



**HAL**  
open science

# Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire

Frédéric Parret

► **To cite this version:**

Frédéric Parret. Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2006. Français. NNT: . tel-00012018

**HAL Id: tel-00012018**

**<https://theses.hal.science/tel-00012018>**

Submitted on 23 Mar 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : .....

## THESE

présentée

pour obtenir

### LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Génie électrique, électronique et télécommunication (GEET)

.....

Spécialité : Conception des Circuits Microélectroniques et Microsystèmes (CCMM)

.....

Par M Frédéric PARRET...

.....

Titre de la thèse Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir  
d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire

.....

.....

Soutenue le 23 Janvier 2006 devant le jury composé de :

M.	M. Lescure, Professeur INPT	Président
M.	A. Martinez, Professeur INSA	Directeur de thèse
M.	Ph. Ménini, Maître de Conférences UPS	Co-Directeur de thèse
M.	C. Pijolat, Professeur Ecoles des Mines	Rapporteur
M.	D. Rebiere, Professeur IXL	Rapporteur
M.	A. Maisonnat, Directeur de recherche LCC-CNRS	Membre



## *Avant propos ...*

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) de Toulouse. Je remercie M<sup>r</sup> Malik Ghallab, Directeur de ce laboratoire, M<sup>r</sup> Pierre Temple Boyer, responsable du groupe de recherche "Microdispositifs et Microsystèmes de Détection" du LAAS-CNRS de m'y avoir accueilli et de m'avoir permis d'y mener à bien ces recherches.

Je souhaite remercier M<sup>r</sup> Marc Lescure, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, pour avoir bien voulu juger ce mémoire en me faisant l'honneur de présider ce jury.

Je tiens vivement à remercier M<sup>r</sup> Christophe Pijolat, Professeur à l'École des Mines de S<sup>t</sup> Etienne, M<sup>r</sup> Dominique Rebiere, Professeur à IXL de Bordeaux, qui ont accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie les membres du jury, M<sup>r</sup> André Maisonnat, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, M<sup>r</sup> Lionel Hairault, Responsable du Pôle détection, développement et industrialisation au CEA Le Ripault et M<sup>r</sup> Eric Chanie, Responsable du Département Ingénierie de la Société ALPHAMOS France, pour les discussions et échanges sur le manuscrit et au cours de la soutenance.

Mes remerciements vont aussi à M<sup>r</sup> Philippe Ménini, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et M<sup>r</sup> Augustin Martinez, Professeur à l'INSA de Toulouse, qui ont assuré la direction de ce travail. Merci pour les conseils, la confiance, le soutien, la bonne humeur et la disponibilité pendant ces trois années de thèse.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe "capteurs de gaz" au LCC, à Sandrine Assie-Souleille, pour son aide sur le banc de mesure, à Emmanuel Scheid, pour sa disponibilité sur les caractérisations électrothermiques.

Les derniers remerciements vont à tous ceux que j'ai cotoyé, de près ou de loin, et qui m'ont permis de vivre ces trois années de thèse dans la bonne humeur.



# *Table des matières*



<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b>	<b>1</b>
<b><u>PARTIE I : Etat de l'art sur les capteurs de gaz à oxyde métallique, position du problème.</u></b>	
<b>Chapitre I. Les microcapteurs de gaz à oxyde métallique</b>	<b>7</b>
<b>I. Propriétés des capteurs de gaz semi-conducteur</b>	<b>9</b>
I.1 Notion de porteurs	9
I.2 Mécanismes de conduction	11
I.3 Caractère ionique	12
I.3.1 Les phénomènes supplémentaires mis en jeu	12
I.3.2 Défauts de structure dans les oxydes métallique	13
<b>II. Phénomènes mis en jeu pour la détection gazeuse</b>	<b>14</b>
II.1 Adsorption à la surface des oxydes métalliques	14
II.2 Détection de gaz réducteurs et oxydants	17
II.2.1 Influence de l'humidité relative	17
II.2.2 Détection de l'oxygène	17
II.2.3 Détection de gaz réducteur : cas du CO et hydrocarbures	18
II.2.4 Détection de gaz oxydant : cas du NO <sub>2</sub>	20
<b>III. Les différents types de capteurs à oxyde métallique</b>	<b>22</b>
III.1 Les différents oxydes métalliques	22
III.2 Les capteurs à couche épaisse	25
III.2.1 Les méthodes dites « sèches »	26
III.2.2 Les méthodes de type sol-gel	26
III.2.3 Les méthodes classiques de la chimie minérale	26
III.3 Les capteurs à couche mince	28
<b>IV. Principales caractéristiques d'un capteur de gaz : performances recherchées</b>	<b>30</b>
IV.1 Sensibilité	31
IV.2 Sélectivité	32
IV.3 Réversibilité	32
IV.4 Stabilité-fidélité	32
IV.5 Temps de réponse	33
<b>V. Amélioration des propriétés de détection des couches sensibles</b>	<b>33</b>
V.1 Influence de la taille des grains	34
IV.1.1 Contrôle par les canaux	35
IV.1.2 Contrôle par les barrières de Schottky	35
V.2 Modification des couches sensibles : le dopage	36
V.3 L'utilisation de filtres sélectifs	39
<b>Conclusion</b>	<b>40</b>
<b>Chapitre II. Cadre de l'étude, position du problème et capteurs étudiés</b>	<b>41</b>
<b>I. Conséquences des gaz ciblés sur l'environnement et la santé</b>	<b>42</b>
II.1 Le monoxyde de carbone (CO)	42
II.2 Les oxydes d'azotes (NO <sub>x</sub> )	44
II.3 Le gaz naturel propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	45

<b>II.</b>	<b>Position du problème : cahier des charges</b>	<b>46</b>
<b>III.</b>	<b>Description du capteur de gaz utilisé</b>	<b>49</b>
III.1	La membrane	51
III.2	La résistance chauffante	52
III.3	Les métallisations	53
III.4	La couche sensible	54
III.5	L'ajout de dopant	56
	<i>Conclusion</i>	<b>59</b>
 <b><u>PARTIE II : La caractérisation des capteurs de gaz.</u></b> 		
	<b>Introduction générale</b>	<b>62</b>
	<b>Chapitre I. La caractérisation en mode de température continue</b>	<b>65</b>
<b>I.</b>	<b>Temps de stabilisation</b>	<b>67</b>
<b>II.</b>	<b>Influence du flux de gaz</b>	<b>69</b>
<b>III.</b>	<b>Sensibilité isotherme des différents capteurs étudiés</b>	<b>72</b>
III.1	Conditions générales de test	73
III.2	Répétitivité (dérive à court terme). Fidélité	73
III.3	Sensibilité des capteurs pour chaque gaz	76
	IV.3.1 Composition des gaz et mélanges de gaz testés	77
	IV.3.2 Sensibilité relative : cas des gaz réducteurs (CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	77
	IV.3.3 Sensibilité relative : cas des gaz oxydants (NO <sub>2</sub> ).	79
III.4	Mélange gazeux : sensibilité au CO, interférents	81
	IV.4.1 Sensibilité relative.	81
	IV.4.2 Paramètre différentiel de sensibilité.	84
III.5	La sélectivité des capteurs.	85
<b>IV.</b>	<b>Influence de l'humidité relative</b>	<b>87</b>
<b>V.</b>	<b>Vieillessement des capteurs de gaz</b>	<b>89</b>
	<i>Conclusion</i>	<b>93</b>
	<b>Chapitre II. Conditionnement des capteurs en mode de température cyclé.</b>	
<b>I.</b>	<b>Les différents modes de fonctionnement thermiques pulsés</b>	<b>96</b>
<b>II.</b>	<b>Nos travaux</b>	<b>101</b>
<b>III.</b>	<b>Optimisation des profils génériques de température</b>	<b>104</b>
III.1	Premier mode de fonctionnement.	104
III.2	Addition d'un Toff et Ton	105
III.3	Etude de la période des cycles thermiques de mesure	108
III.4	Répétitivité	111
	<i>Conclusion</i>	<b>113</b>
	<b>Chapitre III. Etude qualitative et quantitative des capteurs en mode pulsé</b>	<b>115</b>
<b>I.</b>	<b>Exploitation et mise en forme des résultats expérimentaux</b>	<b>116</b>
<b>II.</b>	<b>Réponses transitoires du SnO<sub>2</sub></b>	<b>118</b>

II.1	Réversibilité des réponses des capteurs : cas du SnO <sub>2</sub> non-dopés	119
	II.1.1 Transitoires des réponses sous gaz à température croissante	119
	II.1.2 Transitoires des réponses sous gaz à température décroissante	121
II.2	Comparaison des résultats entre les profils 1 et 2	123
II.3	Reproductibilité des transitoires des réponses du non-dopé	123
II.4	Synthèse des résultats pour le capteur non-dopé	124
II.5	Influence des dopants en surface du SnO <sub>2</sub> sur la sélectivité des gaz	126
	II.5.1 Le dopage au platine : observation de la réponse des capteurs aux différents gaz	126
	II.5.2 Le dopage au palladium : observation de la réponse des capteurs	128
II.6	Synthèse des résultats obtenus à partir des différentes couches	130
<b>III.</b>	<b>Quantification des gaz à l'aide du capteur dopé platine</b>	<b>132</b>
III.1	Rappel de la réponse isothermique du capteur en fonction de la concentration de CO seul.	133
III.2	Réponse du capteur, en mode pulsé, en fonction de la concentration de CO seul.	134
III.3	Réponse du capteur, en mode cyclé, pour les mélanges gazeux	136
<b>IV.</b>	<b>Influence de l'humidité relative</b>	<b>139</b>
	<i>Conclusion</i>	<i>141</i>
 <b><u>PARTIE III : Le détecteur de gaz, quantification du CO dans les différents mélanges.</u></b> 		
	<b>Introduction générale</b>	<b>145</b>
	<b>Chapitre I. Conception du détecteur de gaz</b>	<b>147</b>
<b>I.</b>	<b>Les techniques d'extraction de données et d'analyse</b>	<b>150</b>
<b>II.</b>	<b>Le profil thermique utilisé</b>	<b>151</b>
<b>III.</b>	<b>Les conditions de test</b>	<b>153</b>
<b>IV.</b>	<b>Etude sur les variables discriminantes</b>	<b>154</b>
	IV.1 Apprentissage des données : analyse qualitative	155
	IV.2 Apprentissage des données : analyse quantitative	159
<b>V.</b>	<b>Méthode de classification dédiée au traitement du signal par microprocesseur</b>	<b>161</b>
	V.1 Méthode de discrimination qualitative	161
	V.2 Méthode de discrimination quantitative	163
	<i>Conclusion</i>	<i>166</i>
	<b>Chapitre II. Validation du détecteur de gaz et perspectives</b>	<b>167</b>
<b>I.</b>	<b>Validation dynamique du détecteur</b>	<b>168</b>
	I.1 Cas de la sélectivité	168
	I.2 Cas de la sensibilité au CO	170
<b>II.</b>	<b>Reproductibilité de capteur à capteur. Perspectives.</b>	<b>172</b>
	<i>Conclusion</i>	<i>175</i>

<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	<b>177</b>
<b><u>Références bibliographiques</u></b>	<b>183</b>
<b><u>Annexes</u></b>	<b>195</b>
<b>Annexe A : Les analyses de statistiques multifactorielles</b>	<b>196</b>
<b>Annexe B : Le banc de mesure</b>	<b>206</b>
<b>Annexe C : Influence de la normalisation sur la réponse transitoire des capteurs</b>	<b>215</b>
<b>Annexe D : Influence de la normalisation sur la discrimination</b>	<b>221</b>
<b>Annexe E : Algorithme de recherche d'extremum</b>	<b>224</b>

# *Introduction générale*

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air conduit à la création, en Europe, de réseaux d'observations et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NO<sub>x</sub>, les hydrocarbures (exemple le propane) ou encore l'ozone.

Pour définir les taux de toxicité des gaz domestiques, de nouvelles normes européennes ont été créées telles que la norme EN50291 pour le gaz CO.

Une étude récente initiée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) met en avant les coûts humains et économiques liés aux conséquences de la pollution atmosphérique, véritablement dramatiques, dans les pays européens. La pollution serait à l'origine de 6% de la mortalité annuelle dans des pays comme la France, l'Autriche ou la Suisse. On doit donc attendre un durcissement draconien des normes européennes en matière de pollution atmosphérique. L'établissement au niveau européen d'une véritable politique de qualité de l'air est en cours d'élaboration. Le tableau\* suivant montre l'impact économique du marché des capteurs de gaz. En effet, en fonction des différents domaines d'application, on peut constater, de manière générale, un manque de capteurs de gaz qui seront nécessaires pour répondre aux normes environnementales.

Application	Ozone O <sub>3</sub>	Qualité de l'air CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub>		Automobile CO, NO <sub>x</sub>	Gaz de ville CH <sub>4</sub>
		Extérieur	intérieur		
<b>Volume du marché actuel (nombre de capteur)</b>	7.5 millions (US + Europe)	> 50000 (Europe) > 3 millions (US + Asie)	1 million (Europe) 8 millions (US + Asie)	> 1 million	380000
<b>Futur marché</b>	15 millions (2005)	5 millions (2005)	> 2 millions (Europe) (2005)	10 millions (2004)	+20 % croissance / an

\* Rapport interne Mics : étude de marché 1998.

Pour répondre à ces futures réglementations, il est nécessaire de développer des compétences au niveau de la détection des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. On conçoit dès lors, que le marché de capteurs de gaz bas coût soit florissant et plein d'avenir. Les défauts des détecteurs de gaz actuels commercialisés tels que les systèmes basés sur la

détection infrarouge, électrochimiques ou encore photoionisation, sont leurs consommations en puissance de l'ordre du Watt, leurs prix de revient, la complexité de l'électronique associée.

Afin de répondre aux exigences de ces normes européennes et d'améliorer les performances des systèmes de détection, un consortium européen a été créé avec pour but de développer des détecteurs de gaz tels que des détecteurs de CO, NO<sub>x</sub> et propane. Pour ce faire, l'emploi des capteurs de gaz à oxyde métallique semiconducteur a été pris en compte. En outre, l'objectif de ce projet résidait dans le développement d'une nouvelle génération de capteur de gaz millimétriques à oxyde métalliques nanoparticulaires, pour réduire la consommation en puissance et dans l'optimisation des couches nanométriques sensibles pour l'amélioration des performances de détection.

Dans ce projet, nous avons centré notre travail sur le développement d'une nouvelle méthodologie d'analyse des réponses des capteurs afin d'améliorer les performances de détection en terme de sensibilité et sélectivité, mais aussi dans le but de diminuer la consommation de puissance et les temps de réponse de détection.

Ce travail de thèse a donc été mené dans le cadre de ce projet européen et a été effectué dans le laboratoire LAAS-CNRS de Toulouse en étroite collaboration avec le laboratoire LCC-CNRS développant les couches sensibles.

La première partie sera consacrée à un tour d'horizon bibliographique pour ce qui concerne les particularités électriques des oxydes semi-conducteurs tels que le dioxyde d'étain, et de leur réactivité en surface. Il dressera un état de l'art sur les technologies utilisées dans la conception de capteurs de gaz à oxydes métalliques.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation isothermique et en température pulsée des capteurs de gaz. A partir de caractérisation isotherme de l'ensemble des différents types de capteurs mis à notre disposition, nous choisirons la couche sensible la plus apte pour la détection du CO et de sa quantification. Dans un deuxième temps, nous mettrons en place le conditionnement thermique pour la réalisation du détecteur de gaz et nous montrerons les résultats issus des réponses des capteurs en mode de température pulsée de courte période.

Enfin, dans une dernière partie, nous développerons le système de détection de gaz basé sur la détection du CO dans le mélange de NO<sub>2</sub> et propane. Ce système est basé sur une analyse de statistique multifactorielle prenant en compte la forme des réponses issue d'un capteur de gaz et des temps associés.

# PARTIE I

## Etat de l'art sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques

### Position du problème

*Chapitre I : Les microcapteurs de gaz à oxyde métallique*

*Chapitre II : Position du problème*



## Chapitre I

### Les microcapteurs de gaz à oxyde métallique



Dans ce chapitre, nous rappelons, dans un premier temps, les différentes propriétés physiques et électriques intervenant dans les capteurs de gaz à oxyde métallique.

Dans un deuxième temps, nous décrivons les différents mécanismes mis en jeu lors de la détection d'un gaz, en séparant tout ce qui est phénomène d'adsorption<sup>1</sup> (différent de l'absorption<sup>2</sup>), de chimisorption et d'oxydoréduction. Nous donnerons les résultats obtenus dans la littérature pour le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (propane : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) et les oxydes d'azotes (le NO<sub>2</sub>) qui seront les gaz mesurés tout au long de ce mémoire.

Enfin, après avoir rappelé, de manière non exhaustive, les différents types de capteurs à oxyde métallique utilisés pour la détection des gaz, nous décrirons leurs modes de fonctionnement, leurs principales caractéristiques en insistant, tout particulièrement, sur les performances recherchées (sensibilité, sélectivité, stabilité, fidélité, ..) et nous donnerons les principaux développements permettant d'améliorer leurs sensibilités et sélectivités (température de fonctionnement, ajouts catalytiques et filtres).

## I. Propriétés physiques et électriques.

Les oxydes métalliques utilisés, à ce jour, pour réaliser les couches sensibles des capteurs ont un caractère semiconducteur et donc leur comportement physique et électrique peut être modélisé à partir des concepts développés pour expliquer le fonctionnement des semiconducteurs classiques [1].

### I.1 Notion de porteurs.

Comme l'indique la figure I-1, on peut considérer que les oxydes métalliques, du point de vue énergétique, sont représentés par un schéma de bande, dans lequel la bande de valence regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande de conduction regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes permises sont séparées par une bande interdite (appelée aussi «bandgap») qui représente l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction.

Les semiconducteurs se caractérisent par une bande interdite d'énergie comprise entre quelques meV et 3eV, les isolants ont des bandes interdites supérieures à 4eV et les métaux ou semi-métaux ont des énergies d'activation inférieures à une centaine de meV.

---

<sup>1</sup> Adsorption : Rétention à la surface d'un solide, dit adsorbant, des molécules d'un gaz ou d'une substance en solution ou en suspension.

<sup>2</sup> Absorption : Processus d'interaction où des photons incidents sont instantanément annihilés pour porter la matière sur un état énergétique excité.

Pour qu'un électron puisse sortir d'un matériau quelconque, il est nécessaire de lui fournir un travail de sortie qui est l'énergie nécessaire pour l'amener du volume d'un cristal à l'infini dans le vide.

Dans le cas des semiconducteurs, comme nous le verrons par la suite, ce travail ne dépend pas seulement de la nature du matériau mais aussi du dopage et donc on préfère définir une affinité électronique ? qui est l'énergie nécessaire pour amener un électron de la bande de conduction au niveau du vide.

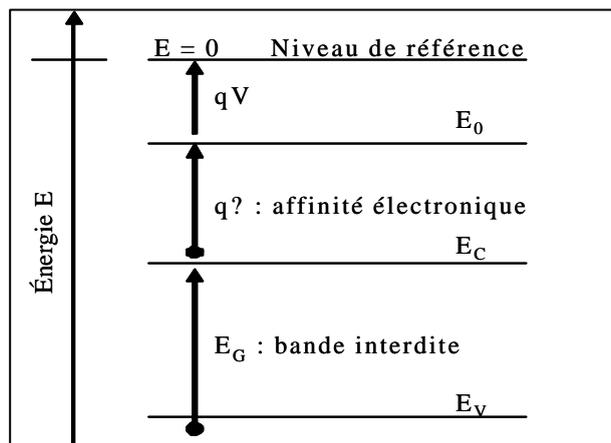


Fig. I-1 : Représentation du schéma de bande d'un matériau.

Lorsqu'un électron passe dans la bande de conduction, il laisse dans la bande de valence une place vacante, donc nous sommes en présence de deux bandes incomplètement remplies qui permettront, toutes les deux, le déplacement de charges à deux niveaux différents (déplacement d'électrons dans la bande de conduction, déplacement de trous dans la bande de valence). Les électrons et les trous sont appelés « porteurs » et leurs concentrations sont données en considérant leurs répartitions (Statistique de Fermi-Dirac) en fonction de la densité d'état.

L'équilibre thermodynamique d'un semiconducteur est caractérisé par le paramètre  $E_F$  appelé niveau de Fermi.

Pour un matériau pur, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que de la bande de valence, on les appelle, de ce fait, semiconducteur intrinsèque.

Afin d'améliorer leurs propriétés électriques il est possible de doper les semiconducteurs avec des impuretés afin d'accentuer soit une conduction par électrons (semiconducteur de type n) soit une conduction par trous (semiconducteur de type p). Le

dopage introduit des niveaux de type donneur  $E_d$  ou accepteur  $E_a$  comme nous le mentionnons sur la figure I-2.

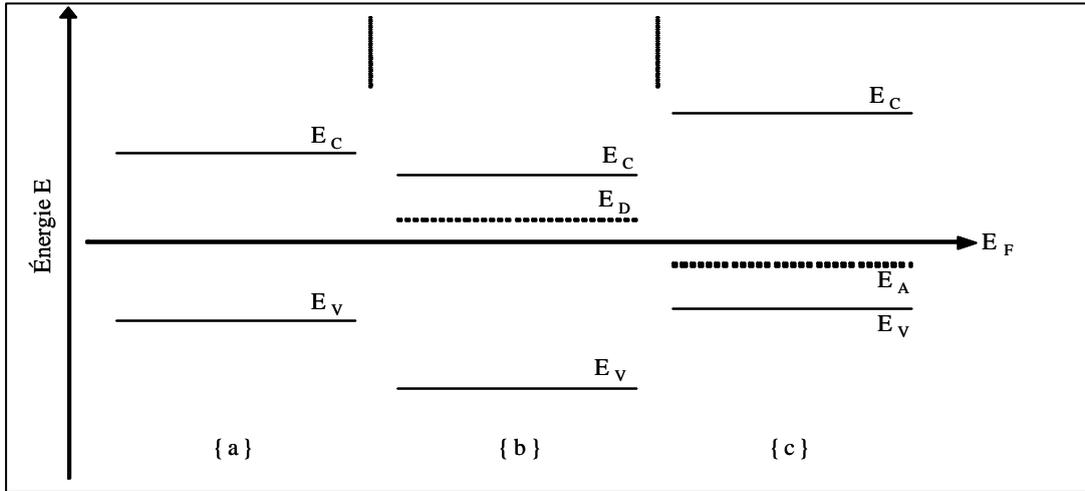


Fig. I-2 : Schéma des bandes pour : {a} un SC intrinsèque ; {b} un SC de type n ; {c} un SC de type p.

## I.2 Mécanismes de conduction.

Le courant électrique traversant un semiconducteur est dû aux déplacements des porteurs qui ont deux causes principales : la diffusion par gradient de concentration et la conduction sous champs électrique. Nous considérons, bien évidemment, tous les autres paramètres, tels que la température, constants.

### a) La diffusion

Le processus lié aux gradients de concentration des porteurs libres est régi par la loi de Fick que nous rappelons ici :

$$\vec{J}_n = q \cdot D_n \cdot \vec{grad}(n) \quad \{1\}$$

$$\vec{J}_p = -q \cdot D_p \cdot \vec{grad}(p) \quad \{2\}$$

où  $q$  représente la charge élémentaire de l'électron ( $1.6 \cdot 10^{-6}$  C).

dans lesquels  $D_n$  et  $D_p$  sont les coefficients de diffusion qui sont définis par la relation d'Einstein qui s'écrit :

$$D_{n, p} = \mu_{n, p} \cdot U_T \quad \{3\}$$

$\mu_{n, p}$  : mobilité respective des électrons et des trous

b) La conduction par champ électrique.

A cause de l'agitation thermique, tout porteur dans un matériau a un mouvement désordonné. L'application d'un champ électrique oriente le mouvement de ces porteurs, soit dans le sens du champ (vers les trous), soit dans le sens contraire (vers les électrons).

Pour les champs électriques inférieurs à un champ critique dont la valeur dépend de la nature du matériau considéré, la vitesse des porteurs, en première approximation, est une fonction linéaire du champ électrique et est donnée par :

$$|\vec{V}_n| = \mu_n \cdot |E| \quad \{4\}$$

$$|\vec{V}_p| = \mu_p \cdot |E| \quad \{5\}$$

Où  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont les mobilités des électrons et des trous

La densité de courant électrique est donc donné par les équations suivantes :

$$\vec{J}_n = -q \cdot n \cdot \vec{V}_n = q \cdot \mu_n \cdot n \cdot \vec{E} \quad \{6\}$$

$$\vec{J}_p = -q \cdot p \cdot \vec{V}_p = q \cdot \mu_p \cdot p \cdot \vec{E} \quad \{7\}$$

La densité totale de courant  $\vec{J}$  est donc :

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = q \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \cdot \vec{E} \quad \{8\}$$

Qui peut s'écrire :

$$\vec{J} = s \cdot \vec{E} \quad \{9\}$$

s s'appelle la conductivité électrique.

Remarque :

Le dopage N ou P favorise soit le courant d'électrons soit le courant de trous.

Il est à noter que la conductivité électrique d'un semiconducteur extrinsèque augmente avec la température. Ceci est généralement la conséquence de l'augmentation plus rapide du nombre de porteurs que de la diminution de la mobilité quand la température s'élève.

### I.3 Caractère ionique.

#### I.3.1 Les phénomènes supplémentaires mis en jeu.

Par rapport au cas des semiconducteurs type silicium que nous venons de décrire, les oxydes métalliques peuvent avoir, de part leur nature, un caractère de type ionique.

Pour ce faire, nous devons considérer les défauts de structure intervenant dans ces oxydes métalliques.

### *1.3.2 Défauts de structure dans les oxydes métalliques [2].*

Deux types de défauts sont à considérer : les défauts macroscopiques et les défauts ponctuels.

- ✓ Les défauts macroscopiques peuvent être des dislocations ou des joints de grains. Ces derniers jouent un rôle essentiel dans la conduction des systèmes polycristallins. De plus, ces joints de grains constituent un chemin préférentiel de diffusion, lorsqu'on dépose, par exemple, un film de dopant métallique sur une couche sensible d'oxyde semiconducteur.
- ✓ Parmi les défauts ponctuels, nous pouvons dissocier ceux dus aux composés stoechiométriques<sup>3</sup> de ceux dus aux non stoechiométriques :
  - Les composés stoechiométriques.

Deux types de défauts :

- Les défauts de Schottky correspondent à la présence d'un nombre égal de lacunes cationiques et anioniques au sein de l'édifice cristallin. Ainsi, afin de conserver la stoechiométrie, la formation d'une lacune s'accompagne automatiquement de la création d'un site à la périphérie de l'édifice cristallin.
- Les défauts de Frenkel se caractérisent par le départ d'un cation de son site d'équilibre en position interstitielle.

A cause de ces deux défauts, la conduction provient d'un phénomène ionique mais non électronique.

- Les composés non stoechiométriques.

---

<sup>3</sup> Stoechiométrie : Etude du rapport des quantités selon lesquelles les éléments se combinent entre eux lors des réactions chimiques. De façon plus restreinte et plus courante, rapport des proportions entre réactifs qui correspond à la réaction chimique (globale ou élémentaire) écrite sous la forme conventionnelle.

Ces composés présentent soit des lacunes soit des ions interstitiels. La stoechiométrie n'est pas conservée mais la neutralité électrique est assurée par la présence d'électrons ou de trous. Ce composé se caractérise donc par une conduction à la fois ionique et électronique. Wagner [4] a mis en évidence l'existence de quatre types de structures mettant en jeu ce type de conduction. Soit M le métal et O l'oxygène, les composés obtenus sont les suivants :

**Conduction de type p :**

Composés à anions interstitiels	<b>M O<sub>1+x</sub> (cas de l'UO<sub>2</sub>)</b>
Composés à lacunes cationiques	<b>M<sub>1-x</sub> O (cas de NiO, CoO, MnO, Cu<sub>2</sub>O)</b>

**Conduction de type n :**

Composés à anions interstitiels	<b>M<sub>1+x</sub> O (cas de ZnO, TiO<sub>2</sub>)</b>
Composés à lacunes cationiques	<b>M O<sub>1-x</sub> (cas de SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>)</b>

## II Phénomènes mis en jeu pour la détection gazeuse.

La détection d'un gaz par un capteur à l'état solide met en jeu, dans un premier temps, des phénomènes physiques et chimiques prenant naissance à la surface du solide, puis lorsque le gaz est incorporé, par des mécanismes de volume [3].

A partir d'une étude non exhaustive de la littérature, on peut considérer que les effets de surface seront observés pour des températures inférieures à 600°C tandis que les effets de volume seront prépondérants à des températures supérieures à 600°C et s'accompagnent toujours d'un mécanisme de diffusion de gaz [4].

C'est ainsi que dans le cas qui nous préoccupe des oxydes métalliques, nous considérons les phénomènes de physisorption et de chimisorption qui entrent en jeu dans les mécanismes d'oxydoréduction.

### II.1 Adsorption à la surface des oxydes métalliques.

L'adsorption d'un gaz est fonction du nombre de sites présents en surface du solide et pouvant être occupé par les molécules gazeuses.

Dans le cas des oxydes métalliques, il est possible de distinguer deux phénomènes intervenant dans l'adsorption des gaz : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption fait intervenir des forces d'origine électrostatique de type Van der Waals avec une énergie de liaison inférieure à 0.1 eV, tandis que la chimisorption fait intervenir des forces de liaison pour un ordre de grandeur de 1 eV, impliquant une combinaison chimique de la molécule et du solide.

Lors de la physisorption, la molécule adsorbée et l'adsorbant peuvent être considérés comme deux systèmes indépendants, alors que lors d'une chimisorption, on se trouve en présence d'un seul système.

Du point de vue des propriétés électroniques des couches d'oxydes métalliques, ces phénomènes d'adsorption vont modifier la structure des bandes par l'apparition en surface d'états de type accepteur ou donneur. Sur les figures II-1 et II-2, nous avons porté l'effet de la chimisorption d'une molécule de gaz créant des états de surface accepteur  $E_a$  ou donneur  $E_d$  suivant que l'oxyde métallique soit de type N ou de type P.

On constate qu'en présence d'un niveau accepteur  $E_a$  situé sous le niveau de Fermi  $E_F$  du semiconducteur, on a un transfert d'électron du semiconducteur vers le niveau accepteur créant en surface du semiconducteur une charge d'espace positive.

De la même façon, dans le cas de la chimisorption créant un niveau donneur en surface situé au dessus du niveau de Fermi  $E_F$  d'un semiconducteur de type P, on a un transfert d'électron de l'adsorbat vers les niveaux accepteurs créant une charge d'espace négative en surface.

Il est clair, par conséquent, que les phénomènes de chimisorption à la surface du semiconducteur modifieront leur comportement électrique et qu'ils seront ainsi de bon candidat pour la détection de gaz.

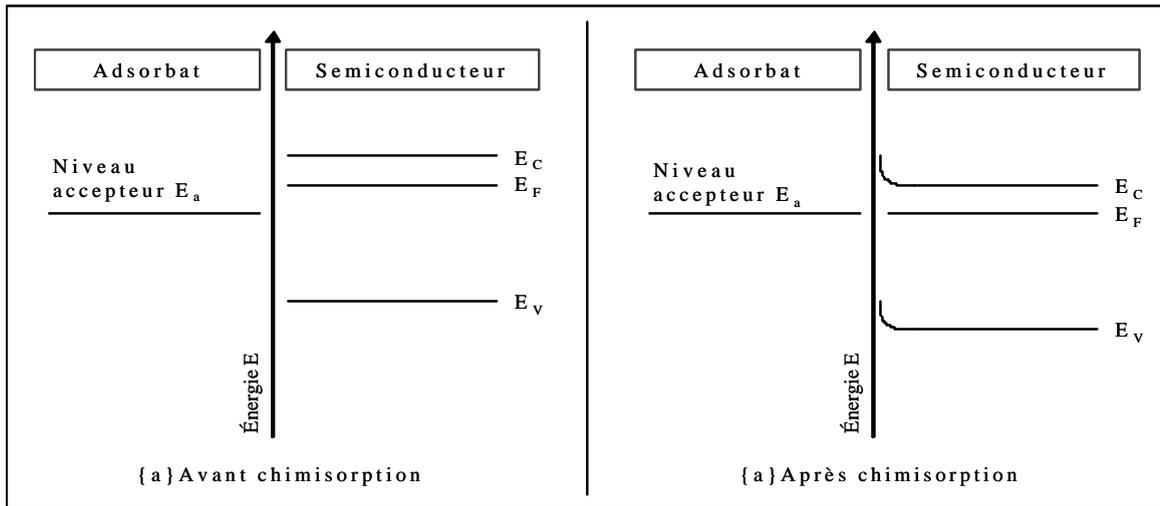


Fig. II-1 : Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semiconducteur de type n.

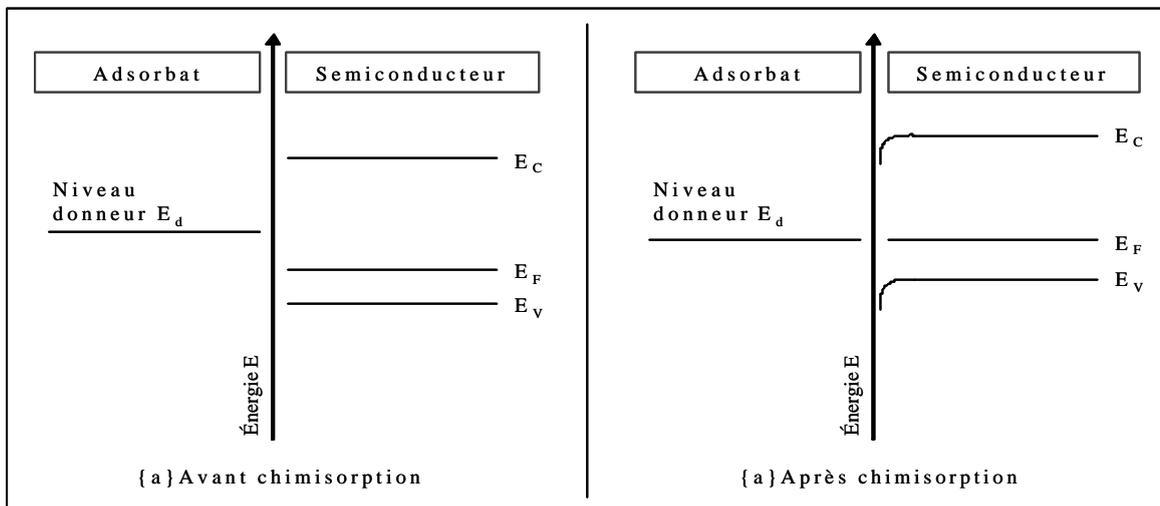


Fig. II-2 : Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semiconducteur de type p.

A partir de ce constat, on peut d'ores et déjà prédire l'évolution de la conductivité d'une couche mince de semiconducteur d'oxyde métallique.

En présence d'un gaz oxydant tel que l'oxygène, nous aurons, en règle générale, un transfert d'électron du solide vers l'adsorbant et donc l'apparition d'une couche appauvrie en électron qui se traduira par une augmentation de la résistivité, à l'inverse, en présence d'un gaz réducteur nous aurons un transfert d'électron de l'adsorbant vers le semiconducteur et donc une diminution de la résistivité de la couche. Ce sont ces deux conséquences de l'oxydoréduction d'une couche solide qui constituent le mesurande secondaire pour les capteurs de gaz.

## II.2 Détection de gaz réducteurs et oxydants.

A partir des travaux de Nayral [5] et Erades [6], nous pouvons résumer l'influence de l'humidité relative, de l'oxygène, du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures et des  $\text{NO}_x$  dans les oxydes métalliques semiconducteurs et notamment dans du  $\text{SnO}_2$ .

Bien que les phénomènes mis en jeu soient complexes et bien que nous ne les développons (nous renvoyons le lecteur à la lecture des travaux précédents [5], [6]), nous donnerons la ligne directrice des phénomènes de chimisorption de ces différents gaz.

### II.2.1 Influence de l'humidité relative.

Nous donnons l'influence de l'humidité relative car celle-ci est présente dans l'atmosphère ambiante à des taux compris entre 30 et 70%. Elle interviendra donc dans la détection des gaz comme une grandeur d'influence venant perturber les mesures.

La vapeur d'eau adsorbée à la surface du  $\text{SnO}_2$  peut se dissocier pour former des groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$ , qui agissent comme des états donneurs, impliquant une augmentation de la conductivité conduisant à une diminution de la résistance de la couche [7, 8]. Ainsi, la vapeur d'eau peut augmenter la sensibilité des capteurs aux gaz réducteurs, comme dans le cas du CO [9, 10], soit inhiber la détection de gaz oxydants tel que le  $\text{CO}_2$  [11, 12].

### II.2.2 Détection de l'oxygène.

La chimisorption de l'oxygène s'accompagne d'un transfert d'électron du matériau vers les niveaux énergétiques de l'oxygène, qui se traduit par un appauvrissement de la surface du solide et donc par une augmentation apparente de sa résistivité.

L'oxygène adsorbé se présente généralement sous la forme de quatre espèces :  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$  qui sont respectivement formées à 80, 150, 560 et au dessus de 600°C [13].

Les conversions successives des différentes espèces d'oxygène [14] sont décrites par les équilibres chimiques suivants :

Adsorption physique de l'oxygène :



Adsorption chimique de l'oxygène (première réduction monoélectronique) :



Dissociation de l'oxygène (deuxième réduction monoélectronique) :



qui peut diffuser dans le volume en présence de lacunes.

Les mécanismes intervenant dans la chimisorption de l'oxygène sont complexes et les différents auteurs, spécialistes du domaine, n'ont pas encore dégagé une règle générale décrivant correctement les différentes réactions. Pour notre part, nous retiendrons de l'étude bibliographique [15, 16, 17, 18] qu'un accord unanime a été obtenu quant aux conséquences de l'adsorption de l'oxygène :

**Apparition d'une couche appauvrie en porteur dans le matériau sensible et donc diminution de la conductivité.**

### II.2.3 Détection de gaz réducteurs : cas du CO et HC.

Placé en atmosphère ambiante, le dioxyde d'étain est utilisé comme couche sensible dans la détection des gaz réducteurs selon le principe de fonctionnement général basé sur une réaction catalytique de surface.

Nous avons vu précédemment que l'adsorption de l'oxygène en surface s'accompagne d'un transfert d'électrons qui entraîne la création d'une couche de déplétion et donc une augmentation de la résistivité. Un gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le réseau SnO<sub>2</sub> et donc une diminution de la résistivité. Après réaction, la désorption du produit conduit à une régénération de la couche sensible.

Notons ici, pour la suite de nos travaux que les différents modèles élaborés pour rendre compte de l'adsorption des gaz réducteurs mettent en évidence le fait que la détection

ne peut avoir lieu que dans une certaine fenêtre de température. Si la température est trop basse, il ne pourra pas y avoir de désorption et donc régénération du matériau, si elle est trop élevée, il n'y aura pas d'adsorption des gaz et la détection sera impossible.

Morrison [19], en 1987, a proposé une modélisation en considérant que diverses espèces d'oxygène pouvaient être adsorbées. Il propose que l'espèce  $O^-$  réagit rapidement, que  $O^{2-}$  réagit plus lentement et que  $O_2$  n'est pas réactif. Il en résulte qu'après adsorption de l'oxygène, la réaction de détection peut simplement s'écrire :



Où R représente le gaz réducteur en présence.

Cette modélisation est la plus souvent utilisée afin de démontrer les phénomènes d'adsorption / désorption entre un gaz et le réseau  $SnO_2$ .

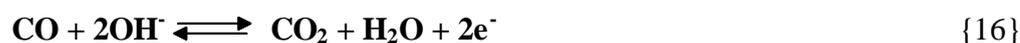
a) La détection du CO.

Becker et al. [20] ont proposé une équation résumant la détection du CO à la surface de  $SnO_2$  qui s'écrit :



Il convient de préciser également que cette interaction est connue pour former un ion de surface intermédiaire  $CO_3^-$  simultanément lié à un oxygène de surface et un oxygène du réseau adjacent. Ce modèle implique, comme pour le cas général, que la détection du CO ne peut avoir lieu qu'en présence d'oxygène, que dans une certaine fenêtre de température, et qu'elle dépend de la pression partielle de CO, de l'épaisseur de l'échantillon et des lacunes d'oxygène du matériau.

Comme dit précédemment, en présence d'humidité, MacAleer [15] souligne le fait qu'il peut également se produire une réaction de surface entre les molécules de CO et les groupes hydroxyles adsorbés pour donner :



b) La détection du propane.

Dans le cas des hydrocarbures, le mécanisme principal est la production d'atomes d'hydrogène par dissociation de la molécule adsorbée sur l'oxygène de réseau [21]. De plus, l'oxydation et la dégradation de petites molécules organiques (hydrocarbures, alcools, aldéhydes, cétone et acides) comportent plusieurs étapes communes où différents chemins de décomposition catalytique des molécules organiques ont lieu à la surface du SnO<sub>2</sub>. Les produits de désorption lorsqu'il y a oxydation totale sont CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Un tableau synthétique de ces différentes étapes est donné par Bourrounet-Dubreuil [22].

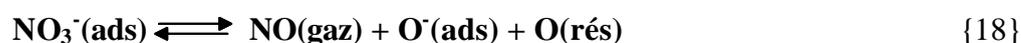
En exemple, dans le cas du propane, il est généralement admis que celui-ci est dissocié en surface en donnant de multiples recombinaisons afin de conduire à la désorption de propane, d'eau (H<sub>2</sub>O), d'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), de CO et de CO<sub>2</sub>. Ces mécanismes réactionnels, entraînent l'apparition de lacunes d'oxygène dans le réseau et ainsi une hausse de la conductivité (diminution de la résistance)

II.2.4 Détection de gaz oxydant : cas du NO<sub>2</sub>.

Les gaz oxydants peuvent également réagir à la surface des semiconducteurs soit par simple adsorption à la surface soit par réaction avec l'oxygène adsorbée [23].

Le mécanisme d'adsorption et de désorption de NO<sub>2</sub> sur des surfaces d'oxydes métalliques est assez complexe et plusieurs hypothèses sont énoncées.

Becker et al. [20] proposent une réaction de détection semblable à celle de CO. Un ion intermédiaire NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est formé en surface de SnO<sub>2</sub> par liaison des molécules de NO<sub>2</sub> à des atomes d'étain de surface et également en formant des liaisons avec les atomes d'oxygène adjacents du réseau. Par la suite, des molécules de NO sont désorbées laissant des oxygènes de surface derrière eux :



Ruhland et al. [24] ont réalisé une étude relativement complète concernant la réactivité de NO<sub>2</sub> sur des surfaces de SnO<sub>2</sub> synthétisées selon la méthode de croissance rhéotaxiale et d'oxydation thermique (RGTO). Plusieurs mécanismes ont été avancés selon la température de fonctionnement du capteur et la concentration de NO<sub>2</sub> à détecter.

A 200°C, ils considèrent que l'espèce O<sub>2</sub><sup>-</sup> est prédominante à la surface du SnO<sub>2</sub>. Sachant que cette espèce est instable, il semble alors peu probable que le NO<sub>2</sub> puissent réagir directement avec cette espèce, par conséquent, NO<sub>2</sub> réagira directement avec les atomes d'étain de surface tel que :



Lors de la désorption, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> devrait alors se transformer en NO et O<sup>-</sup> :



A 250°C, Ruhland considère que les ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> tendent à se dissocier en deux espèces O<sup>-</sup> indépendantes. Ces ions de l'oxygène ionosorbés vont entrer en compétition avec les molécules de NO<sub>2</sub> vis-à-vis des sites de surface susceptibles de permettre l'adsorption de ces molécules et vis-à-vis des électrons de la bande de conduction du SnO<sub>2</sub>. Au fur et à mesure que la température augmente, la quantité de O<sup>-</sup> adsorbée augmente également. Et à 400°C, le mécanisme de détection est décrit comme suit :



Cette interaction serait alors réductrice puisque la conductivité augmente lors de la désorption de NO et O<sub>2</sub>.

Enfin, une concentration élevée de NO<sub>2</sub> (supérieure à 800 ppb) entraînerait une diminution du nombre de sites O<sup>-</sup>, provoquant ainsi une adsorption directe des molécules NO<sub>2</sub> avec les atomes d'étain de surface tel qu'il est décrit ci-dessous :



Ce type d'interaction serait alors de type oxydant puisque cette fois-ci, la désorption de l'adsorbat entraîne une diminution de la conductivité.

*On constate donc que d'après Ruhland, la détection du  $\text{NO}_2$  est assez complexe et fait intervenir différents types de mécanismes. On peut constater simplement de la compétitivité entre l'intervention de type oxydante à forte concentration de  $\text{NO}_2$  et l'interaction inverse de type réducteur à faible concentration de  $\text{NO}_2$ . Ces mécanismes n'ont pas été clairement observés et il est donc difficile de conclure.*

### III Les différents types de capteurs à oxyde métallique.

#### Introduction.

Pour effectuer cet état de l'art sur les capteurs de gaz à oxyde métallique, nous examinerons dans un premier temps les différents matériaux qui ont été utilisés en tant que couche sensible puis, dans un deuxième temps, en nous appuyant sur le cas du  $\text{SnO}_2$ , nous développerons les deux grandes technologies développées pour réaliser les capteurs de gaz, qui sont :

- ✓ Les capteurs à base de couches épaisses,
- ✓ Les capteurs à base de couches minces.

Nous terminerons cet état de l'art par une revue des différentes études menées sur le dopage des couches de détection afin d'en améliorer leurs sensibilités et sélectivités.

#### III.1 Les différents oxydes métalliques.

La modulation de la conductivité électrique de certains oxydes métalliques a été mise en évidence pour la première fois en 1953 par Brattain et Bardeen [25] lors d'une étude sur les propriétés de surface du germanium. Il faudra attendre 1962 pour que Seiyama et Tagushi (Société Figaro Engineering Inc.) présentent respectivement les premiers travaux sur un dispositif de détecteur de gaz à base d'oxyde de zinc et déposent un brevet sur un détecteur de gaz à base de dioxyde d'étain [26]. La société Figaro a enfin commercialisée une génération

de détecteur de gaz à partir de 1968 pour atteindre une production supérieure à 5 millions d'unité par an à partir de 1983.

Meixner et Lampe [27] ont effectué la synthèse des caractéristiques intéressantes pour la détection d'un grand nombre d'oxydes métalliques. Nous en donnons l'essentiel dans le tableau III.1.

Tab. III.1 : Caractéristiques de différents oxydes métalliques.

