour 15 nm de couche de platine.

[0058] Il a aussi été remarqué que le signal de mesure dû a la présence NH₃ ou signal NH₃ peut s'inverser en changeant de signe en mettant en œuvre des modifications de la morphologie et de l'épaisseur de grille 4.

[0059] La figure 7 montre deux courbes d'une tension en millivolts mV par rapport à une épaisseur de grille 4 en couche de platine en nanomètre nm pour de l'hydrogène H₂ et de l'ammoniac NH₃ à 150°C avec comme gaz porteur 20% d'oxygène dans de l'argon. La sensibilité du capteur étant fonction de la tension, il peut être vu à cette figure 7 que la sensibilité est dépendante de l'épaisseur de la grille 4.
15

[0060] La figure 8 montre une morphologie de la grille 4 différent selon le procédé de fabrication de la grille 4. La grille 4 sous forme d'une couche de platine peut être obtenue par évaporation référencée d à la figure 8, par pulvérisation sous une première pression référencée b, par pulvérisation sous une deuxième pression référencée c ou revêtue d'une couche d'oxydes référencée a avec un dépôt par masquage du platine en nanocolonnes ou autres structures géométriques.
20

[0061] Ces modifications peuvent s'appliquer à toutes les structures de capteurs 1 à transistor à haute mobilité électronique ou à la grille 4 sous forme d'une diode Schottky afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité.
25

[0062] L'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et illustrés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

REVENDICATIONS

1. Procédé de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide par un capteur (1) comprenant au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique
5 comportant une source (2) et un drain (3) avec une grille (4) intercalée entre source (2) et drain (3), une tension étant appliquée entre source (2) et drain (3) et une intensité de courant (I_{mes}) dans la cellule de captage étant relevée, caractérisé en ce qu'il est procédé à un pilotage de la tension entre source (2) et drain (3) faisant varier l'intensité de courant (I_{mes}), le pilotage de la tension se faisant selon un modèle de tension
10 prédéterminé par expérience pour délivrer un profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique présente une inversion de
15 sens de l'intensité de courant (I_{mes}) dans le capteur (1).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le même transistor du capteur (1) est soumis consécutivement à différents modèles prédéterminés dédiés à des composants spécifiques différents.
20
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le modèle de tension prédéterminé est à échelle de tension à haute fréquence.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les composants détectés ou mesurés sont pris, unitairement ou en combinaison, parmi le
25 monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'oxygène, ces composants étant contenus dans des gaz évacués par une ligne d'échappement d'un véhicule automobile.
6. Procédé de nettoyage d'un capteur (1) comprenant au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source (2) et un drain (3) avec
30 une grille (4) intercalée entre source (2) et drain (3), le capteur (1) fonctionnant selon un procédé de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide selon l'une

- quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est appliqué une tension de polarisation entre au moins deux des éléments parmi la source (2), le drain (3) et la grille (4) ou par une électrode (9) intercalée successivement entre deux des éléments parmi la source (2), le drain (3) et la grille (4), la tension de polarisation ou la tension de l'électrode (9) étant prédéterminée pour libérer les ions dudit au moins un composant spécifique retenus sur la grille (4) du capteur (1).
- 5
7. Capteur (1) de détection ou de mesure d'au moins un composant spécifique parmi plusieurs composants présents dans un mélange gazeux ou liquide, le capteur (1) comprenant au moins une cellule de captage à transistor à haute mobilité électronique comportant une source (2) et un drain (3) avec une grille (4) intercalée entre source (2) et drain (3), le capteur (1) comprenant un microprocesseur avec des moyens d'application d'une tension entre source (2) et drain (3) et des moyens de suivi de l'intensité de courant (Imes) dans la cellule de captage, caractérisé en ce que le microprocesseur est équipé de moyens de pilotage de la tension selon un modèle de tension sauvegardé par des moyens de mémorisation, des moyens de relevé de l'intensité de courant (Imes) lors de l'application du modèle de tension et des moyens de reconnaissance d'un profil d'intensité caractéristique dudit au moins un composant spécifique sauvegardé par les moyens de mémorisation.
- 10
- 15
- 20 8. Capteur (1) selon la revendication 7, lequel comprend des moyens d'imposition d'une tension de régénération entre au moins deux des éléments parmi la source (2), le drain (3) et la grille (4) ou une électrode (9) en forme de créneaux successifs s'étendant entre successivement deux des éléments parmi la source (2), le drain (3) et la grille (4) et des moyens d'imposition à l'électrode (9) d'une tension de régénération, la tension de régénération étant suffisante pour effectuer une régénération du capteur (1) par libération des ions dudit au moins un composant spécifique retenus par le capteur (1).
- 25
9. Ensemble d'au moins deux capteurs (1) de détection ou de mesure, chaque capteur (1) détectant un composant spécifique respectif présent dans un mélange gazeux ou liquide, caractérisé en ce que lesdits au moins deux capteurs (1) sont selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, chacun desdits au moins deux capteurs (1) présentant un modèle sauvegardé de pilotage de la tension et un profil sauvegardé d'intensité caractéristiques dudit au moins un composant spécifique, une détection sélective d'un composant respectif se faisant par chacun desdits au moins deux capteurs (1).
- 30

10. Ligne d'échappement d'un moteur de combustion interne de véhicule automobile, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un capteur (1) selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8 ou au moins un ensemble d'au moins deux capteurs (1) de détection ou de mesure selon la revendication 9, le mélange gazeux ou liquide étant
5 formé par des gaz d'échappement traversant la ligne d'échappement et ledit au moins un composant spécifique ou lesdits au moins deux composants spécifiques étant respectivement un ou des polluants contenus dans les gaz d'échappement.