Oxydes métalliques	Gaz ciblés	Température optimale (°C)	Résistance à l'air
SnO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	300	2 x 10 <sup>5</sup>
TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	500	2 x 10 <sup>6</sup>
WO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub>	500	10 <sup>3</sup>
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	CO, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	350	10 <sup>7</sup>
CrNbO <sub>4</sub> (p)	CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	280	2 x 10 <sup>4</sup>
WNb <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	450	10 <sup>6</sup>
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (p)	H <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub>	550	2 x 10 <sup>7</sup>
CuTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	380	N.C
Rb <sub>4</sub> SiW <sub>17</sub> O <sub>40</sub>	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	300	10 <sup>4</sup>
CeO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	700-1100	N.C
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	550	10 <sup>3</sup>
SrTiO <sub>3</sub> (1%Fe)	CH <sub>4</sub>	650	N.C
SrTiO <sub>3</sub> (1% Ta)	CO <sub>2</sub>	620	N.C

Nous développons ici, le cas du SnO<sub>2</sub> qui reste encore à ce jour le plus employé et étudié [28], car par sa conductivité régie par des défauts de surface, il est le plus performant pour à la fois détecter les gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, Hydrogène, méthane) et les gaz oxydants tels que les NO<sub>x</sub>. En outre, il constitue le matériau de base de notre travail.

➤ Le dioxyde d'étain : SnO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'étain est insoluble dans l'eau et difficilement attaqué par les acides ou les alcalins, mais cet oxyde forme facilement des stannates<sup>4</sup> avec des hydroxydes alcalins. Le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> présente généralement une structure cristalline tétragonale communément appelée cassitérite. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il pouvait se cristalliser dans une structure orthorhombique<sup>5</sup> [29, 30].

D'un point de vue électrique, un cristal parfait de SnO<sub>2</sub> présente un comportement isolant, du fait de sa large bande interdite. Selon la pureté du matériau, on relève dans la littérature une grande dispersion des valeurs expérimentales de la bande interdite qui varie entre 2,25 à 4,3 eV. Généralement on prend une valeur moyenne de 3,6 eV.

Le cas du cristal réel a pour sa part un caractère semiconducteur. Ce comportement résulte d'écarts à la stoechiométrie et est étroitement lié à la présence de lacunes d'oxygène entraînant la présence de niveaux d'énergie de type donneur à l'intérieur de la bande interdite [31].

Leja et al. [32, 33] en étudiant la composition du matériau préparé par pulvérisation cathodique montrent que les défauts inhérents à la création de la couche permettent d'obtenir un matériau de type SnO<sub>2-x</sub> qui doit subir un traitement thermique afin d'aboutir au SnO<sub>2</sub>. Il en résulte la présence de cations interstitiels Sn<sup>4+</sup> et de lacunes d'oxygène O<sup>2-</sup>. La neutralité électrique implique la présence dans la matrice, de quatre électrons pour équilibrer un cation Sn<sup>4+</sup> et de deux électrons pour compenser une lacune d'oxygène. Ainsi, des électrons sont forcément libérés dans la matrice, ce qui confère au matériau SnO<sub>2-x</sub> un caractère semiconducteur de type n. Leja et al. constatent encore que, à des températures supérieures à 727°C, la conductivité diminue lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. Ils attribuent ce résultat à une compensation des lacunes par diffusion de l'oxygène à l'intérieur du réseau, ce qui se traduit par une consommation d'électrons d'où la diminution de la conductivité.

Néanmoins, comme nous allons le développer au paragraphe suivant, il faut distinguer deux types de comportement suivant que l'on traite de SnO<sub>2</sub> en couche mince ou de SnO<sub>2</sub> massif.

---

<sup>4</sup> Stannate : Sel d'étain contenant de essentiellement trois atomes d'oxygène.

<sup>5</sup> Orthorhombique : Se dit d'un prisme droit à base en losange.

Dans les couches minces, les lacunes d'oxygène sont le type de défauts prédominants car les atomes d'étain interstitiels peuvent facilement diffuser vers la surface et y être oxydés. De plus, la formation de défauts d'étain est peu probable à basse température.

Dans le SnO<sub>2</sub> massif, les propriétés électroniques des lacunes d'oxygène ont été examinées en détail par Cox et al. [34] qui proposent un schéma faisant intervenir :

- ✓ Les lacunes de volume : ce sont les lacunes à l'intérieur du réseau, elles agissent en tant que donneurs d'électrons avec des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite, à environ 0,1 eV en dessous de la bande de conduction. Ces niveaux sont associés aux atomes d'étain ionisés Sn<sup>2+</sup> adjacents aux lacunes du massif. Ce type de lacunes accroît considérablement la conductivité et régie les propriétés électriques du matériau massif.
- ✓ Les lacunes superficielles : ce sont les lacunes en oxygène pontés à la surface du matériau. En présence de ce type de défaut, des niveaux d'énergie donneurs apparaissent dans la bande interdite, se trouvant très proches de la bande de valence. Cependant, il faut noter que De Frésart [35] et Munnix [36], en étudiant les faces de SnO<sub>2</sub> (110) démontrent par calcul que les lacunes superficielles d'oxygène n'agissent pas comme donneur.

Ainsi, pour synthétiser un matériau présentant un bon caractère semiconducteur, il faut donc trouver un compromis entre la structure bien cristallisée et une structure possédant une quantité importante de lacunes d'oxygène afin d'avoir un nombre suffisant de porteurs de charge dans le matériau [32].

### III.2 Les capteurs à couche épaisse.

Les capteurs de gaz à couche épaisse sont les premiers à avoir été développés et à notre connaissance ce sont les seuls qui du point de vue économique ont un marché de dimension internationale. Ils occupent actuellement une position de quasi-monopole.

De façon générale, la technologie en couche épaisse repose sur l'obtention de poudres de SnO<sub>2</sub> qui sont ensuite structurées par différentes méthodes qui toutes comprennent des étapes de compression et de recuit. On peut distinguer, sans être exhaustif, les méthodes suivantes :

- ✓ Les méthodes dites « sèches ».
- ✓ Les méthodes générales de type sol-gel.
- ✓ Les méthodes classiques de la chimie minérale.

### *III.2.1 Les méthodes dites « sèches ».*

La synthèse des poudres SnO<sub>2</sub> est effectuée soit par ablation laser d'une cible métallique et dépôt sur un substrat des couches formées de fines particules de 200 à 500 Å [37], soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD) qui donne des particules d'une centaine d'Å [16].

Dans les deux cas, il est nécessaire de procéder à des recuits haute température conduisant à une augmentation des tailles des grains.

### *III.2.2 Les méthodes de type sol-gel.*

La synthèse de poudres SnO<sub>2</sub> peut aussi être effectuée par une méthode « sol-gel » qui se déroule en deux étapes [38, 39]. On hydrolyse, tout d'abord, un précurseur moléculaire (alkoxyde métallique) et on forme un gel polymérisé. Dans une deuxième étape, on sèche le gel pour obtenir une poudre qui est calcinée à haute température pour obtenir une céramique de l'oxyde métallique.

Des différentes études menées, nous retiendrons simplement que, dans tous les cas, il est nécessaire d'effectuer un frittage à haute température afin d'assurer la cohésion de la poudre tout en augmentant la taille des grains cristallins. En effet, avant traitement thermique, ces matériaux élaborés par ces techniques peuvent présenter des régions amorphes de largeur supérieure à 1500 Å à côté de cristallites de 100 à 200 Å. Pour assurer le caractère semiconducteur de ce matériau, il est donc nécessaire d'améliorer la cristallinité du matériau tout en gardant la taille des cristallites à une échelle nanométrique [40, 41].

### *III.2.3 Les méthodes classiques de la chimie minérale.*

Ces méthodes de préparation sont les plus anciennement utilisées et ont été développées par la société Figaro Engineering Inc. pour réaliser les couches de SnO<sub>2</sub> de leurs capteurs appelés TGS, en référence au brevet déposé en 1962 par Tagushi au Japon [42].

Deux voies de synthèse [publi Astie] sont utilisées par Figaro pour obtenir leurs poudres.

- ✓ Réaction entre de l'étain de grande pureté dissout à chaud (80-100°C) dans un acide ( $\text{HNO}_3$ ) puis lavage et séchage du précipité obtenu.
- ✓ Réaction entre une solution de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) et une solution aqueuse d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pour donner le  $\text{SnO}_2$  qui après lavage et séchage sera calciné.

**Les méthodes nanoparticulaires seront développées au chapitre suivant.**



Dans tous les cas, que ce soit les méthodes «sol-gel» ou les méthodes classiques, il est nécessaire de mélanger les poudres d'oxyde métallique à un solvant et des liants organiques qui permettent d'obtenir une pâte facilement déposable et mis en forme sur la structure du capteur par les techniques de sérigraphie. Les solvants s'évaporent lors de l'étuvage et seul les liants organiques restent pour assurer la cohésion de l'ensemble.

Lorsque l'on considère le capteur Figaro, on constate que deux types d'architectures sont généralement utilisées car le dioxyde d'étain ainsi mis en forme doit être porté à la température souhaitée et donc comporte un élément chauffant et des électrodes afin de mesurer la résistivité du matériau sensible.

- ✓ Structure à chauffage direct : deux fils métalliques enroulés sont inclus à l'intérieur même du matériau. Ils jouent, à la fois, le rôle de résistance chauffante et d'électrodes de mesure.
- ✓ Structure à chauffage indirect : la pâte de  $\text{SnO}_2$  est déposée sur la voie extérieure d'un tube céramique. L'élément chauffant se trouve à l'intérieur du tube et les contacts, pour la mesure de conductivité, sont élaborés sur le tube lui-même (cf. figure III.1) [43].

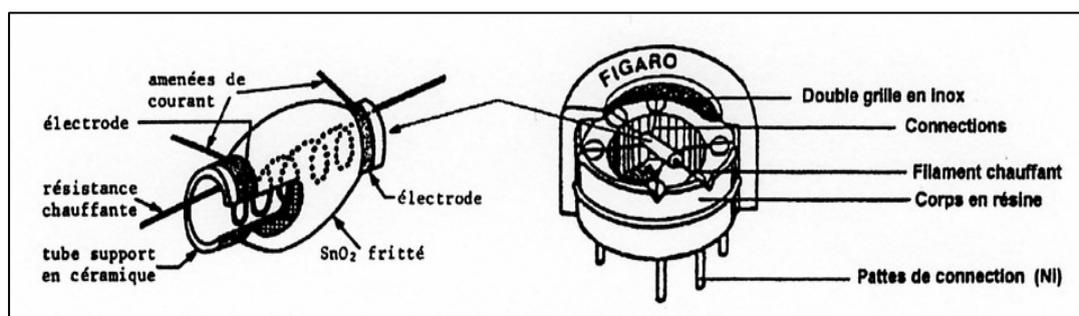


Fig. III.1 : Représentation du capteur Figaro.

### III.3 Les capteurs à couche mince.

Il a été possible de développer des capteurs de gaz à base de couche mince grâce à l'utilisation des procédés de la microélectronique. Les avantages majeurs de ces types de capteur ainsi fabriqués par rapport à ceux des procédés des couches épaisses sont : leur taille, leur coût, leur consommation en puissance et la possibilité d'une production à grande échelle (réalisation de milliers de capteurs sur un wafer silicium). Ces capteurs à couches minces sont fabriqués sur les mêmes bases conceptuelles que les capteurs à couche épaisse ; c'est-à-dire une couche sensible déposée sur une résistance chauffante (isolée par un oxyde de silicium), supportée par une membrane en silicium.

Notre travail a eu pour support un des principaux fabricants utilisant cette technologie : la société Suisse Mics (Microchemical System S.A).

Dans le cas de couches minces, différentes méthodes de préparation peuvent être mises en oeuvre :

#### a) pyrolyse d'aérosols :

Un aérosol très fin est créé par agitation ultrasonore à haute fréquence d'une solution aqueuse de précurseurs métalliques. De fines gouttelettes de l'aérosol traversent un long four tubulaire. Ce four est porté à une température pouvant varier de 600 à 900°C dans lequel circule un flux d'air de 3.3 à 7.5 l/mn. Après l'évaporation du solvant, la pyrolyse<sup>6</sup> des particules du précurseur conduit à la formation d'oxydes métalliques recueillis à la sortie du four par un filtre électrostatique [44].

<sup>6</sup> Pyrolyse : Décomposition chimique irréversible provoquée par une simple élévation de température en l'absence d'oxygène.

b) évaporation réactive :

De l'étain, du monoxyde ou du dioxyde d'étain sont chauffés sous faible pression partielle d'oxygène jusqu'à leur évaporation. Sous l'effet de leur énergie cinétique, les atomes ou molécules sont envoyés sur un substrat à température ambiante. Après le dépôt, les couches sont amorphes et un recuit est nécessaire. Les couches obtenues ne présentent pas d'orientation préférentielle et leur épaisseur est contrôlée par la quantité de matière. En règle générale, ces couches adhèrent mal au substrat [45]

c) pulvérisation cathodique :

Le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide (cible) par le bombardement de particules énergétiques (en général des ions d'argon). La source des ions est un plasma interne à l'enceinte. Les ions d'argon chargés positivement extraits de ce plasma viennent bombarder la cible et en éjectent des atomes qui vont se déposer sur le substrat et sur les parois de l'enceinte. Les épaisseurs des couches obtenues par cette méthode dépendent de la distance cible-substrat, du courant de pulvérisation et de la pression de travail.

Trois méthodes peuvent être distinguées :

- La pulvérisation réactive, qui a lieu sous pression d'oxygène afin de former directement des oxydes métalliques, aussi appelées couches « Sputtering », dont la composition varie suivant les pressions partielles. Les épaisseurs obtenues varient entre 50 à 600 nm [46].
- La pulvérisation non-réactive, qui s'effectue sous atmosphère inerte et pour laquelle la composition des grains obtenus dépend de celle de la cible. Ces couches ont une épaisseur pouvant varier de 200 à 800nm [47].
- Croissance rhéotaxiale et oxydation thermique (RGTO). Cette variante a été mise au point par Sberveglieri [48] et cette technique se décompose en deux étapes. La première consiste à déposer une couche mince d'étain au moyen d'une méthode physique de dépôt (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, etc.) sur des substrats polycristallins tels que l'alumine, de l'oxyde de silicium ou du silicium portés à des températures plus élevées que la température de fusion du métal. La seconde étape est de faire subir une oxydation thermique (8h à 600°C sous air synthétique) pour l'obtention de grains SnO<sub>2</sub>. Durant cette dernière étape, il est observé un accroissement de

volume de 35%. Les grains de SnO<sub>2</sub> se connectent alors les uns aux autres afin d'obtenir une couche continue semiconductrice.

d) dépôt chimique en phase vapeur (CVD classique) :

Le principe de la méthode est de faire réagir des réactifs gazeux afin de donner un produit solide. Un précurseur organométallique est vaporisé et mélangé à un flux de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> qui est introduit dans un réacteur à basse pression. Ce composé est alors oxydé à la surface d'un substrat chauffé à des températures comprises entre 200 et 600°C [49].

Les paramètres de synthèse sont la température de dépôt, la pression totale, les débits gazeux, la vitesse de dépôt et le temps. L'appareillage est constitué d'un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, un réacteur incluant un système de chauffage et un régulateur de pression.

Les couches obtenues sont très compactes, très denses et leur structure est de type amorphe lorsque la température d'obtention est inférieure à 350°C. Au delà de 450°C, les couches deviennent granuleuses avec une organisation colonnaire. La taille des cristallites obtenues peut atteindre jusqu'à 250 Å d'épaisseur lors d'un recuit, favorisant la stabilisation de la couche, à 600°C.

#### IV Principales caractéristiques d'un capteur : performances recherchées.

Le capteur de gaz est l'élément essentiel d'une chaîne de mesure dont le mesurande est la concentration de gaz. Comme pour tout instrument de métrologie, de nombreuses variables peuvent affecter ces caractéristiques.

Sur le tableau IV.1, nous avons donné les principales caractéristiques des variables des capteurs de gaz à oxyde métallique semiconducteur.

Tab. IV.1 : Caractéristiques et variables des capteurs de gaz à oxydes métalliques semiconducteurs.

Caractéristiques	Variables
Signal de mesure	<b>CAPTEUR :</b> Matériau : taux de dopant, épaisseur, morphologie, traitement spécifique
Sensibilité	Filtre.
Sélectivité	Electrodes.
Réversibilité	<b>TEMPERATURE de FONCTIONNEMENT</b>
Stabilité – Fidélité	<b>ATMOSPHERE AMBIENTE</b>
Temps de stabilisation	Humidité ambiante
Temps de réponse	Gaz vecteur
Temps de recouvrement	Concentration
	Température ambiante
	<b>ENCEINTE DE MESURE :</b>
	Matériau
	Forme, volume

Dans ce paragraphe, nous définissons simplement les principales caractéristiques exigées par la couche sensible qui sont la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité, la stabilité, la fidélité et le temps de réponse. Nous développerons ces différentes caractéristiques dans les prochains chapitres spécifiquement dédiés à nos études sur les couches nanoparticulaires.

Les capteurs de gaz à oxyde métallique sont des capteurs passifs dont les variations ne sont mesurables qu'en intégrant le capteur dans un circuit de conditionnement (montage potentiométrique, pont de Wheatstone, ...). Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, que la détection de gaz induit une variation de conductivité et donc de la résistance des oxydes métalliques semiconducteurs.

C'est cette résistance et son évolution qui est à la base de toute notre étude.

#### IV.1 Sensibilité.

Elle est définie, pour une concentration de gaz donnée, par la variation relative de conductance (ou résistance).

$$S = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}}}{G_{\text{air}}} \quad \{23\}$$

Avec  $G_{\text{gaz}}$ , la valeur de conductance du capteur placé sous une concentration d'un gaz donnée et  $G_{\text{air}}$ , la valeur de conductance du capteur sous air synthétique ( $\text{N}_2\text{O}_2$  80%/20%).

#### IV.2 Sélectivité.

Elle est définie comme le rapport de la sensibilité (S) d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz, pour des concentrations identiques (*cf.* Tab.1 Page 66/67 ).

C'est donc la possibilité de distinguer un gaz dans un mélange.

Dans le cas du  $\text{SnO}_2$ , comme pour de nombreux oxydes métalliques, sa conductance, à une température de fonctionnement donnée, est modulée par la plupart des gaz réducteurs et oxydants donc il faudra trouver les conditions de fonctionnement spécifiques qui favorisent telles ou telles interactions.

#### IV.3 Réversibilité.

Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous serions en présence d'empoisonnement de la couche sensible.

#### IV.4 Stabilité – Fidélité.

La notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelles. Ces dérives sont détectées par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau. Ces dérives peuvent avoir plusieurs origines telles que les variations de condition ambiante, les changements d'état de la surface du capteur ou l'instabilité de cette surface, ou encore externes à la couche sensible telle que l'activation des potentiels appliqués et variation de la température de fonctionnement due au variation de chauffage.

On définit deux types de dérives : les dérives à court terme (fidélité) et les dérives à moyen / long terme. Ces derniers indiquent un vieillissement de la couche sensible.

La stabilité est définie dans le tableau I.1 de la page 43-44.

#### IV.5 Temps de réponse.

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée.

Dans le cas des capteurs de gaz, cette valeur dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu.

Il est à noter qu'il est souvent très difficile d'estimer ce temps sans prendre en compte celui du banc de caractérisation qui peut être soit plus petit, soit équivalent, soit bien plus important suivant les conditions de mesure.



Ce sont ces caractéristiques qui serviront de fil conducteur à tout notre travail et nous les étudierons en fonction des paramètres expérimentaux tels que la température de fonctionnement, les gaz interférents contenus dans l'atmosphère gazeuse à analyser.

Par ailleurs, ces caractéristiques des couches sensibles sont fonctions de la morphologie des oxydes semiconducteurs utilisés et des ajouts catalytiques que nous pouvons inclure lors de la fabrication.

Le paragraphe suivant donne un aperçu des améliorations de la détection des couches sensibles lorsqu'on prend en compte ces deux derniers paramètres.

### V Amélioration des propriétés de détection des couches sensibles.

Comme nous l'avons souligné précédemment, toutes les couches sensibles élaborées à partir d'oxyde métallique se présentent au départ sous forme de poudre que l'on transforme en pâte et que l'on met en forme sur le transducteur.

De ce fait, les matériaux se présentent sous un aspect polycristallin et dans une première approche, il est évident que la taille des grains doit être prise en compte dans les phénomènes de détection.

D'autre part, nous savons que les semiconducteurs ont des performances améliorées par l'introduction d'un dopage, dans le cas des capteurs à oxyde métallique, on peut considérer que l'introduction d'impuretés dopantes peut améliorer leurs propriétés.

Les deux paragraphes qui suivent sont donc consacrés à l'exposé des travaux publiés dans la littérature sur la taille des grains et le dopage.

Enfin, nous considérons aussi l'amélioration de la sélectivité par l'ajout de filtres sélectifs au dessus de la couche sensible.

### V.1 Influence de la taille des grains.

La figure ci-dessous V.1 illustre la relation existant entre la sensibilité d'un capteur et la taille des grains constituant la couche sensible.

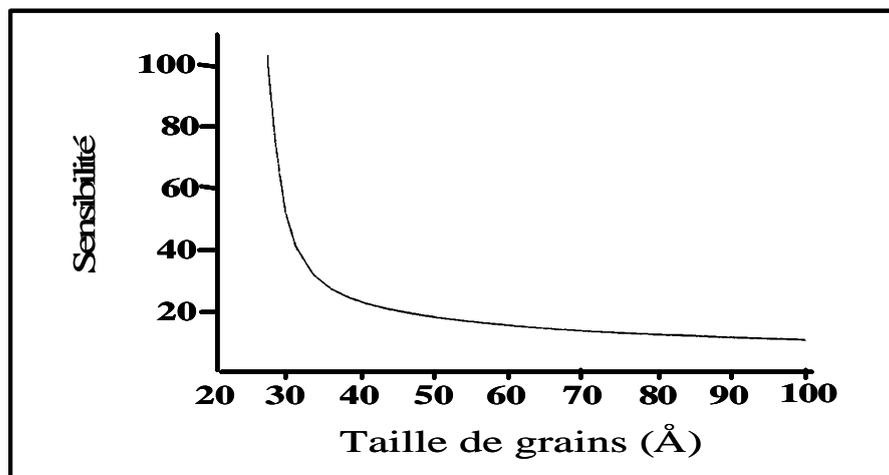


Fig. V.1 : Evaluation de la sensibilité à un gaz en fonction de la taille du grain [50].

En premier lieu, s'appuyant sur les modèles de conduction intergranulaire proposés par Mc Aller (cf. figure V.2), on peut considérer que :

- ✓ La résistance du matériau polycristallin dépendra non seulement de la conductivité de chaque grain mais aussi des barrières énergétiques intergranulaires.

- ✓ Les phénomènes de chimisorption à la surface des oxydes métalliques et donc du  $\text{SnO}_2$  entraînent un transfert électronique dans la couche superficielle du matériau. Le transfert électronique modifiant la conduction du matériau peut être contrôlé soit par des canaux ouverts, soit par des canaux fermés ou des barrières de Schottky.

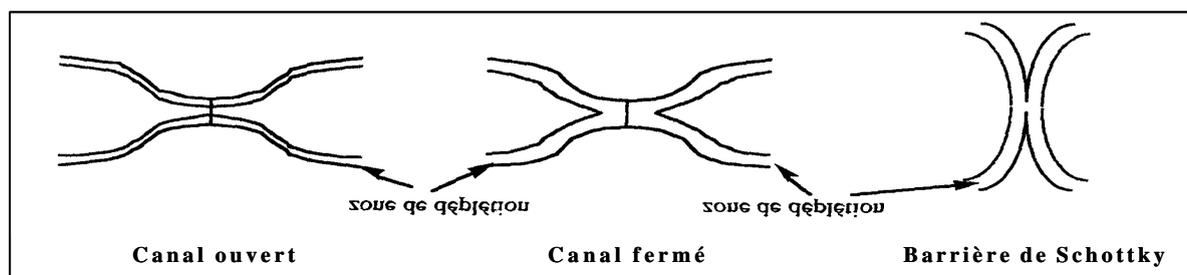


Fig. V.2 : Modèles de conduction intergranulaire proposés par McAleer [15].

### V.1.1 Contrôle par les canaux.

Dans le cas du contrôle par les canaux, il y a création d'un canal de conduction intergranulaire dont sa largeur est déterminée par la largeur du col entre les deux grains et par la largeur de la couche de déplétion.

Dans le cas du canal ouvert, la largeur du col est supérieure à la zone déplétée. Le passage des électrons s'effectue majoritairement au travers de la couche non-déplétée située au centre du canal. La conductivité sera alors régie par l'activation des électrons du cœur du matériau ainsi que par l'atmosphère gazeuse affectant la largeur du canal de conduction.

Dans le cas du canal fermé, la largeur du col est inférieure à celle de la zone déplétée. Le passage des électrons dans le canal ne peut s'effectuer qu'au travers de la couche de déplétion, présentant une grande résistivité. La conductivité sera déterminée par l'activation des électrons de surface et sera donc directement contrôlée par l'atmosphère gazeuse.

### V.1.2 Contrôle par les barrières de Schottky.

Au point de contact entre les deux grains, les charges piégées à la surface forment une barrière de potentiel. Cette situation se produit dans le cas limite où la largeur du canal est extrêmement réduite. La conductivité sera alors limitée par le transport des charges à travers la barrière, impliquant ainsi une conductivité non régie par la taille du grain. Il est aussi à

noter que les barrières de Schottky ne sont pas présentes dans les couches minces mais plutôt dans le cas de matériau de type céramique.

Il est difficile de considérer un matériau réel ne comportant qu'un seul type de connexion intergranulaire. En règle générale, le comportement électrique du matériau peut être interprété comme la résultante des trois cas cités ci-dessus. La majorité des auteurs se base alors sur un matériau combinant joint de grains et canaux de conduction pouvant être représenté comme ci-dessous :

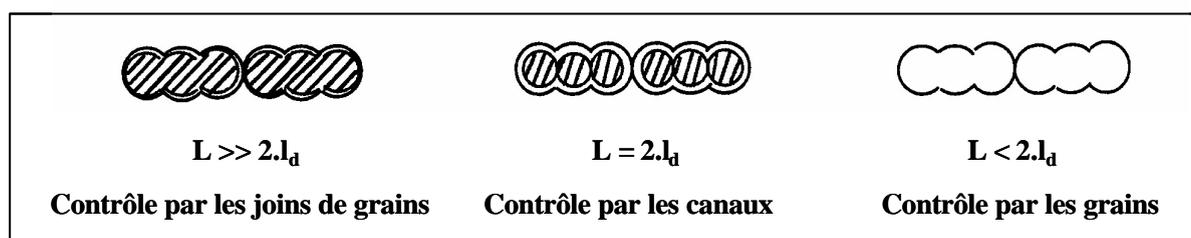


Fig. V.3 : Modèles de conduction.

Avec  $L$ , taille des grains et  $l_d$ , épaisseur de la zone de déplétion.

$L \gg l_d$  : la largeur de la couche de déplétion est trop faible pour influencer la conductivité au travers des canaux de conduction, donc seules les barrières de potentiel situées aux joints de grains limitent la conductivité.

$L = l_d$  : la couche de déplétion influence directement la largeur des canaux de conduction contrôlant la conductivité.

$L < l_d$  : la déplétion est totale, la conductivité est régie par le matériau lui-même.

En résumé, lorsque la taille du grain est élevée, la conductivité est peu influencée par l'atmosphère gazeuse alors que pour des petites tailles, la conductivité du matériau dans son ensemble subit fortement l'influence de l'atmosphère environnante car plus les grains sont petits plus la largeur des canaux est faible.

## V.2 Modification des couches sensibles : le dopage.

Le but étant la détection des gaz, il est nécessaire d'améliorer leur sensibilité et leur sélectivité. En règle générale, la sensibilité n'est pas un problème pour les capteurs solides et

notamment pour le dioxyde d'étain. Par contre, la sélectivité, qui est l'aptitude à dissocier un gaz parmi d'autres, est la plus importante limitation au développement des capteurs de gaz.

Plusieurs méthodes ont été décrites pour jouer sur la sélectivité dont la technique de dopage du matériau par ajout catalytique de métaux tels que le platine, le plomb, l'argent, l'or, l'antimoine, le palladium qui agissent au niveau thermodynamique et cinétique de l'interaction  $\text{SnO}_2$  / phase gazeuse [51]. Les plus utilisés sont le platine et le palladium.

Deux types de mécanismes peuvent être distingués selon que l'on utilise du platine ou du palladium. A partir des travaux de Shishkin et al. et Kohl [52, 53], on peut décrire ces mécanismes comme le montre la figure jointe :

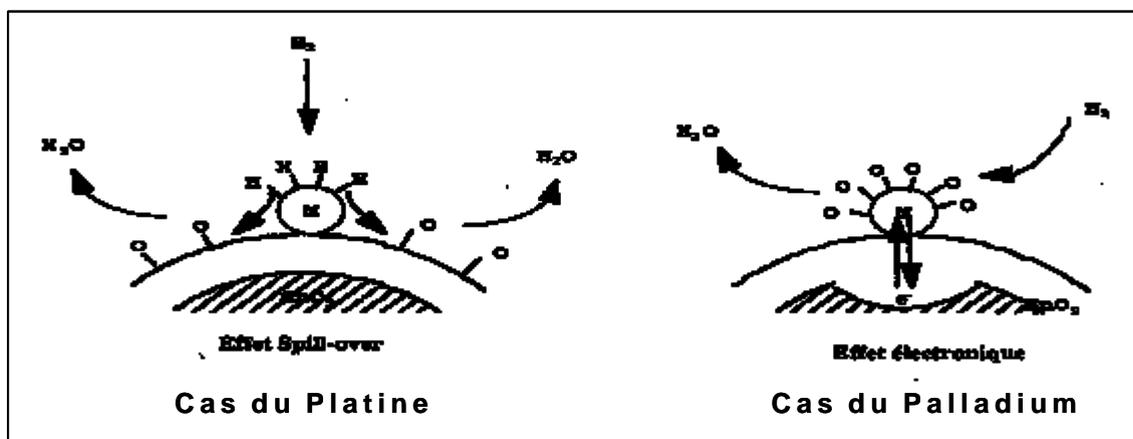


Fig. V.4 : Mécanismes des réactions de surface en présence de dopant : processus chimique ou électronique.

Dans le cas d'un effet «spill-over », le gaz à détecter est activé à la surface de  $\text{SnO}_2$  pour faciliter son oxydation catalytique, on peut également considérer que la dissociation et la diffusion de l'oxygène sera, elle aussi, activée ce qui permet un renouvellement plus rapide de l'état de surface.

En revanche, une interaction électronique directe entre le métal et l'oxyde d'étain modifie la résistance du semiconducteur. Ainsi, sous atmosphère gazeuse réductrice, quand l'état d'oxydation du dopant change, l'état électronique du semiconducteur change également. Le palladium qui, à l'air, forme un oxyde stable va pouvoir induire ce type de comportement. Sous air, le transfert électronique entre le dopant et l'oxyde métallique entraîne la formation d'une zone fortement appauvrie en charges, à l'intérieur du semiconducteur.

Dans le tableau V.1, nous avons porté, de manière non exhaustive, un nombre d'ajout catalytique (dopant) permettant d'améliorer la sélectivité du SnO<sub>2</sub> suivant le gaz à détecter.

Tab. V.1 : Exemple d'ajouts catalytiques et de dopants pour améliorer la sélectivité du SnO<sub>2</sub> suivant le gaz à détecter.

<i>Dopants ou ajouts catalytiques</i>	<i>Gaz détectés</i>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
Sb	H <sub>2</sub> , CO
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
Co	CO
Ln	NO
Cd	NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Au, Ni, W, Fe	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>
MoO <sub>3</sub>	CO
Pd-Au	NO <sub>x</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Pd	CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Pt	H <sub>2</sub> , CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S
Ag	CO, H <sub>2</sub> , Hydrocarbures
CuO	H <sub>2</sub> S
PdO	CO

Pour « doper » les couches d'oxyde métallique et plus particulièrement les couches nanoparticulaire qui font l'objet de notre travail, plusieurs techniques ont été développées par différents chercheurs et plus particulièrement par le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse (LCC-CNRS) avec qui nous collaborons. En effet, ce sont les chercheurs de ce laboratoire qui ont en charge ces couches nanoparticulaires que nous avons caractérisées.

Nous développerons dans les chapitres suivants les méthodes de dopage des couches nanoparticulaires propres à nos études.

Dans ce paragraphe, nous citerons simplement les méthodes de dopage réalisées par évaporation pour lesquelles on évapore simultanément l'étain, l'oxyde d'étain et le dopant. Dans le cas d'utilisation des poudres de SnO<sub>2</sub>, les trois techniques distinguées par Yamazoe [54] sont :

- ✓ Les méthodes dites par fixation
- ✓ Les méthodes colloïdales
- ✓ Les méthodes par imprégnation

Toutes permettent d'introduire des teneurs de dopants généralement inférieures à 5% en masse. Elles diffèrent par la manière de mélanger la poudre de SnO<sub>2</sub> avec le dopant choisi.

Dans le cas de la méthode dite par fixation, on mélange la poudre de SnO<sub>2</sub> avec une solution aqueuse de PdCl<sub>2</sub> en présence d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique. Les anions de [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> interagissent avec les OH de surface se fixant par l'intermédiaire de ponts oxo. Un traitement sous hydrogène et un recuit permettent d'obtenir le dopant à l'état métallique (Palladium).

Dans le cas de la méthode dite colloïdale, Souteyrand et al. [55] plonge la couche de SnO<sub>2</sub>, déposée sur un substrat, dans une solution colloïdale de dopant, la durée du trempage conditionne le degré d'imprégnation de la couche.

Enfin, dans la méthode dite par imprégnation, la poudre de SnO<sub>2</sub> est imprégnée par un sel métallique de solution puis elle est séchée et calcinée.

### V.3 L'utilisation de filtres sélectifs.

Afin d'augmenter la sélectivité d'un capteur de gaz pour un gaz donné, il est aussi possible d'ajouter, au dessus de la couche sensible du capteur, des filtres sélectifs

Les filtres les plus utilisés à ce jour sont des filtres constitués de charbons actifs. Son principe de fonctionnement est basé sur la taille de la molécule présente dans l'atmosphère gazeuse. En effet, le filtre en charbon actif permet d'éliminer les molécules de tailles importantes et donc de réduire l'empoisonnement des surfaces. Pour la détection sélective du CO, il est souvent préconisé d'utiliser ce type de filtre permettant d'éliminer les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) [56].

Enfin, une étude récente a été réalisée sur une nouvelle génération de filtre mésoporeux à base de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) dopé par des métaux tels que le platine, le palladium ou encore par du ruthénium. Le principe de fonctionnement de ces filtres est basé sur l'oxydation des gaz se présentant sur le filtre. Par ce type de filtre et suivant le dopant utilisé, certains gaz sont alors oxydés et ne peuvent alors plus être détectés par la couche

sensible. Il est alors possible d'être sélectif à différents gaz tels que le CO, le NO<sub>2</sub> ou bien certains hydrocarbures [57].

### ***Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons traité des propriétés physiques et électriques des couches sensibles à oxyde métallique utilisées dans les capteurs de gaz à l'état solide. Nous avons mis en évidence que la détection des gaz se faisait au travers de la mesure de la modulation de la conductivité du matériau due aux phénomènes d'adsorption des molécules gazeuses à la surface.

Deux étapes essentielles régissent les phénomènes de détection de ces couches sensibles : tout d'abord l'étape d'adsorption de l'oxygène en surface de l'oxyde métallique chauffé, puis une phase de réduction ou d'oxydation de la résistance de la couche sensible selon la nature du gaz présent dans l'atmosphère environnante. Les couches sensibles solides peuvent donc détecter tous types de substances gazeuses.

Par le mariage de la chimie du solide et des techniques de la microélectronique, des couches sensibles minces ont pu être intégrées sur des puces millimétriques. Ainsi, le capteur de gaz à base de couche mince offre des potentialités importantes de développement en terme de production de masse, de faible coût, de minimisation de la consommation en puissance.

A partir des différents procédés de fabrication des oxydes métalliques (SnO<sub>2</sub> en particulier), nous avons montré que toutes les couches réalisées étaient polycristallines et que leurs propriétés de conduction étaient régies par les grains et les joints de grains (rapport surface / volume). La détection des différents gaz induira donc une modification des propriétés de conduction qui sera plus ou moins importante suivant la taille du grain. Il sera ainsi possible en jouant sur la morphologie du matériau d'améliorer sa sensibilité et sa sélectivité. De même, nous avons reporté que le dopage par ajout catalytique de dopant, agissant soit par effet « spill-over », soit par effet électronique, permet d'améliorer la sensibilité.

Ces données rassemblées dans ce chapitre nous permettront d'améliorer notre compréhension des phénomènes intervenant dans les couches nanoparticulaires de SnO<sub>2</sub> constituant la couche sensible de nos capteurs.

De plus, la sélectivité étant un problème crucial, que l'ajout de « dopant » ne peut résoudre en totalité, nous montrerons dans les chapitres suivants qu'en agissant sur des paramètres extérieurs tels que la température de fonctionnement des capteurs, ou par

l'introduction des filtres dans le système de détection, il est possible d'améliorer très significativement la résolution de ce problème.

## *Chapitre II*

### *Position du problème*

Dans un premier temps, nous donnerons les raisons essentielles pour lesquelles le consortium du projet européen «Nanosensoflex», dont nous avons fait parti, a choisi d'étudier la détection des gaz CO, NO<sub>x</sub> et hydrocarbures. Outre les conséquences que ces gaz peuvent avoir sur l'environnement et la santé, l'intérêt à leur détection est qu'ils sont produits en grande quantité par les différentes activités humaines (automobile, industries manufacturières, habitat, ...).

Dans un deuxième temps, nous présenterons le cahier des charges auquel devait répondre le système de détection de gaz à concevoir.

Enfin, dans une dernière partie, nous développerons la technologie mise en œuvre pour réaliser les capteurs de gaz SnO<sub>2</sub> avec une description plus détaillée des méthodes mises au point pour élaborer la couche sensible nanoparticulaire.

## I. Conséquences des gaz ciblés sur l'environnement et la santé [58].

### I.1 Le monoxyde de carbone (CO).

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz inodore et incolore qui résulte principalement de la combustion incomplète de combustibles fossiles, de la biomasse ou d'autres matières organiques.

Le CO est considéré comme le polluant émis en plus grande quantité et aussi comme celui qui se trouve dans les proportions les plus élevées dans l'atmosphère urbaine. En milieu urbain, les principales émissions de CO proviennent, en grande majorité, des transports urbains et plus particulièrement des moteurs à essence dont les gaz d'échappement contiennent fréquemment 10% et plus de CO.

Depuis 1973, ces émissions ont été très fortement diminuées (17800 kt) pour arriver, en 2004, à des émissions de CO, en France métropolitaine, de l'ordre de 5600 kt. Les trois secteurs principaux (*cf.* fig. II.1) émanant du CO sont les transports routiers (32%), le secteur tertiaire/résidentiel (31%) et le secteur de l'industrie manufacturière (26%).

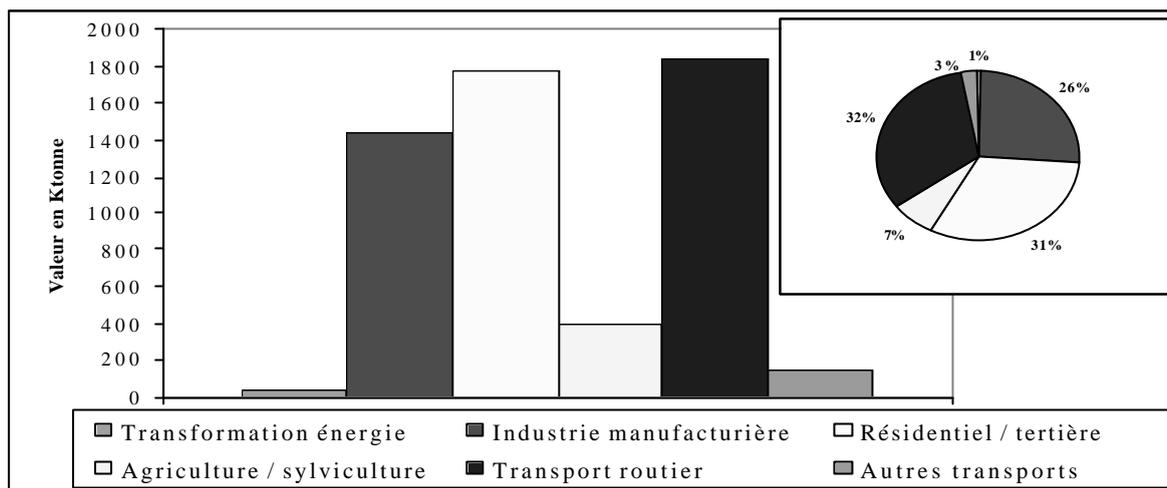


Fig. II.1 : Emissions de CO dans l'air en France métropolitaine durant l'année 2004.

Avec le graphe ci-dessous II.2, nous pouvons observer l'évolution de l'émission de CO, depuis l'année 1960 à nos jours, pour les trois secteurs principaux. Un fort effort sur la diminution des émissions de CO, depuis les années 80, a été effectué dans les secteurs des transports routiers (78% de diminution depuis 1975) et de l'industrie manufacturière (74% de diminution depuis 1975), vraisemblablement lors de l'entrée en vigueur, en 1987, de normes d'émissions plus sévères pour les véhicules automobiles et l'industrie. Cependant, nous constatons que les émissions de CO, pour le secteur tertiaire et résidentiel restent quasi constantes depuis 1960.

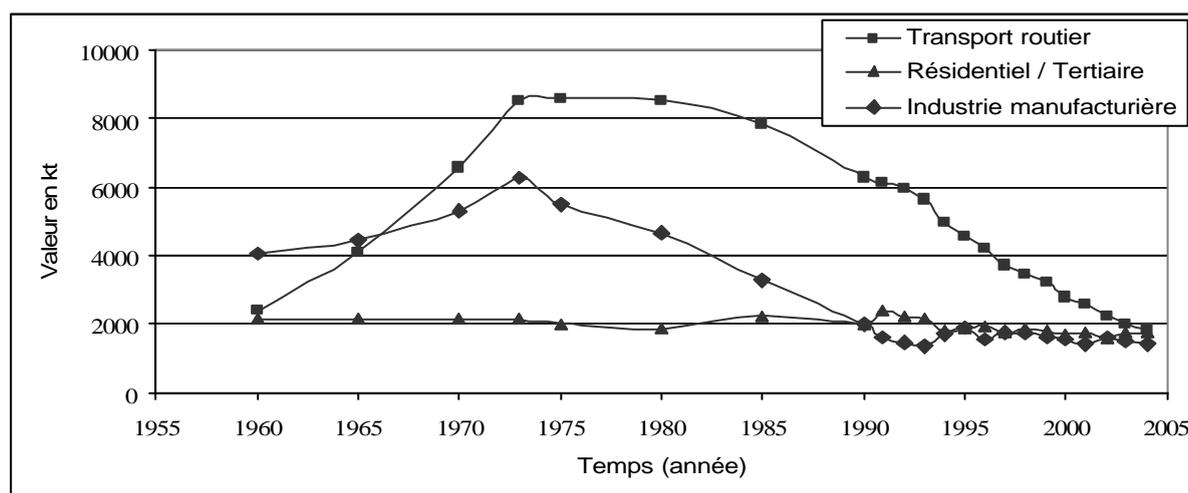


Fig. II.2 : Emissions de CO dans l'air en France métropolitaine en fonction des différents secteurs principaux.

Les conséquences sont :

- ✓ Sur le plan environnemental, le CO, en accélérant la transformation de NO en NO<sub>2</sub>, est un des précurseurs de l'ozone troposphérique<sup>7</sup> par la formation de brouillards photochimiques oxydants (pluies acides).
  
- ✓ Sur le plan de la santé, le CO est un des gaz les plus toxiques. Il est un asphyxiant chimique qui se caractérise par une très grande affinité pour l'hémoglobine. Il s'y fixe pour former la carboxyhémoglobine (COHb), ce qui déplace l'oxygène de l'oxyhémoglobine et empêche la fixation sur l'hémoglobine. Aux concentrations mesurables dans l'atmosphère, le CO entraîne une baisse de la pression partielle de l'oxygène dans le sang, ce qui diminue davantage la quantité d'oxygène disponible dans les tissus. Cela est particulièrement nocif pour les personnes souffrant de problèmes coronariens. Les recommandations de l'O.M.S (Organisation Mondiale de la Santé) fixent à 100 mg/m<sup>3</sup> (90 ppm) le seuil d'exposition maximale pour une période de 10 minutes, 30 mg/m<sup>3</sup> (27 ppm) pour une heure et 10 mg/m<sup>3</sup> (9 ppm) pour huit heures.

## I.2 Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).

Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) jouent aussi un rôle essentiel autant dans la pollution atmosphérique que sur la santé humaine. Parmi les oxydes d'azote, le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) sont les composés qui sont les plus préoccupants pour la qualité de l'air. Le NO est un gaz inodore et incolore, tandis que le NO<sub>2</sub> est un gaz brunâtre irritant à l'odeur âcre. Les oxydes d'azote se forment lors de la combustion par oxydation de l'azote de l'air à des températures supérieures à 950°C. De ce fait, leur provenance sont multiples : incinération de déchets, centrales thermiques à fioul, automobile (environ 50% du total). Le NO, qui prédomine à l'émission, est rapidement transformé par oxydation dans l'atmosphère pour former le NO<sub>2</sub>.

Ainsi, le NO<sub>2</sub>, tout comme le NO, joue un rôle non négligeable dans la problématique des précipitations acides. Il contribue aussi à la formation de la pollution photochimique.

---

<sup>7</sup> Troposphère : couche atmosphérique la plus proche de la Terre et d'une épaisseur de 2 km environ.

D'un point de vue médical, le NO n'a pas de toxicité significative. Par contre, à la suite d'une exposition importante au NO<sub>2</sub>, on observe une destruction d'une partie des cellules qui recouvrent les alvéoles pulmonaires et qui sont responsables des échanges gazeux. Le NO<sub>2</sub>, entraîne une baisse de la perception des odeurs, des modifications de la fonction pulmonaire et, dans le cas d'exposition aiguë, l'apparition d'un œdème pulmonaire. A des expositions plus faibles, il peut favoriser le développement d'emphysème. En 1998, la réglementation prévoit deux seuils critiques 200 µg/m<sup>3</sup>, soit 380 ppb (valeur limite pendant une heure) 400 µg/m<sup>3</sup>, soit 760 ppb (pendant huit heures : seuil d'alerte de la population) et une valeur moyenne annuelle limite de 40 µg/m<sup>3</sup> (soit 76 ppb).

### I.3 Le gaz naturel propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

Aucune donnée statistique nationale n'est actuellement disponible sur les accidents dus aux explosions de gaz survenant dans les bâtiments d'habitation équipés du gaz naturel (8.5 millions de foyers français l'utilise). Contrairement à la grande majorité des accidents domestiques qui concernent généralement une seule victime, l'explosion de gaz est un accident majeur. Elle concerne d'emblée toutes les personnes présentes sur le lieu d'origine. Elle implique rapidement le voisinage du fait des phénomènes qu'elle engendre et ses conséquences sont particulièrement graves pour les victimes que ce soit en terme de décès ou de handicaps sévères à long terme.

Selon Gaz de France (GDF), 98% des accidents suite à des fuites et explosions de gaz domestiques ont pour cause la vétusté des installations, l'absence d'entretien des appareils et les comportements imprudents. Selon GDF, pour 50% des logements utilisant le gaz naturel, la sécurité des installations et des appareils, après compteur, est jugée insuffisante, voire dangereuse.

Tous les gaz sont explosifs dès lors que leur mélange dans l'air atteint une certaine concentration. Pour le gaz naturel méthane (CH<sub>4</sub>), ce mélange se situe entre 5 et 15 % de gaz dans l'air ambiant. Elle est comprise entre 1.8 et 8.8% pour le gaz butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) et entre 2.4 et 9.3% pour le gaz propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). En dessous de la limite inférieure et au dessus de la limite supérieure, il n'y a pas de risque d'explosion. Lorsque le mélange air/gaz critique est atteint, que ce soit à cause de la mise en route d'une machine à laver, du décrochement de son téléphone, y compris un téléphone portable, de l'actionnement d'un interrupteur lumineux ou même du fait d'allumer une cigarette, une étincelle suffit pour provoquer l'explosion. Enfin,

notons qu'il faut, selon l'importance du débit de gaz et du volume de la pièce, entre 6 et 10 heures pour que l'air ambiant d'une cuisine devienne explosif avec une fuite de gaz, mais que cela peut prendre quelques minutes, si le mélange air/gaz, se situe dans un coin de mur, sous un évier, ou à proximité d'un appareil électrique ou d'une flamme.

## II. Position du problème : cahier des charges.

Conformément aux normes environnementales telles que la norme EN20591 [59] qui spécifie notamment pour la détection du CO (dont l'étude nous incombait) les principales conditions maximales, nous avons porté sur le tableau I.1, les différentes applications du projet «Nanosensoflex », les conditions de test et les performances que doit atteindre notre système pour répondre à ces normes.

Tab. I.1 : Les différentes applications visées par le projet « Nanosensoflex ».

Applications industrielles / domestiques						
Gaz cibles		O <sub>3</sub> (ozone) (0 – 1000 ppb)	NO <sub>2</sub> (0 – 10ppm)	CO (0 –1000ppm)	CH <sub>4</sub> ou hydrocarbure (HC) (0– 10%LEL <sup>8</sup> )	
Gaz interférents		Nox (3ppm), Perchlorethylène, Trichlor, HC(100ppm), H <sub>2</sub> S(100ppm), SO <sub>2</sub> (25ppm), Cl <sub>2</sub> (100ppm), HCl	CO(300ppm) O <sub>3</sub> (100ppb) HC (100ppm), SO <sub>2</sub> (25ppm)	NOx(10ppm) HC (100ppm)	Methylmerc (10ppb), CO (300ppm), NOx (3ppm), H <sub>2</sub> S (100ppm), SO <sub>2</sub> (100ppm), Cl <sub>2</sub> (10ppm), HCl (10ppm)	
Conditions de test	T(°C)	-10 à 60 °C				
	HR (%)	10 à 80 %				
	Flux	Non	0,6l/mn (4x2mm)	Non	Non	
Performances						
Fonctions	Temps de stabilisation	1h (90%S) <1jour (97%)	1h (90%S) <1jour (97%)	30s (95%S)	1h (90% S) <1jour (97%)	
	Temps de réponse	(0-200ppb) 2mn (à 90%)	3ppm 3mn (à 90%)	300ppm (95%) 3mn	20s (90%) pour la concentration maximale.	

<sup>8</sup> LEL : Low Explosure Level, niveau minimum d'explosion.

	<b>Temps de retour</b>	10mn après 12mn d'exposition à 200ppb (<2ppb)	10mn après 12mn of d'exposition à 3ppm (<0.02ppm)	5mn après 3mn d'exposition à 300ppm (<5ppm)	10mn après 20mn d'exposition à concentration max (<1%.max)
	<b>Niveau de detection minimum</b>	5 ppb	50 ppb	5 ppm	10 ppm
	<b>Sélectivité<sup>9</sup></b>	10	10	20	100
	<b>Répétitivité</b>	3%	3%	3%	3%

La figure I.1 représente les différents éléments de la chaîne de mesure et de traitement des données indispensables à une détection correcte de gaz dans un environnement donné.

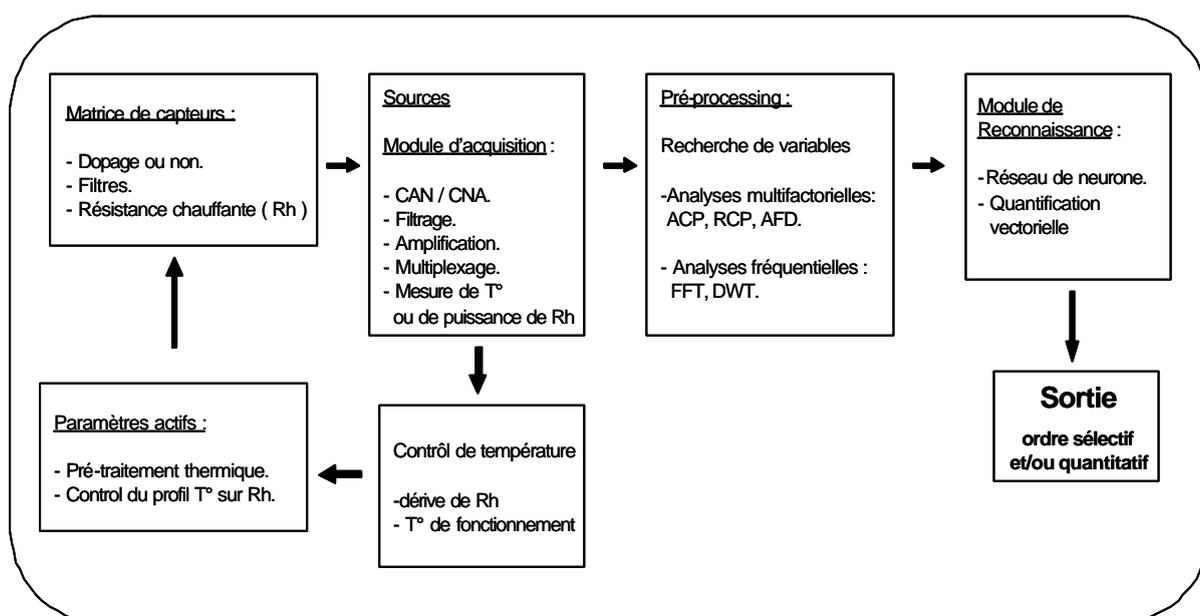


Fig. I.1 : Chaîne de traitement d'un capteur dit « intelligent ».

**ACP** : Analyse en Composante Principale.

**AFD ou ALD** : Analyse Factorielle Discriminante ou Analyse Linéaire Discriminante.

**RCP** : Régression en composante Principale.

**FFT** : « Fast Fourier Transform » = Transformée de Fourier Rapide.

**DWT** : « Discret Wavelet Transform » : Transformée en Ondelette discrète.

<sup>9</sup> Sélectivité : rapport de sensibilité entre le gaz cible et l'interfèrent.

Elle comporte :

- ✓ Une matrice de capteurs comprenant le ou les capteurs, chacun composé d'une résistance chauffante et d'une couche sensible ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , etc.). Ces couches peuvent être dopées comme nous l'avons précisé précédemment en y ajoutant un agent catalytique tel que le platine ou le palladium afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité à un gaz donné. Ces boîtiers peuvent être munis d'un filtre comme le charbon actif ne laissant pas passer les grosses molécules.
- ✓ Un élément chauffant qui est le paramètre actif du capteur. La température est contrôlée par le biais d'une résistance chauffante et fixe les conditions thermiques de fonctionnement du capteur en fonction des gaz à détecter.
- ✓ Un module d'acquisition permettant de mesurer les variations de la résistance des couches sensibles. Ce bloc peut comprendre un CAN (convertisseur analogique-numérique) ou un multiplexeur en fonction du nombre de capteurs, mais aussi un module de filtrage et d'amplification mettant en forme les signaux issus des couches sensibles.
- ✓ Un module de pré-processing qui sert à rechercher les variables représentatives à la discrimination, qui traitées par méthode mathématique comme la ACP (cf. annexe A.1) ou AFD (cf. annexe A.2) discrimine aux mieux les différentes espèces. Les analyses peuvent être faites soit temporellement soit fréquentiellement en utilisant une « Transformée de Fourier Rapide » (FFT) ou une « Transformée en Ondelette Rapide » (DWT).
- ✓ Enfin, un module de reconnaissance des gaz et de leur concentration qui est l'interface avec l'opérateur humain. Soit il visualise les gaz et/ou valeurs de concentrations, soit il donne des seuils d'alerte en conformité avec les limites fixées ou les normes environnementales. Ce module peut être réalisé soit par un réseau de neurone, soit par une simple quantification vectorielle.

**Dans ce mémoire de thèse, nous avons porté l'effort sur le module thermique, les modules de pré-processing et de reconnaissance.**

Le contrôle de la température de fonctionnement du capteur est primordial. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, afin d'améliorer la sélectivité et la sensibilité des capteurs de gaz à oxyde métallique, nous pouvons agir sur la couche sensible elle-même, du point de vue technologique, en maîtrisant la morphologie des grains de SnO<sub>2</sub> ou encore le dopage en surface par des métaux nobles. Néanmoins, il est possible expérimentalement d'agir sur les paramètres influençant le fonctionnement du capteur. La température de fonctionnement est le seul paramètre extérieur maîtrisable et commandable qui permet d'influencer fortement les phénomènes d'adsorption et de désorption d'un gaz à la surface de la couche sensible.

D'après la littérature, la modulation de la température de fonctionnement est un des moyens le plus pertinent aidant à la discrimination des différents gaz contenus dans une atmosphère quelconque. Cette modulation en température peut alors se faire de deux manières :

1. Avec des temps de positionnement en température long (de l'ordre de la minute) on relève, sur chaque palier thermique, des variables telles que la valeur de résistance stabilisée après une injection de gaz [60, 61, 62].
2. Avec l'utilisation de signaux de température de forme diverse, sinusoïde, triangulaire, carré, de période courte (de l'ordre de la seconde) on étudie la réponse résistive du capteur, à chaque variation de température, pour effectuer la discrimination [63, 64].

Afin de respecter les temps de réponses exigées dans le cahier des charges vu ci-dessus, la seconde méthode de modulation en température est, par conséquent, la méthode qui sera employée dans la phase de discrimination.

### III. Description du capteur de gaz utilisé à base de SnO<sub>2</sub>.

Initialement, Le LAAS-CNRS et le LCC-CNRS ont collaboré avec la société Motorola S.A, située à Toulouse, pour définir l'architecture du capteur millimétrique et le développement. Par la suite, pour des choix internes à cette société, cette activité a été transférée à la société Suisse Mics (Microchemical Systems) avec laquelle nous avons continué à collaborer. Le capteur utilisé à ce jour est toujours basé sur l'architecture

précédente de Motorola. Les études faites au cours du contrat européen “Nanosensoflex” et les études menées par Mics ont permis de modifier les dimensions de la résistance chauffante et de développer de nouvelles générations de couches sensibles.

Ce capteur de gaz (*cf.* figure III.1) est constitué d’un substrat silicium assurant la tenue mécanique, sur lequel repose une membrane. Cette architecture permet de limiter les pertes thermiques par conduction. Sur cette membrane, on dépose une résistance chauffante en polysilicium assurant une température homogène de la couche sensible afin d’améliorer ses propriétés d’adsorption-désorption de gaz à sa surface. Afin de séparer électriquement la couche sensible et sa connectique de la résistance chauffante, on fait croître sur le polysilicium un oxyde de silicium assurant l’isolation électrique. Les pistes métalliques pour alimenter la résistance chauffante (avec prise de contact) et les pistes métalliques pour assurer la connectique de la couche sont réalisées sur l’oxyde de silicium. Enfin, la couche sensible est élaborée.

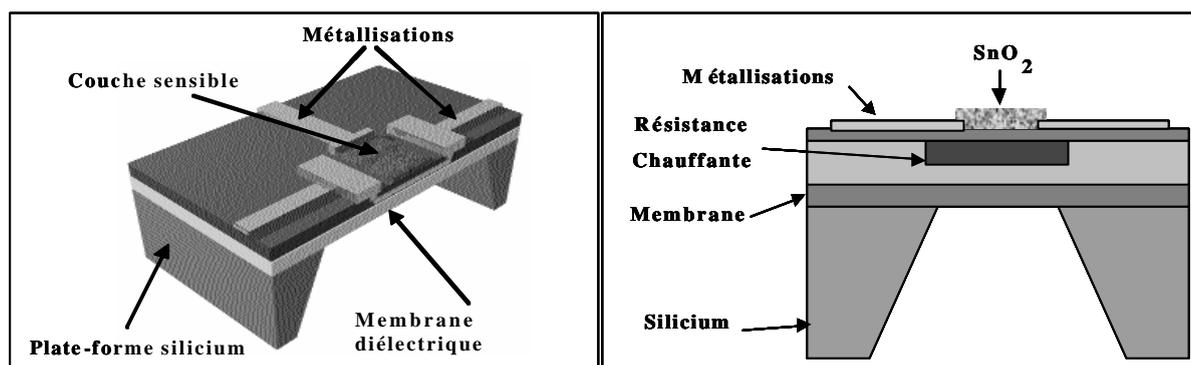


Fig. III.1 : A gauche, représentation schématique du capteur en 3D. A droite, représentation schématique, vue de face.

Les dimensions de ce capteur sont résumées par la figure III.2 ci-dessous représentant la vue schématique de dessus.

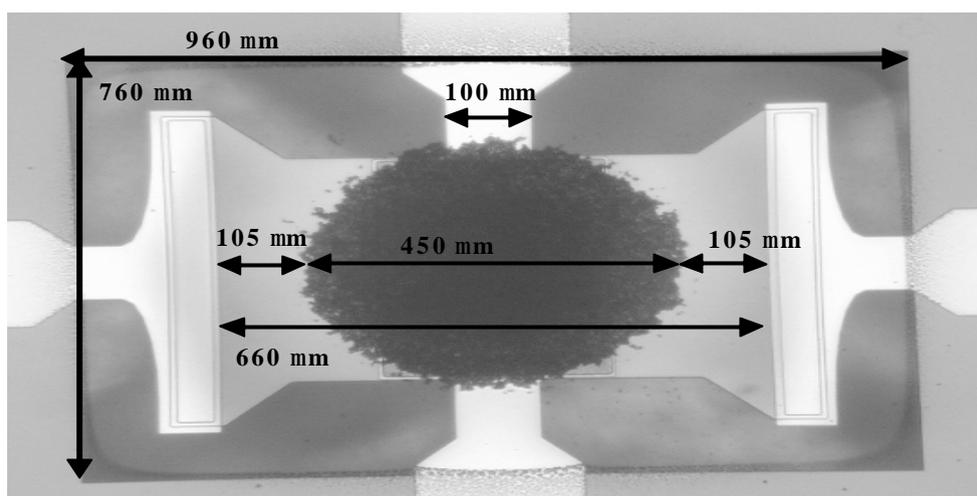


Fig. III.2 : Vue schématique de dessus du capteur de gaz.

Le capteur est ensuite placé dans un boîtier de type TO où chaque broche est reliée par un fil d'or au capteur (cf. figure III.3).

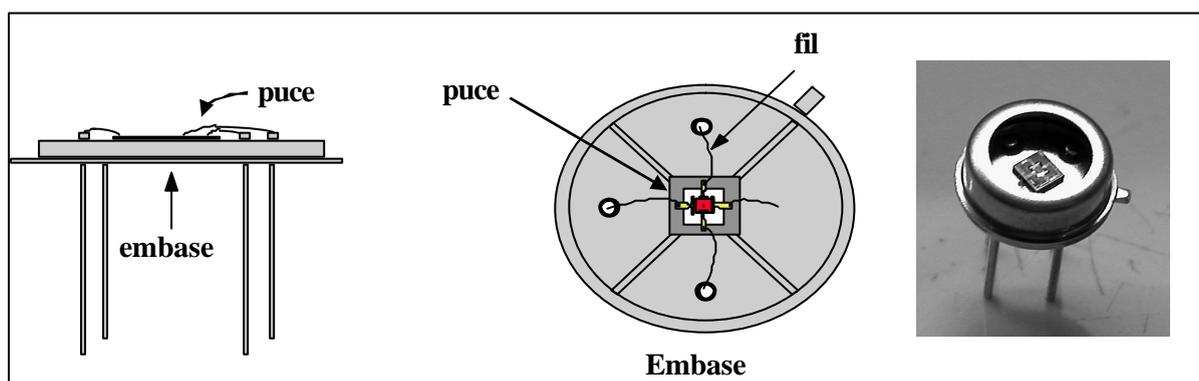


Fig. III.3 : Différentes vues du capteur dans son boîtier.

### III.1 La membrane.

Le but de la membrane est de minimiser la puissance consommée par la résistance chauffante. Elle doit limiter les pertes thermiques par conduction tout en constituant une isolation thermique entre la partie chaude du capteur et le silicium (devant rester au mieux à la température ambiante). En outre, elle doit avoir de bonnes propriétés mécaniques et thermomécaniques pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble du dispositif.

On constate que son rôle d'isolation thermique requiert une épaisseur minimale, alors que sa fonction de support mécanique impose une épaisseur maximale. Toute la problématique technologique pour la réalisation de la membrane découle de ces deux impératifs, ce qui constitue un compromis technologique relativement délicat.

Aujourd'hui, la membrane utilisée (reposant sur un substrat silicium gravé en face arrière), est réalisée en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [65] avec des dimensions de  $960 \times 760 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $1,5 \mu\text{m}$ . Ce matériau diélectrique présente l'avantage d'avoir une conductivité thermique plus faible que le silicium dopé bore (utilisé auparavant pour la réalisation de membrane) tout en ayant de bonnes propriétés mécaniques.

### III.2 La résistance chauffante (heater).

Comme son nom l'indique, elle a pour but de chauffer la couche sensible afin d'améliorer les phénomènes d'adsorption-désorption des gaz environnants. Elle est donc un élément essentiel du dispositif de détection.

La résistance chauffante intégrée (cf. figure III.4) sur ce capteur, réalisée en polysilicium fortement dopé n (dopage au phosphore), est isolée de la couche sensible par un oxyde de silicium d'environ  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Sa forme est quasi rectangulaire avec des dimensions de  $660 \times 430 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $380 \text{ nm}$ . Elle est évidée en son centre (orifice de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ ) afin d'éliminer tout point chaud et ainsi répartir la température d'une façon homogène sur la zone où est déposée la couche sensible.

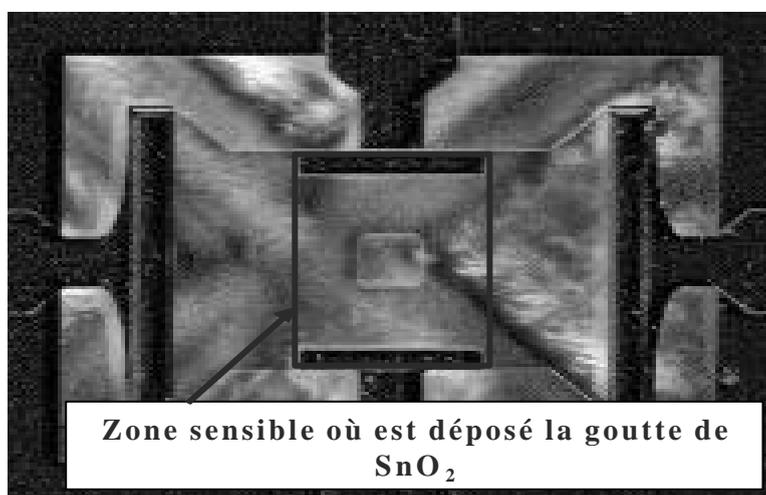


Fig. III.4 : Vue de dessus de la résistance chauffante.

L'avantage majeur de ce type de résistance chauffante est sa relation linéaire entre la puissance appliquée, la valeur de la résistance et la température de fonctionnement.

En considérant la relation entre la puissance et la température, à l'aide d'un système électronique de gestion de puissance, il sera donc « facile » d'ajuster la température vue par la couche sensible (paramètre indispensable lors de la caractérisation des capteurs sous gaz).

Néanmoins, un des problèmes de cette résistance chauffante en polysilicium dopé est la dérive de sa valeur à moyen et long terme. Des tests de vieillissement ont été réalisés sur d'ancienne architecture de capteur de gaz. Les résultats obtenus montrent que pour une résistance nominale de 350, sa dérive peut atteindre 100 en 28 jours et peut doubler en un an. Les causes de ce problème sont encore méconnues et peu explicitées, peu d'articles traitent de ce sujet, bien que certains auteurs [66] considèrent que cette dérive est due à l'instabilité cristalline du polysilicium (recristallisation permanente des atomes de polysilicium, augmentant alors la valeur de la résistance chauffante) sous forte température de fonctionnement. Par l'emploi d'un contrôle de puissance dès la conception du système de détection de gaz on peut remédier à cette dérive et stabiliser la température de fonctionnement du capteur [67].

### III.3 Les métallisations.

Les métallisations ont pour but d'établir le contact électrique, d'une part au niveau du polysilicium pour l'alimentation de la résistance chauffante et d'autre part au niveau de la couche sensible afin de prélever les variations de la conductivité de celle-ci.

Lors du fonctionnement du capteur à haute température (environ 500°C), la température des contacts électriques ne doit pas dépasser 300°C sous peine d'entraîner leur détérioration et ainsi limiter la durée de vie du capteur de gaz. Il est donc nécessaire de choisir des métallisations stables afin de limiter les phénomènes d'interdiffusion et d'électromigration, notamment au niveau des prises de contacts sur la couche sensible où se situe le maximum de température, et ceci en établissant le meilleur contact possible.

Enfin, la réalisation de contacts électriques sur le SnO<sub>2</sub> peut engendrer des problèmes de fiabilité de mesure de la réponse d'adsorption-désorption de la couche sensible sous gaz. Le métal de l'électrode peut se comporter comme un catalyseur vis-à-vis des espèces gazeuses [68] et servir de sites privilégiés de réactions chimiques modifiant ainsi la réactivité de surface et la sensibilité du capteur.

Afin de répondre à de telles exigences, Demarne [2] a montré que la combinaison chrome-titane-platine était une bonne solution pour une épaisseur de platine inférieure à 5000 Å. C'est cette solution qui est adoptée par Mics.

### III.4 La couche sensible.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les réactions de surface sont essentielles dans la détection de gaz par une couche sensible tel que l'oxyde d'étain. Pour améliorer ces réactions de surface, il est impératif de disposer d'un matériau sensible très finement divisé afin de présenter un rapport surface / volume le plus grand possible et in fine obtenir un oxyde métallique avec une grande porosité. Le moyen d'obtenir cette amélioration passe par le bon contrôle et de la morphologie à l'échelle nanométrique du matériau de la couche sensible.

C'est dans cette optique que nous avons collaborée avec le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS), qui avait développé de nouveaux oxydes semiconducteurs tels que le  $\text{SnO}_2$ , l' $\text{In}_2\text{O}_3$ , le  $\text{ZnO}$  et le  $\text{WO}_3$  par une approche organométallique [6].

Le principe de synthèse de nanoparticules composites  $\text{Sn}/\text{SnO}_x$  [69] (*cf.* figure III.5) est basé sur la décomposition par thermolyse d'un précurseur d'étain,  $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ , dans un solvant tel que l'anisole. Après trois heures de réaction à  $135^\circ\text{C}$ , un précipité noir se forme au fond du tube et le surnageant est jaune et limpide.

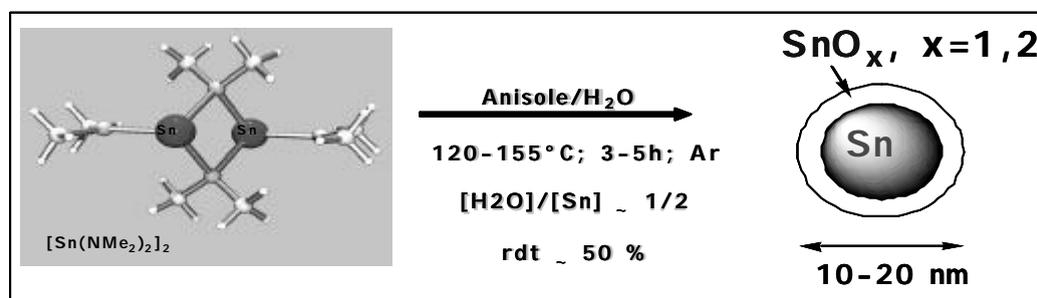


Fig. III.5 : Principe de décomposition organométallique d'un précurseur d'étain [70].

Ce précipité noir est ensuite isolé du surnageant par filtrations et lavages successifs à l'anisole (*cf.* figure III.6).

Il est constitué de nanoparticules de  $\text{Sn}/\text{SnO}_x$ , parfaitement sphériques possédant un cœur d'étain cristallin (étain  $\beta$ ) entouré d'une couche d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}$  et  $\text{SnO}_2$ ). Ces particules ont un diamètre moyen de 17 nm (*cf.* figure. III.7).

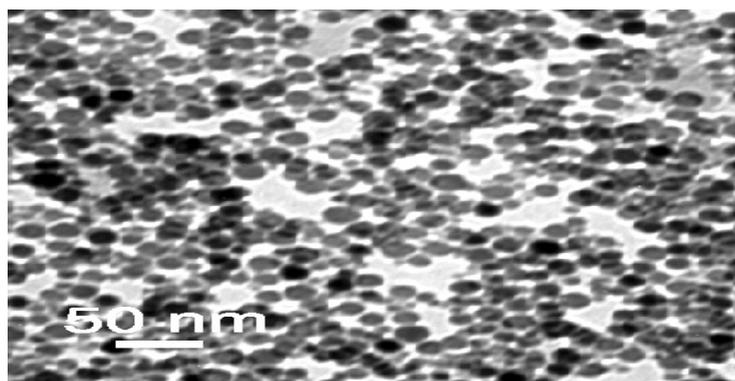


Fig. III.6 : Cliché MET<sup>10</sup> de nanoparticules Sn/SnO<sub>x</sub>.

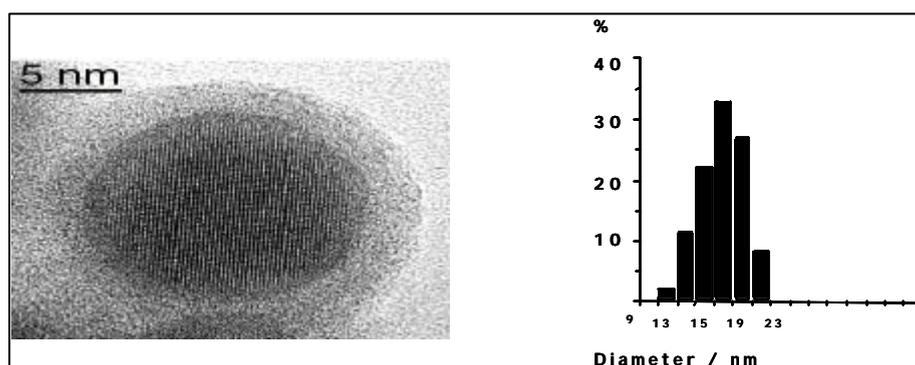


Fig. III.7 : Cliché de MET à haute résolution nanoparticules Sn/SnO<sub>x</sub>, histogramme de taille des nanoparticules contenus dans le précipité.

Ensuite, cette suspension, en phase visqueuse, peut être déposée sur la zone active du capteur par une méthode de micro-injection comme nous pouvons l'observer sur la figure III.8 ci-dessous.

Après dépôt, afin de transformer les nanoparticules de Sn/SnO<sub>x</sub> en SnO<sub>2</sub>, le dépôt subit une étape d'oxydation thermique sous air. Pour cela, un protocole a été optimisé, se définissant de la manière suivante :

- ✓ Montée en température de 3°C/minute de l'ambient à 150°C
- ✓ La température de 150°C reste constante durant une heure et demie.
- ✓ Seconde montée en température de 3°C/minute de 150 à 500°C.

Une dernière étape à 500°C d'une demi-heure avant de ramener le s à température ambiante.

<sup>10</sup> MET : Microscopie Electronique à Transmission, il permet d'obtenir des informations à caractère morphologique cristallographique et chimique si il est équipé d'une sonde EDS (sonde d'analyse X à dispersion en énergie).

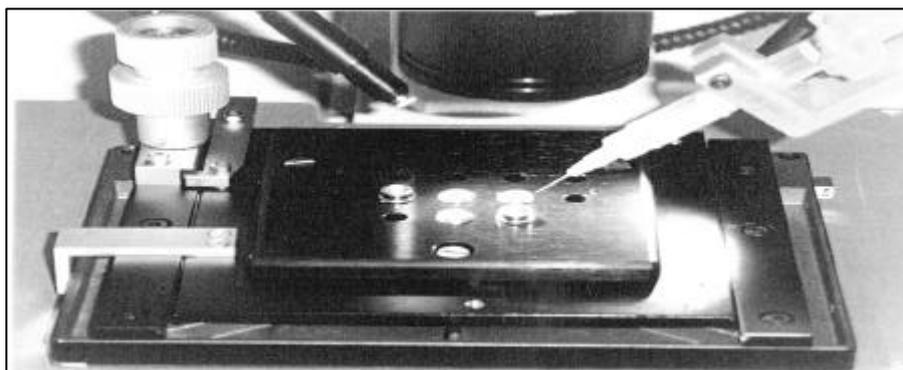


Fig. III.8: Image de l'appareillage initialement utilisé à l'échelle du laboratoire pour le dépôt du matériau.

Il a été montré au LCC que ce protocole optimisé de traitement thermique n'affecte pas la morphologie nanoparticulaire du matériau [71]. Ce matériau est constitué de nanoparticules  $\text{SnO}_2$  d'environ 17 nm de diamètre et d'une grande porosité telle que nous pouvons l'observer sur la figure suivante (cf. figure III.9), qui compare un matériau synthétisé par pulvérisation cathodique et celui obtenu par voie organométallique :

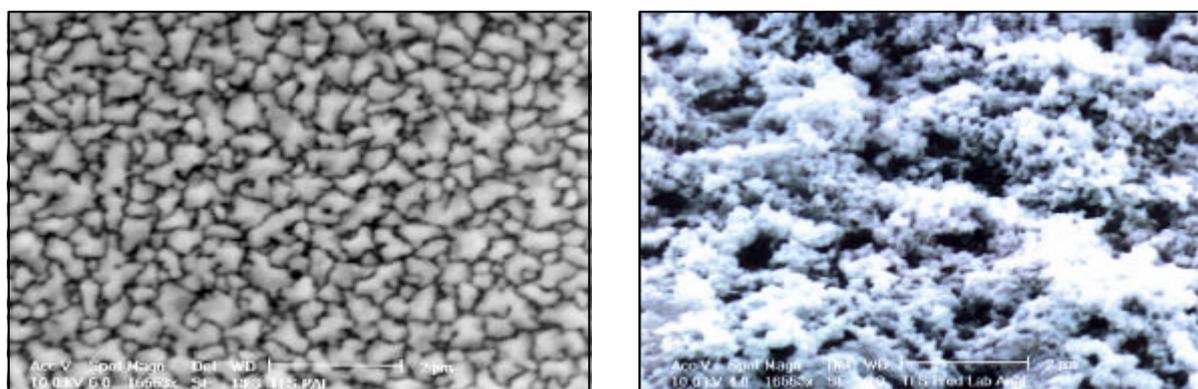


Fig. III.9 : Images TEM d'un matériau "Sputtering" (à gauche) et d'un matériau nanoparticulaire (à droite) à la même échelle; grande porosité du matériau nanoparticulaire versus le matériau "Sputtering".

### III.5 L'ajout de dopant.

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, afin d'améliorer la sélectivité du  $\text{SnO}_2$  à un gaz donné, des métaux nobles ont été ajoutés en surface des particules de  $\text{SnO}_2$  par le même principe de synthèse : la voie organométallique. Les "dopants" utilisés sont le platine

(Pt) et le palladium (Pd) afin d'augmenter la sensibilité respectivement au CO et aux hydrocarbures.

La méthode de dopage [72] est basée sur une succession de décompositions. Dans un premier temps, le précurseur d'étain est décomposé seul thermiquement dans l'anisole, pour conduire à la formation des nanoparticules composites Sn/SnO<sub>x</sub> selon le procédé décrit ci-dessous (cf. figure. III.10). Le précurseur de métal employé pour le dopant, par exemple le palladium, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], en solution dans l'anisole est ajouté à la suspension des nanoparticules composites de Sn/SnO<sub>x</sub>. Pour décomposer le précurseur de palladium, le mélange est enfin placé sous un bar de CO pendant 25 minutes.

Après traitement thermique sous air, il est obtenu un dioxyde d'étain avec conservation de la morphologie et des cristallites d'oxyde de palladium en surface.

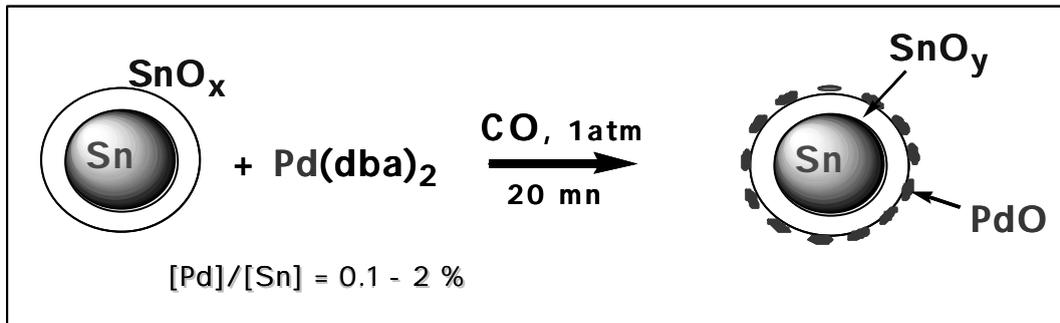


Fig. III.10 : Principe de dopage au palladium ajouté en surface du SnO<sub>2</sub>.

Une seconde méthode de dopage a été aussi développée. Elle consiste à décomposer séparément les précurseurs d'étain de l'agent dopant (Pt ou Pd). Les solutions colloïdales ainsi obtenues sont mélangées pour obtenir la proportion voulue Sn/Pt(Pd). Après agitation, le colloïde issu du mélange est traité de la même façon que précédemment.

Les diverses méthodes de synthèse du colloïde d'étain et des colloïdes d'étain dopés Pd ou Pt ont été optimisées au LCC. En jouant sur divers paramètres tels que la teneur contrôlée en humidité des solvants utilisés lors de l'étape de lavage, divers types de couches sensibles ont pu être mise en œuvre sur la plateforme. Ces diverses couches sensibles présentaient des résistances sous air humide relativement différentes alors que les sensibilités au CO sont du même ordre de grandeur.

Nous avons eu alors, à disposition, des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique dont les différentes optimisations ont été réalisées durant les trois années de recherche, d'une part sur l'architecture du capteur (optimisation de la température, des pertes thermiques, des contacts électriques), d'autre part sur la préparation de SnO<sub>2</sub>. La nouvelle génération de couche sensible, dont la taille des grains a été diminuée afin d'augmenter sa sensibilité aux gaz, peut être aussi dopé en surface avec les dopants palladium ou platine suivant quatre méthodes de préparation. Nous obtenons ainsi différents capteurs dont les couches et les numéros des lots sont énumérés dans le tableau ci-dessous :

Tab. III.1 : Les différentes couches sensibles en fonction des différents procédés de fabrication.

Type de dopant	1 <sup>ière</sup> méthode de dopage		2 <sup>nd</sup> méthode de dopage	
	Lot 1	Lot 2	Lot 1	Lot 2
2% Palladium	5a <sup>1</sup>	—	—	—
4% Palladium	1b <sup>1</sup>	6a <sup>1</sup>	—	—
2% Platine	—	—	4a <sup>1</sup>	—
4% Platine	2b <sup>1</sup> , 2R <sup>2</sup>	7a <sup>1</sup> , 7R <sup>2</sup>	3b <sup>1</sup>	3R <sup>2</sup>
8% Platine	—	—	—	3R <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Capteurs de gaz délivrés à partir du 20 Octobre 2003.

<sup>2</sup> Capteurs de gaz délivrés à partir du 8 Avril 2004.

## ***Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons positionné notre problématique d'étude des capteurs de gaz dans le contexte de la pollution environnementale et de ces implications sur la santé, à partir de normes Européennes donnant les pourcentages de gaz à détecter dans l'air ambiant.

Ces données nous ont permis d'établir un cahier des charges pour mener à bien le projet «Nanosensoflex» qui était centré sur les gaz les plus toxiques et dangereux (CO, NO<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

Dans une deuxième partie, nous avons décrit l'architecture et la technologie de notre capteur en présentant notamment la méthode d'obtention des couches nanoparticulaires SnO<sub>2</sub> développées par le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS).

La part de nos travaux, en collaboration avec la société Mics, a été, pour le capteur, l'amélioration de la résistance chauffante et, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, la mise en place d'une méthodologie et d'un protocole de test.



## PARTIE II

### La caractérisation des capteurs de gaz

*Chapitre I : La caractérisation isothermique des capteurs*

*Chapitre II : Conditionnement des capteurs en mode de température pulsée*

*Chapitre III : Détection de gaz : réponse qualitative et quantitative en régime pulsé*

## Introduction générale

Dans cette partie de notre mémoire, nous allons développer les résultats de notre étude sur la caractérisation des capteurs que ce soit sous contraintes thermiques continues ou pulsées.

Le but de cette étude est de connaître avec précision les caractéristiques des capteurs, telles que nous les avons définies dans la première partie, afin de déterminer, pour chaque gaz :

- ✓ La meilleure technologie en terme de dopant
- ✓ Le meilleur conditionnement en terme de palier thermique optimisant les paramètres
- ✓ Les conditions optimales d'emploi pour réaliser les systèmes globaux de détection que nous développerons dans la troisième partie de notre mémoire lorsque nous décrirons la conception du détecteur et son traitement du signal.

Nous avons choisi de porter en annexe B la description de notre banc de test avec les méthodes employées pour le contrôle des différents paramètres tels que la température de fonctionnement, la concentration des gaz et leurs flux et le taux d'humidité. Nous décrirons, également, dans cette annexe, le programme de contrôle des différents appareils et la carte d'acquisition développée pour prendre les valeurs des résistances du capteur en fonction des temps prédéterminés.

Nous donnons simplement ici une représentation schématique du banc de test (*cf.* figure 1) et le principe de mesure par méthode potentiométrique de la variation de la résistance de la couche sensible.

Les capteurs de gaz sont positionnés dans les cellules de test en verre permettant de caractériser quatre capteurs et comportant un capteur d'humidité et de température. Pour gérer et commander tous les éléments contrôlant les différents paramètres de notre expérience (débits de gaz, température, humidité relative, ...), nous utilisons un ordinateur qui nous permet aussi de faire l'acquisition de toutes nos données.

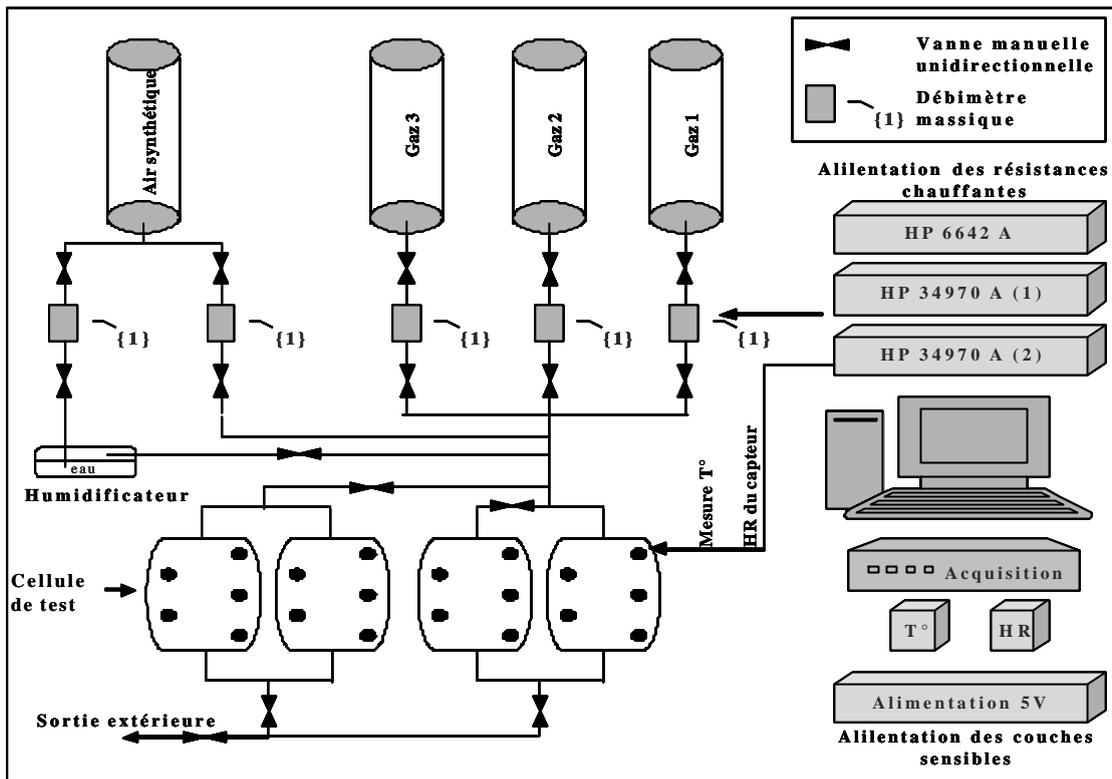


Fig. 1 : Représentation schématique du banc de test.

La mesure de la résistance des couches sensibles est effectuée par un montage simple potentiométrique (cf. figure 2) dans lequel on mesure la tension  $V_I$  aux bornes d'une résistance fixe de charge  $R_I$ .

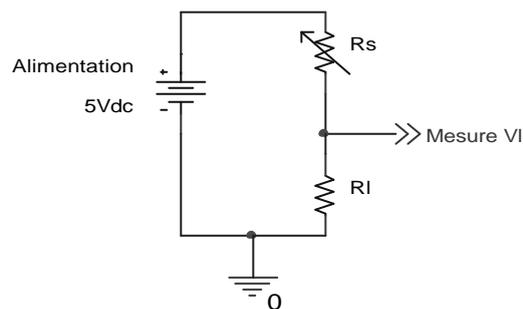


Fig. 2 : Principe de mesure de la variation de résistance de la couche sensible.

La valeur de la résistance  $R_s$  de la couche sensible est donnée par :

$$R_s = R_l \cdot \left( \frac{V_{\text{alimentation}}}{V_l} - 1 \right) \quad \{1\}$$



## Chapitre I

### La caractérisation isothermique des capteurs

La caractérisation à température de fonctionnement constante est à ce jour la méthode la plus publiée dans la littérature. Cette étude dite « isothermique » nous a permis d'évaluer les performances des différents capteurs en terme de sensibilité, sélectivité, stabilité et donc de les comparer car la connaissance de ces paramètres est essentielle pour déterminer les couches sensibles susceptibles de posséder les meilleures performances.

Au cours de cette étude isotherme, nous avons, comme dit dans l'introduction générale, évalué l'influence des différents paramètres tels que le flux gazeux, l'humidité relative et bien sûr les concentrations de gaz et mélanges de gaz. Des résultats obtenus, nous déduirons les meilleurs dopants et quantité de dopants permettant de discriminer au mieux les gaz cibles : CO, NO<sub>2</sub> et propane.

Notons que, pour compléter cette étude, nous avons tenté d'évaluer la stabilité des capteurs dans le temps (dérive à long terme : vieillissement de la couche sensible et de la résistance chauffante).

Enfin, dans le tableau 1 nous avons résumé les différentes méthodes publiées pour évaluer la sensibilité (S) des capteurs à oxyde métallique. La méthode appelée résistance ou conductance relative fractionnelle est la plus généralement utilisée et c'est elle que nous avons développée dans notre étude.

Tab. 1: Principales méthodes de pré-traitement de la sensibilité (S) pour les capteurs à oxydes métalliques.

<b>TRAITEMENT</b>	<b>FONCTIONS</b>	<b>REFERENCES</b>
Résistance ou conductance	$R_{gaz}, G_{gaz}$	[73]
Résistance ou conductance différentielle	$R_{gaz} - R_{air}, G_{air} - G_{gaz}$	[74]
Résistance ou conductance relative	$R_{gaz}/R_{air}, G_{gaz}/G_{air}$	[75]
Résistance ou conductance relative fractionnelle	$(R_{gaz} - R_{air})/R_{air}, (G_{gaz} - G_{air})/G_{air}$	[76]
Résistance normalisée	$R_{gaz}/\sqrt{\sum R_{gaz}^2}$	[74]
Résistance relative fractionnelle normalisée	$\frac{(R_{air} - R_{gaz})/R_{air}}{\sqrt{\sum ((R_{air} - R_{gaz})/R_{air})^2}}$	[77]
Logarithme de la résistance ou de la conductance	$\log R_{gaz}, \log G_{gaz}$	[73]

<b>TRAITEMENT</b>	<b>FONCTIONS</b>	<b>REFERENCES</b>
<i>Logarithme de la résistance ou de la conductance relative</i>	$\log(R_{gaz}/R_{air}), \log(G_{gaz}/G_{air})$	[78]
<i>Logarithme de la variation normalisée de la conductance</i>	$\log( G_{gaz} - G_{air} ) / \sum ( G_{gaz} - G_{air} )n$	[77]
<i>Logarithme de la conductance relative fractionnelle normalisée</i>	$\log \left[ 1 + 9 \left( \frac{(G_{gaz} - G_{air})}{G_{gaz}} / \max \frac{(G_{gaz} - G_{air})}{G_{gaz}} \right) \right]$	[75]
<i>Logarithme de la résistance normalisée</i>	$\log R_{gaz} / \log \sqrt{\sum R_{gaz}^2}$	[73]
<i>Intégrale de la résistance</i>	$\int_0^{15 \text{ min}} R_{gaz}$	[73]
<i>Pente dynamique de la conductance</i>	$dG_{gaz}/dt$	[79]

## I. Temps de stabilisation (encore appelé en anglais « warm-up time »).

Pour toutes nos études isothermes, il est nécessaire que les capteurs soient stabilisés. C'est-à-dire que la résistance de la couche sensible soit constante au cours du temps avant toute modification d'un paramètre extérieur.

Le temps de stabilisation est défini comme le temps nécessaire au capteur pour qu'il atteigne son état stable lorsque celui-ci est activé. Le test consiste, tout d'abord, à placer les capteurs de gaz, non alimentés, dans les cellules de mesure. Un flux d'air synthétique humide (flux de 500 cc/min, HR de 50%) est ensuite stabilisé. Enfin, on applique un échelon de tension de 0 à 3.2V (ce qui correspond à un échelon thermique allant de la température ambiante à la température de  $480^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ) sur la résistance chauffante afin d'y observer le temps nécessaire à la résistance de la couche sensible pour se stabiliser à sa valeur finale.