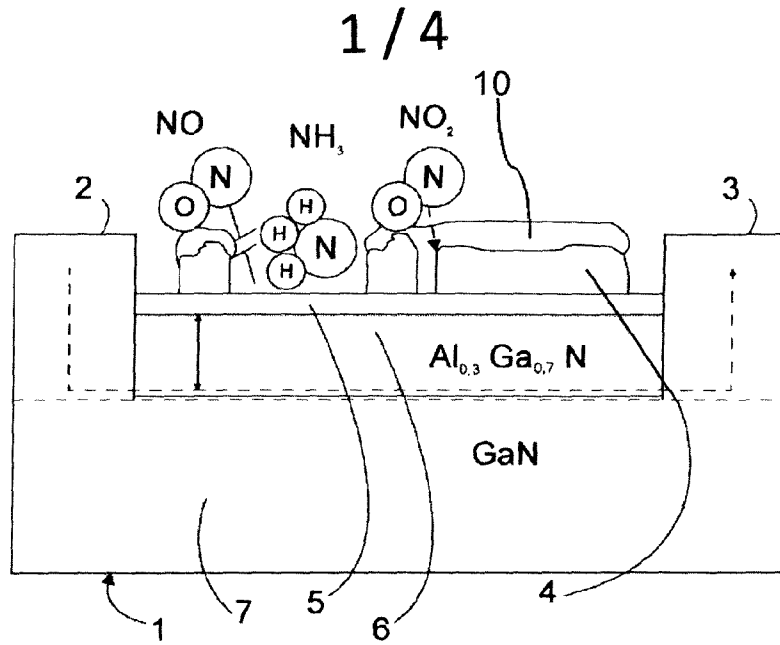


FIG.1

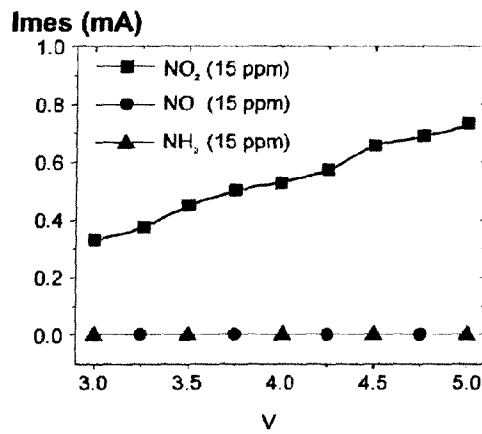


FIG.2

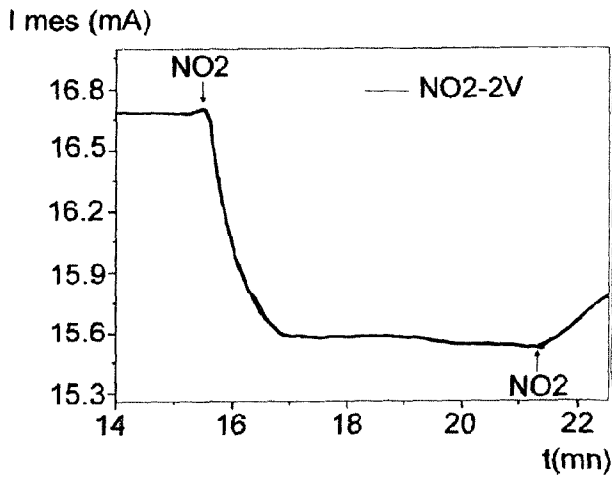


FIG. 3

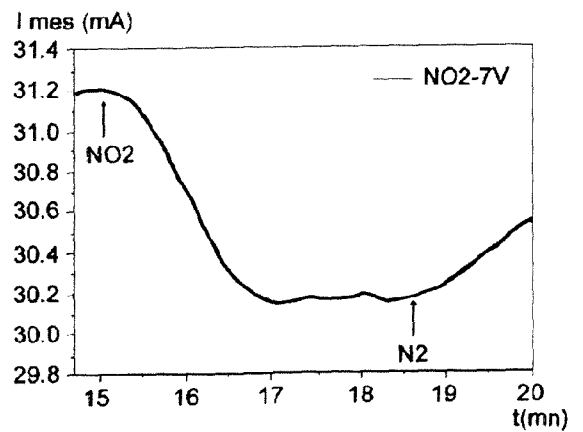


FIG.3a

2 / 4

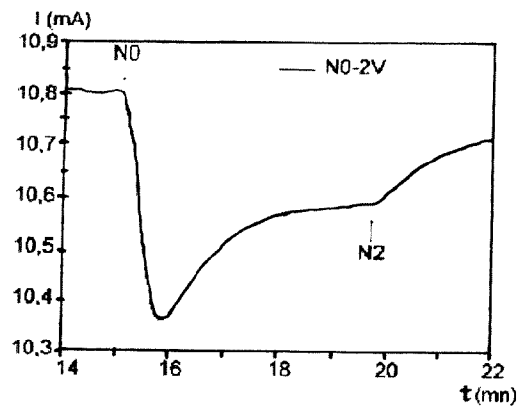


FIG.4a

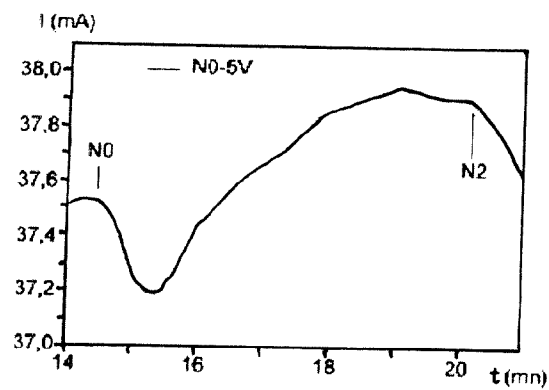


FIG.4b

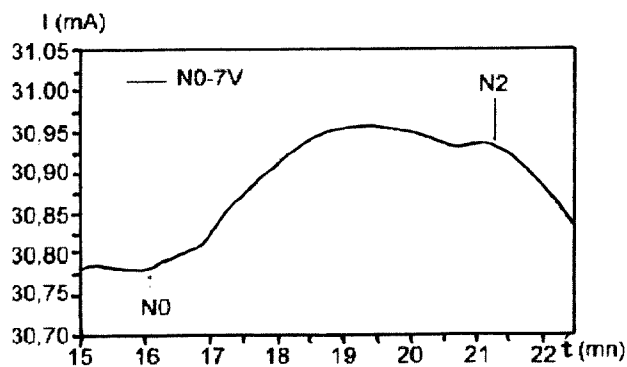


FIG.4c

3 / 4

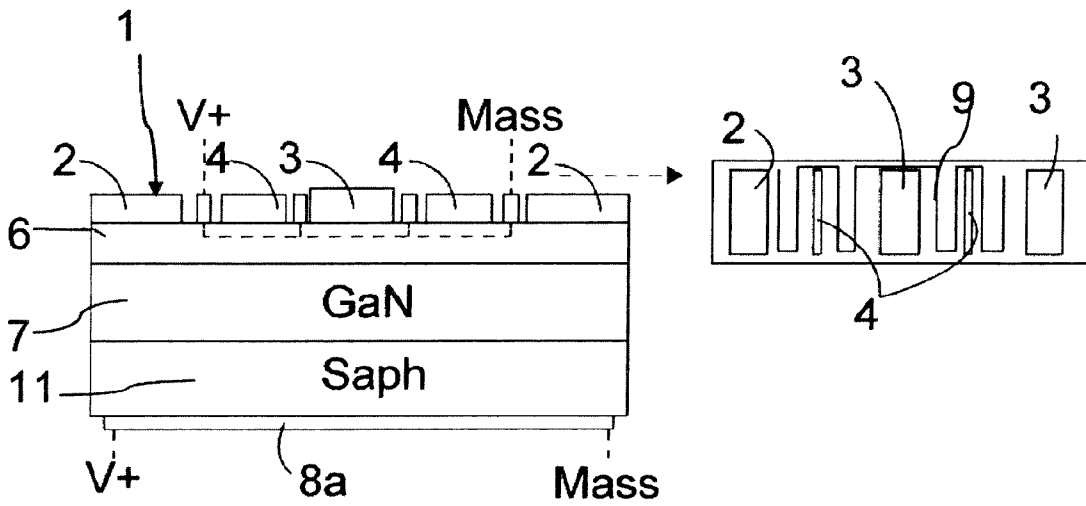


FIG.5

FIG.5a

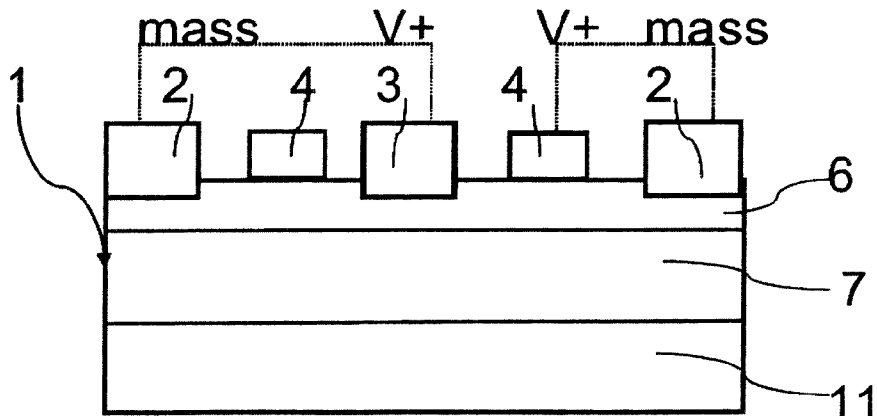