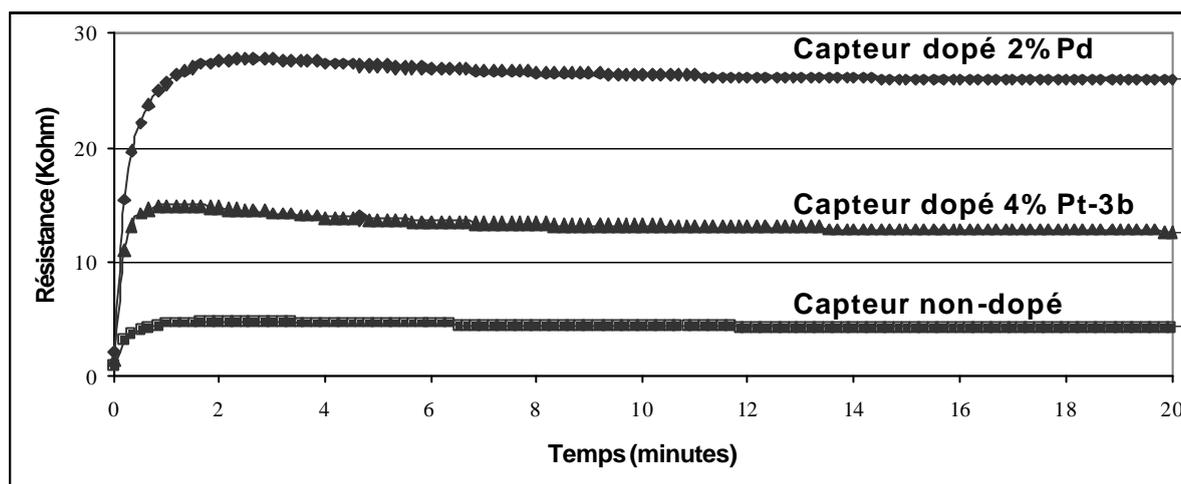


Fig. I.1 : Exemple du temps de stabilisation sur 3 types de capteur.

Sur la figure I.1 ci-dessus, nous avons représenté les traces temporelles de trois capteurs de gaz obtenues avec le même échelon thermique. On constate sur les réponses des capteurs dopés palladium et platine un dépassement de résistance par rapport à la valeur permanente.

Dans le tableau I.1, nous avons porté en pourcentage l'écart entre la valeur du maximum et la valeur de la résistance obtenue à la stabilité (dépassement  $d\%$ ), ainsi que les temps nécessaires à l'obtention du maximum et de la stabilité à 5%.

Tab. I.1 : Calcul du dépassement  $d(\%)$ , du temps de dépassement  $t_d$  et du temps à 5% de la valeur finale.

	<b>d (%)</b>	<b><math>t_d</math> (sec)</b>	<b><math>t_{-5\%}</math> valeur finale (sec)</b>
<b>nd</b>	0.16	130.2	410.22
<b>2%Pd</b>	9.99	150.2	270
<b>4%Pd</b>	0.00	0.0	2250
<b>2%Pt</b>	0.00	0.0	900
<b>4%Pt-3b</b>	27.72	70.2	440.16
<b>4%Pt-2b</b>	52.81	70.2	730.2
<b>4%Pt-3R</b>	59.20	70.2	740.16
<b>4%Pt-2R</b>	81.49	60.2	780
<b>8%Pt</b>	48.35	60.2	650.4

Suivant les capteurs, on observe soit une réponse du premier ordre (dopé à 4%Pd et 2%Pt), soit une réponse du deuxième ordre pour laquelle le maximum peut atteindre des

valeurs de 80% et sont atteints pour des temps compris entre 60s (4%Pt-2R ou 8%Pt) et 130s (non-dopé).

Le temps de stabilisation des capteurs de gaz, lors de l'application d'un échelon de température est relativement important (peut atteindre plusieurs dizaines de minutes). C'est un inconvénient majeur qu'il faut essayer de diminuer lors de la conception de notre détecteur. Il est clair que ce temps de stabilisation est très fortement dépendant du temps de «stockage » du capteur à l'air libre. Dans des conditions extrêmes (temps de stockage long sans être alimenté) ce premier temps de stabilisation peut atteindre plusieurs heures.

## II. Influence du flux de gaz.

Nous savons (*cf.* annexe B) que la concentration d'un gaz donné, dans un flux gazeux, tel que CO est donné par :

$$[C]_{(ppm)} = \frac{F_{gaz}}{F_{total}} \times [C_{max}] \quad \{2\}$$

Avec C la concentration désirée du gaz cible,  $C_{max}$  concentration maximale dans la bouteille,  $F_{gaz}$  correspondant au flux du gaz et  $F_{max}$  correspondant au flux total de fonctionnement désiré.

Nous souhaitons travailler à une concentration fixe de CO (200 ppm) et sous un taux d'humidité relative constant de 50%. Pour ce faire, nous avons contrôlé les différents débitmètres massiques afin que les valeurs du flux total vues par les capteurs soient de 100, 250, 500, 750 et 1000 cc/min.

De plus, pour tester la reproductibilité de nos capteurs et ainsi avoir une réponse fiable, nous avons répété cette opération pour trois injections successives telles que portées sur la figure II.1.

On constate trois phénomènes. Tout d'abord, en ce qui concerne la ligne de base (correspondant à la réponse du capteur sous air humide seul) qui augmente en fonction du flux. Sur la figure II.2, nous avons reporté cette évolution pour trois capteurs, qui diffèrent par le dopage, sur laquelle on constate un comportement identique. Seule l'importance de la variation de résistance différencie la réponse du capteur.

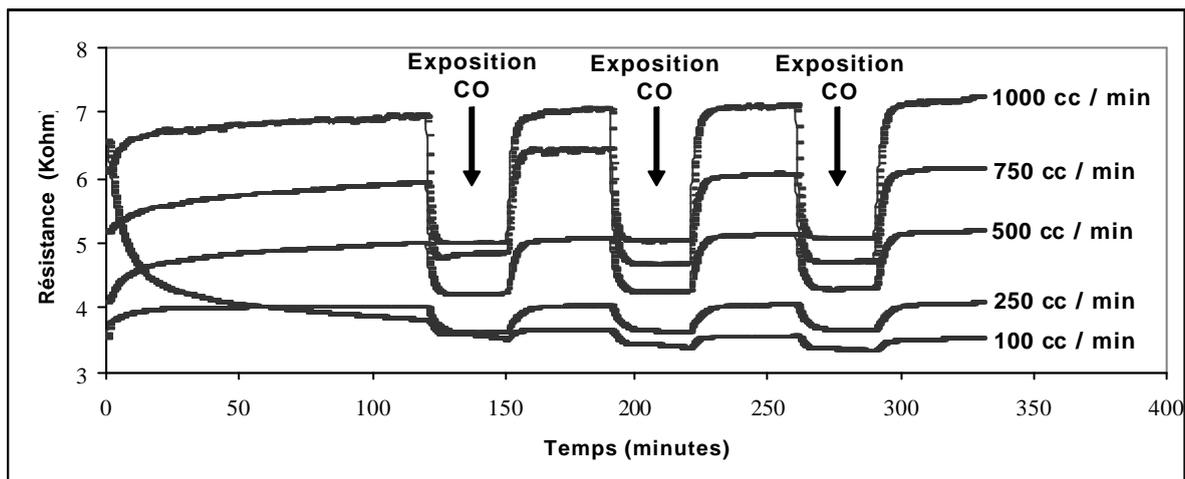


Fig. II.1 : Réponse du capteur non-dopé pour différents flux et pour 3 expositions de CO.  
Taux d'HR de 50%.

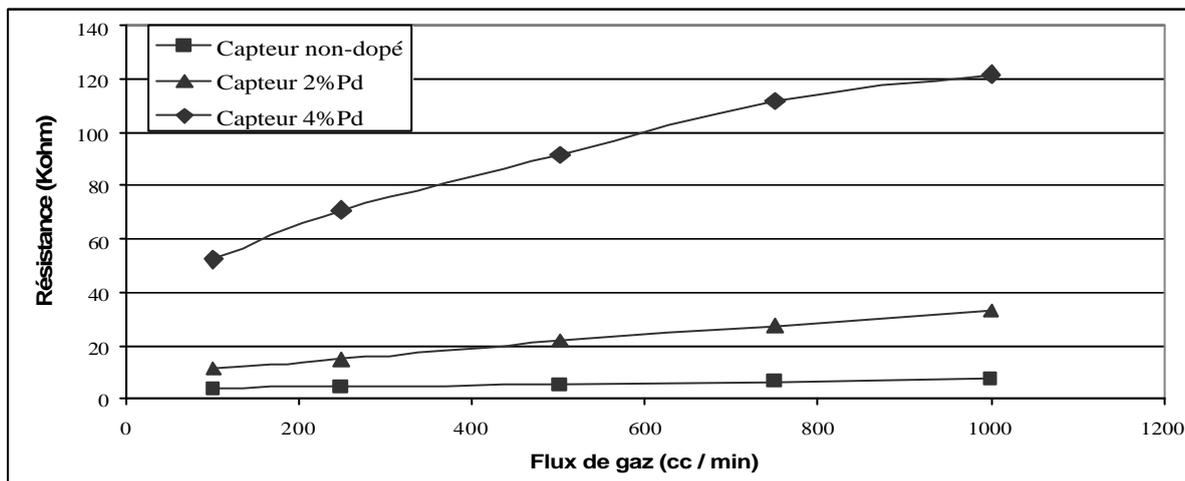


Fig. II.2 : Valeur de la résistance sensible pour les 3 capteurs en fonction du flux d'air humide.

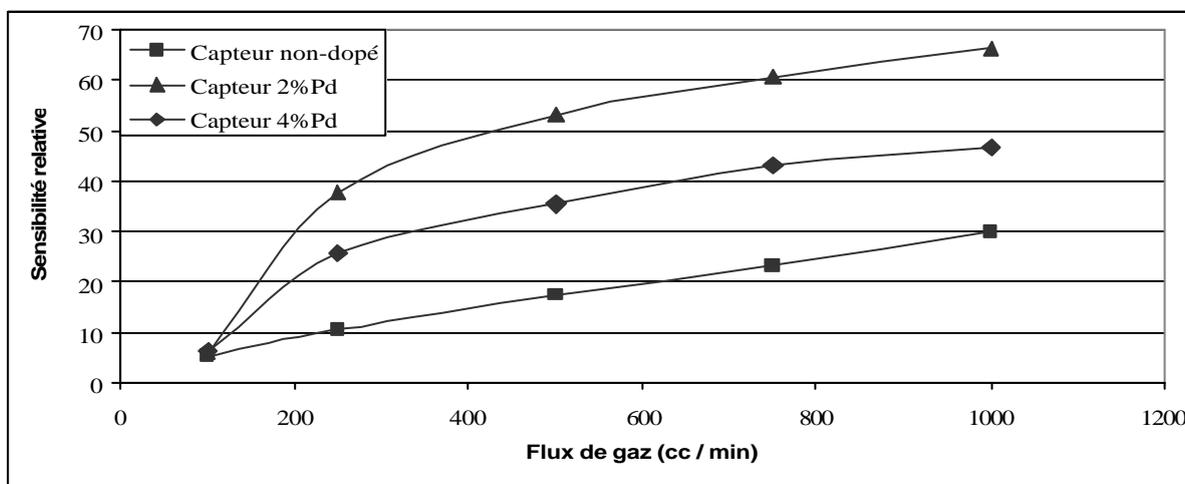


Fig. II.3 : Calcul de sensibilité au CO (en valeur absolue) en fonction du flux de gaz.

En reportant sur la figure II.3 les valeurs de la sensibilité calculée à partir de la résistance relative fractionnelle, on constate un accroissement de la sensibilité en fonction de l'augmentation du flux total, ceci pour les trois capteurs. De plus, à partir d'un flux minimum de 150 cc/min, les variations sont quasi-linéaires et avec les mêmes pentes quel que soit le dopage de la couche sensible.

En accord avec la théorie cinétique des gaz, cet accroissement de sensibilité en fonction du flux peut être expliqué par la relation de Herz-Knudsen, décrivant la variation du nombre de collisions moléculaires  $Z$  du gaz avec la surface des capteurs, par unité de surface et de temps, via la pression :

$$Z = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot p \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad \{3\}$$

avec :

$P$	Pression	(Pa)
$m$	Masse d'une molécule	(Kg)
$T$	Température thermodynamique	(K)
$k$	Constante de Boltzmann	( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
$Z$	Nombre de collisions moléculaires	(chocs. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Le nombre de collisions moléculaires dépend directement, et de façon linéaire, de la pression. La pression exercée peut être l'image dans notre cas du flux de gaz envoyé dans les cellules de test.

En considérant qu'une adsorption totale<sup>11</sup> a lieu lors de chaque choc entre le gaz et le solide SnO<sub>2</sub>, ce nombre de collisions moléculaires peut alors être une image directe de la variation de résistance obtenue et de la sensibilité isotherme.

Remarque :

*L'influence du flux de gaz sur la sensibilité des capteurs nous amène à faire un compromis entre le flux de gaz, et le nombre de cellules de test à utiliser. Nous pouvons au maximum utiliser 4 cellules de test (soit 16 capteurs placés) et un flux maximum de 1000*

---

<sup>11</sup> En réalité, quand une molécule de gaz s'approche de la surface d'un solide, elle est soumise à des forces d'interactions attractives et / ou répulsives qui, selon leur nature, vont conduire à l'adsorption ou non de cette molécule sur la surface. On appelle alors  $b$ , la probabilité d'adsorption au cours d'un choc où ce facteur peut dépendre de la nature de l'adsorbant et de l'absorbât et d'autres paramètres tels que la température.

cc/min. Comme nous le décrivons en annexe B, nous utilisons les propriétés du flux divisé. Dans ce cas extrême, le flux utilisé sera de 250 cc/min, impliquant une sensibilité maximum au CO d'environ seulement 10% pour un capteur non-dopé. Ce choix ne pouvant être retenu, nous avons réduit le nombre de cellules de test à 2 pour pouvoir travailler à un flux constant de 500 cc/min. Compte tenu des résultats portés sur la figure II.3, la gamme de sensibilité sera donc comprise entre 18% et 53%.

### III. Sensibilité isotherme des différents capteurs étudiés.

Comme le nombre de capteurs testés en parallèle a été limité à 8, nous avons fait un choix sur les différents types de capteurs. Tous les capteurs ont été pré-caractérisés sous injection de 200 ppm de CO. Les résultats ont montré une bonne reproductibilité de capteurs à capteurs en terme de sensibilité (erreur inférieure à 5%). Sur un lot de 10 capteurs identiques, nous n'avons, pour cette étude, caractérisé qu'un seul capteur de chaque type.

En outre, afin de résoudre les problèmes d'adaptation de la résistance de charge du circuit de mesure, nous avons éliminé les dispositifs les plus résistifs dont les variations sous CO, propane ou NO<sub>2</sub> auraient nécessité un changement de cette résistance. D'autre part, le choix des capteurs les moins résistifs nous permet de minimiser le bruit de mesure et ainsi d'avoir un meilleur rapport signal / bruit.

Le tableau répertorie les différents capteurs choisis pour cette étude :

Tab. III.1 : Liste des références des capteurs utilisés dans l'étude isotherme.

Type nom	Type de capteur				
	Non-dopé (nd)	Dopé 2%Pd (2%Pd)	Dopé 4%Pd (4%Pd)	Dopé 4%Pt 4%Pt-3b, 2b, ...	Dopé 8%Pt 8%Pt
<b>Série</b>	<b>19-n*3</b>	<b>5a- n*20</b>	<b>6a- n*70</b>	<b>3b- n*20</b> <b>2b- n*70</b> <b>3R- n*5</b> <b>2R- n*13</b>	<b>3R- n*41</b>

Remarque :

Sur ce tableau, nous avons privilégié la caractérisation des capteurs dopés 4% Pt car la comparaison de leur réponse nous donnera des indications sur le procédé de fabrication utilisé lors de la synthèse du matériau.

### III.1 Conditions générales de test.

Toutes les caractérisations ont été effectuées dans les mêmes conditions de test qui sont de faire travailler le capteur sous un flux de 500 cc/min pour un taux d'humidité relative de 50%. Toutes les résistances chauffantes des capteurs de gaz sont alimentées en tension sous une valeur de 3.2V, correspondant à environ 110mW soit une température voisine de 480°C étalonnée sous caméra infrarouge (Cette valeur est préconisée par le fabricant Mics pour une sensibilité optimale au gaz CO).

Avant de commencer les mesures, nous avons vu qu'une étape de stabilisation des capteurs était indispensable. Elle consiste à chauffer le capteur dans l'air synthétique humide pendant une durée estimée à 8 heures pour atteindre une bonne stabilité de tous les capteurs. De plus, cette étape permet de désorber tous les gaz et impuretés adsorbés par les couches sensibles lors de leur stockage.

Enfin, d'après la norme AFNOR [80], les capteurs doivent être soumis au gaz de référence où à un gaz cible durant une durée de 3 minutes, à des intervalles de 10 minutes. Cette méthode ne peut être effectuée par notre banc de test car le temps de remplissage et de vidange des cellules est estimé à 2 minutes. Comme les valeurs stabilisées avec et sans gaz ne pourront être atteintes nous avons décidé de soumettre les capteurs à des temps d'exposition et de désorption beaucoup plus long de 20 et 30 minutes respectivement, tout en conservant des temps de manipulations raisonnables.

### III.2 Répétitivité (dérive à court terme). Fidélité.

Comme nous l'avons déjà mentionné, avant d'examiner la sensibilité des capteurs, nous avons observé leur fidélité. Pour cela, sous les conditions de test définies précédemment, on répète l'expérience une dizaine de fois. La figure III.1 nous donne les traces temporelles des résistances des différents capteurs.

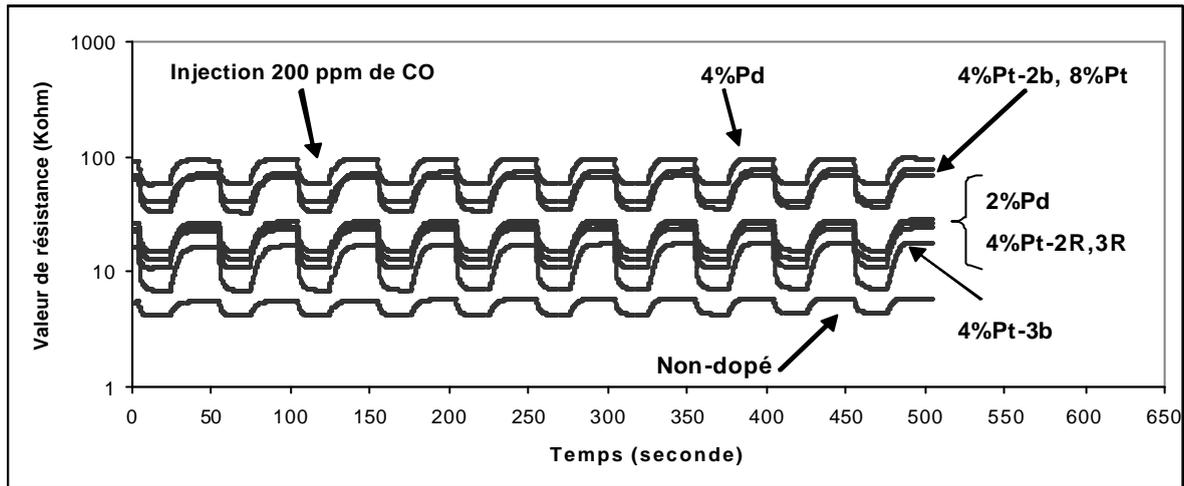


Fig. III.1 : Mesure des résistances des différentes couches sensibles sous 10 injections de CO.

Nous observons, là encore, une grande dispersion des résistances de ligne de base, dépendant du dopant et du taux de dopage. Nous constatons une faible résistance (de l'ordre de 5Kohm) pour le capteur non-dopé et une résistance assez élevée (de l'ordre de 100Kohm) pour les capteurs 4%Pd et 8%Pt (ce qui est conforme à l'effet du dopage qui augmente la résistance de la couche sensible).

Sur une durée de test de 8h30 après les avoir conditionné pendant 8 heures sous air humide, nous pouvons évaluer la stabilité de ces capteurs de gaz. Pour ce faire, nous traitons les données suivantes : la valeur de résistance stabilisée en fin d'injection de « CO » et valeur stabilisée en fin de désorption (sous air) ceci pour les 10 répétitions. De ces valeurs, nous calculons la valeur moyenne (*cf.* figure III.2), l'écart-type pour la valeur des résistances à l'air et sous CO qui nous permettent de calculer la sensibilité isotherme et en déduire les erreurs effectuées (Rapport entre l'écart-type et la moyenne, exprimée en %).

On constate (*cf.* figure III.3) que les erreurs effectuées sur les valeurs des résistances ne dépassent pas 4% sur 8h30 et donc nous pouvons considérer que nos capteurs sont stables à court terme.

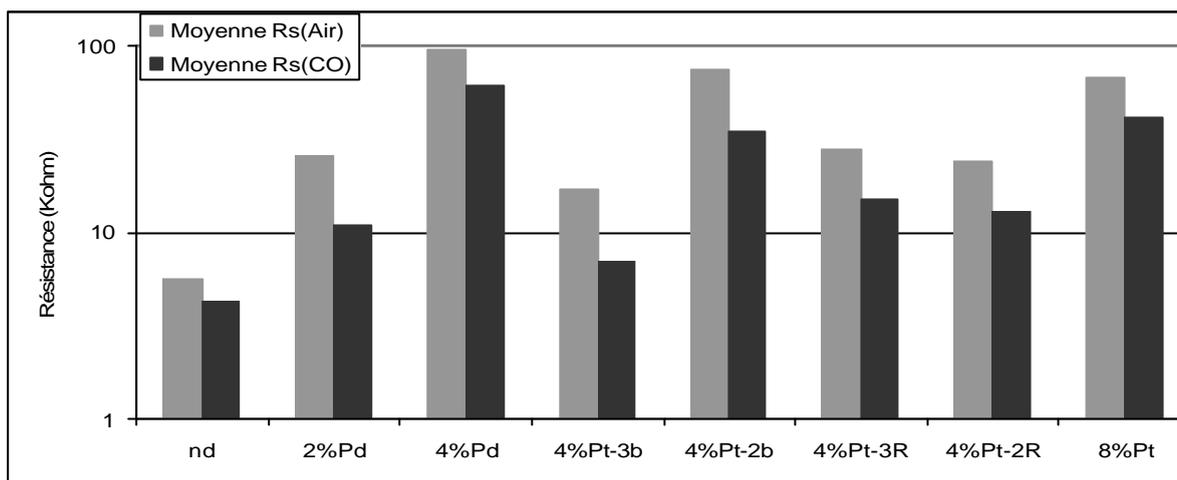


Fig. III.2 : Moyenne des valeurs des résistances à l'air et sous CO à partir des 10 répétitions.

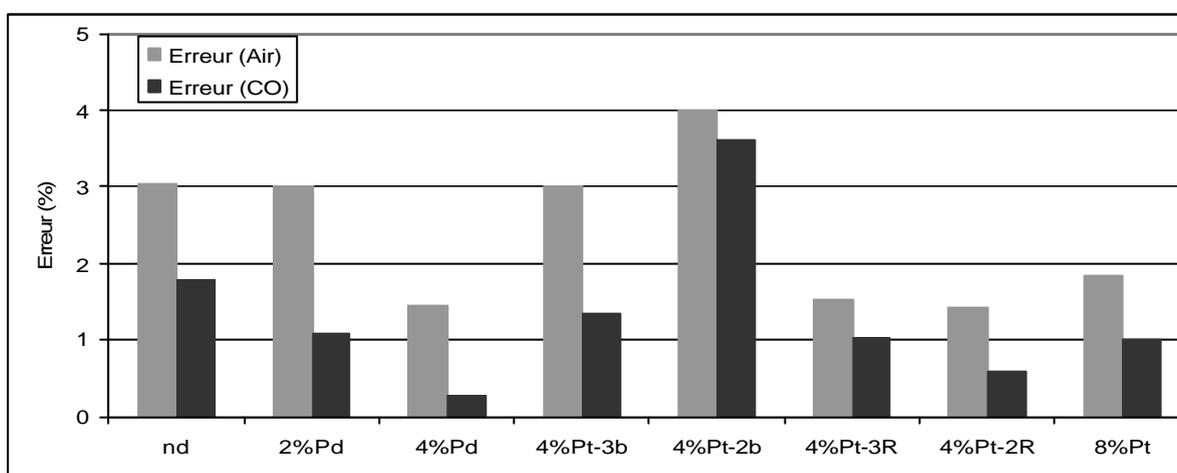


Fig. III.3 : Erreur calculée sur les valeurs des résistances à l'air et sous CO pour 10 répétitions.

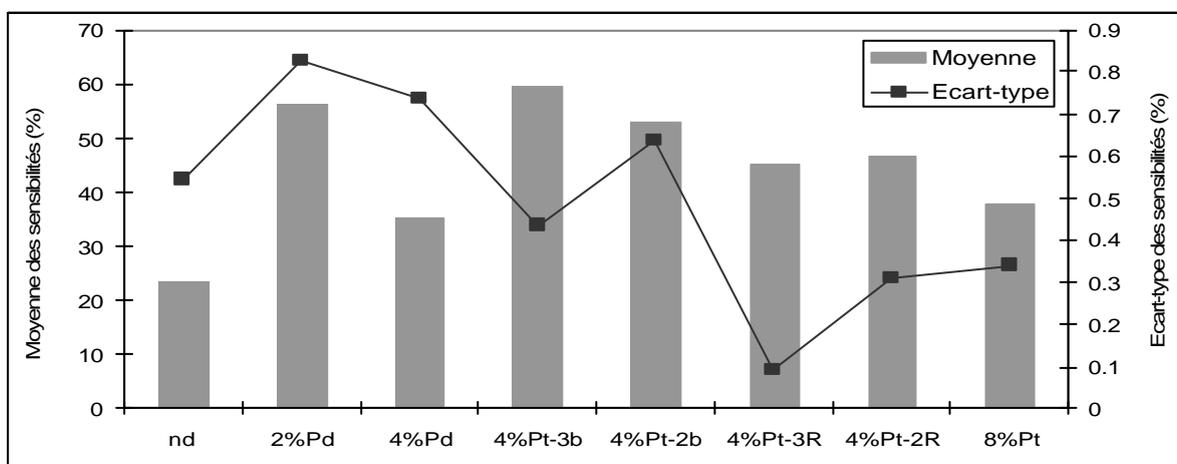


Fig. III.4 : Calcul de la sensibilité moyenne (%) et de l'écart-type sur les 10 répétitions.

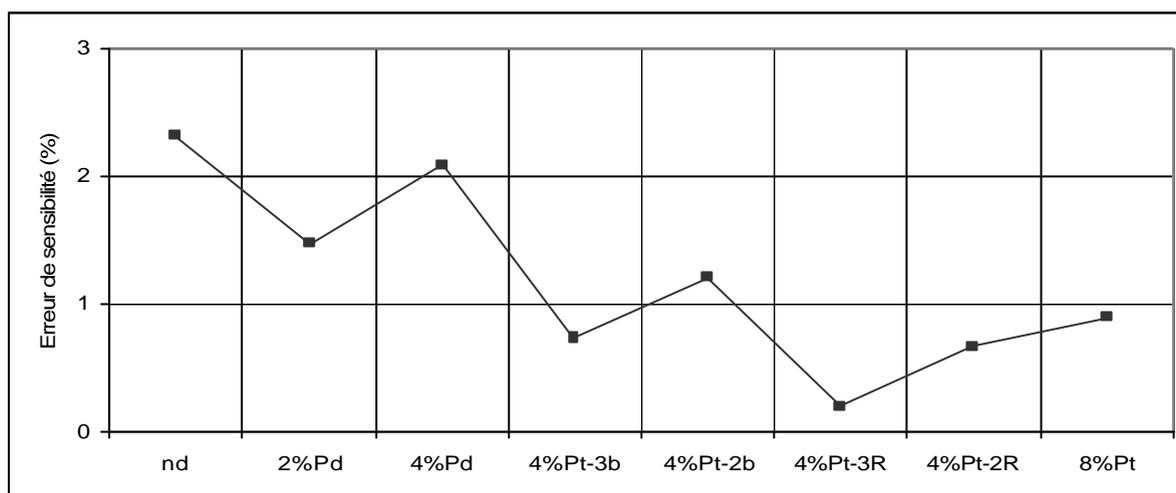


Fig. III.5 : Calcul de l'erreur de sensibilité (%) et de l'erreur moyenne de  $S$  (%) sur tous les capteurs.

Sur les figures III.4 et III.5, on constate que les erreurs de mesure de résistance n'ont que peu d'influence sur la sensibilité des différents capteurs, écart-type inférieur à 1%, et sur les erreurs de sensibilités inférieures dans la quasi-totalité des cas à 3%.

On peut d'ores et déjà remarquer que nos capteurs peuvent être considérés comme fidèle à 3% près.

### III.3 Sensibilité des capteurs pour chaque gaz.

Le test consiste à mesurer la variation temporelle de la résistance sensible lors d'une injection d'un gaz ou d'un mélange de gaz. De cette variation, nous pourrions définir la sensibilité isotherme via la concentration du gaz cible (soit le CO) dans les différents mélanges composés soit de NO<sub>2</sub> et CO, de propane et CO ou des trois. Ceci nous permettra de calculer, dans un premier temps, la perte de sensibilité via les interférents et dans un deuxième temps, de calculer le pouvoir sélectif de chaque type de couche afin de nous renseigner sur les types de capteur ayant la meilleure sensibilité et sélectivité à chaque gaz test.

Ces résultats seront ensuite pris en compte pour la suite de l'étude lors de la caractérisation en mode de température pulsé.

III.3.1 Composition des gaz et mélanges de gaz testés.

Les conditions de test, pour la caractérisation de nos capteurs de gaz, sont résumées dans le tableau III.2 suivant :

Tab. III.2 : Résumé des conditions atmosphériques.

	Gaz testé					
	CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	NO <sub>2</sub>	CO + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO + NO <sub>2</sub>	CO + NO <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
<b>Concentrations</b> en ppm	50	50	0.5	50 + 150	50 + 1.8	50 + 1.8 + 150
	100	100	1	100 + 150	100 + 1.8	100 + 1.8 + 150
	150	150	1.8	150 + 150	150 + 1.8	150 + 1.8 + 150
	200			200 + 150	200 + 1.8	200 + 1.8 + 150
<b>HR</b>	50%					
<b>Flux total</b>	500 cc / min					

Pour le calcul de la sensibilité relative, nous adoptons le même mode opératoire que précédemment à savoir la valeur de la résistance relative normalisée. Nous mesurons la valeur de résistance à l'air et sous gaz en fin d'injection et de désorption de gaz, comme nous l'avons défini précédemment.

III.3.2 Sensibilité relative et paramètre différentiel de sensibilité: cas des gaz réducteurs (CO et propane).

a) Sensibilité au CO.

Sur la figure III.6, on représente la sensibilité (S) au CO, de tous les capteurs testés, en fonction de la concentration.

On constate :

- a. L'effet réducteur du gaz CO, en accord avec la littérature (Diminution de résistance lorsque la concentration de CO augmente)
- b. L'amélioration de la sensibilité relative pour les capteurs dopés au platine mais aussi au palladium. Plus précisément, les pourcentages de 2% pour le palladium et 4% platine (série 3b) semblent être les plus sensibles au gaz CO.

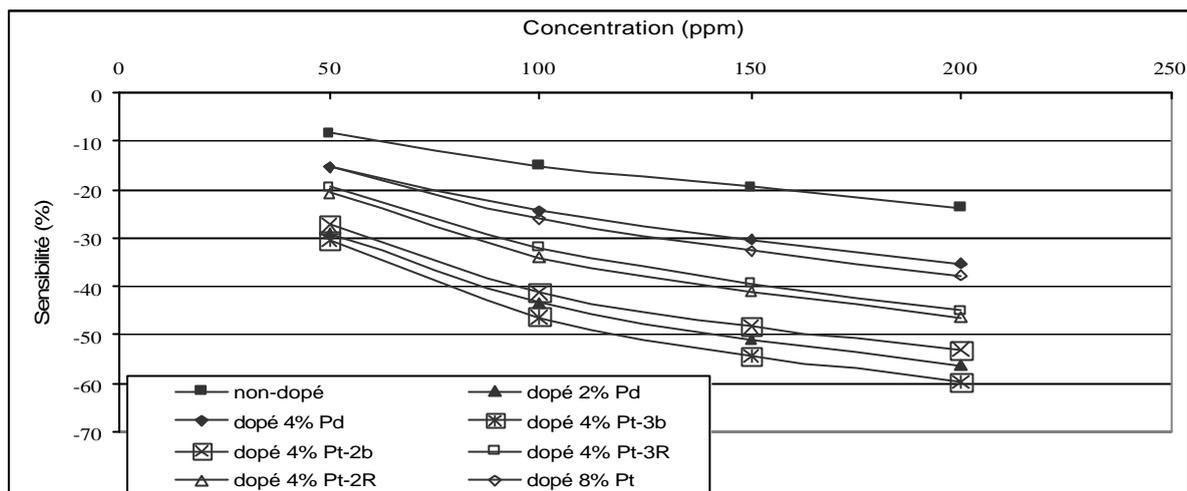


Fig. III.6: Calcul de  $S(\%)$  sous concentration de CO.

b) Sensibilité au  $C_3H_8$ .

Sur la figure III.7, on représente la sensibilité ( $S$ ) au propane, de tous les capteurs testés, en fonction de la concentration.

Pour le gaz propane, on observe là aussi que :

- ce gaz est de type réducteur comme le CO et tout autre hydrocarbure.
- que les dopants Pt et Pd améliorent aussi la sensibilité par rapport au capteur non-dopé
- le dopage au palladium et plus particulièrement le capteur dopé 2%Pd améliore significativement la sensibilité au propane.

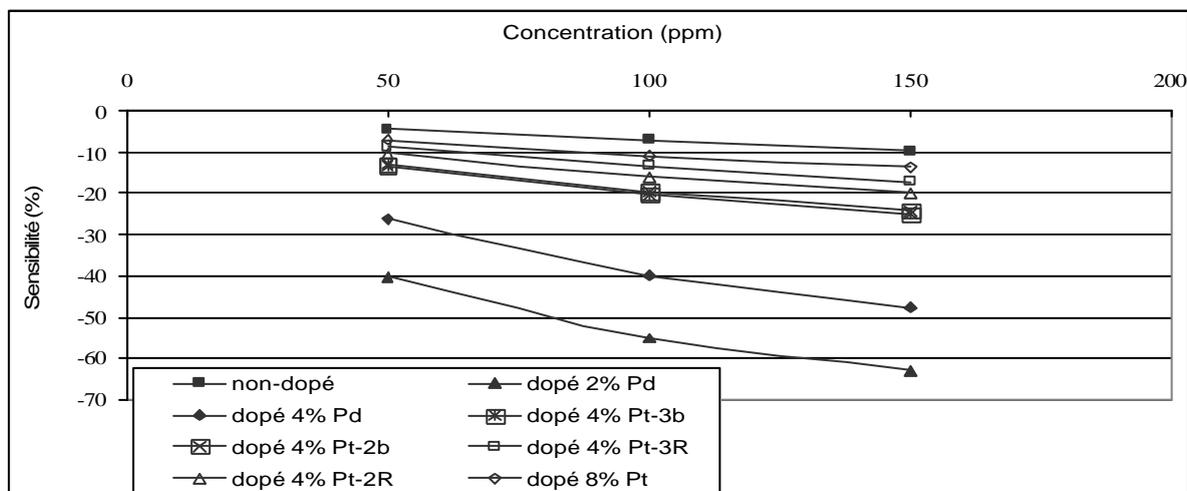


Fig. III.7 : Calcul de  $S(\%)$  sous concentration de  $C_3H_8$ .

c) Comparaison des paramètres différentiels de sensibilité au CO et propane

Nous constatons sur les figures ci-dessus III.6 et III.7 que la sensibilité en fonction de la concentration de CO ou de propane, dans tous les cas, est relativement linéaire. Pour cela, nous pouvons calculer l'écart de sensibilité ( $S_{150\text{ppm}} - S_{50\text{ppm}}$ ), qui correspond au paramètre différentiel de sensibilité et qui, ainsi, nous donne une indication sur la sélectivité de tous les capteurs caractérisés sous CO et propane.

Les résultats de ce paramètre sont portés sur la figure III.8. On s'aperçoit alors que le capteur 2%Pd a un paramètre différentiel de sensibilité identique quel que soit le gaz CO ou propane, tandis que le capteur dopé 4%Pd offre un écart d'environ 6% entre les deux gaz. Pour le capteur non-dopé et les capteurs dopés 4 et 8%Pt, leurs paramètres différentiels de sensibilité sont plus importants au CO qu'au propane.

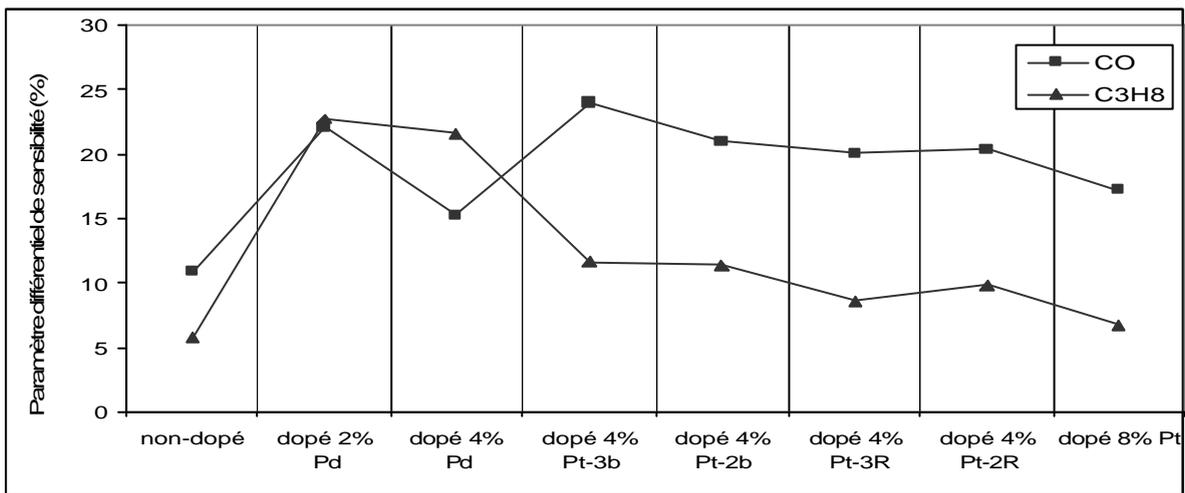


Fig. III.8 : Ecart de sensibilité pour le gaz CO et propane.

III.3.3 Sensibilité relative : cas des gaz oxydants ( $\text{NO}_2$ ).

Dans le cas de la détection du  $\text{NO}_2$ , la réponse temporelle de tous les capteurs a l'allure reporté, à titre d'exemple, sur la figure III.9 en ce qui concerne un capteur non-dopé. On constate, tout d'abord, que, dans le temps choisi pour l'injection du gaz, on n'arrive pas au régime stable, à l'inverse de ce qui se passe pour les autres gaz.

La réponse du capteur fait apparaître les deux phénomènes d'oxydoréduction. Pour mieux observer ces phénomènes, nous avons repris ces expériences dont les résultats sont

portés sur la figure III.10. Il apparaît nettement une phase de type réducteur puis une phase de type oxydante dont l'importance croît avec la concentration de  $\text{NO}_2$ .

Ce comportement a déjà été décrit par Ruhland [24] dans la littérature. Ils ont tenté d'expliquer ces phénomènes par un modèle de réaction que nous avons décrit dans le chapitre « état de l'art » de la partie I. Nous pouvons dire que les phénomènes mis en jeu sont complexes et que, pour l'instant, compte tenu des expériences nous ne pouvons donner de compléments d'information pour améliorer le modèle.

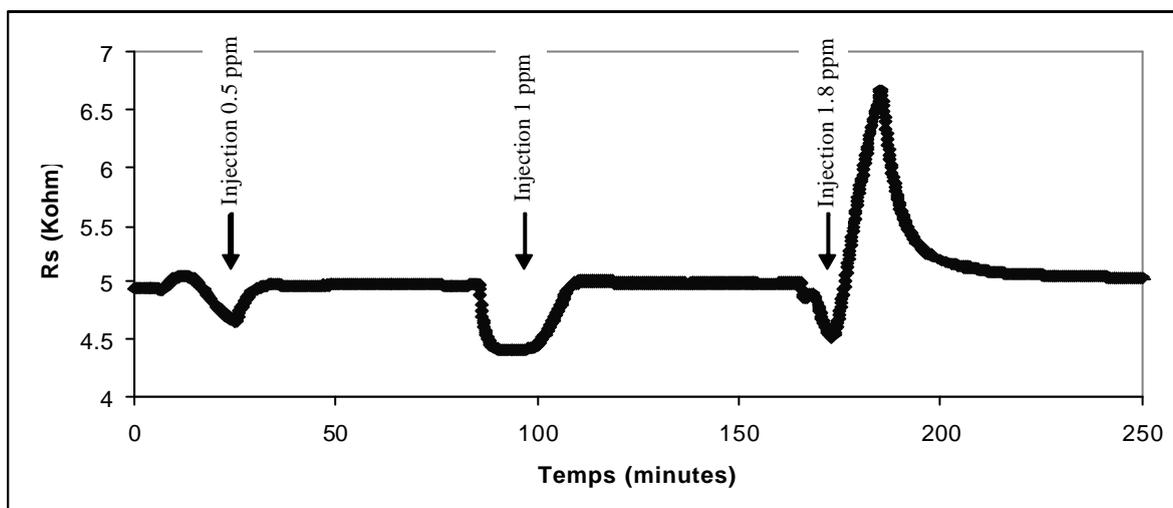


Fig. III.9 : Trace temporelle brute du capteur non-dopé.

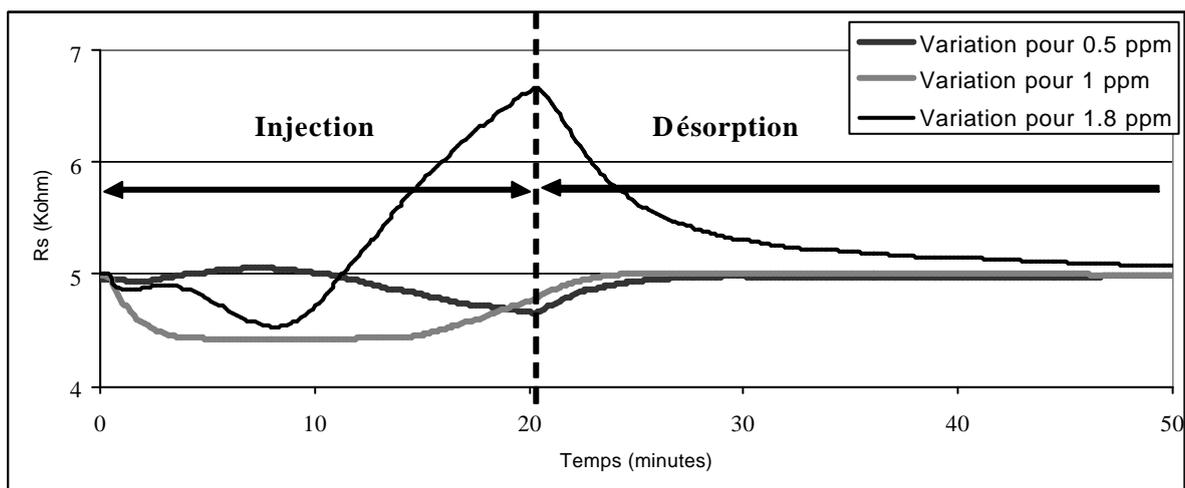


Fig. III.10 : Trace temporelle brute, normalisée temporellement, du capteur non-dopé.

La réponse lors de la désorption du gaz montre que le capteur est réversible et que le temps de recouvrement des propriétés initiales dépend logiquement de la concentration du gaz détecté, de plus, nous n'avons pas constaté de phénomène d'empoisonnement de nos couches.

Calculer la sensibilité de nos capteurs au  $\text{NO}_2$  à partir de la définition que nous avons donné dans les chapitres précédents est impossible puisque nous n'atteignons pas le régime de stabilisation pendant le temps choisi pour la mesure. Nous ne pouvons donc parler que de sensibilité relative obtenue à la fin de notre expérience.

Compte tenu de cette restriction nous avons porté sur la figure III.11, la sensibilité de nos capteurs au  $\text{NO}_2$ .

On constate que ce n'est que pour des concentrations de  $\text{NO}_2$  suffisamment importantes que le capteur non-dopé présente une meilleure sensibilité ( $S$ ) par rapport à tous les autres capteurs. Ceci est tout de même compréhensible étant donné le temps de stabilisation extrêmement long dans le cas du  $\text{NO}_2$ .

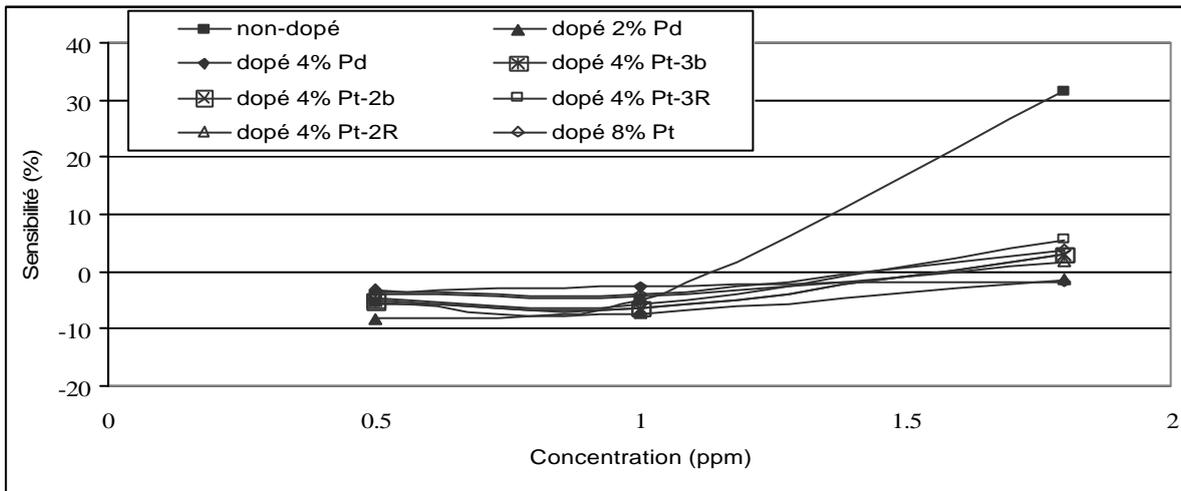


Fig. III.11 : Calcul de  $S(\%)$  sous concentration de  $\text{NO}_2$ .