FIG.6

4 / 4

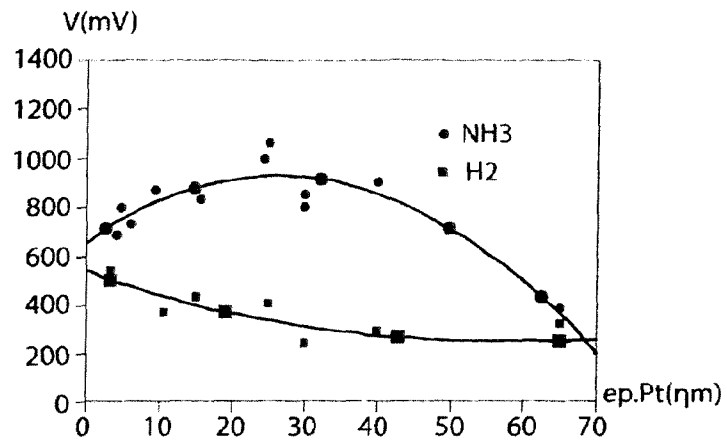


FIG.7

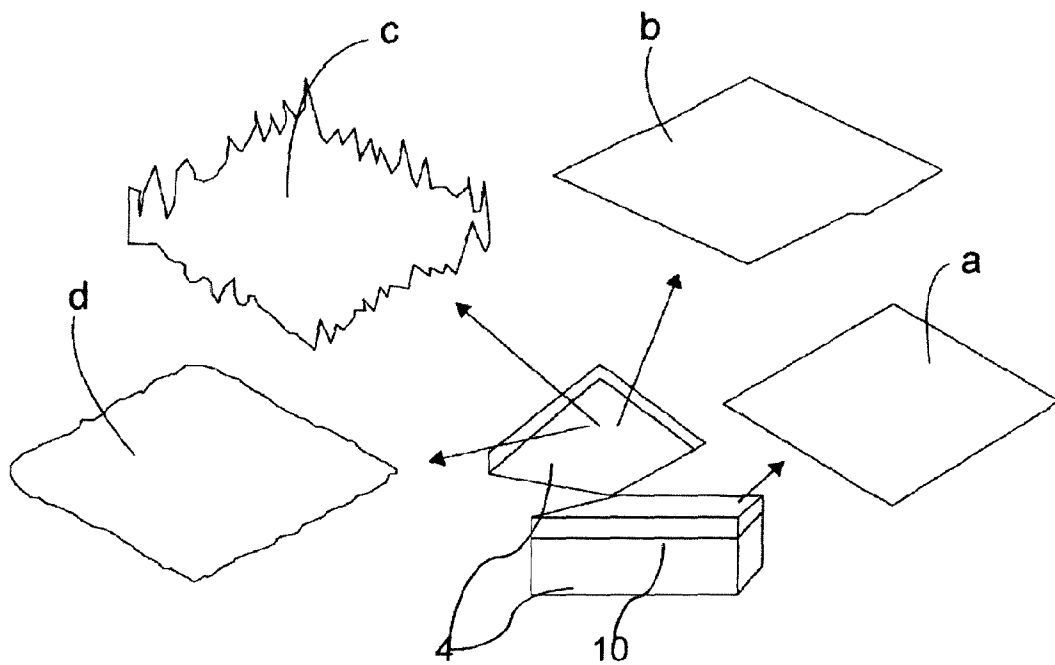


FIG.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/076377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N27/414 G01N33/00 F02D41/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N F02D
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YACINE HALFAYA ET AL: "Investigation of the Performance of HEMT-Based NO, NO2 and NH3 Exhaust Gas Sensors for Automotive Antipollution Systems", SENSORS, vol. 16, no. 3, 23 February 2016 (2016-02-23), page 273, XP055365136, CH	1-3,5-10
Y	ISSN: 1424-8220, DOI: 10.3390/s16030273 the whole document ----- -/--	4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 November 2017	Date of mailing of the international search report 30/11/2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ruchaud, Nicolas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/076377