### III.4 Mélange gazeux : sensibilité au CO, interférents.

#### 3.d.1 Sensibilité relative.

Les figures III.12 et III.13 montrent, respectivement pour le capteur non-dopé et le capteur dopé 4%Pt, les réponses temporelles dans le mélange de CO et  $\text{NO}_2$ . Ces réponses

sont typiques car quel que soit le mélange, s'il contient du  $\text{NO}_2$ , elle présente toujours un caractère réducteur puis un caractère oxydant. Celui-ci est de moins en moins marqué lorsqu'on augmente la concentration de CO et de propane. Notons aussi que, du fait de la présence de  $\text{NO}_2$ , nous ne pouvons pas avoir de régime stabilisé de la réponse pendant le temps de mesure. Nous comparons donc la sensibilité relative obtenue à la fin de nos expériences.

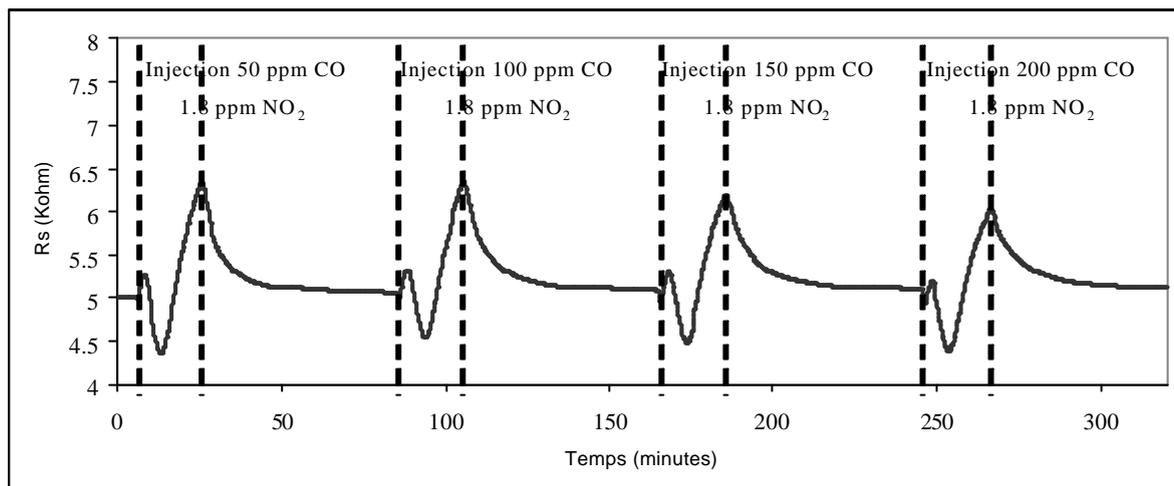


Fig. III.12 : Trace temporelle du capteur non-dopé dans le mélange de CO et  $\text{NO}_2$ .

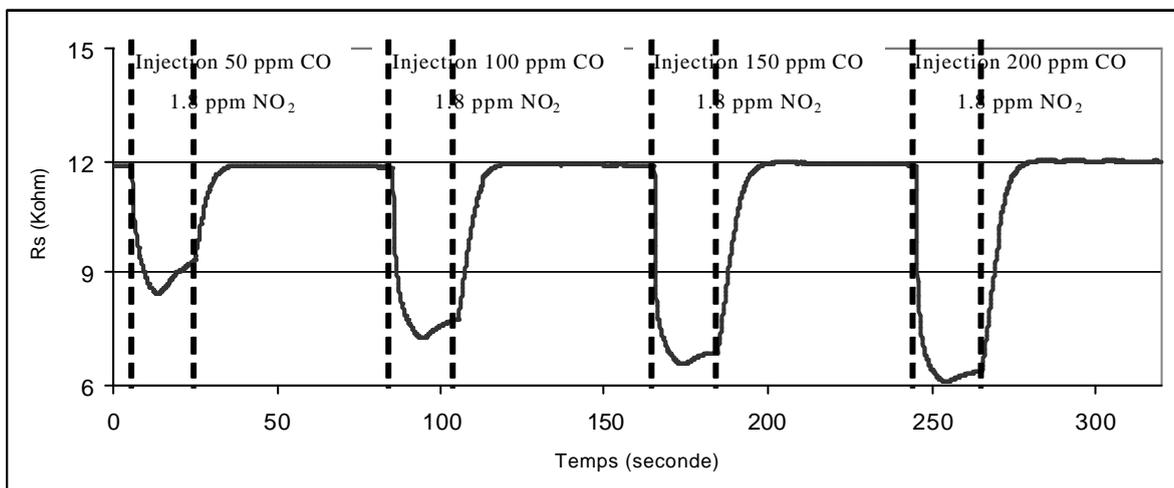


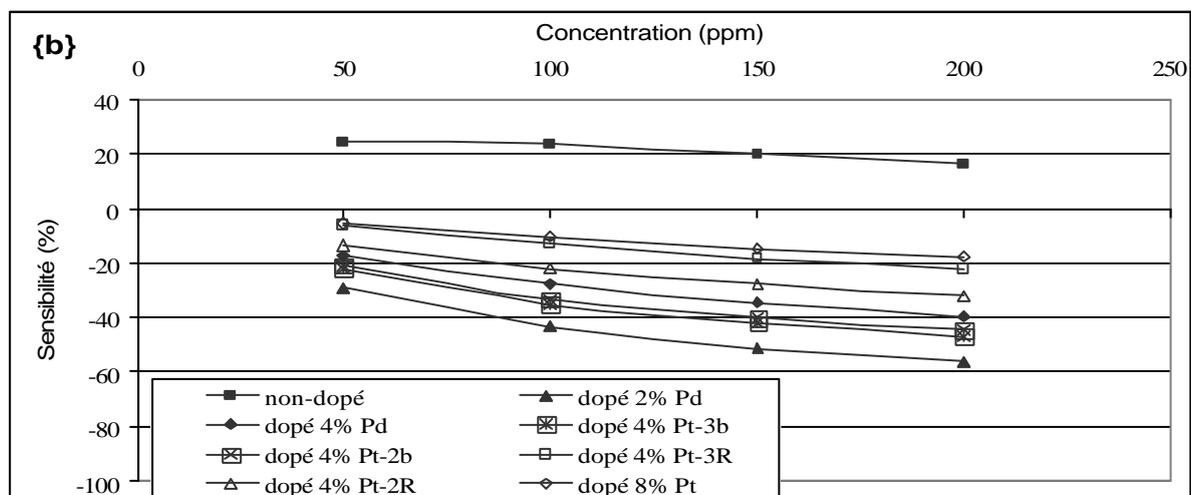
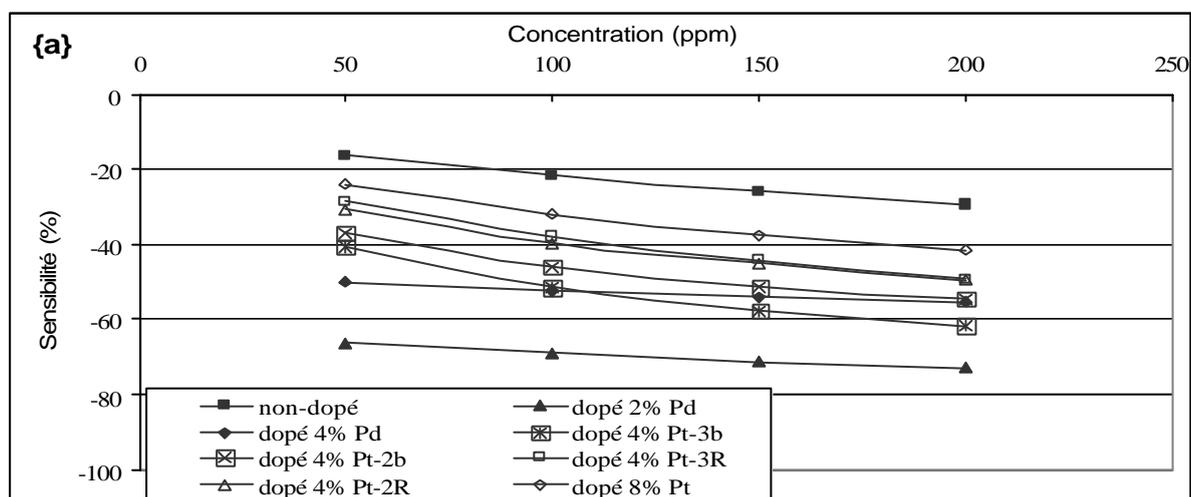
Fig. III.13 : Trace temporelle du capteur dopé 4% Pt-3b dans le mélange de CO et  $\text{NO}_2$ .

Cette précaution étant prise, nous avons porté sur la figure III.14, le calcul de la sensibilité relative au CO lorsqu'il est mélangé à 150 ppm de propane, puis à 1.8 ppm de  $\text{NO}_2$ ,

enfin à 150 et 1.8 ppm de propane et NO<sub>2</sub> respectivement (les concentrations de NO<sub>2</sub> et propane restent fixes, seule la concentration de CO varie).

De ces différentes caractéristiques, on peut conclure que dans le cas du capteur non-dopé, d'un point de vue de la sensibilité, les effets du CO et du propane s'ajoutent. En outre, c'est le seul capteur qui présente une sensibilité positive (de type oxydant) lorsque le gaz NO<sub>2</sub> est présent dans un mélange (cas du mélange de CO et NO<sub>2</sub>, cas du mélange de CO, NO<sub>2</sub> et propane).

On constate que se sont les capteurs dopés 4%Pd et 4%Pt qui répondent le mieux au CO. Cependant, on observe aussi que la pente, correspondant à la sensibilité en fonction de la concentration de CO, de la réponse du capteur dopé 4%Pd est plus faible que celle du capteur dopé 4%Pt.



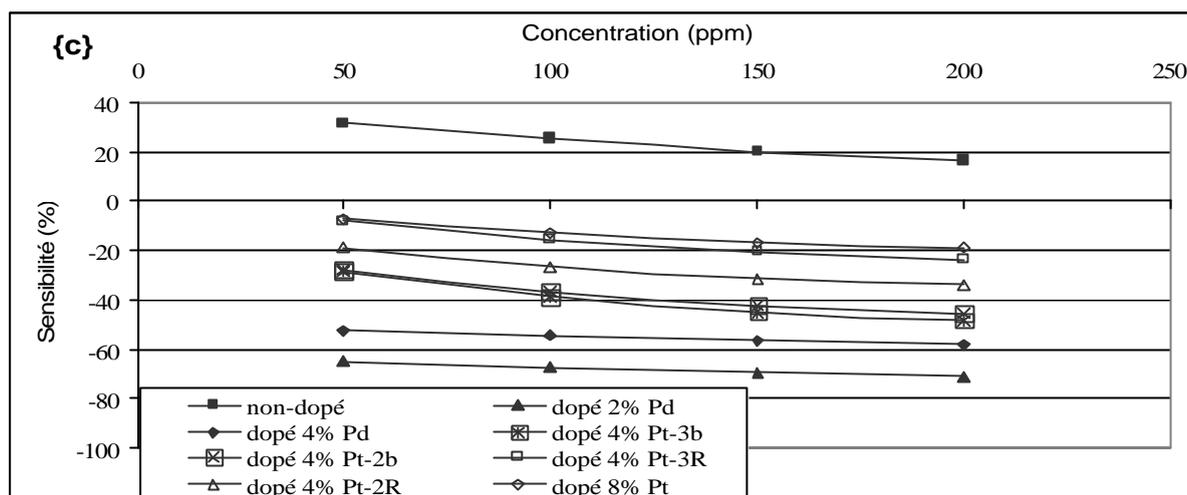


Fig. III.14 : Calcul de sensibilité via la concentration de CO : {a}, avec 150 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, {b}, avec 1.8 ppm de NO<sub>2</sub>, {c}, avec 150 et 1.8 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et NO<sub>2</sub>.

### 3.d.2 Paramètre différentiel de sensibilité.

Afin de mieux observer l'influence des différents interférents et ainsi avoir une indication sur la sensibilité (constatant que la sensibilité en fonction de la concentration de CO, dans tous les cas, était relativement linéaire), nous avons porté, sur la figure III.15, la valeur de l'écart ( $S_{200\text{ppm}} - S_{50\text{ppm}}$ ) pour tous les capteurs étudiés.

On constate que :

- ✓ Pour les capteurs non-dopés, le paramètre différentiel de sensibilité reste constant lorsqu'on a du CO seul ou un mélange de CO et propane ou un mélange de CO, propane et NO<sub>2</sub>.
- ✓ L'influence du NO<sub>2</sub> est détectable sans ambiguïté pour les capteurs non-dopés.
- ✓ Pour les capteurs dopés au palladium, le paramètre différentiel de sensibilité a fortement diminué lorsqu'on essaye de détecter le CO dans les mélanges CO+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et CO+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+NO<sub>2</sub>. En comparant avec les résultats portés sur la figure III.8, donnant le paramètre différentiel de sensibilité pour chaque gaz séparé, ce résultat est cohérent car le propane inhibe les sites de réaction du CO.
- ✓ Pour les capteurs dopés au platine, comme leurs paramètres différentiels de sensibilité au propane sont plus faibles que leurs paramètres différentiels de sensibilité au CO, on constate un paramètre différentiel de sensibilité certes réduit mais encore exploitable.

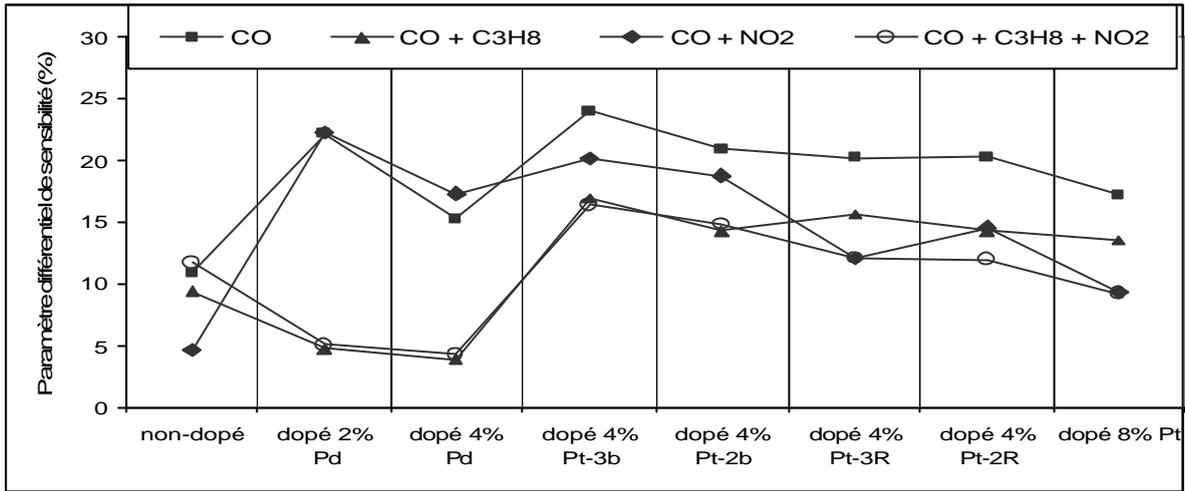


Fig. III.15 : Ecart de sensibilité en %, pour le gaz CO compte tenu des interférents.

### III.5 La sélectivité des capteurs.

La sélectivité est l'aptitude d'un capteur à discerner un gaz parmi d'autres. Elle est généralement définie comme le rapport de la sensibilité (S) à un gaz sur la sensibilité à un autre gaz pour des concentrations identiques et dans les mêmes conditions d'analyse (principalement à flux et humidité relative constants). Dans notre cas, on ne peut donc comparer en toute rigueur que la sélectivité du CO par rapport au propane (pour 50, 100 et 150 ppm). A l'aide des résultats portés sur les figures III.6 et III.7, on obtient la sélectivité en fonction des différentes concentrations de CO et de propane. Les résultats sont portés sur la figure III.16.

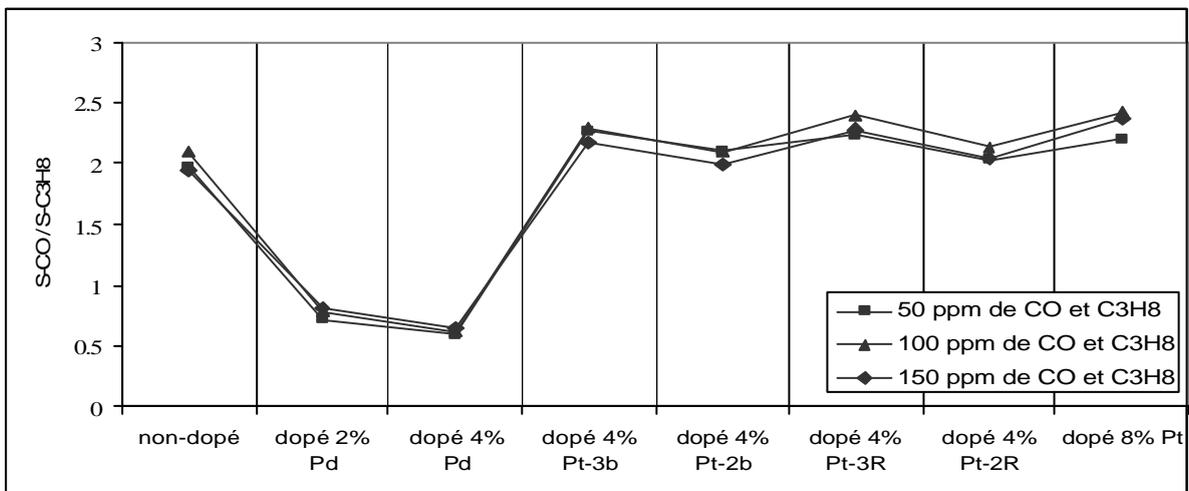


Fig. III.16 : Calcul de sélectivité pour les trois valeurs de concentrations.

On constate que les capteurs dopés palladium sont deux fois plus sélectifs au propane qu'au CO en présentant des valeurs proches de 0.5.

A l'inverse, pour tous les autres capteurs (non-dopé et dopé platine), le calcul de la sélectivité nous donne un résultat quasi égal à 2. On en conclut que ces capteurs sont alors plus sélectifs au CO qu'au propane en apportant une amélioration de sensibilité de 100%.

Bien que nous l'ayons déjà mentionné, nous ne pouvons pas tirer de valeurs exactes de sensibilité de nos capteurs lorsqu'on les immerge dans un mélange composé de  $\text{NO}_2$ , il nous a cependant paru important de déterminer la sélectivité relative de nos capteurs obtenus lors du temps final de nos mesures. Nous avons donc calculé le rapport entre la sensibilité obtenue sous CO seul (200 ppm) et celle obtenue dans les mélanges successifs étudiés. Les résultats sont portés sur la figure III.17.

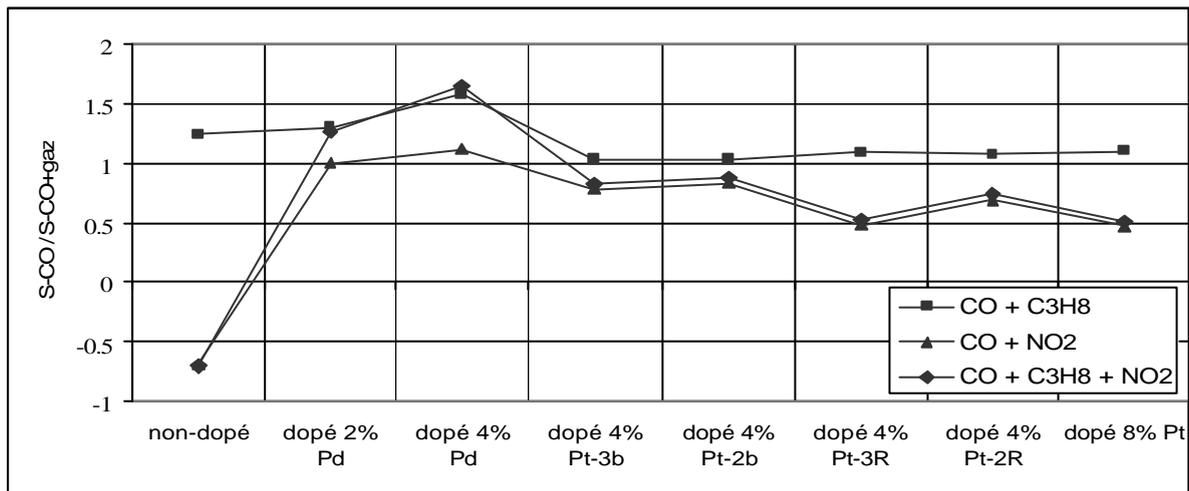


Fig. III.17 : Calcul de sélectivité (Valeur calculée à 200 ppm de CO).

On constate que :

- ✓ Les capteurs dopés au platine détectent le CO lorsqu'il est mélangé avec le propane et que l'addition du  $\text{NO}_2$  diminue cette sélectivité dans des proportions de 25 à 50%.
- ✓ Les capteurs non-dopés détectent le  $\text{NO}_2$  car il y a une inversion du rapport et les deux caractéristiques sous  $\text{CO} + \text{NO}_2$  et  $\text{CO} + \text{NO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$  sont confondues. On peut en conclure que ce capteur sera le plus approprié pour la détection des gaz oxydants tels que le  $\text{NO}_2$ .

- ✓ Les capteurs dopés au palladium sont peu sensibles au NO<sub>2</sub> et que l'ajout du propane diminue la sélectivité au CO. Une étude approfondie serait nécessaire pour confirmer ces premiers résultats quant à la sensibilité au propane, notamment en fonction du taux de dopage de la couche sensible.
- ✓ Enfin, les écarts de résultats obtenus pour les capteurs platines lorsqu'ils sont plongés dans les mélanges de CO+NO<sub>2</sub> et CO+NO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> semblent indiquer une influence de la technologie lors de l'obtention du dopage des couches sensibles.

#### IV. Influence de l'humidité relative sur la détection du CO.

Comme nous l'avons déjà dit, l'humidité relative (notée HR) dans l'air est une grandeur dont l'influence est importante sur les processus physico-chimiques des couches sensibles. Il s'agit d'un facteur environnemental, pouvant varier de 30 à 70% (mélange en proportion variable d'air sec et de vapeur d'eau) dont la mesure et le contrôle sont nécessaires.

D'après la littérature, l'HR s'adsorbe facilement à la surface du SnO<sub>2</sub> et agit comme un réducteur. En fonction de la température de fonctionnement du capteur, elle peut se désorber de différentes manières : début de la désorption de l'eau à partir de 280°C, puis à 400°C désorption des OH<sup>-</sup> et enfin à 450°C, désorption totale.

Nous nous sommes donc attachés à déterminer l'influence de l'HR sur la sensibilité des capteurs en mode de fonctionnement à température constante (soit à 480°C, 3.2V appliqué sur la résistance chauffante). Pour cela, le test consiste à stabiliser les capteurs de gaz, puis à injecter différentes concentrations de nos gaz cibles, à chaque taux d'humidité.

Les taux d'humidité relative sont de 0, 30, 45, 60 et 70 pourcent.

Les capteurs utilisés sont les mêmes que précédemment.

Sur la figure IV.1 ci-dessous, nous avons porté les réponses temporelles de trois capteurs différents, placés sous air synthétique sec (0 % d'humidité relative), que nous avons exposés à différentes concentrations de CO.

Sur cette figure, on constate que le capteur non-dopé présente un phénomène réducteur lorsqu'il est exposé sous le gaz CO, comme il est décrit dans la littérature. Pour les capteurs dopés, que se soit au palladium ou au platine, on observe une réponse inversée, c'est-à-dire que la résistance augmente lorsqu'ils sont en présence de CO.

Ce phénomène d'inversion de sensibilité, pour les couches sensibles dopées en surface n'existe plus sous air humide, la réponse est de type réducteur.

Les résultats de la sensibilité relative, pour différents capteurs, en fonction de la valeur de l'humidité relative sont présentés sur la figure IV.2.

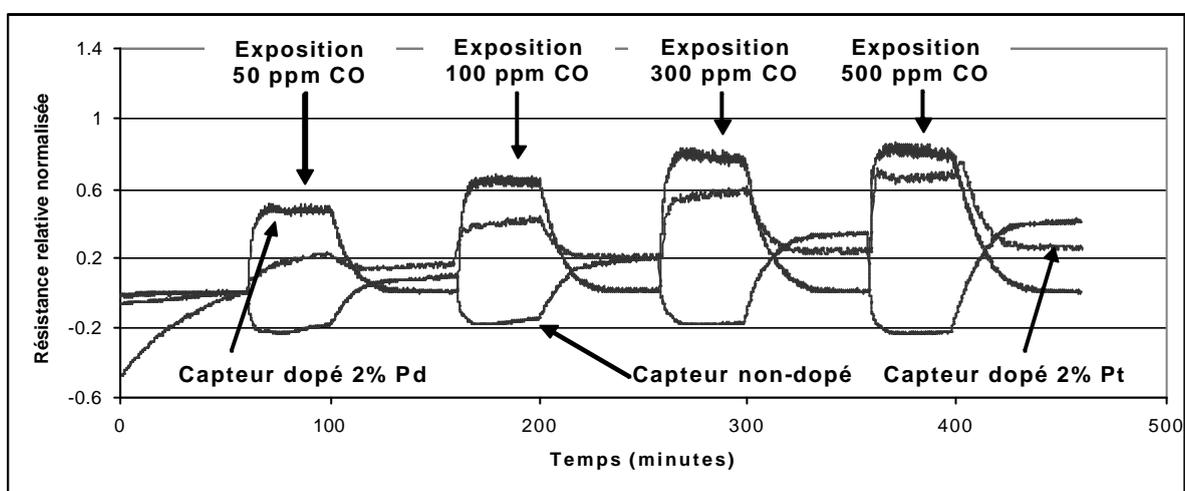


Fig. IV.1 : Résistance relative normalisée sous air sec.

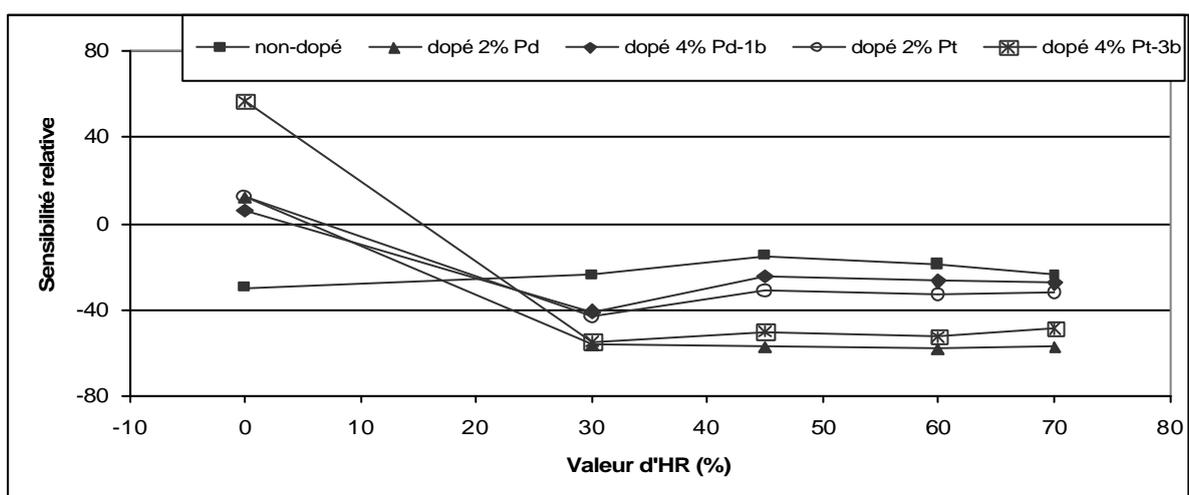


Fig. IV.2 : Sensibilité relative des capteurs, pour 200 ppm de CO, en fonction de l'HR.

On constate que l'humidité relative influence seulement le comportement de couches sensibles dopées platine ou palladium, indépendamment de leur taux de dopant. Il existe une valeur d'humidité relative annulant la sensibilité relative de ces capteurs, d'environ 5% pour les capteurs palladium et 2% platine et d'environ 15% d'HR pour la couche dopée 4%Pt.

Il est intéressant de constater que ce phénomène d'inversion de sensibilité en air sec ne se produit que pour le cas du gaz CO. En effet, on a constaté que sous des injections de propane et NO<sub>2</sub>, les capteurs répondent respectivement de manière réductrice et oxydante quel que soit le taux d'humidité relative.

Ce phénomène d'inversion du type de réaction sous air sec, pour les capteurs dopés n'a jamais été rencontré dans la littérature. Nous avons tenté de donner une explication à ce phénomène en considérant qu'il serait dû à des variations du taux d'oxydation du CO induit par les dopants (palladium ou platine) et en fonction du taux d'humidité relative [81]. Cette hypothèse n'est pas complètement satisfaisante.

Enfin, dans la gamme 30 à 70 % d'humidité relative correspondant à la variation de l'humidité dans l'air ambiant, on constate que, en règle générale, les capteurs sont peu perturbés par ce facteur d'influence.

## V. Vieillessement des capteurs de gaz.

Afin d'étudier la dérive à long terme, qui nous donne une indication sur la durée de vie des capteurs, on les stocke à l'air ambiant sous une température de 500°C. Chaque quinze jours, on les expose à une injection de 200 ppm de CO durant 20 minutes. Ce test a été répété pendant 100 jours. En effectuant cette procédure, nous pourrions ainsi voir si la contamination des capteurs et leur vieillissement influe sur leurs sensibilités relatives.

Pour cette étude, trois mesures sont réalisées :

1. Etude de sensibilité sous CO en fonction de la température de fonctionnement.
2. Mesure de la puissance issue de la résistance chauffante avant chaque caractérisation isotherme sous CO pour évaluer la dérive de cette dernière.
3. Calcul de sensibilité relative sous CO.

Il est important, dans cette étude, de quantifier, à la fois, l'évolution de température engendrée par la dérive de la résistance chauffante et de la variation de sensibilité relative au gaz CO.

Enfin, l'étude a été effectuée sur les 9 capteurs précédents :

La figure V.1 donne la sensibilité relative isothermique sous 200 ppm de CO, des différents capteurs étudiés, avant tout vieillissement. Pour l'ensemble des capteurs, la sensibilité au CO est maximale pour une température de fonctionnement maximale de 500°C. D'autre part, le capteur 2%Pd a la meilleure sensibilité et est faiblement dépendant de la température de fonctionnement, à l'inverse, les capteurs 4%Pt ont une sensibilité équivalente (80%) mais fortement dépendante de la température de fonctionnement. Une dérive temporelle de la résistance chauffante aura donc moins d'effet sur le 2%Pd que sur le 4%Pt.

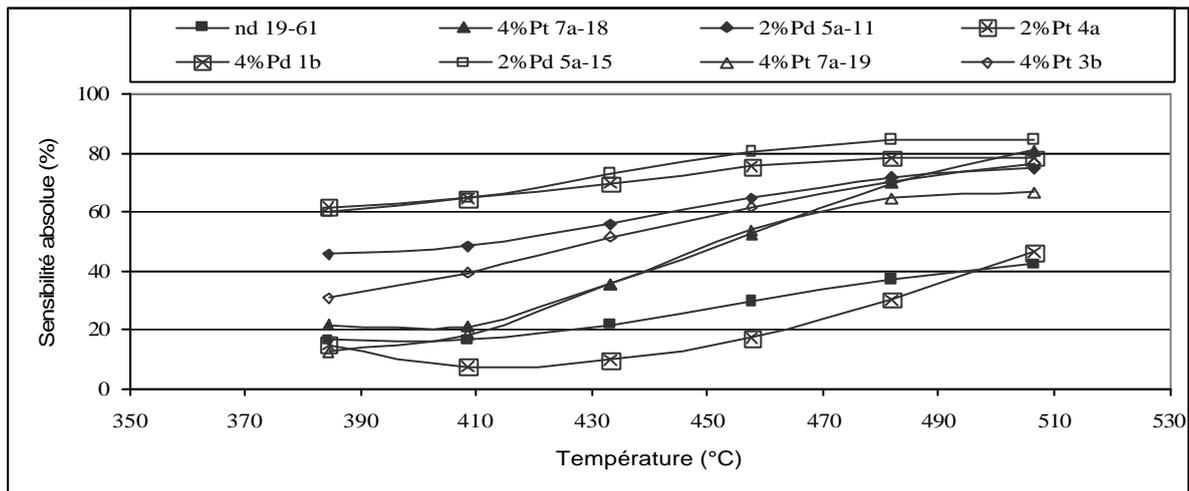


Fig. V.1 : Etude de la sensibilité (en valeur absolue) via la température pour 200 ppm de CO.

La figure V.2 donne la dérive temporelle en terme de puissance de chauffe de la couche polysilicium. Pour suivre le vieillissement de la résistance chauffante, nous nous sommes placés à 3.4V qui engendre une température de fonctionnement de 500°C de la couche sensible. On garde la tension constante, on mesure le courant et on corrèle la variation de puissance à la variation de température ( $P = U.I$ ). On obtient une dérive de l'ordre de 15mW au bout de 100 jours qui donne une diminution de température d'une vingtaine de degré Celsius. En se référant à la courbe d'étalonnage de nos capteurs (cf. figure V.1), cela se répercute donc sur la sensibilité par une baisse comprise entre 5 et 10%.

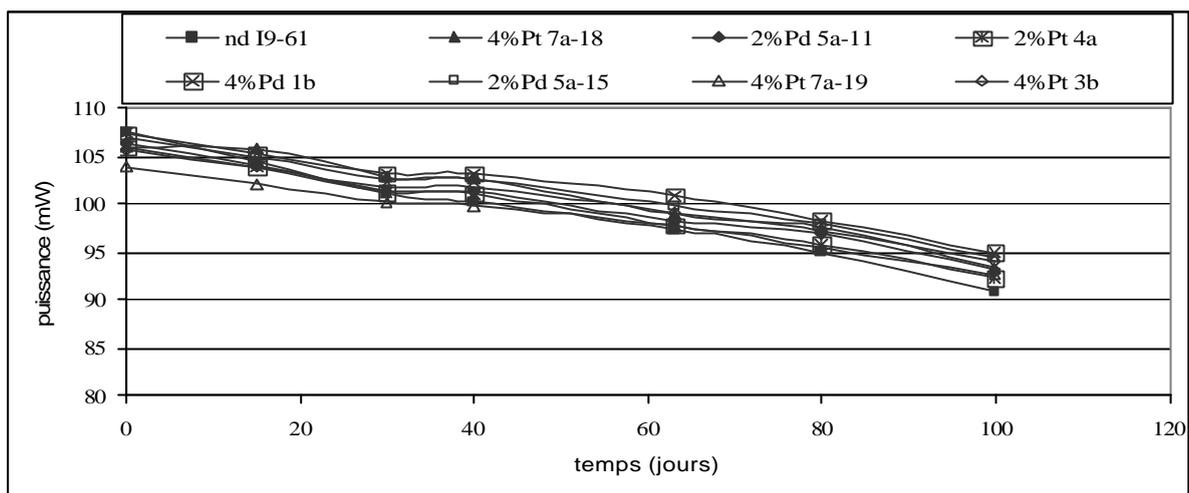


Fig. V.2 : Dérive temporelle en puissance des résistances chauffantes des capteurs de gaz.

La figure V.3 donne la dérive temporelle de la sensibilité de nos capteurs lorsqu'on les expose à 200 ppm de CO seul.

Les résultats les plus marquants sont :

- ✓ Une quasi-stabilité au cours du temps des capteurs palladiums qui indiquent un faible vieillissement.
- ✓ Une décroissance de la sensibilité de tous les autres capteurs pendant le premier mois puis une stabilisation au cours du temps. La perte de sensibilité peut être chiffrée à 40%.

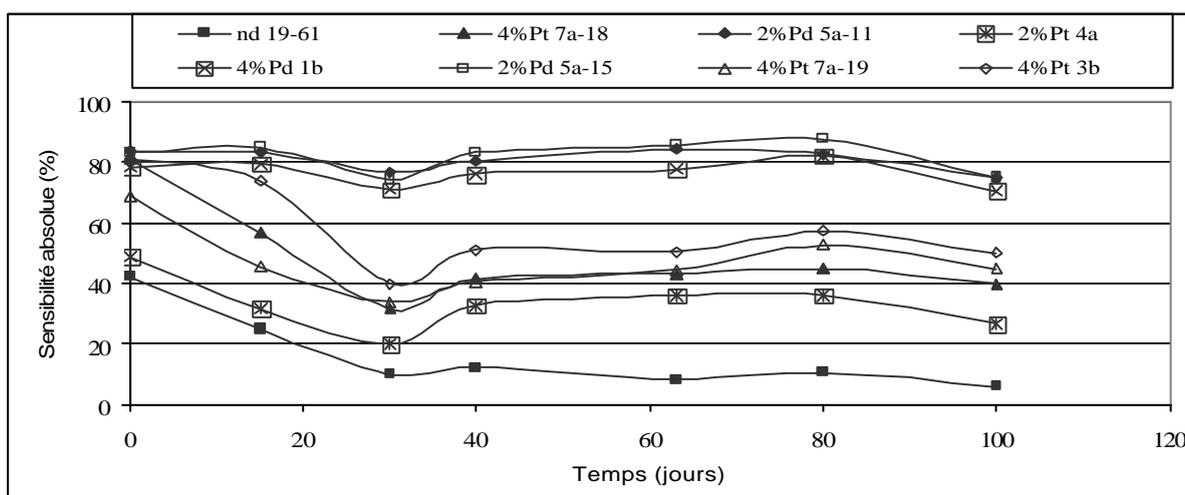


Fig. V.3 : Dérive temporelle de la sensibilité pour 200 ppm de CO.

Une étude sur l'évolution de la morphologie de la couche aurait été nécessaire pour corréler ce vieillissement à une évolution du SnO<sub>2</sub>. Cette étude sera faite dans les travaux futurs du groupe auquel j'appartiens. En l'état actuel, outre l'hypothèse d'un changement morphologique, nous pouvons avancer l'hypothèse d'une pollution de nos capteurs lors de différentes manipulations.

## **Conclusion**

De cette étude isotherme des différents capteurs non-dopés, dopés palladium et dopés platines, nous mettrons en exergue les points principaux suivants :

- ✓ La mise au point d'une technologie de capteurs fiables et reproductibles par Mics en collaboration avec le LCC-CNRS
- ✓ La réponse en mode isotherme de type réducteur pour les gaz CO et propane et de type oxydant pour le gaz NO<sub>2</sub>.
- ✓ La détermination, en première approche, de la sensibilité et de la sélectivité des capteurs en fonction de la nature des dopants.

Sur ce dernier point, nous avons pu identifier que :

- Les capteurs dopés palladium dérivent peu, mais aussi, qu'ils présentaient une meilleure sensibilité et sélectivité au gaz propane.
- Les capteurs non-dopés sont sélectifs au gaz NO<sub>2</sub> en donnant une réponse de type oxydant en présence de ce gaz.
- Les capteurs dopés platine sont les plus sensibles pour la détection du gaz CO. De plus, c'est ce type de capteur qui est le moins influencé par les interférents propanes et NO<sub>2</sub>.

Ces résultats, qui pour nombre d'entre eux sont en adéquation avec les résultats publiés dans la littérature, nous permettent d'appréhender correctement les travaux sur la détection des gaz par des détecteurs fonctionnant en mode pulsé, de déterminer les paramètres de fonctionnement les plus sensibles et enfin nous aiderons à donner les profils thermiques les plus performants pour améliorer la sélectivité des capteurs.



## Chapitre II

### Conditionnement des capteurs en mode de température pulsée

Comme nous l'avons spécifié dans le chapitre II de la partie 1, nous avons centré notre étude sur la détection du gaz CO dans le mélange de NO<sub>2</sub> et de propane, indépendamment du taux d'humidité relative. Notre étude devra être, à la fois, qualitative et quantitative, puisqu'il faut mesurer une concentration de CO dans la gamme 0-200 ppm quels que soient les interférents présents dans l'atmosphère.

Nous rappelons que le cahier des charges du détecteur, fixé par les industriels, exige une faible consommation de puissance (< 100mW), un temps de stabilisation de 30s, un temps de réponse et de recouvrement respectivement de 3min et 5 min, une erreur de répétitivité inférieure ou égale à 3% et une précision meilleure que 10%.

Compte tenu de nos résultats précédents et d'une analyse de la littérature (état de l'art), nous avons orienté nos recherches vers le contrôle et la commande de la résistance chauffante par des signaux de type créneau modulés en amplitude et de faible période (de l'ordre de la seconde). Ce mode de fonctionnement nous permettra de regarder les effets des gaz sur la réponse transitoire des capteurs tout en réduisant la consommation de puissance de la résistance chauffante et tout en essayant de réduire les temps de stabilisation observés à température constante.

Nous avons, tout d'abord, réalisé une étude bibliographique sur les différents types de signaux de commande de la résistance chauffante, sur les différents types de variables discriminantes choisis et sur les différentes techniques d'analyse mathématique associées.

A partir de cette étude bibliographique, nous établissons nos choix concernant un mode opératoire générique et une technique d'analyse mathématique qui permettent de répondre au mieux aux exigences exprimées dans notre cahier des charges. Ainsi, nous examinerons l'influence :

- ✓ De différentes formes de profils thermiques de mesure sur la conductance,
- ✓ De l'addition d'une étape de préinitialisation des capteurs,
- ✓ De la période du cycle thermique de mesure.

## **I. Les différents modes de fonctionnement thermiques pulsés.**

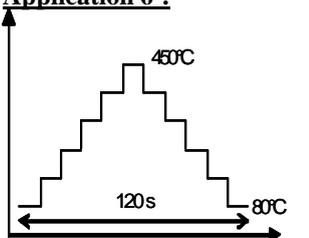
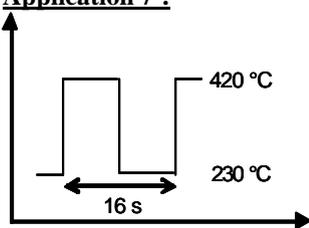
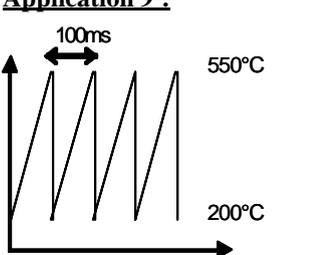
Le tableau I.1 résume, de manière non exhaustive, les différentes applications vues dans la littérature, utilisant des capteurs de gaz à oxyde métallique, où la résistance chauffante

a été modulée par différents signaux de formes variables. Sur ce tableau, dans la rubrique « donnée technique », nous porterons le type d'analyse effectué par les auteurs :

- L'analyse 1 représente l'analyse qualitative à savoir si avec les capteurs on peut détecter ou non un gaz donné.
- L'analyse 2 quant à elle concerne l'analyse quantitative permettant d'obtenir la concentration du gaz considéré.

Tab. I.1 : Inventaire des différentes applications relevées dans la littérature.

Profil de température	Donnée technique Référence / Année	Variable discriminante	Analyse mathématique
<p><b>Application 1 :</b></p>	<p>1 SnO<sub>2</sub> préparé par pulvérisation cathodique Détection CO Analyse 1</p> <p>Tps = 0.5 s [82], 1997</p>	<p><math>X1 = A - B</math> <math>X2 = D - C</math></p> <p>Méthode des 4 points : calcul de pente</p>	<p>Arbre de décision Quantification vectorielle.</p>
<p><b>Application 2 :</b></p> <p>Profil identique à l'application 1</p>	<p>1 SnO<sub>2</sub> / Pd sputtering (Mototola, MGS1100) Détection CO / CH<sub>4</sub> Analyse 1, 2, mélange Tps = 0.5 s [83], 2000</p>	<p>Méthode des 4 points : calcul de pente</p>	<p>Réseau de neurone type feed-forward (4x10x3)</p>
<p><b>Application 3 :</b></p>	<p>2 capteurs UST1330, UST2330. Détection 6 solvants organiques. Analyse 1, sans mélange. Tps = 0.5s. [84], 2003</p>	<p>40 points de mesures sur les résistances des capteurs pour chaque profil de température</p>	<p>Analyse Factorielle Discriminante (AFD) + Arbre de décision</p>
<p><b>Application 4 :</b></p>	<p>1 capteur Figaro TGS 2442. Détection CO/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Analyse 1, mélange. Tps = 2s [85], 2005</p>	<p>25 points de mesures sur la résistance du capteur</p>	<p>Analyse en Composante Principale (ACP)</p>
<p><b>Application 5 :</b></p>	<p>1 SnO<sub>2</sub>/ Au + Pd 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 SnO<sub>2</sub> Détection CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Analyse 1, sans mélange. Tps = n.c [86], 2001</p>	<p>Sur chaque palier de température, mesure de la résistance moyenne. Calcul, sur chaque palier de T°, la sensibilité S(%) <math>S(\%) = (R_{air} - R_{gaz}) / R_{air}</math></p>	<p>Analyse en Composante Principale (ACP)</p>

<p><b>Application 6 :</b></p> 	<p>1 SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire. Détection C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dans l'HR. Analyse 2 Tps = 1s [87], 2001</p>	<p>Sur chaque palier de température, mesure de la résistance moyenne</p>	<p>Analyse Factorielle Discriminante (AFD)</p>
<p><b>Application 7 :</b></p> 	<p>1 capteur Figaro TGS 813 Détection C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>. Analyse 1, 2 sans mélange. Tps = 1s [88], 1999</p>	<p>Sur 3 périodes du signal, mesure de la résistance avec un temps d'acquisition de 1s. Analyse FFT sur les 3 périodes.</p>	<p>Logique floue</p>
<p><b>Application 8 :</b> Profil identique à l'application 7 Période de 27s Température 190-380°C</p>	<p>1 couche WO<sub>3</sub> mince Détection éthanol, acétone, ammoniacque Analyse 1, mélange Tps = 0.5s [89], 2002.</p>	<p>Comparaison analyse FFT (prise en compte 5 premiers harmoniques) et DWT (prise en compte coefficient)</p>	<p>Analyse en Composante Principale (ACP) Meilleure discrimination avec DWT</p>
<p><b>Application 9 :</b></p> 	<p>1 couche SnO<sub>2</sub> Détection méthanol, éthanol, acétone, formaldéhyde Analyse 1, mélange Tps = 6ms [90], 1997</p>	<p>Utilisation d'analyse : ✓ Approche de Gram-Schmidt ✓ FFT ✓ Transformé ondelette Haar Coefficient pris en compte</p>	<p>Projection orthogonale</p>
<p><b>Application 10 :</b> Sinusoïde, fréquence 50mHz</p>	<p>1 capteur Figaro Détection CO, NO<sub>2</sub> Analyse 1, mélange Tps = 0.8s [91], 2002</p>	<p>Comparaison analyse FFT (7 harmoniques) et DWT (15 coefficients)</p>	<p>Analyse en Composante Principale (ACP) + logique floue Meilleure discrimination avec DWT</p>

On constate une forte tendance à l'utilisation de signaux de forme « carrée » ou de signaux composés de plusieurs paliers de température. On note l'utilisation de signaux sinusoïdaux souvent accompagnée d'analyse mathématique complexe telles que la Transformée de Fourier Rapide (FFT) ou des transformée en ondelette rapide (DWT). Les signaux de forme triangulaire et impulsionnelle sont les techniques les moins employées, ceci est sûrement dû à leur complexité de mise en œuvre.

Pour les applications de type I du tableau, les auteurs utilisent un signal de forme « carré », sur la résistance chauffante du capteur, composé de deux paliers de température: un à température dite froide (50°C) de durée 10s, l'autre à une température chaude de durée 5s (500°C). A travers ce mode de fonctionnement, des formes différentes issues de la réponse du

capteur sont révélatrices de la présence ou non de CO. Ces formes particulières résumées sur la figure I.1 sont dues aux phénomènes de physisorption / chimisorption lors du passage d'une température à une autre.

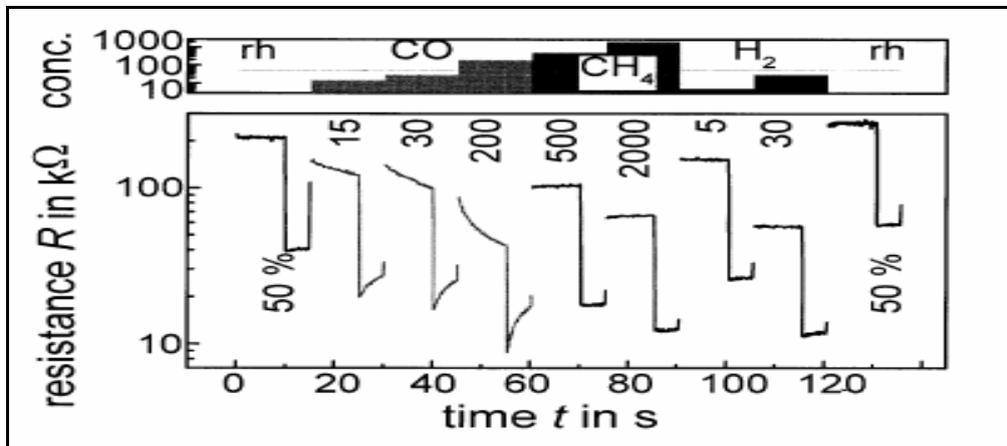


Fig. I.1 : Réponse d'un capteur MGS1100 sous CO, méthane et H<sub>2</sub> [83].

Les auteurs [83] expliquent ces phénomènes de la manière suivante :

- En passant de la température de 50°C à 500°C, l'augmentation de la résistance est expliquée par le comportement simple du semiconducteur.
- Sur tous les paliers chauds, l'oxygène est chimisorbée en espèces O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou O<sup>-</sup> ce qui conduit à une déplétion électronique et donc à une augmentation progressive de la résistance. Ces espèces sont alors piégées lorsque la température passe de l'état chaud à l'état froid afin qu'elles soient disponibles pour des réactions catalytiques.
- Sur l'état froid, lorsque la température est constante, le CO et l'O<sub>2</sub> sont, tout d'abord, physisorbés. Le CO réagit ensuite avec les espèces d'oxygènes chimisorbées en surface. Les électrons libres sont injectés dans la bande de conduction ce qui implique une diminution progressive plus lente de la résistance.

Sur la figure I.1, on constate, en outre, que la réponse du capteur sous méthane (CH<sub>4</sub>) est quasi identique à la réponse sous air humide (aucune évolution de la résistance que ce soit pour les paliers « chauds » ou les paliers « froids »). Ce comportement montre que les températures utilisées ne sont peut-être pas adaptées pour la détection de ce gaz. Ce qui explique pourquoi d'autres auteurs se sont inspirés de ce mode de fonctionnement en adaptant les deux paliers de températures pour la détection d'autres gaz [88], [89].

Du point de vue de la recherche de variables discriminantes et de l'analyse mathématique, deux méthodes principales sont souvent utilisées :

1. La première méthode consiste simplement à acquérir des points de mesure, valeurs de conductances ou résistances, des couches sensibles. Le temps d'acquisition des valeurs de résistance varie de 0.5s à 2s. Ces données sont alors directement utilisées et traitées à l'aide d'analyses mathématiques telles que l'ACP, l'AFD (cf. annexe A) ou encore les réseaux neuronaux afin de discriminer les espèces (gaz et / ou concentration de gaz).
2. Cependant, à la vue des formes des réponses des capteurs sous gaz, d'autres auteurs [8-9-10] ont exploité tous les phénomènes dynamiques qui composent les réponses temporelles. Pour cela, ils ont adapté et utilisé des analyses de traitement du signal telles que la Transformée de Fourier Rapide (FFT) ou la Transformée en Ondelette Rapide (DWT). Les méthodes permettent de prendre moins d'informations et d'employer les résultantes de ces analyses à la discrimination des espèces par l'intermédiaire d'une AFD, ACP, ou des réseaux neuronaux.

On peut d'ores et déjà en conclure que la première méthode sera plus simple à mettre en œuvre que la seconde méthode intégrant une FFT ou une DWT. Par contre, on peut mentionner que la seconde méthode qui demande une architecture plus complexe (pour la réalisation d'un système transportable) est le plus souvent basée sur des processeurs plus performants et plus chers tels que les DSP (Digital signal Processor).

Remarque :

*Les analyses FFT ou DWT sont très souvent effectuées sur la réponse totale du capteur. Or, on a observé que si la température varie, le capteur répond différemment. Donc, en effectuant l'analyse sur le signal entier, les informations issues de cette analyse sont alors indissociables ce qui implique une perte d'information importante qui aurait pu être exploitée pour la discrimination des gaz.*

Nous pouvons également noter qu'il existe un certain nombre d'application utilisant des méthodes d'analyse différentes basées sur les phénomènes de sensibilité isothermique. En effet, certains auteurs [86], [87], relèvent, sur chaque palier de température, la conductance ou

résistance moyenne de la réponse du capteur et ceci pour chaque ambiance gazeuse. Puis, ils calculent la résistance ou conductance relative fractionnelle dont les résultats sont ensuite utilisés dans une ACP ou AFD afin de discriminer les espèces. On peut déduire que plus l'analyse des gaz sera complexe, c'est-à-dire que plus il y aura de gaz à distinguer avec différentes concentrations dans les mélanges, plus il faudra de paliers de température ou de capteurs à utiliser ce qui augmentera alors les temps d'analyse, les espaces mémoires et la consommation de puissance du système.

De cette analyse bibliographique, nous pouvons conclure qu'il est alors difficile de réaliser un détecteur multi-gaz qui permet, à la fois, de distinguer plusieurs gaz ainsi que leur concentration respective. D'après la littérature, afin de discriminer qualitativement et quantitativement les mélanges gazeux, il faut employer, le plus souvent, une chaîne d'analyse mathématique complexe ce qui augmente la circuiterie du détecteur, les espaces mémoires associées à des calculateurs complexes, les temps de réponse, la consommation en puissance et les prix de revient.

## II. Nos travaux.

Le but final de cette étude est de développer un détecteur de gaz transportable, à faible consommation. Par ailleurs, nous avons vu que le cahier des charges stipule l'utilisation d'un microcontrôleur qui s'occupera des fonctions de gestion et de traitement des données (contrôle de la résistance chauffante, acquisition des mesures issues des couches sensibles, traitement analogique et traitement numérique et module de reconnaissance). L'utilisation de signaux de forme « triangulaire » ou sinusoïdale demanderait une électronique supplémentaire plus sophistiquée (générateur de signaux) et devant être synchronisée temporellement avec le microcontrôleur. Dans notre cas où nous souhaitons réaliser des signaux de types créneaux, il sera possible de le faire directement avec un microcontrôleur en utilisant, par exemple, sa sortie PWM (Pulse Width Modulation).

Comme nous l'avons vu précédemment, les réponses des capteurs sous gaz ont des formes particulières selon le gaz présent à la surface d'une couche sensible expliquées par les processus physico-chimiques en surface de la couche, qui eux-mêmes dépendent de la température appliquée. De ceci, on peut en déduire, que les formes de la réponse du capteur à

une température donnée et les temps associés sont propres aux gaz détectés par la couche sensible. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des temps d'acquisition des valeurs de résistance sensible plus rapides que ceux utilisés dans la littérature ce qui nous permettra de mieux observer les phénomènes transitoires et les temps de réponse.

Une étude sur le temps d'acquisition a été effectuée avec les compromis entre un bruit de mesure acceptable, un nombre de points d'acquisition permettant d'obtenir des tailles de fichiers raisonnables pour le traitement des données et l'obtention d'une trace temporelle où tous les phénomènes sont clairement identifiables et exploitables. Le résultat de cette étude nous a amené à choisir un temps d'acquisition de 5ms.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter l'étude effectuée qui nous permettra de choisir les paliers de température pour une détection optimale.

Tel que nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le contrôle de la température du capteur est effectué à travers la résistance chauffante, en lui appliquant une tension constante. La relation portée sur la figure II.1, liant la température à la tension appliquée, a été obtenue grâce à une caractéristique sous caméra infrarouge. Deux profils thermiques génériques ont alors été élaborés où différents paramètres peuvent être réglables. Les deux types de profil sont représentés sur les figures II.2 et II.3.

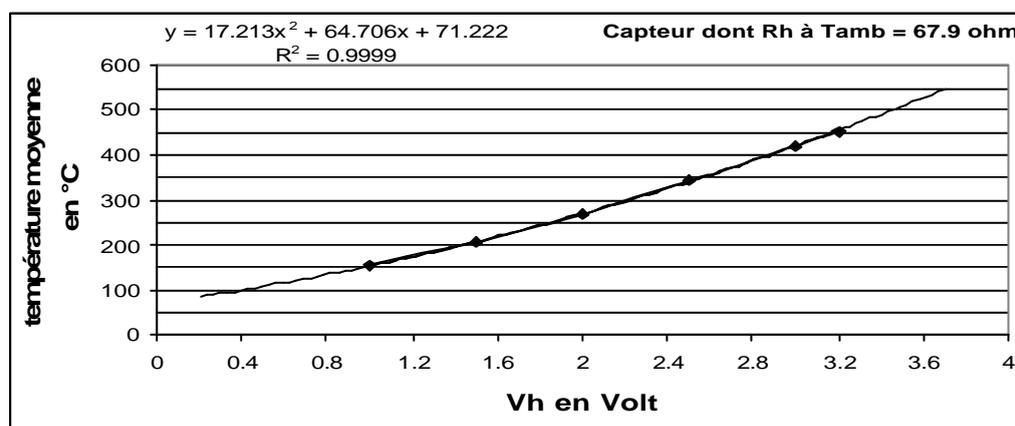


Fig. II.1 : Relation entre la tension appliquée et la température moyenne sur la zone où est placée la couche sensible.

Ces paramètres sont la durée de paliers (ou la période), la variation thermique (notée dT) mais aussi l'influence de la température de départ (notée Toffset). La période apparaît comme un paramètre important à étudier car elle constitue un facteur d'influence sur la

réponse des capteurs en terme de reproductibilité et de réversibilité. Les réponses transitoires les plus pertinentes associées à certaines variations thermiques pourront ensuite être utilisées pour la discrimination des gaz environnants.

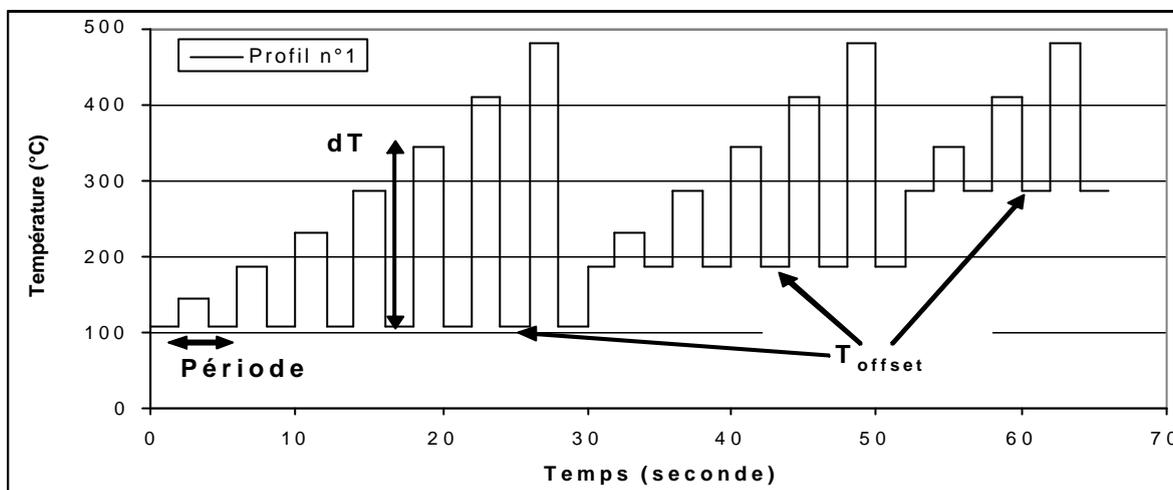


Fig. II.2 : Premier profil de température appliqué sur la couche sensible.

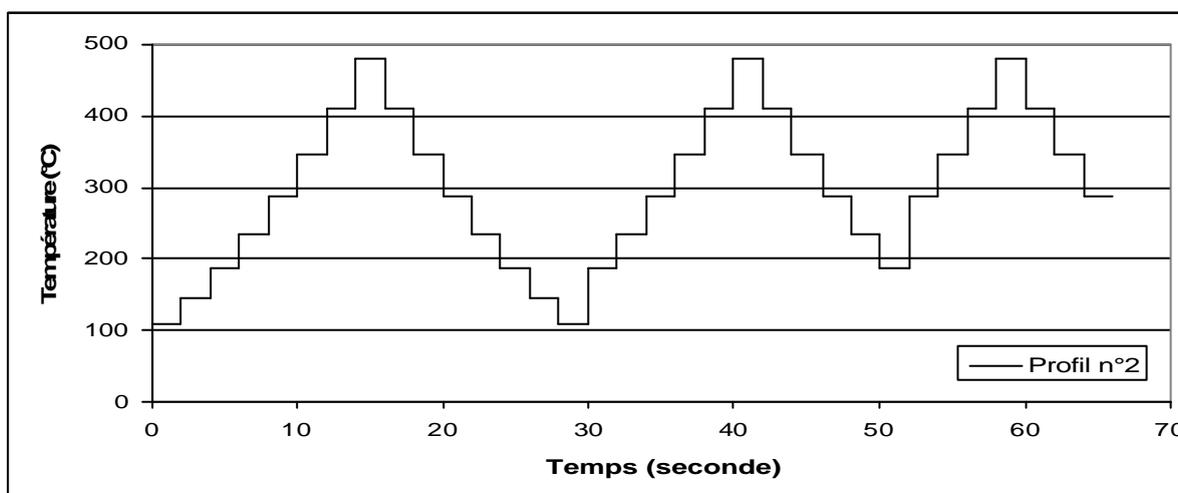


Fig. II.3 : Second profil de température appliqué sur la couche sensible.

Concernant le module consacré à la discrimination des espèces, nous avons vu qu'il était la plupart du temps effectué à l'aide d'analyses mathématiques telles que l'ACP, l'AFD ou les réseaux de neurones. Le mode de fonctionnement des analyses multifactorielles sera expliqué dans l'annexe A.

Enfin, avant de traiter les différentes formes de réponse, nous devons étudier la reproductibilité des mesures, la réversibilité ou encore le temps de stabilisation.

### III. Optimisation des profils génériques de température.

L'étude suivante portant sur la méthode de conditionnement thermique et ses améliorations ont été effectuées sur un ensemble de capteurs de couches diverses dont les caractéristiques ont été expliquées précédemment. Il n'est pas nécessaire de développer tous les résultats obtenus, nous nous contenterons ici de montrer les résultats issus d'un capteur  $\text{SnO}_2$  non-dopé caractérisé dans de l'air synthétique humide (HR de 50%) pour un flux de 500 cc/min.

#### III.1 Premier mode de fonctionnement.

Pour effectuer des mesures étalées dans le temps, il est clair que le profil thermique, quel qu'il soit, est répété constamment (cf. figure III.1). Ce mode de fonctionnement ne permet donc pas d'éliminer le problème de dérive de la résistance de base de la couche sensible.

Nous appliquons une dizaine de fois, sur la résistance chauffante du capteur, le premier profil thermique avec une durée de palier de 2 secondes. La réponse temporelle du capteur est portée sur la figure III.1 ci-dessous.

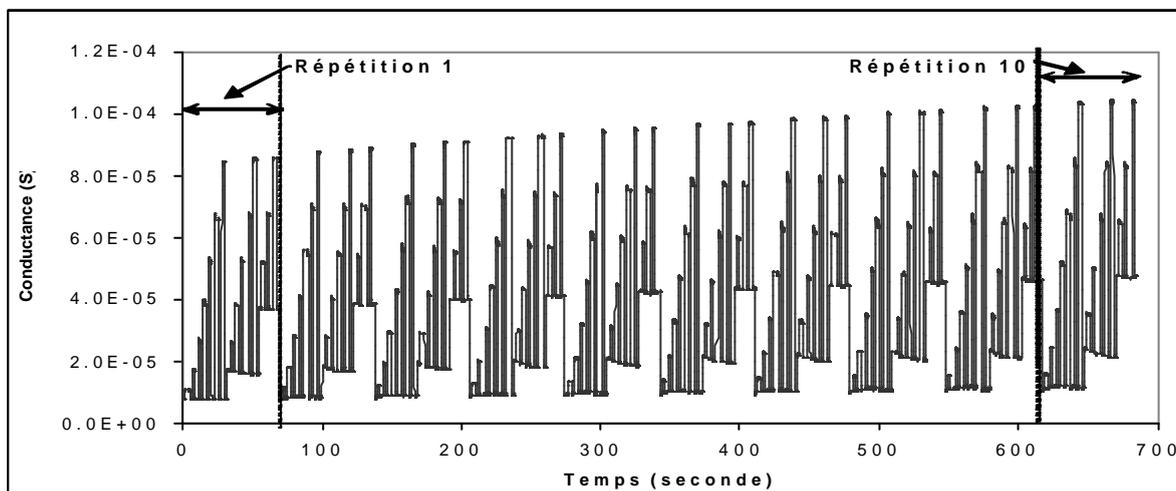


Fig. III.1 : Variation de la conductance de la couche sensible d'un capteur  $\text{SnO}_2$  non-dopé en fonction du temps au cours de 10 profils thermiques appliqués sur Rh.

On constate, tout d'abord, que la réponse du capteur dérive dans le temps comme nous l'avions prévu. De plus, si on compare les réponses du capteur entre la première application

du profil et la dernière application de ce profil (cf. figure III.2), on constate que les valeurs de conductance sur chaque palier de température dérivent aussi avec le temps.

On peut alors conclure que dans ce mode de fonctionnement, la réponse du capteur ne sera exploitable que lorsque la couche sensible sera stabilisée et la conductance constante, ce qui entraîne des temps de stabilisation en désaccord avec les exigences du cahier des charges (temps de stabilisation demandé de 30 secondes).

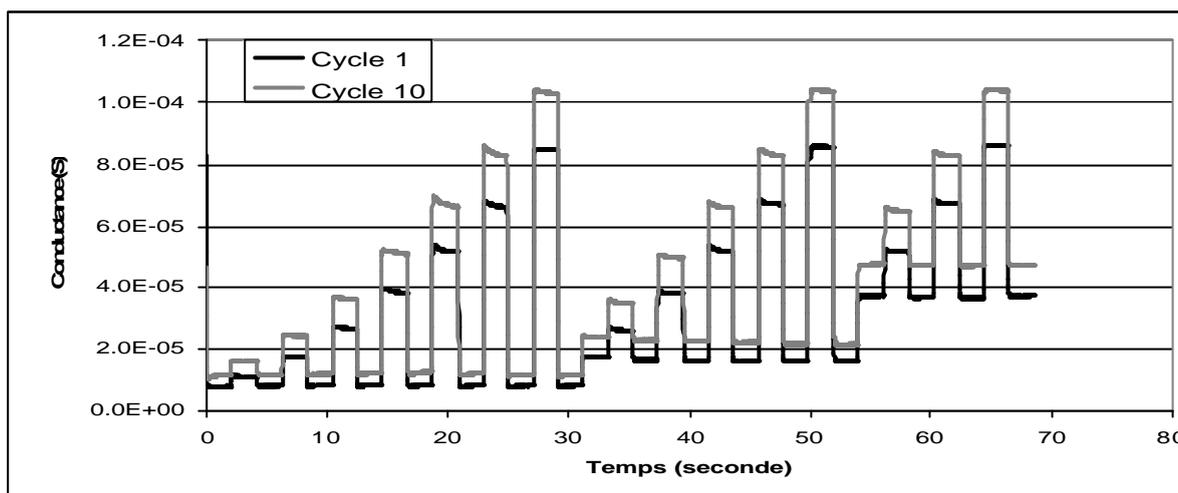


Fig. III.2 : Réponse du capteur pour les cycles 1 et 10.

### III.2 Addition d'un Toff et d'un Ton.

Lors de nos études en mode isotherme, nous avons vu que la stabilisation n'intervenait que pour des temps longs (la durée est fonction de la température atteinte). Nous avons, au vue des résultats précédents, décidé d'encadrer chaque cycle de mesure par deux étapes définies par les termes Toff et Ton.

Toff représente une étape basse température, pendant laquelle le capteur revient à la température ambiante lorsqu'on n'alimente plus la résistance chauffante, qui est destinée aux différents traitements des données stockées pendant les phases de mesure des différents points de conductance. Nous avons choisi, arbitrairement, une durée de 60 secondes car nous n'avons pas fait d'étude sur le temps nécessaire au traitement des données.

Ton représente, pour sa part, la phase de nettoyage encore appelée de réinitialisation du capteur. La température choisie pour cette étape est maximale et égale à 480°C pendant un

temps de quelques secondes (2 à 10 secondes). Ainsi le cycle complet appliqué au capteur est porté sur la figure III.3.

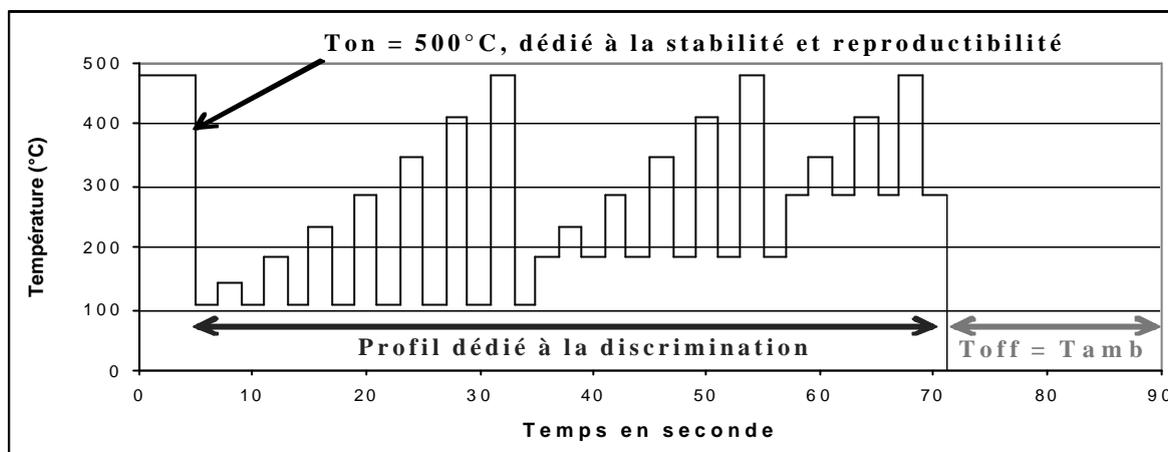


Fig. III.3 : conditionnement thermique complet utilisant le profil 1.

Les résultats obtenus à partir du conditionnement thermique porté sur la figure III.3 sont donnés sur la figure III.4. On constate que la réponse du capteur pour quatre répétitions du profil thermique choisi est identique dans tous les cas et que la dérive a été minimisée.

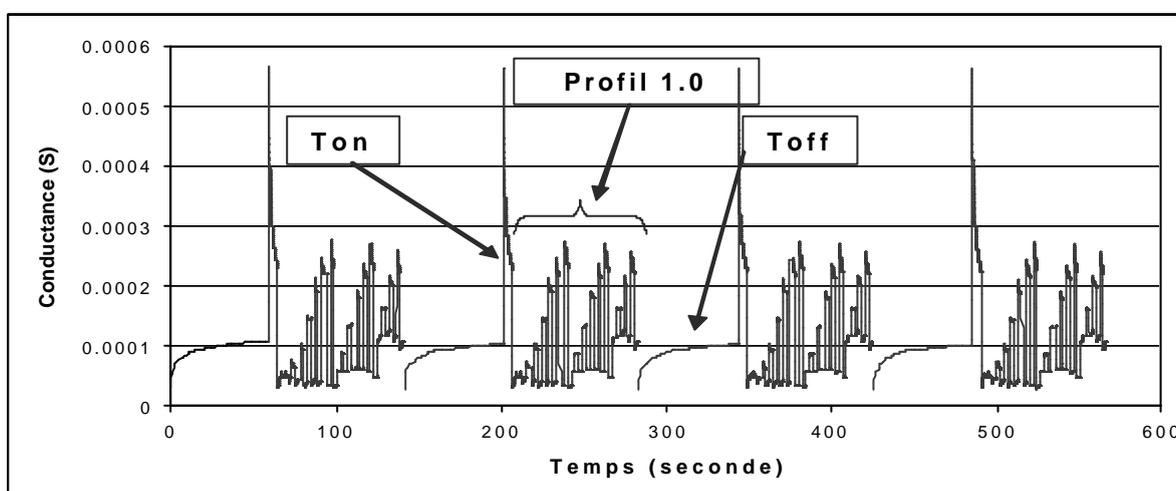


Fig. III.4 : conditionnement thermique complet utilisant le profil 10.

A partir de ce constat de minimisation de la dérive par l'addition de cette étape Ton, nous avons examiné de manière plus approfondie son influence lors du cycle de mesure.

En adoptant le profil 1 (cf. figure II.2), nous avons choisi de faire varier la durée de l'étape de préinitialisation de 2 secondes à 10 secondes pour une température constante de 480°C.

Pour ces différentes conditions, nous avons comparé (cf. figure III.4) la réponse des capteurs. Sur cette figure, nous avons mentionné la réponse des capteurs obtenue sans la phase de préinitialisation ( $T_{on} = \text{Température ambiante}$ ).

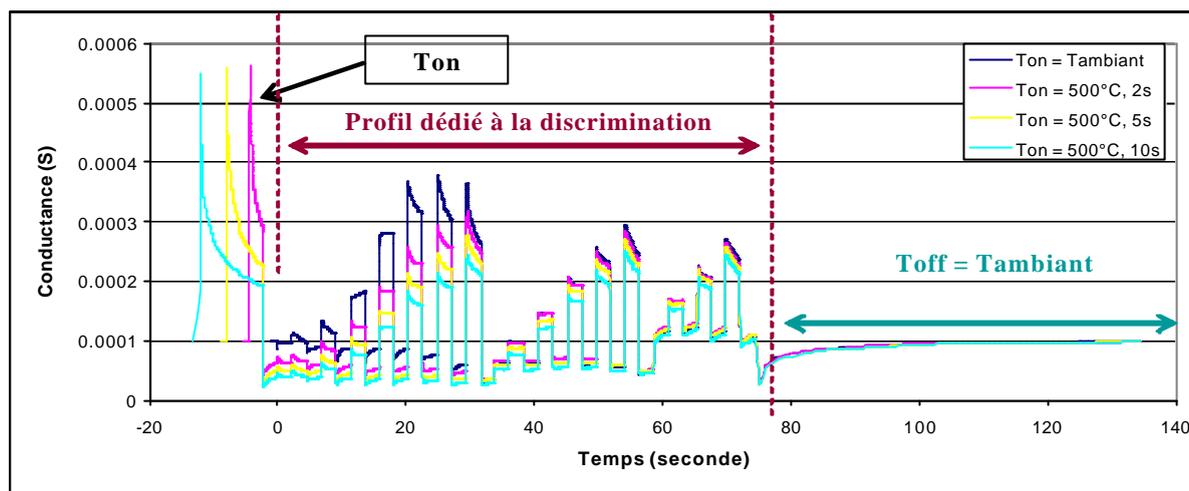


Fig. III.4 : Réponse temporelle du capteur, référencée au début du profil discriminatoire.

Sur la figure III.5, nous avons agrandi la réponse temporelle du capteur correspondant à la phase de discrimination afin de mieux appréhender les différents phénomènes inhérents à cette méthodologie d'étude de Ton.

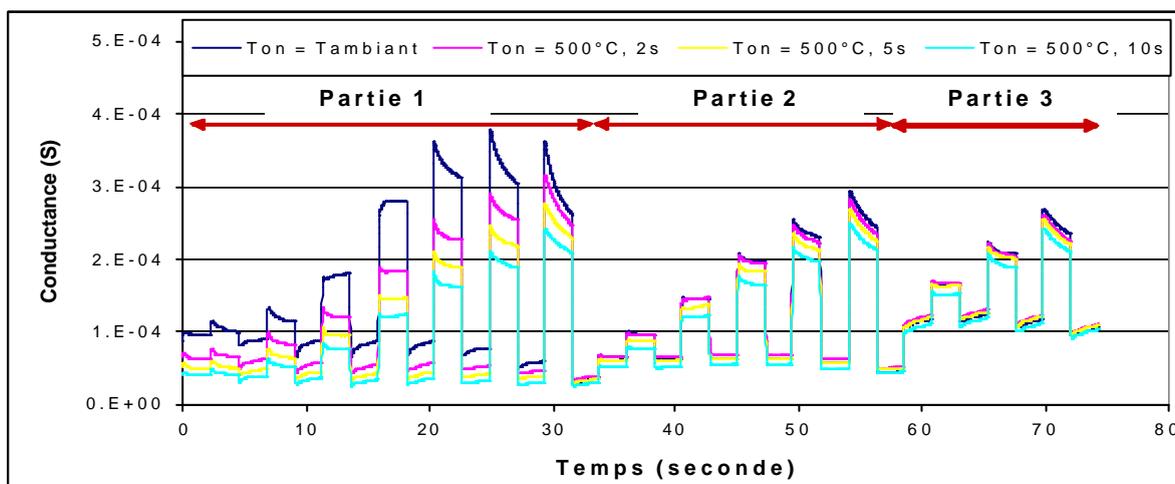


Fig. III.5 : Réponse temporelle du capteur lors de l'application du profil 1.

On observe que :

1. la conductance moyenne du capteur diminue en fonction de l'augmentation de la durée de l'étape Ton.
2. la réponse obtenue dans le cas où Ton est à température ambiante est différente, en terme de forme, des autres réponses.
3. Sur les parties 2 et 3 du profil, nous voyons que les réponses deviennent semblables tant en amplitude qu'en formes obtenues.
4. En outre, que dans le cas où la durée de Ton est de 10s, les conductances moyennes obtenues sur les paliers de température, sont quasi-identiques quelles que soient les variations thermiques précédentes appliquées.

Ce dernier point vient du fait que dans la partie 1 du profil, nous avons amené le capteur à une température de 480°C qui sert de préinitialisation pour les parties 2 et 3.

Pour la suite des travaux d'optimisation, nous avons utilisé ce résultat et choisi de garder pour Ton : 480°C - 10s

### III.3 Etude de la période des cycles thermiques de mesure.

Tel que nous l'avons vu dans le paragraphe consacré à l'état de l'art sur les différents conditionnements thermiques des capteurs de gaz, la période de fonctionnement du profil dédié à la discrimination peut varier suivant le type de capteur utilisé. En effet, d'après la littérature, ce temps de palier peut varier de 3 secondes jusqu'à 20 secondes maximums.

Il est important d'étudier l'influence de la période du cycle thermique, auquel la couche sensible est soumise, sur sa réponse. En effet, on peut supposer que si la durée du palier est trop longue, la résistance de la couche sensible va dériver vers sa valeur stabilisée à température constante. A l'inverse, il est intéressant de connaître la limite basse de la période que l'on peut appliquer, soit pour notre banc de mesure une valeur de 2 secondes.

Le but de cette étude est d'obtenir des réponses reproductibles quelle que soit la température finale atteinte.

Nous avons, en reprenant le profil 1, appliqué différentes valeurs de période variant de 2 jusqu'à 100 secondes dont les traces temporelles sont portées sur la figure III.6. (Les paliers thermiques « hauts » et « bas » sont identiques et valent une demi-période).

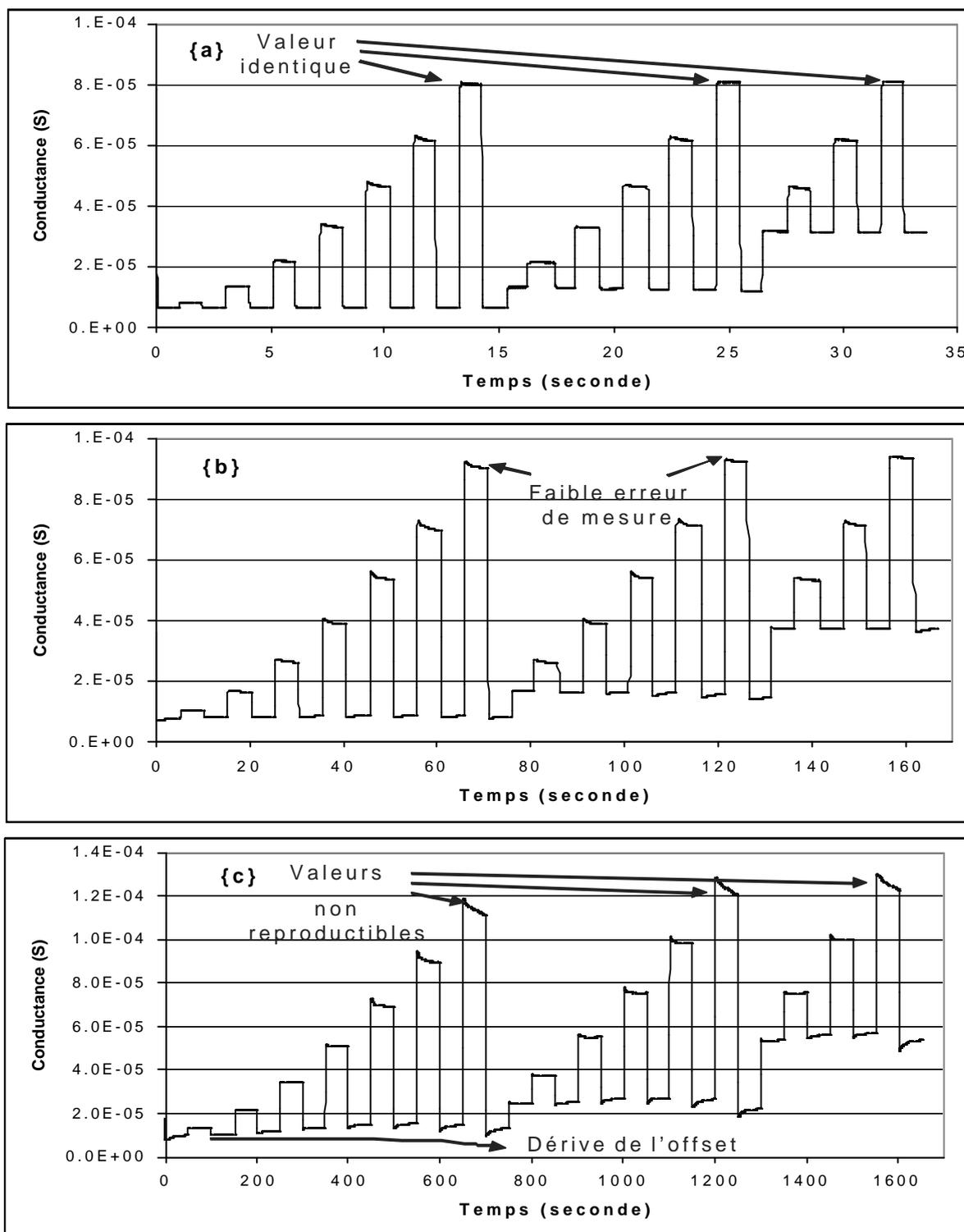


Fig. III.6 : Conductance pour 3 périodes utilisées : {a}, 2 secondes, {b}, 10 secondes, {c}, 100 secondes.

Lorsqu'on compare les conductances du capteur en fonction de la température pour l'utilisation de différentes périodes, on constate qu'avec l'augmentation de la période du signal, la couche sensible dérive dans le temps en donnant des valeurs de moins en moins

reproductibles. Pour la partie 1 quand la température augmente, la conductance augmente et lorsqu'on compare les résultats donnés par le profil des parties 1, 2 et 3 alors que pour de petites périodes les valeurs de la conductance sont quasi-identiques, il n'en est pas de même lorsque la période est supérieure à 20 secondes.

Nous devons maintenant évaluer l'erreur créée par la période du signal. Pour cela, on compare les conductances moyennes mesurées sur les parties 2 et 3 à celles de la partie 1. L'expression mathématique utilisée, calculant l'erreur E, est la suivante :

$$? = \frac{(R_i - R_1)}{R_1} \quad \{4\}$$

avec  $i = 2, 3$

Les résultats de ces erreurs sont portés sur la figure III.7 ci-dessus.

Sur les graphes de la figure III.7.a et b, nous constatons que l'erreur moyenne, à une période donnée, évolue et augmente avec l'augmentation de la période ce qui représente la dérive de la ligne de base que l'on a expliqué précédemment.

Cependant, on constate d'autre part, que la variation de cette erreur en fonction de la gamme de température adoptée reste quasi-constante pour des périodes inférieures à 40 secondes.

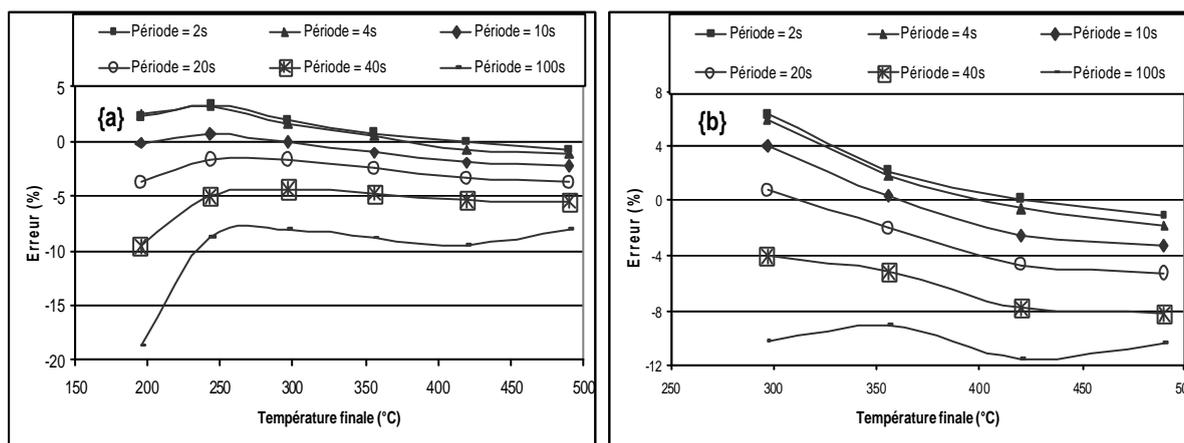


Fig. III.7 : {a}, Erreur calculée sur la partie 2, {b}, erreur calculée sur la partie 3, par rapport aux valeurs de la partie 1 du profil de température.

De cette étude et en prenant comme critère, une erreur de reproductibilité inférieure ou égale à  $\pm 5\%$ , on conclut que la période maximale du signal à appliquer ne doit pas dépasser

la valeur de 10 secondes. Pour la suite des travaux, nous prenons une valeur de période de 4 secondes.

Dans ces conditions, quelque soit le profil thermique adopté, la conductance du capteur est identique tant que la valeur de température est la même. Afin de confirmer ce comportement, nous appliquons cette méthodologie d'étude en prenant le profil 2 (figure II.3). Sur la figure III.8 suivante, nous comparons les réponses du capteur pour les deux profils thermiques.

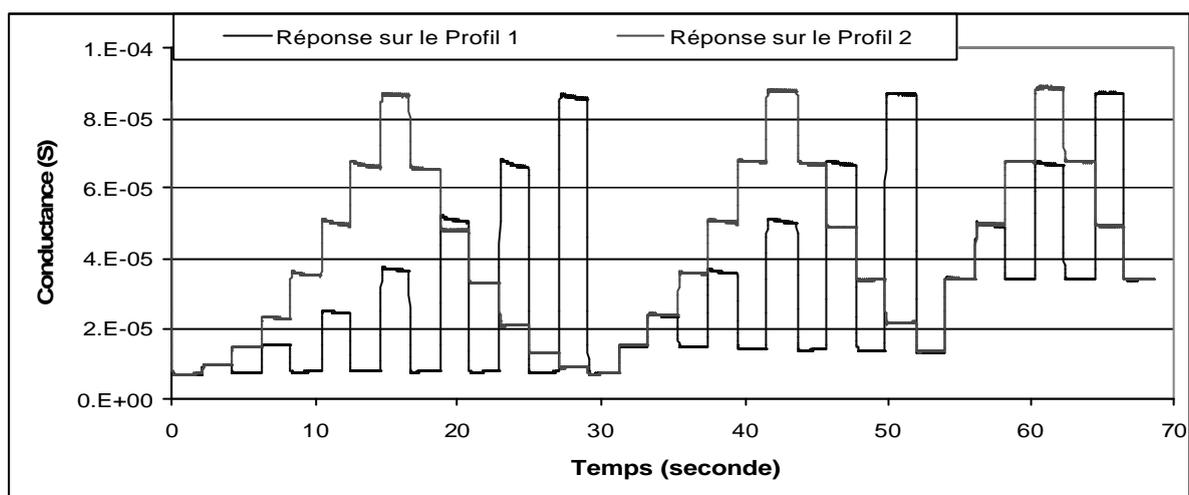


Fig. III.8 : Réponse du capteur pour les deux profils thermiques.

Les résultats reportés sur la figure III.8 pour les deux profils de température utilisés montrent que notre méthodologie expérimentale aboutit à une réponse du capteur reproductible et réversible.

### III.4 Répétitivité.

A partir de cette optimisation des profils thermiques appliqués aux capteurs, nous avons étudié, en dernier, la répétitivité de la réponse.

Nous choisissons le profil thermique 1 encadré par Ton et Toff. La période choisie pour le cycle est de 4 secondes. Nous répétons l'application de ce profil thermique complet une dizaine de fois, nous relevons pour chaque température de fonctionnement, la conductance moyenne et nous examinons les dérives susceptibles d'intervenir dans la réponse.

Sur la figure III.9, nous avons porté pour chaque partie du profil défini précédemment et pour chaque température de ce profil, l'erreur effectuée entre la première mesure et la dernière mesure divisée par la conductance moyenne.

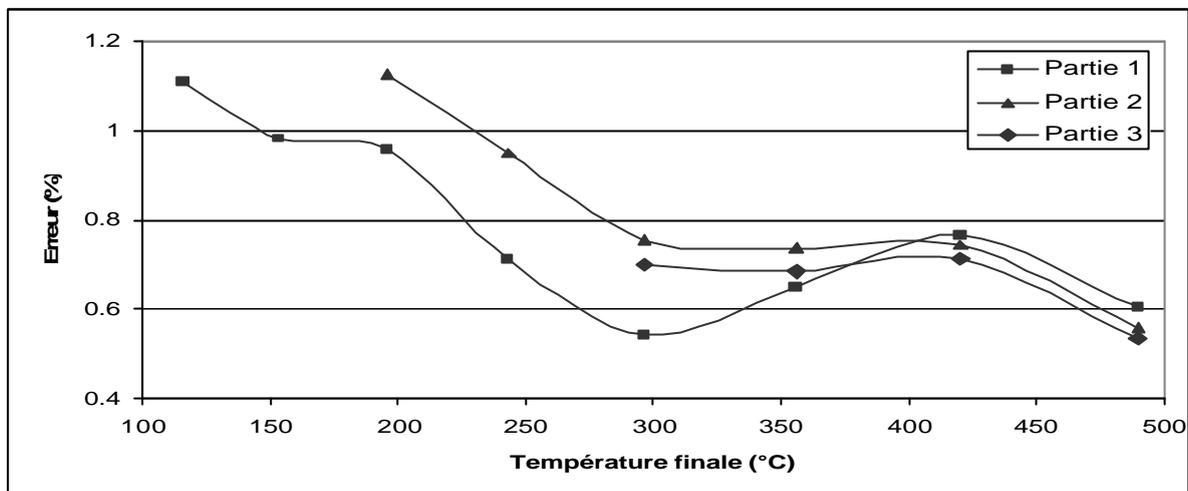


Fig. III.9 : Erreur de répétitivité (10 répétitions).

On constate que les erreurs en fonction de la température n'excède pas 1.2 % ce qui prouve alors que notre méthodologie de conditionnement thermique est adapté pour que la réponse du capteur soit stable et « fidèle ».

## ***Conclusion***

Dans ce chapitre consacré à l'étude de la réponse des capteurs fonctionnant sous application d'un mode de température pulsée, nous pouvons tirer les points importants suivants :

- ✓ Optimisation du profil thermique appliqué sur la couche sensible incluant une période de préinitialisation  $T_{on}$  et une période de traitement des données  $T_{off}$ .
- ✓ Minimisation de la dérive thermique qui induit une erreur de reproductibilité inférieure ou égale à 5% sur la conductance. Nous avons choisi pour toute la suite de notre étude une période de 4 secondes.
- ✓ En ce qui concerne la répétitivité d'un profil à l'autre, nous avons montré que l'erreur n'excède pas 1.2%.

On peut donc conclure que cette méthodologie de conditionnement thermique du capteur est bien adaptée pour l'étude de la détection des gaz, ceci en accord avec le cahier des charges défini dans les chapitres précédents.



## Chapitre III

### Détection de gaz : réponse qualitative et quantitative en régime pulsé

Dans le chapitre précédent, nous avons mis au point un conditionnement thermique afin d'obtenir une réponse du capteur, lorsque celui-ci est soumis à ce mode opératoire, fidèle et reproductible à 1% près. Ce mode opératoire appliqué sur la résistance chauffante permet de minimiser les problèmes de stabilisation de la couche sensible.

Dans ce nouveau chapitre, nous allons étudier la réponse du capteur en fonction des gaz et / ou des mélanges gazeux pour les différentes conditions thermiques explicitées précédemment.

Cependant, pour pouvoir traiter avec précision les transitoires issus des différents capteurs, nous devons mettre en forme les données brutes issues des mesures.

## I. Exploitation et mise en forme des résultats expérimentaux.

Rappelons que le but de toute notre étude est d'examiner et comprendre la réponse des capteurs sous conditionnement thermique pulsé. Cela impose donc de traiter le transitoire de la réponse et d'en tirer le maximum d'information utile à la détection des gaz. Il est donc important de définir les paramètres principaux et la manière de les exploiter pour pouvoir in fine discriminer au mieux les différents gaz contenus dans un mélange.