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BISHOP CHRIS ET AL: "Experimental Study and Device Design of NO, NO ₂ , and NH ₃ Gas Detection for a Wide Dynamic and Large Temperature Range Using Pt/AlGa _N /Ga _N HEMT", IEEE SENSORS JOURNAL, IEEE SERVICE CENTER, NEW YORK, NY, US, vol. 16, no. 18, 1 September 2016 (2016-09-01), pages 6828-6838, XP011620162, ISSN: 1530-437X, DOI: 10.1109/JSEN.2016.2593050 [retrieved on 2016-08-15] abstract figure 9	1,7
X	----- US 2011/045600 A1 (REN FAN [US] ET AL) 24 February 2011 (2011-02-24) abstract figures 7,8 paragraphs [0074], [0075]	1,7
Y	----- FR 2 985 813 A1 (EFFICIENCE MARKETING [FR]) 19 July 2013 (2013-07-19) abstract claims page 18, line 19 - page 19, line 18	4
X	----- US 2013/288378 A1 (GU JASON [US] ET AL) 31 October 2013 (2013-10-31) cited in the application the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/076377

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011045600 A1	24-02-2011	US 2011045600 A1	24-02-2011
		WO 2009137768 A2	12-11-2009

FR 2985813 A1	19-07-2013	DE 102013001035 A1	23-01-2014
		FR 2985813 A1	19-07-2013
		GB 2498522 A	24-07-2013

US 2013288378 A1	31-10-2013	US 2013288378 A1	31-10-2013
		WO 2012054683 A2	26-04-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/076377

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N27/414 G01N33/00 F02D41/00 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G01N F02D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	YACINE HALFAYA ET AL: "Investigation of the Performance of HEMT-Based NO, NO2 and NH3 Exhaust Gas Sensors for Automotive Antipollution Systems", SENSORS, vol. 16, no. 3, 23 février 2016 (2016-02-23), page 273, XP055365136, CH ISSN: 1424-8220, DOI: 10.3390/s16030273	1-3,5-10		
Y	le document en entier ----- -/--	4		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center;">17 novembre 2017</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">30/11/2017</p>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">Ruchaud, Nicolas</p>		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>BISHOP CHRIS ET AL: "Experimental Study and Device Design of NO, NO2, and NH3 Gas Detection for a Wide Dynamic and Large Temperature Range Using Pt/AlGaIn/GaN HEMT", IEEE SENSORS JOURNAL, IEEE SERVICE CENTER, NEW YORK, NY, US, vol. 16, no. 18, 1 septembre 2016 (2016-09-01), pages 6828-6838, XP011620162, ISSN: 1530-437X, DOI: 10.1109/JSEN.2016.2593050 [extrait le 2016-08-15] abrégé figure 9</p>	1,7
X	<p>----- US 2011/045600 A1 (REN FAN [US] ET AL) 24 février 2011 (2011-02-24) abrégé figures 7,8 alinéas [0074], [0075]</p>	1,7
Y	<p>----- FR 2 985 813 A1 (EFFICIENCE MARKETING [FR]) 19 juillet 2013 (2013-07-19) abrégé revendications page 18, ligne 19 - page 19, ligne 18</p>	4
X	<p>----- US 2013/288378 A1 (GU JASON [US] ET AL) 31 octobre 2013 (2013-10-31) cité dans la demande le document en entier -----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/076377

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011045600 A1	24-02-2011	US 2011045600 A1 WO 2009137768 A2	24-02-2011 12-11-2009
FR 2985813 A1	19-07-2013	DE 102013001035 A1 FR 2985813 A1 GB 2498522 A	23-01-2014 19-07-2013 24-07-2013
US 2013288378 A1	31-10-2013	US 2013288378 A1 WO 2012054683 A2	31-10-2013 26-04-2012