Lorsqu'on examine les réponses des capteurs, dont un exemple est porté sur la figure I.1, on constate qu'il est nécessaire de «découper» la réponse globale du capteur au niveau de chaque variation thermique en prenant aussi bien le front montant que descendant car les formes des réponses dépendent de la variation thermique mais aussi du sens de variation de la température.

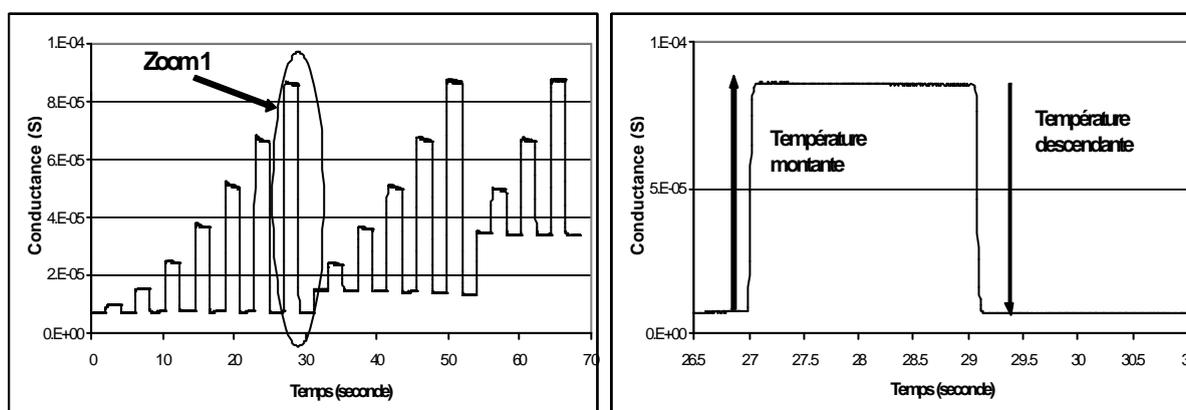


Fig. I.1 : A gauche, réponse temporelle d'un capteur sous air, à droite, zoom sur la partie 1.

Chaque réponse temporelle obtenue pour chaque variation thermique, doit être normalisée, afin de pouvoir comparer les transitoires issus des différents capteurs, indépendamment des variations globales de résistance.

Le choix de la méthode de normalisation doit donc mettre en exergue les phénomènes purement transitoires lorsqu'on arrive au palier thermique dévolu à la caractérisation.

Sur la figure I.2, nous avons porté deux réponses schématiques d'un capteur lorsqu'on applique un même échelon thermique. Nous avons supposé que la résistance initiale du capteur avait évolué lors des différentes manipulations mais que l'on obtenait les mêmes valeurs à la température d'étude. Cette réponse présente un profil comportant un extremum.

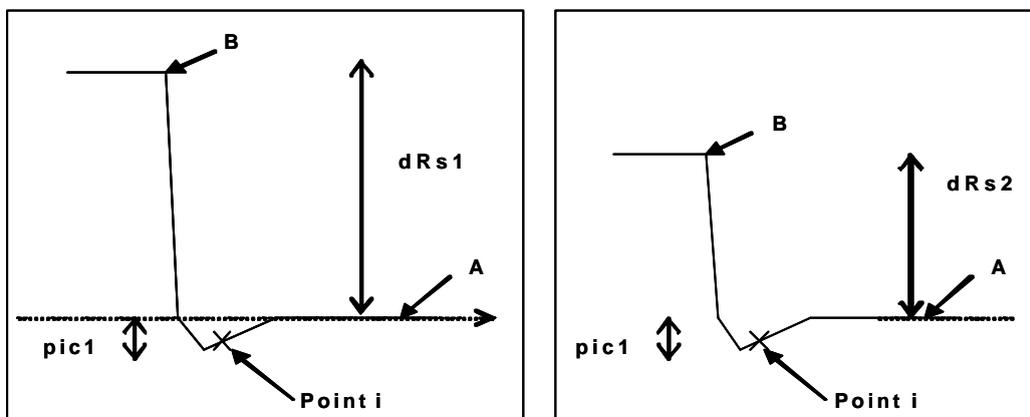


Fig. I.2 : Représentations schématiques de la réponse du capteur.

Habituellement, dans la littérature, la normalisation est référencée par rapport au point B (ligne de base) [85, 92] due à la valeur de résistance à la température initiale.

La résistance normalisée  $R_n$  est alors donnée par :

$$R_n = \frac{(R_i - R_B)}{R_B} \quad \{5\}$$

Pour notre part, nous avons mis en œuvre un mode opératoire consistant à prendre comme point de référence la dernière valeur de résistance (ou conductance) obtenue à la fin de chaque palier (point A).

Ainsi, la résistance normalisée  $R_n$  est donnée par :

$$R_n = \frac{(R_i - R_A)}{R_A} \quad \{6\}$$

Ces deux normalisations diffèrent par le fait que nous prenons tous les points du transitoire obtenus sur le même palier thermique alors que la normalisation habituellement admise dans la littérature mélange les données du palier thermique d'étude avec celles de la ligne de base.

Notre méthode a donc pour intérêt, par comparaison des deux graphes de la figure I.2, d'obtenir une même valeur de transitoire alors que la normalisation de la littérature donne des valeurs différentes.

Dans l'annexe C, nous avons développé et comparé ces deux modes opératoires sur tous les capteurs à notre disposition. Le résultat essentiel de cette étude indique que notre méthode permet de mieux différencier l'influence des différents gaz dans un mélange. Pour la suite, nous avons donc référencé toute notre normalisation par rapport à la dernière valeur de la résistance obtenue sur un palier de température.

## II. Réponse transitoire du SnO<sub>2</sub>.

La comparaison de ces deux modes a permis au chapitre précédent de montrer que les valeurs moyennes de résistances étaient identiques et qui nous permettra, dans cette étude, d'évaluer l'influence éventuelle de la forme du profil thermique sur le transitoire de la réponse des capteurs.

Dans un premier temps, nous développerons les résultats obtenus avec les capteurs non-dopés et dans un deuxième temps, l'influence des dopants, introduits à la surface du SnO<sub>2</sub>, sur la sélectivité des gaz.

Dans tous les cas, les conditions environnementales sont :

1. Concentrations fixes de 200, 150 et 1.8 ppm respectivement de CO, propane et NO<sub>2</sub>.
2. Capteur soumis sous air synthétique humide, sous chaque gaz et des mélanges composés des trois gaz.
3. Flux total de 500 cc / min.
4. Taux d'humidité relative fixé à 50%.

## II.1 Réversibilité des réponses des capteurs de gaz : cas du SnO<sub>2</sub> non-dopé.

Pour cette étude, nous avons analysé les transitoires de la réponse des capteurs non-dopés pour un fonctionnement à température croissante puis à température décroissante.

### II.1.1 Transitoires des réponses sous gaz à températures croissantes.

En ce qui concerne le fonctionnement à température croissante, les résultats sont portés sur les figures II.1 à II.4.

1. Lorsque la température finale de fonctionnement est inférieure à 200°C (cf. figure II.1), le gaz NO<sub>2</sub> ou les mélanges composés de NO<sub>2</sub> donne pour la réponse du capteur, une forme composée d'un pic (avec un temps associé de l'ordre de 150ms) et d'une régression quasi-linéaire dont le coefficient directeur est positif. Les réponses induites par le CO et le propane sont presque identiques à celle obtenues sous air.

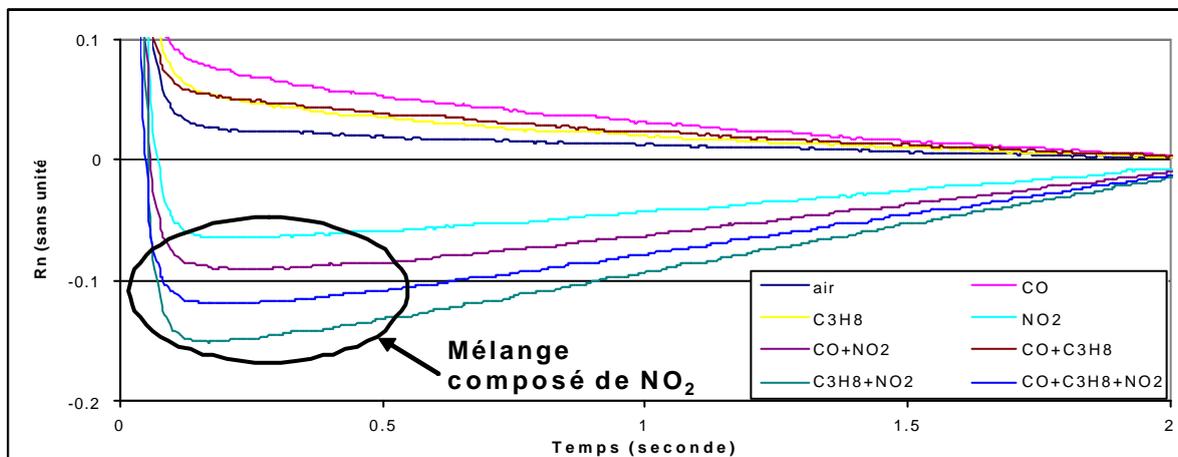


Fig. II.1 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110 à 180°C.

2. Pour des températures finales de l'ordre de 300°C (cf. figure II.2), on constate que :
  - Le CO seul ou en présence de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> se distingue particulièrement par la présence d'un pic qui se produit pour un temps de l'ordre de 95ms.
  - Toutes les réponses, quels que soient les gaz, sont dissociables de la réponse sous air synthétique.

- La réponse sous  $\text{NO}_2$  ou sous mélanges contenant du  $\text{NO}_2$  se distingue des autres réponses mais surtout le  $\text{NO}_2$  minimise l'influence du  $\text{CO}$  et du  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

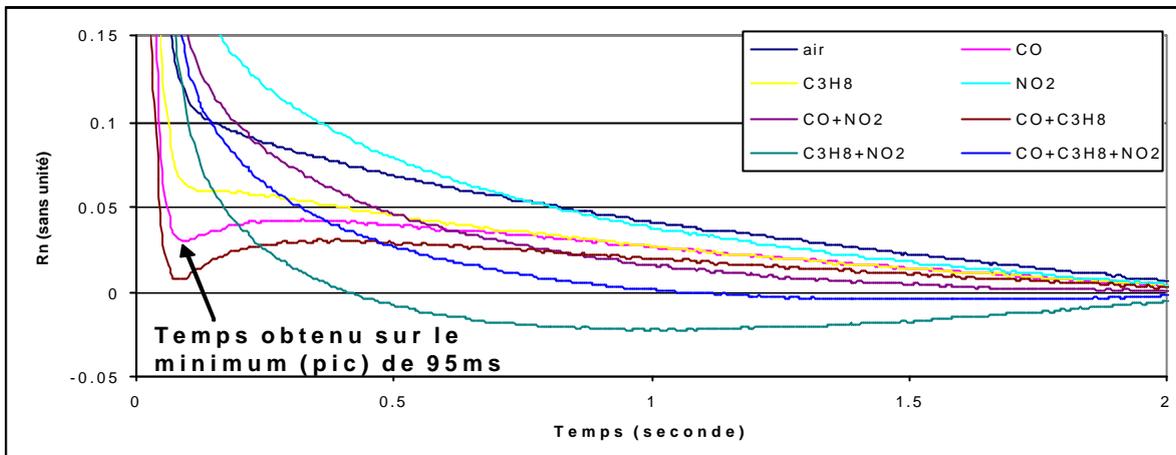


Fig. II.2 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110 à 287°C.

3. Pour des températures finales de l'ordre de 500°C (cf. figure II.3), on remarque, en accord avec la littérature et nos résultats de l'étude précédente, que :
  - les gaz  $\text{CO}$  et propane se distinguent en donnant sur la réponse un pic prononcé qui se produit à 54 et 63ms respectivement.
  - Les mélanges contenant du  $\text{NO}_2$  induisent sur la réponse du capteur une forme complexe due à la présence de deux pics. L'allure de cette réponse est due à la compétition des caractéristiques de ces gaz, réducteurs pour le  $\text{CO}$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  et oxydant pour le  $\text{NO}_2$ .

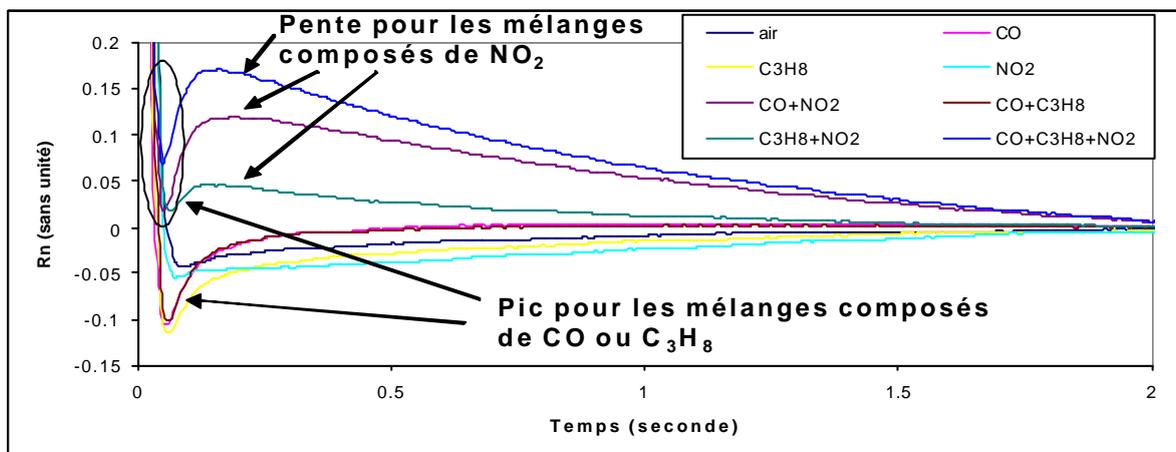


Fig. II.3 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-480°C.

4. Pour une même température finale de 480°C et une température d'offset plus importante de l'ordre de 300°C (cf. figure II.4), on observe des variations d'amplitude de la résistance normalisée mais des formes similaires et des temps de réponse quasi-identiques à ceux portés sur la figure II.3. Ces résultats nous montrent ainsi que la température offset influence peu les phénomènes physico-chimiques à la surface de la couche sensible.

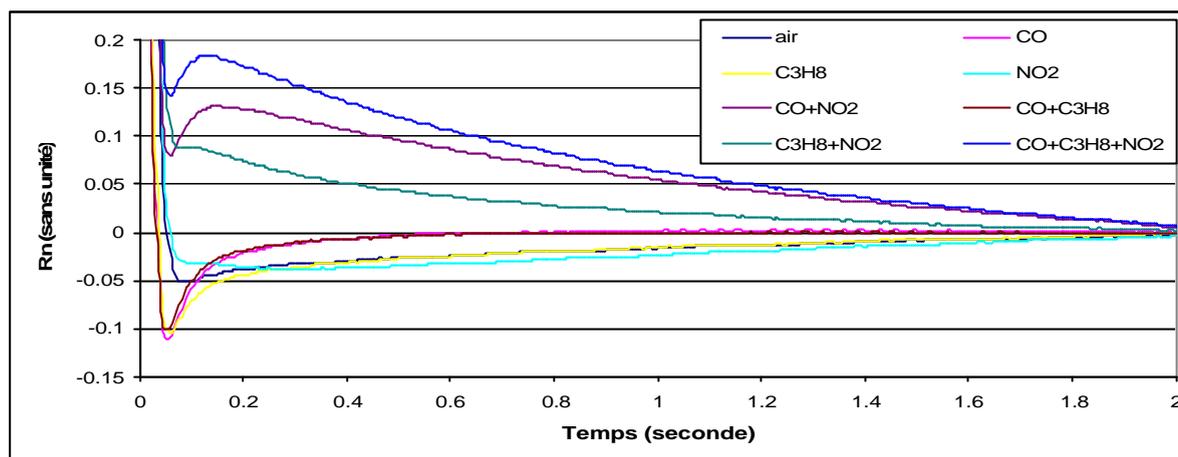


Fig. II.4 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 287-480°C.

De toute cette étude, on en déduit que la température finale atteinte est le paramètre favorisant l'adsorption ou la désorption des gaz par le capteur.

### II.1.2 Transitoires des réponses sous gaz à température décroissante.

Nous observons trois phénomènes typiques pour les transitoires lorsqu'on applique une variation de température décroissante (cf. figures II.5 à II.7). La température de départ est identique (environ 480°C) dans les deux premiers cas, nous diminuons la température de départ (350°C) pour le dernier cas. Nous avons fait varier la température finale de 200 et 300°C.

1. Pour une température finale voisine de 200°C (cf. figure II.5), on observe comme sur la figure II.1, une distinction de la réponse du capteur sous CO et CO+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et des réponses sous NO<sub>2</sub> et mélanges avec NO<sub>2</sub>. En outre, on commence à distinguer l'influence du CO par rapport à l'air synthétique

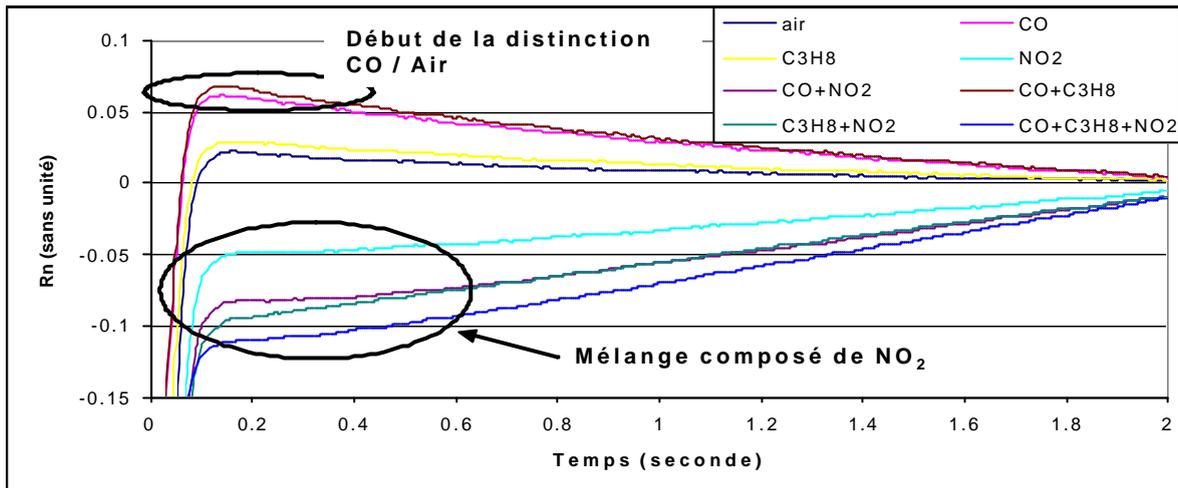


Fig. II.5 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 480-185°C.

2. Pour une température de l'ordre de 300°C (cf. figure II.6), on constate que :
- la réponse du capteur en présence de propane se distingue de celle due à l'air.
  - les réponses du capteur sous CO et propane sont caractéristiques.
  - les mélanges composés de ces derniers avec le gaz NO<sub>2</sub> impliquent des formes particulières distinctes.

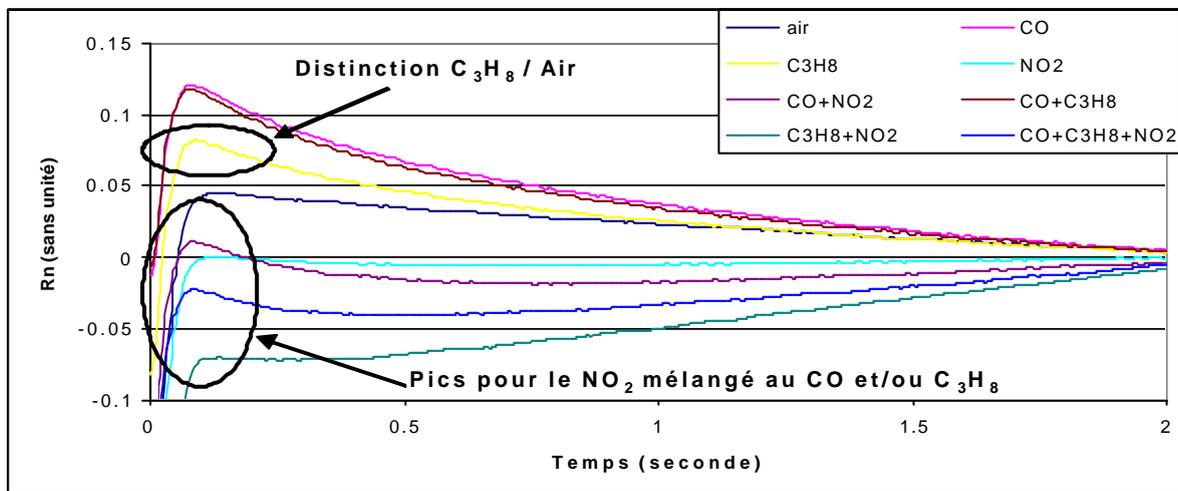


Fig. II.6 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 480-287°C.

Enfin, sur la figure II.7 ci-dessous, nous avons porté les réponses du capteur, lorsqu'on garde la température finale identique à celle de la figure II.6, mais où la température de départ (Toffset) est modifiée (Température de 345°C).

La comparaison des figures II.6 et II.7 indique que seule la température finale est primordiale.

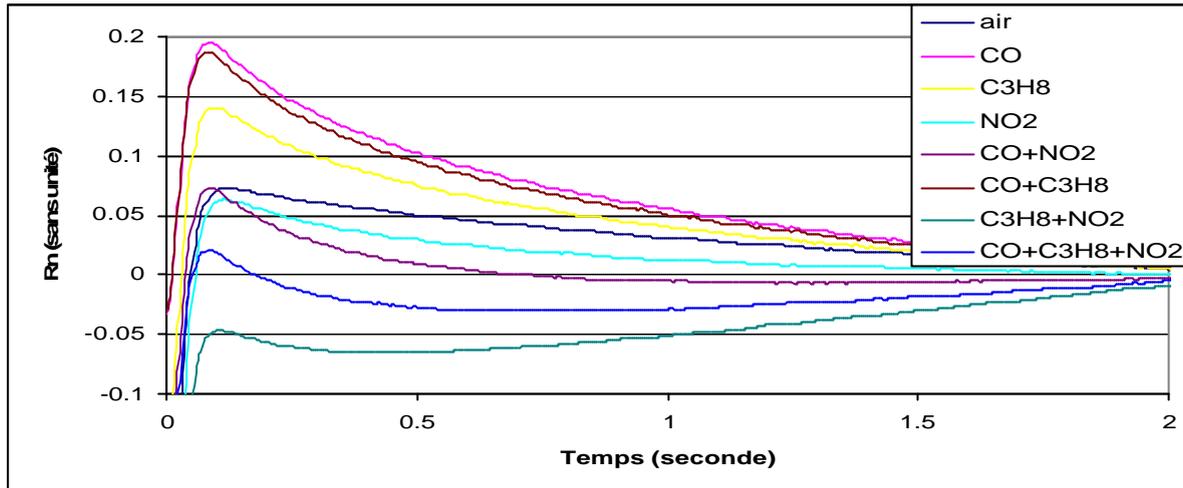


Fig. II.7 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 345-287°C.

En conclusion, nous pouvons dire que les réponses du capteur, indépendamment du gaz ou mélange de gaz d'exposition, sont réversibles. De plus, à partir de ces résultats, nous pourrions établir maintenant un protocole de discrimination des gaz, protocole qui fait l'objet de la prochaine partie de notre mémoire.

## II.2 Comparaison des résultats entre les profils 1 et 2.

Pour caractériser complètement la sensibilité de nos capteurs, nous avons effectué les mêmes analyses avec le profil thermique 2 précédemment défini. On obtient des résultats similaires qui indiquent qu'il n'y a aucun effet mémoire de la couche sensible lorsqu'on fait varier les conditions expérimentales.

## II.3 Reproductibilité des transitoires des réponses du capteur non-dopé.

Nous avons terminé l'analyse des capteurs SnO<sub>2</sub> non-dopé en les soumettant à une succession de conditions thermiques telle que définie par le protocole exposé dans le chapitre précédent. Nous présentons ici les résultats obtenus pour trois répétitions de ces conditions thermiques sachant que tous les autres paramètres sont gardés constants lors de l'expérience.

On constate sur les figures II.8 que les trois réponses obtenues sous air synthétique, CO, mélange de NO<sub>2</sub> et propane et enfin des trois gaz sont chacun, en ce qui les concerne, reproductibles tant dans la forme que sur le positionnement des différents pics.

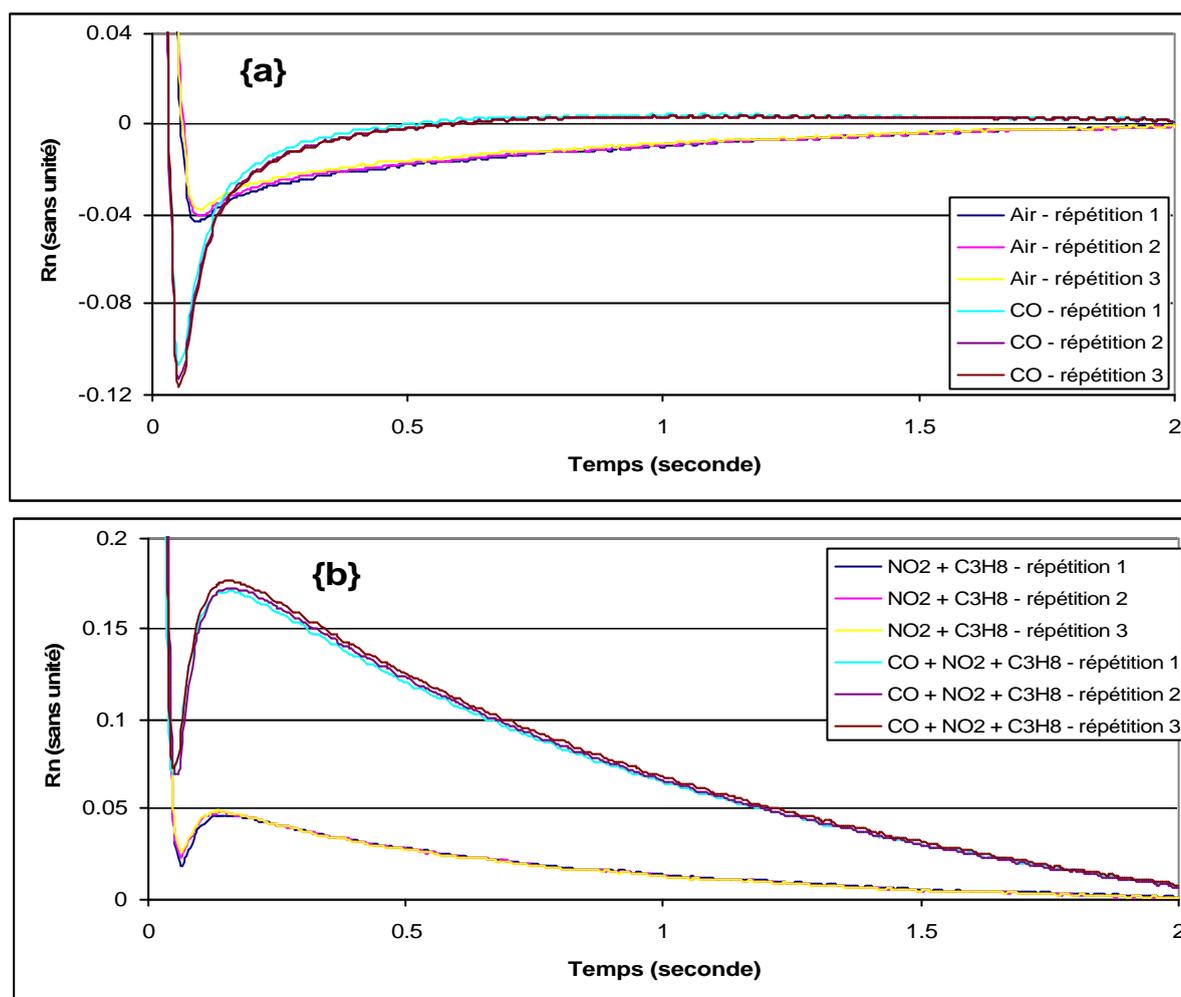


Fig. II.8 : Réponses du capteur pour le  $dT$  de 110-480°C et pour les trois répétitions.

#### II.4 Synthèse des résultats pour le capteur non-dopé.

Les caractérisations précédentes obtenues sur une couche SnO<sub>2</sub> non-dopé permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Nous avons constaté que le capteur donne une réponse reproductible, en terme de valeur de résistance et de transitoires caractéristiques d'un gaz, lors de l'application répétitive de notre conditionnement thermique.
- En terme de température d'activation d'un gaz par la couche sensible, on constate qu'il n'y a pas d'effet mémoire et que le sens de variation de l'échelon de température (croissant et décroissant) donne des réponses ne dépendant que de la température finale.

Les réponses du capteur, en présence d'un gaz, et en fonction de la température de fonctionnement, sont alors très intéressantes pour la compréhension des phénomènes catalytiques d'un gaz avec la couche. En corrélation avec les résultats de l'étude isotherme, nous pouvons constater que :

a) Pour le cas du CO et du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>,

- ✓ A basse température, les gaz réducteurs CO et propane ne jouent pas de rôle dans la modification de résistance (cf. figures II.1 et II.5) ; ceci peut être facilement interprété, en nous reportant à l'étude développée dans la première partie de notre mémoire, en terme d'absence de réaction entre ces deux gaz et une des espèces O<sub>2</sub> chimisorbées en surface de la couche SnO<sub>2</sub>.
- ✓ Au delà de 250°C (cf. figure II.2 à II.6), on constate que les formes obtenues dans les cas du CO et propane se distinguent de la réponse du capteur sous air. Ce résultat est en parfaite adéquation avec l'analyse théorique de la première partie.

b) Pour le cas du NO<sub>2</sub>,

- ✓ A basse température (cf. figure II.1), on observe que les réponses du capteur placé dans l'ambiance d'un gaz oxydant NO<sub>2</sub> se distinguent de la réponse sous air. La réponse est inversée par rapport à celle du CO ou du propane et nous indique que les phénomènes d'oxydoréduction sont aussi révélés en mode de température cyclé. Ces phénomènes liés au gaz NO<sub>2</sub> confortent les différentes théories et les diverses études qui ont démontré que ce gaz se détecte mieux à des températures faibles.

Toutes ces données de notre étude montrent que les réactions catalytiques à la surface d'une couche mince SnO<sub>2</sub> accompagnant la détection d'un gaz sont complexes. Ceci est clairement révélé par les transitoires composés de pics et/ou de pentes qui sont présentes dans le tracé de la résistance normalisée en fonction du temps d'application des paliers thermiques.

Enfin, ces résultats nous indiquent que le capteur sous un gaz donné va directement réagir en donnant une réponse caractéristique de ce gaz. Elle est donc représentative d'une « empreinte digitale ».

## II.5 Influence des dopants en surface du SnO<sub>2</sub> sur la sélectivité des gaz.

Nous avons indiqué, dans la première partie, que l'introduction de dopants avait pour objectif d'améliorer la détection d'un certain nombre de gaz contenu dans un mélange.

Ce paragraphe est dédié aux principaux résultats de notre étude sur la détection des gaz précédemment énoncés, par des couches sensibles dopées au palladium et au platine.

Toute notre étude a été effectuée à partir du protocole expérimental décrit dans les chapitres précédents et qui a été utilisé pour le capteur non-dopé.

### II.5.1 Le dopage au platine : observation de la réponse des capteurs aux différents gaz.

Sur les figures II.9 à II.11, nous portons les courbes typiques d'une couche SnO<sub>2</sub> dopée platine.

1. Pour des températures inférieures à 200°C (cf. figure II.9), on constate d'après les réponses du capteur dopé platine que la couche sensible réagit de la même manière que la couche non-dopée (cf. figure II.1) lorsque le gaz en présence est du NO<sub>2</sub>.

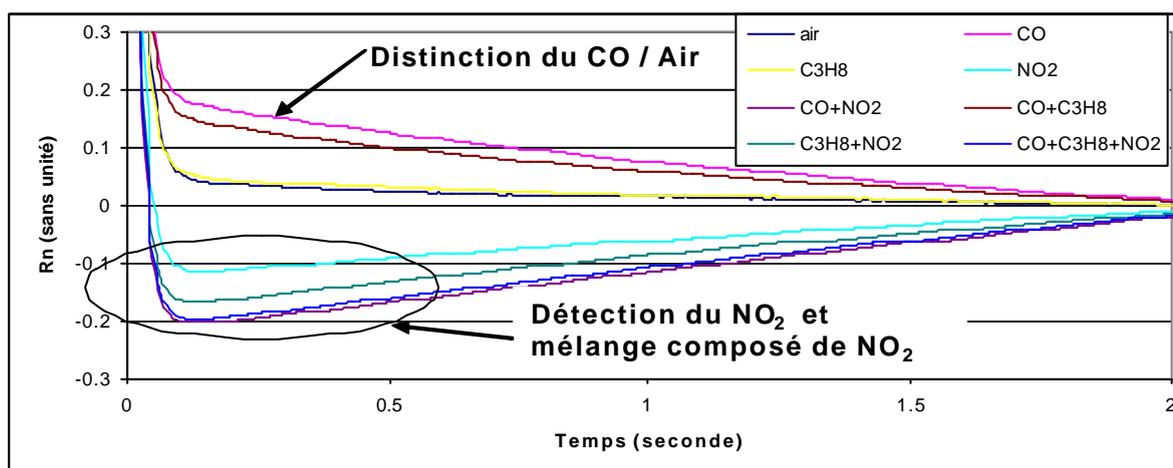


Fig. II.9 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-185°C.

2. Pour une température voisine de 300°C (cf. figure II.10), on constate une discrimination des réponses en présence de CO et du mélange de CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. De plus, le capteur distingue le propane par rapport à l'air synthétique. Enfin, le NO<sub>2</sub> par la réponse obtenue prédomine lorsqu'il est mélangé avec les autres gaz.

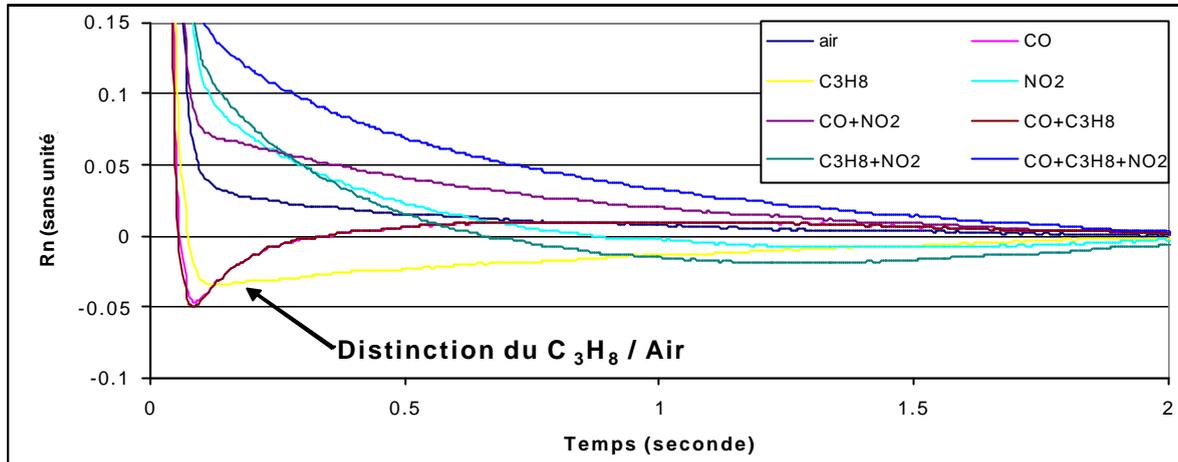


Fig. II.10 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-287°C.

3. Pour des températures finales voisines de 500°C (cf. figure II.11), on constate que la réponse du capteur est fortement influencée par le CO quel que soit le mélange dans lequel il est situé. Par comparaison avec les réponses obtenues pour le capteur non dopé porté à la même température de fonctionnement, on constate que le dopage au platine accentue la discrimination, ce qui nous indique un accroissement de la sélectivité au CO. Cette constatation expérimentale est en accord avec les résultats publiés dans la littérature [93] et avec ceux issus de nos études en régime isotherme.

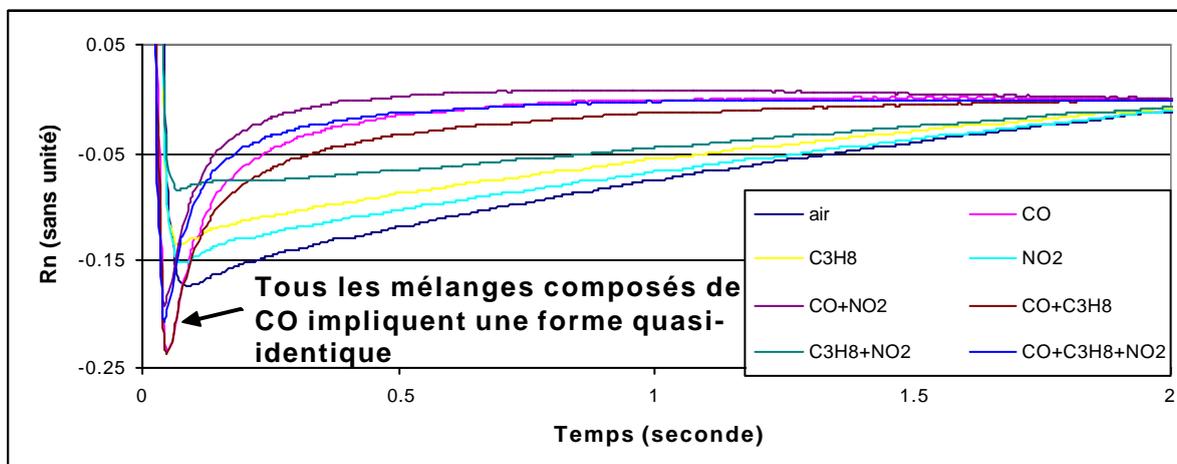


Fig. II.11 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-480°C.

II.5.2 Le dopage au palladium : observation de la réponse des capteurs.

Sur les figures II.12 à II.16, nous avons porté les courbes caractéristiques des réponses obtenues avec ce capteur dans les mêmes conditions atmosphériques et thermiques que celles utilisées dans notre étude précédente.

1. Pour des faibles températures de l'ordre de 150°C (cf. figure II.12), on constate que les réponses avec du NO<sub>2</sub> et aux mélanges de NO<sub>2</sub> sont identiques à celles des capteurs non-dopés et dopés platines et en ce qui concerne le CO, que sa réponse présente une inversion de transitoire. Cette inversion est plus accentuée que pour les autres capteurs.

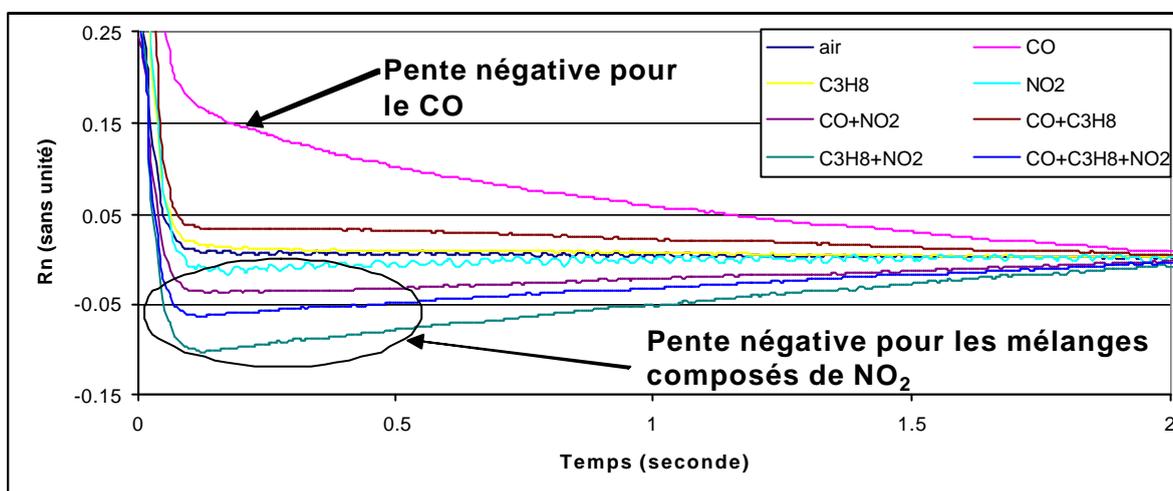


Fig. II.12 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-145°C.

2. Pour une température voisine de 200°C (cf. figure II.13), on constate que le capteur ne réagit pas sous atmosphère de NO<sub>2</sub> ce qui est l'inverse des résultats obtenus avec les couches non-dopés et dopés platines. En présence de CO, seul ou mélangé, il donne une réponse se caractérisant par une lente stabilisation.

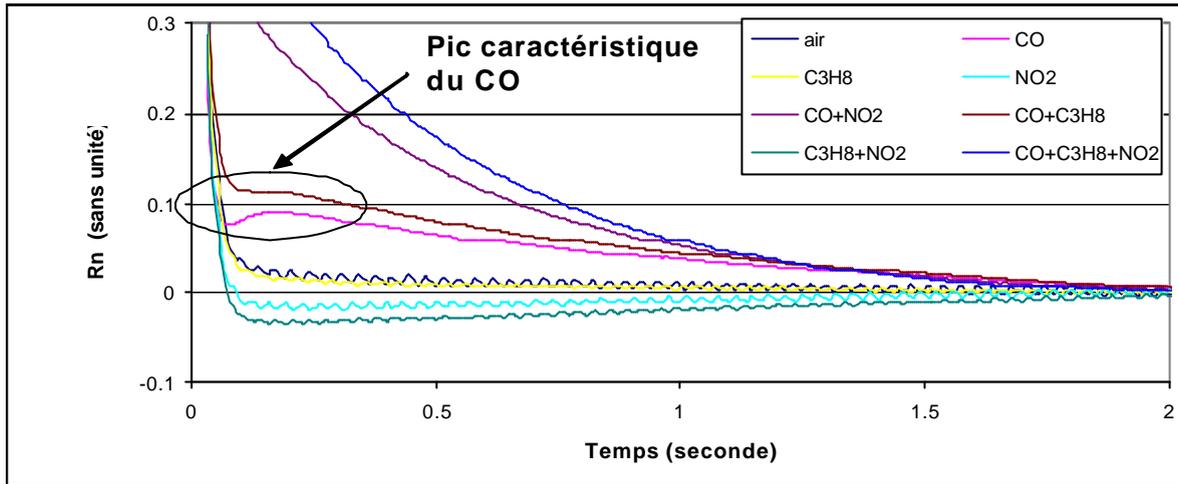


Fig. II.13 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-185°C.

3. Pour des températures d'environ 300°C (cf. figure II.14), on constate que tous les transitoires obtenus dans l'environnement contenant du CO sont bien distincts. A l'inverse des capteurs non-dopé et dopé platine, l'influence du CO est primordiale, la forme des réponses est identique et le temps d'apparition du pic peut être lié à la présence des interférents du CO.

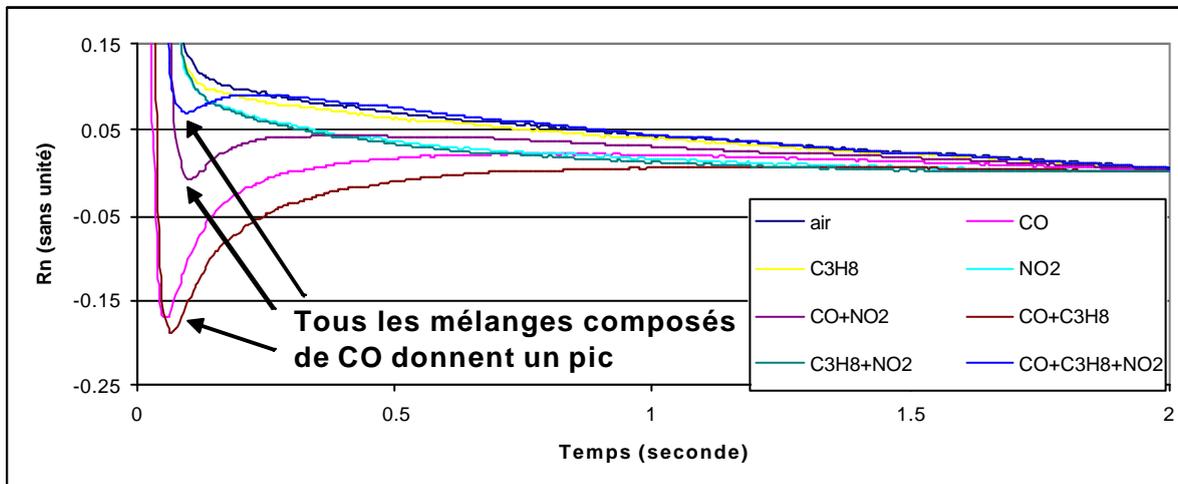


Fig. II.14 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-287°C.

4. Pour des températures de l'ordre de 350°C (cf. figure II.15), le capteur réagit en présence de propane en donnant une réponse distincte de celle de l'air et du NO<sub>2</sub>. En présence de CO dans les mélanges, la réponse du capteur montre une sensibilité plus importante à ce gaz.

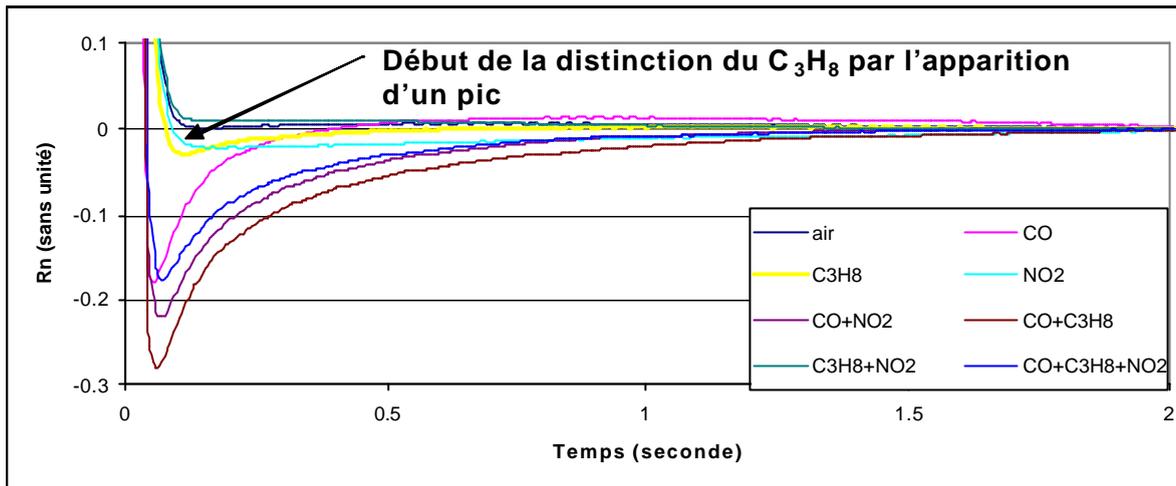


Fig. II.15 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-345°C.

5. Pour une température voisine de 500°C (cf. figure II.16), les réponses sont globalement de la même forme que celle du capteur dopé platine. Néanmoins, à l'inverse du capteur dopé platine, on peut difficilement les distinguer à l'aide d'une analyse de forme.

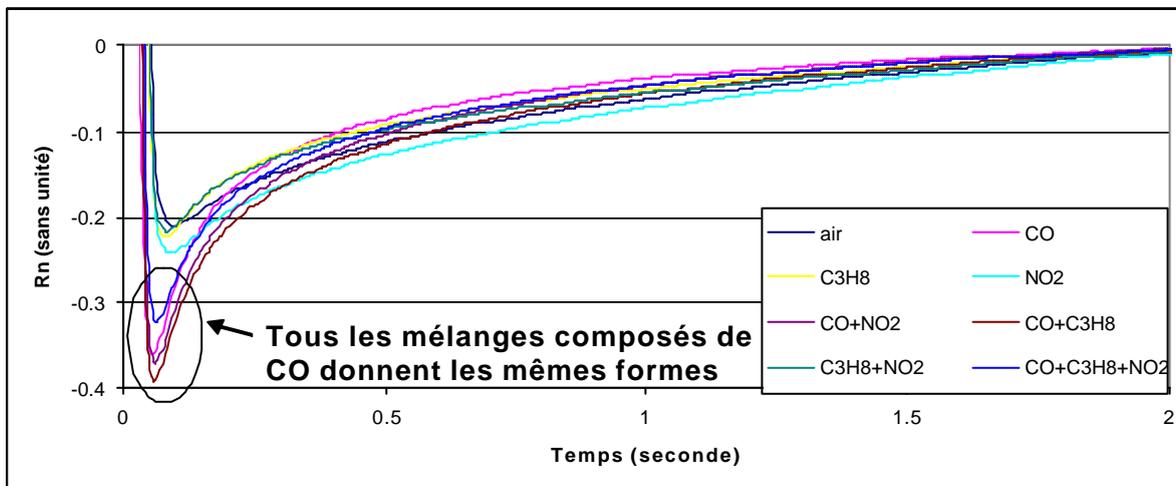


Fig. II.16 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-480°C.

## II.6 Synthèse des résultats obtenus à partir des différentes couches.

Sur le tableau II.1 ci-dessous, nous avons résumé, en fonction de la température des paliers de fonctionnement, les principales conclusions de notre étude et ceci pour les trois couches sensibles.

En ce qui concerne les températures d'activation liées au CO, c'est-à-dire la température qui permet de distinguer les formes de réponse obtenue sous air et CO, on observe que les capteurs dopés platines et palladiums ont des températures d'activation plus faibles que celle de la couche non-dopée. Ceci est en accord avec la littérature [94, 95]. Par ailleurs, l'activation du CO avec la couche dopée palladium est à une température plus faible que celle nécessaire avec une couche dopée platine.

Les mécanismes réactionnels d'un gaz avec un dopant ajouté à la surface d'une couche sensible SnO<sub>2</sub>, sont très peu explicités dans la littérature. Dans la première partie du mémoire, nous avons donné les quelques hypothèses énoncées dans le cas des dopants platine et palladium :

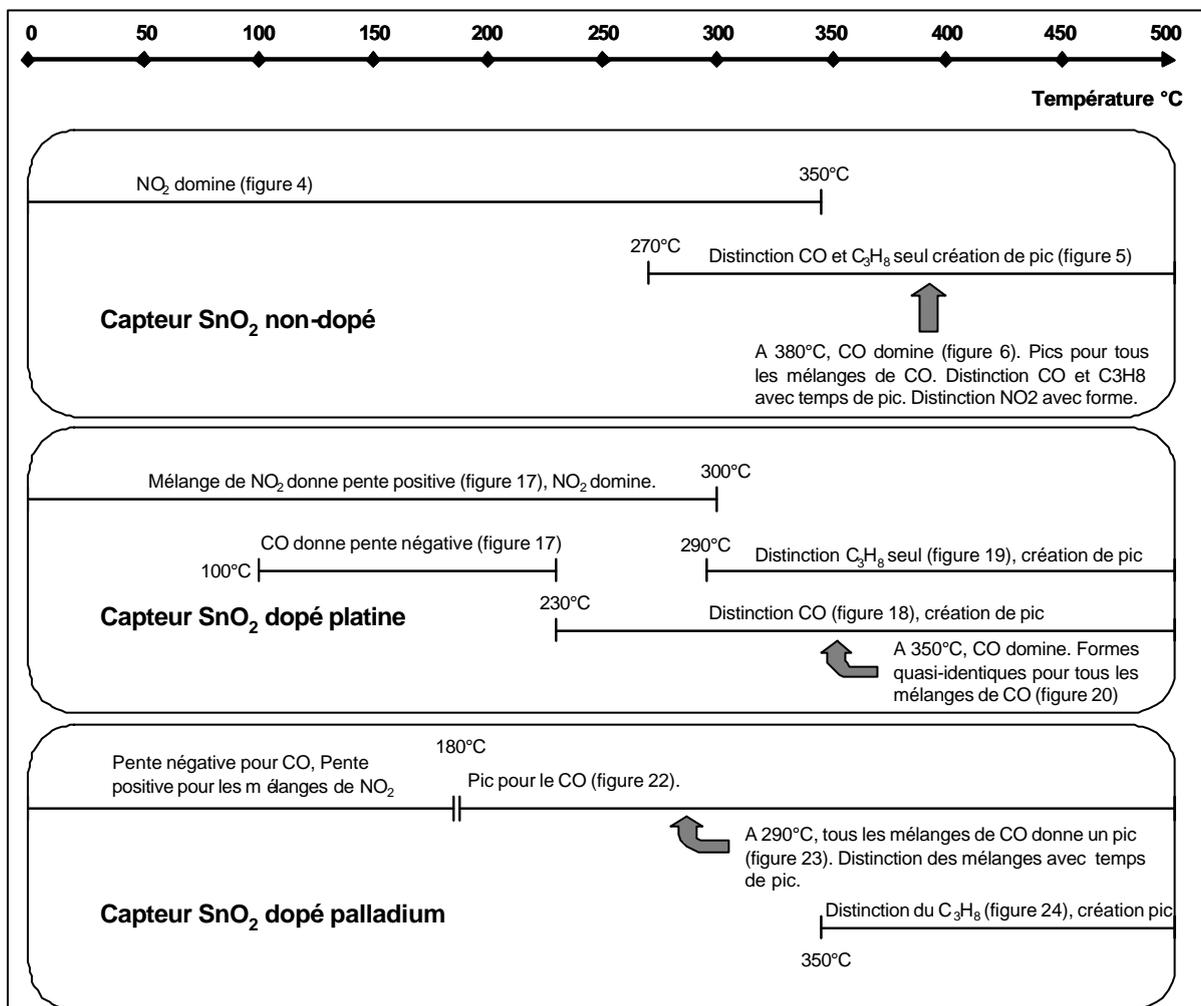
- Dans le cas du platine, le mécanisme de détection mettrait en jeu des phénomènes chimiques de type « spill-over ». Le gaz à détecter est activé à la surface du SnO<sub>2</sub> par oxydation catalytique [52].
- Dans le cas du palladium, une interaction électronique directe entre le dopant et le dioxyde d'étain a lieu, appelée effet électronique. Ainsi, sous atmosphère réductrice, quand l'état d'oxydation du dopant change, l'état électronique du semi-conducteur change également [53].

Les phénomènes réactionnels sont donc complexes. Une récente étude [96] a montré l'influence de la température sur ces effets électroniques et chimiques. Des couches de SnO<sub>2</sub> dopées palladium et platine, synthétisées par pyrolyse d'un aérosol, ont été caractérisées sous CO et ceci en fonction de la température de fonctionnement (de valeur constante). Les résultats ont montré que pour des températures de 100°C, l'effet électronique est privilégiée améliorant ainsi les performances de détection du CO pour la couche dopée palladium. En revanche, lorsque la température est plus élevée, l'effet « spill-over » est favorisé comme dans le cas du platine.

En ce qui concerne le propane, nos résultats indiquent que le dopage au palladium permet de mieux dissocier les réponses à ce gaz que le capteur dopé platine, même lorsqu'on est en présence d'un mélange.

En ce qui concerne le  $\text{NO}_2$ , on constate que ce gaz sera mieux détecté à des températures inférieures à  $200^\circ\text{C}$  avec les capteurs non-dopé ou dopé platine.

Tab II.1 : Comparaison des températures d'activation d'un gaz pour les trois capteurs étudiés.



### III. Quantification des gaz à l'aide du capteur dopé platine.

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la concentration du  $\text{CO}$ , à l'aide des transitoires.

Les résultats précédents montrent que le capteur dopé platine est le plus sélectif au  $\text{CO}$ . Nous avons donc mené l'étude sur la quantification au  $\text{CO}$  avec ce type de capteur.

Nous souhaitons déterminer la sensibilité du capteur pour une gamme de concentration de  $\text{CO}$  variant de 1 à 200 ppm. Pour ce faire, nous avons mené l'étude en exposant le capteur

à du CO seul mélangé à l'air synthétique, puis, dans un deuxième temps, nous avons exposé le capteur à un mélange de CO et des différents interférents que sont le NO<sub>2</sub> et le propane.

### III.1 Rappel de la réponse isotherme du capteur en fonction de la concentration de CO seul.

Avant de faire travailler le capteur en mode thermique pulsé, il est utile de connaître sa réponse lors d'un fonctionnement isotherme à 480°C. Sur le graphique III.1 ci-dessous, nous portons la valeur de résistance relative fractionnelle (en valeur absolue) en fonction du temps et pour différentes expositions de CO.

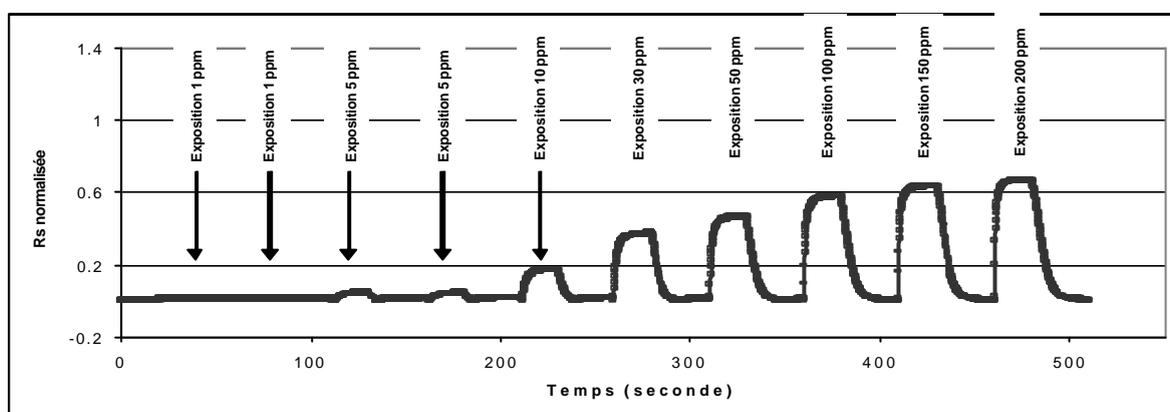


Fig. III.1 : Réponses de la valeur de résistance relative fractionnelle (en valeur absolue) du capteur lors de l'exposition de concentrations de CO.

On constate que le capteur dopé platine ne donne une réponse mesurable qu'à partir d'une exposition de 5 ppm de CO. Sur la figure III.2, nous avons tracé la sensibilité relative en fonction de la concentration que nous pouvons modéliser par une relation logarithmique. Ceci est en accord avec les différentes modélisations logarithmiques que nous avons recensées dans la littérature [97].

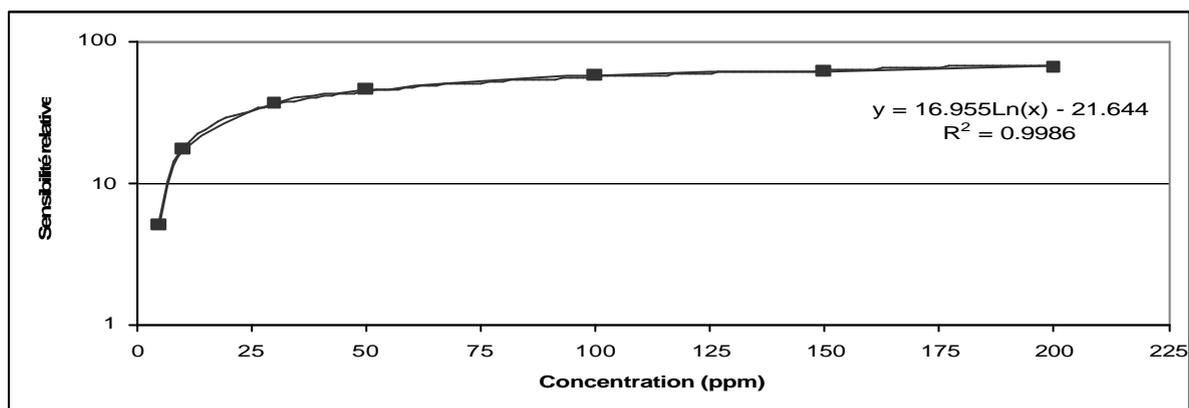


Fig. III.2 : Relation entre la sensibilité relative et la concentration.

### III.2 Réponse du capteur, en mode pulsé, en fonction de la concentration de CO seul.

Afin d'observer l'influence de la concentration de CO sur la réponse du capteur travaillant en mode cyclé, en nous aidant de l'étude précédente, nous avons choisi de travailler avec des échelons thermiques variant de 110 à 480°C et d'examiner la réponse normalisée (cf. annexe C) sur le palier « haut » thermique.

La figure III.3 représente les transitoires normalisés en fonction de la concentration de CO. Il apparaît que la concentration joue sur l'amplitude des pics et sur leurs temps d'apparition.

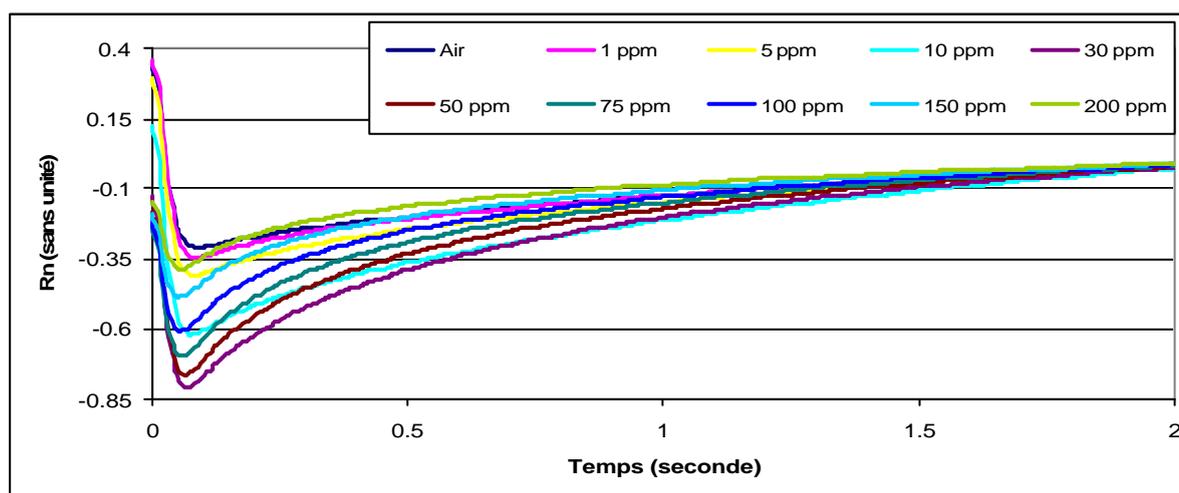


Fig. III.3 : Réponses du capteur lors de la variation thermique de 110-480°C.

Pour l'étude isotherme, il est apparu que le capteur ne pouvait détecter les faibles concentrations inférieures à 10 ppm. Nous avons donc porté une attention particulière aux réponses du capteur aux faibles concentrations lors du fonctionnement thermique pulsé.

Les figures III.4 et III.5 présentent un agrandissement des réponses aux faibles concentrations de CO et spécialement la zone d'apparition du pic de la réponse. On constate, premièrement, que les valeurs initiales et finales de la résistance normalisée de la couche sensible sous air synthétique et 1 ppm de CO, sont identiques. Ce qui confirme le résultat de l'étude isotherme. Ce n'est qu'à partir de 5 ppm qu'on observe des différences.

Néanmoins, lorsqu'on examine les pics apparaissant sur la résistance normalisée (cf. figure III.5), on constate une différence entre la réponse à l'air et la réponse à 1 ppm de CO, tant en amplitude qu'en temps d'apparition, ce qui permet de détecter cette concentration là.

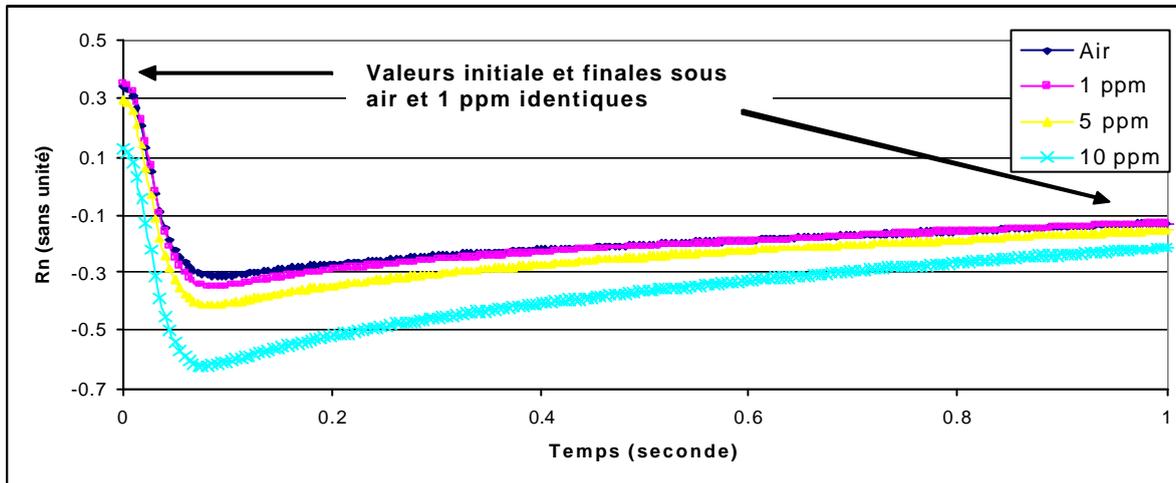


Fig. III.4 : Courbes obtenues sous air, 1, 5 et 10 ppm de CO.

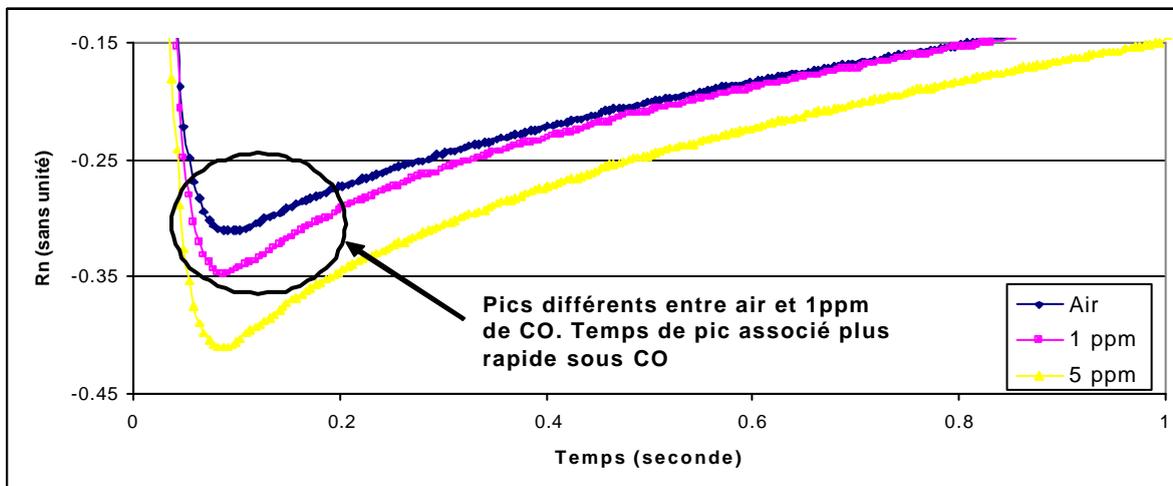


Fig. III.5 : Zoom sur la partie pic des réponses.

Ce sont ces valeurs d'amplitude du pic de la résistance normalisée et de son temps d'apparition, en fonction de la concentration, que nous portons sur les figures III.6 et III.7.

On constate une variation importante tant en amplitude qu'en temps d'apparition lorsqu'on passe d'une atmosphère inerte à une atmosphère contenant 25 ppm de CO. Puis, la résistance normalisée du pic diminue suivant une loi linéaire dans la gamme de concentration étudiée, corrélativement le temps d'apparition du pic se stabilise et reste constant.

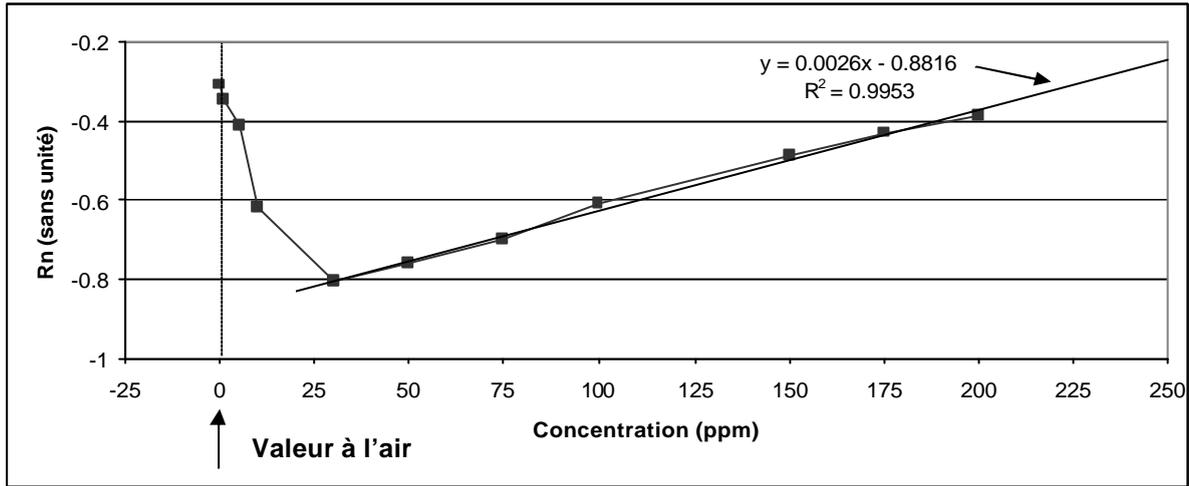


Fig. III.6 : Valeur de l'amplitude du pic en fonction de la concentration de CO.

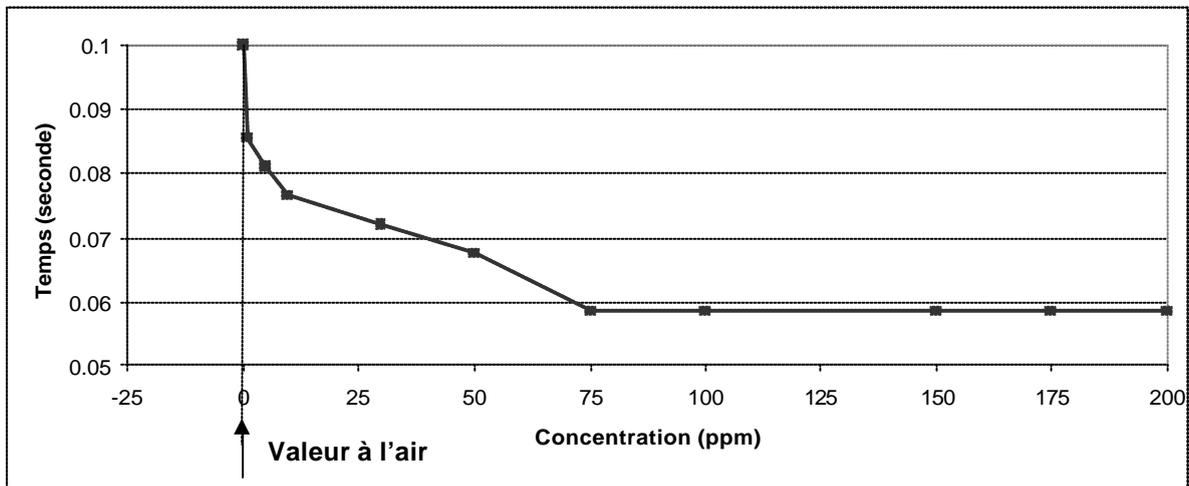


Fig. III.7 : Position (temps) du pic, mesurée au minimum du pic, en fonction de la concentration de CO.

### III.3 Réponse du capteur, en mode cyclé, pour les mélanges gazeux.

Pour étudier la sensibilité du capteur au gaz CO lorsqu'il est mélangé avec des gaz interférents, nous devons, en premier lieu, déterminer le seuil minimum de détection. Pour cette raison, nous avons porté sur les graphes III.8, III.9 et III.10, les réponses obtenues avec 1, 5 et 10 ppm de CO. Afin de pouvoir comparer l'influence des différents gaz interférents, nous avons gardé leurs concentrations constantes, 150 ppm pour le  $C_3H_8$  et 1.8 ppm pour le  $NO_2$ . On constate, là aussi, que la détection d'1 ppm de CO, quel que soit le mélange, est difficile et que le seuil de détection se situe entre 5 et 10 ppm.

Par contre, sur la figure III.11, nous avons porté les résultats obtenus pour l'amplitude du pic, quels que soient les différents mélanges, lorsqu'on fait varier la concentration de CO de 0 à 200 ppm. On constate, premièrement, que les gaz interférents ont pour conséquence de diminuer l'amplitude de ce pic et que, deuxièmement, dans la gamme de 40 à 200 ppm de CO, où l'évolution de l'amplitude peut s'approximer en fonction de la concentration par une loi linéaire, les gaz interférents agissent surtout sur la pente de la droite de régression.

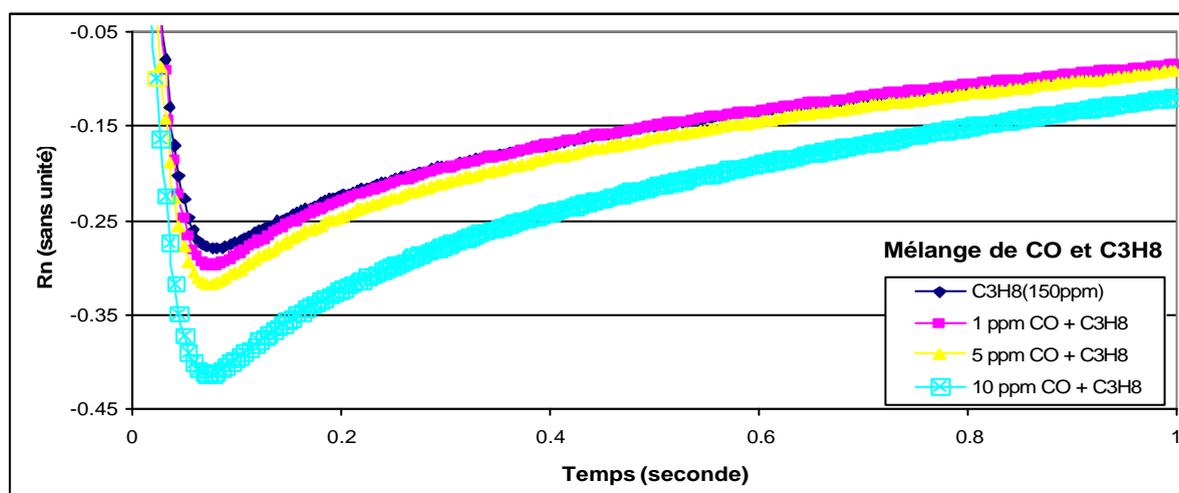


Fig. III.8 : Réponse temporelle en mélange de CO et propane.

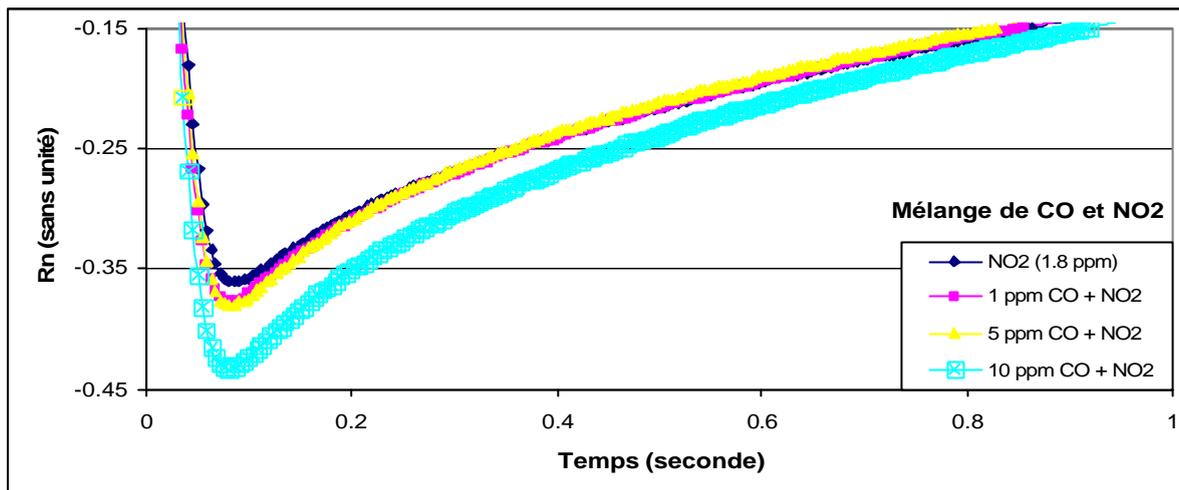


Fig. III.9 : Réponse temporelle en mélange de CO et NO<sub>2</sub>.

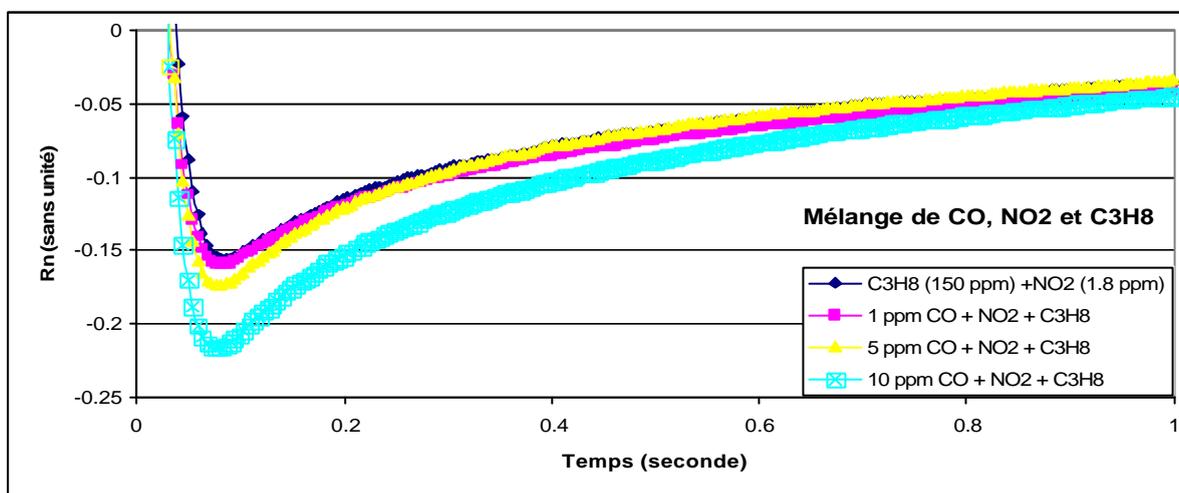


Fig. III.10 : Réponse temporelle en mélange de CO, NO<sub>2</sub> et propane.

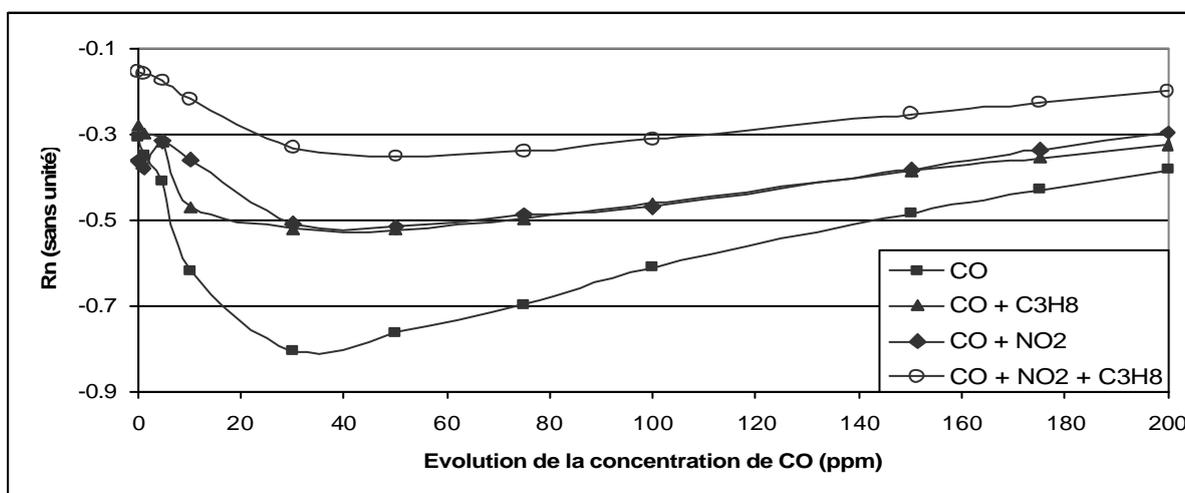


Fig. III.11 : Valeur de l'amplitude du pic en fonction de la concentration de CO.

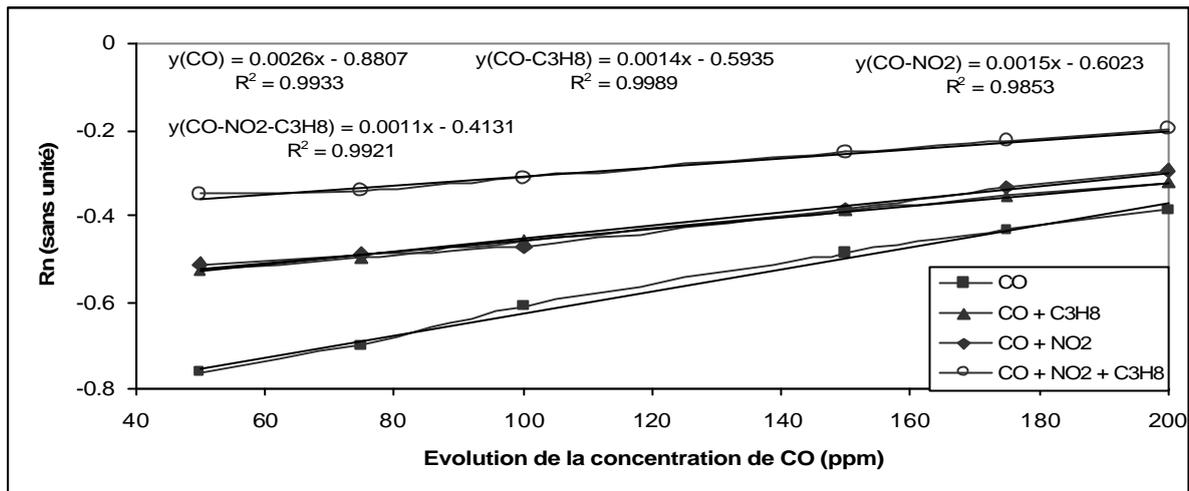


Fig. III.12 : Agrandissement de la figure III.11 dans la partie linéaire de la courbe

#### IV. Influence de l'humidité relative.

Afin de montrer l'influence de l'humidité relative sur la réponse des formes transitoires, et pour différents mélanges de gaz, nous prenons le capteur dopé platine.

En exemple, nous prenons un palier thermique variant de 110 à 480°C, c'est-à-dire lorsque le capteur possède les meilleures performances pour la détection du CO. Nous caractérisons ce capteur dans les mêmes différents mélanges gazeux utilisés précédemment, mais ces caractérisations ont été effectuées pour trois taux d'humidité relative de valeurs 30, 50 et 70%.

Les résultats sont portés sur les figures IV.1 à IV.3.

Par comparaison des graphes, on constate que l'humidité relative ne modifie pas les formes des courbes et les temps de réponses qui sont caractéristiques du gaz ou mélange de gaz présent à la surface de la couche. On observe simplement une faible dispersion de la valeur des extremums.

Ces résultats sont alors en accord avec la littérature, où certains auteurs [87] ont démontré que l'utilisation de capteur SnO<sub>2</sub> en mode pulsé permettait d'inhiber l'influence de l'humidité relative.

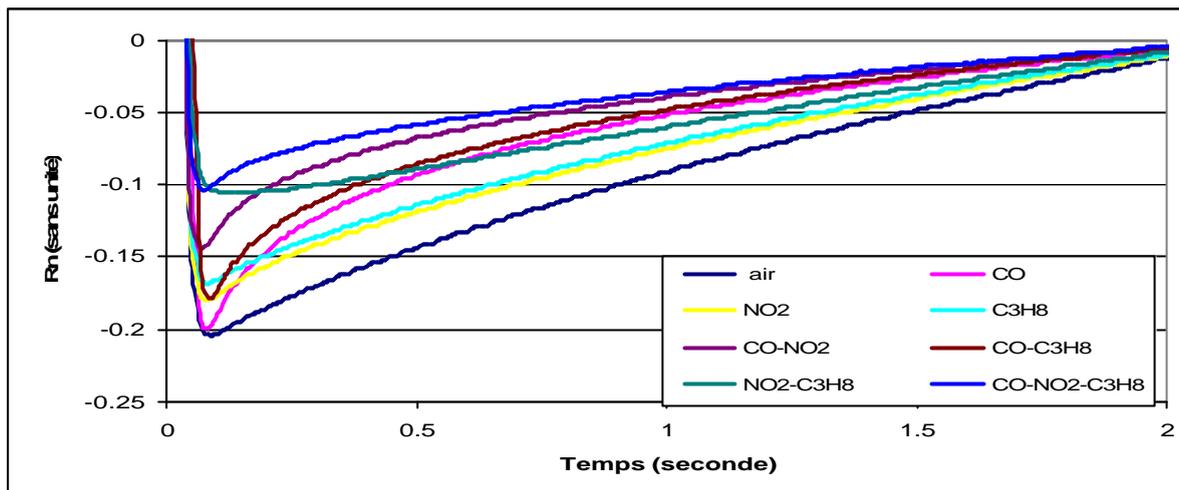


Fig. IV.1 : Réponses du capteur pour un  $dT$  de 110-480°C. Taux d'HR de 30%.

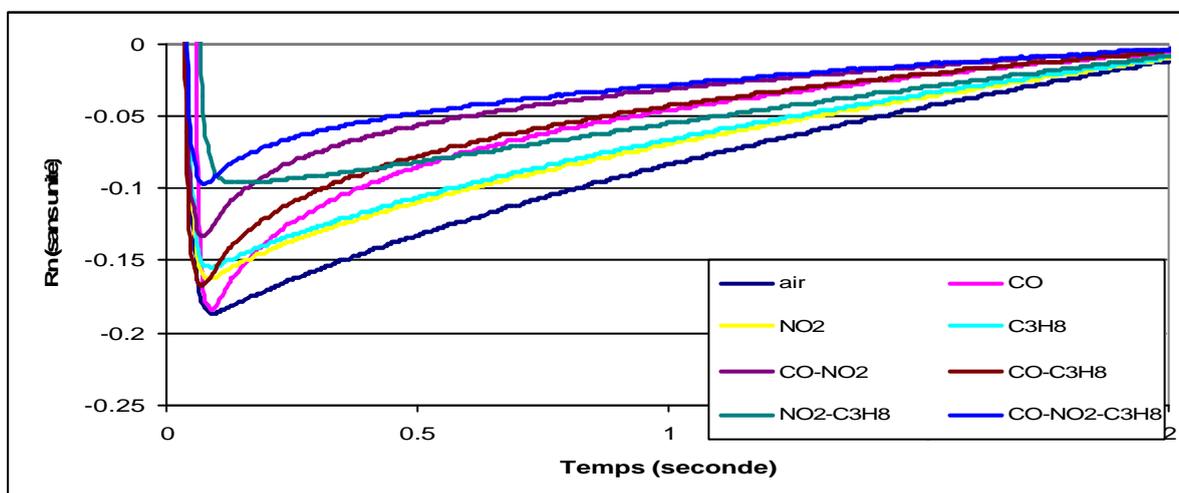


Fig. IV.2 : Réponses du capteur pour un  $dT$  de 110-480°C. Taux d'HR de 50%.

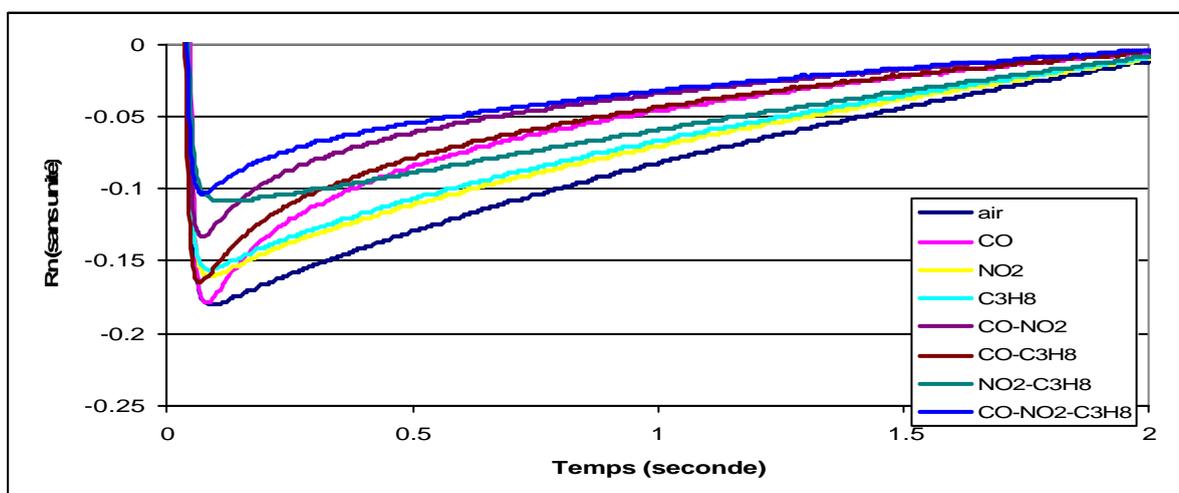


Fig. IV.3 : Réponses du capteur pour un  $dT$  de 110-480°C. Taux d'HR de 70%.

### ***Conclusion***

Dans ce chapitre, après avoir succinctement présenté la méthode de normalisation des réponses des capteurs de gaz (développée en annexe C), nous avons développé les résultats essentiels obtenus tant qualitativement que quantitativement pour un fonctionnement en régime thermique pulsé. Les résultats les plus marquants sont :

- ✓ La reproductibilité des transitoires des réponses des capteurs.
- ✓ L'influence des ajouts catalytiques (dopants) sur la sensibilité et par extension la sélectivité des capteurs aux différents gaz. Les couches sensibles dopées palladiums permettent de mieux dissocier les réponses dues au propane et au CO et les couches sensibles dopées platines permettent de mieux détecter le CO et le NO<sub>2</sub>.
- ✓ La détermination des plages thermiques de fonctionnement optimal pour la discrimination des différents gaz. A haute température, on discriminerait le CO et le propane, à basse température le NO<sub>2</sub>.
- ✓ Par la méthode de normalisation mise en œuvre, nous avons minimisé l'influence de l'humidité relative.

A partir de ces résultats, nous avons alors pu déterminer la procédure expérimentale et la méthodologie de traitement des données les plus aptes à concevoir un détecteur de gaz CO et de le quantifier dans un mélange gazeux.

## PARTIE III

### Le détecteur de gaz : quantification du CO dans les différents mélanges

*Chapitre I : Conception du détecteur de gaz.*

*Chapitre II : Validation du détecteur de gaz et perspectives.*



## Introduction générale

Dans cette partie de notre travail, nous montrerons la faisabilité d'un système de détection de gaz utilisant un seul capteur. A partir de l'analyse des signaux transitoires issus de la détection des gaz par la couche sensible, nous montrerons qu'à l'aide d'une analyse multifactorielle, il est possible de quantifier la concentration du CO dans un mélange gazeux. Cette étude ouvre des perspectives pour l'application à la quantification de nombreux gaz présents dans un mélange.

Ainsi, en accord avec le cahier des charges qui fut la ligne directrice de notre travail, nous montrons la faisabilité de réaliser un détecteur de gaz embarqué, capable de quantifier la concentration de CO quels que soient les interférents dans l'atmosphère.



## Chapitre I

### Conception du détecteur de gaz



Dans ce chapitre, nous nous attacherons à définir les variables principales qui entreront dans le schéma de l'analyse discriminante adapté à l'application visée : quantification du CO dans l'air, en présence de NO<sub>2</sub> et de propane.

A partir des résultats obtenus et développés dans les autres chapitres, nous avons choisi comme détecteur celui constitué par une couche sensible de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire dopée platine (taux de dopant de 4%). Nous nous sommes volontairement limité, compte tenu de la configuration de notre banc de test, à analyser les atmosphères comprenant des concentrations de CO comprises entre 1 et 200 ppm. Notons que cette limite haute pour le CO constitue la limite à ne pas dépasser selon les normes européennes. En ce qui concerne les interférents, au vue du cahier des charges, nous avons gardé constant les concentrations de NO<sub>2</sub> à 1.8 ppm et de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à 150 ppm. Ces valeurs constituent les plus fortes concentrations que nous pouvons atteindre pour se placer dans le pire cas.

Dans une première partie, nous présentons les techniques d'extraction de données et d'analyse et nous justifierons notre choix du schéma décrit sur la figure 1.

Dans une deuxième partie, en nous référant à l'optimisation que nous avons effectué lors de l'étude thermique pulsé, nous présenterons le profil thermique type que nous avons choisi afin de discriminer qualitativement les différents gaz et quantifier la concentration de CO. Par ce biais, nous justifierons les paliers thermiques retenus.

Enfin, dans une dernière partie, nous traiterons des choix des variables discriminantes et nous montrerons l'apport de l'étape de normalisation dans le schéma de l'analyse discriminante.

Sur la figure 1, nous présentons le schéma d'analyse que nous avons utilisé en mentionnant la partie relevant de l'analyse sélective et la partie relevant de l'analyse quantitative.

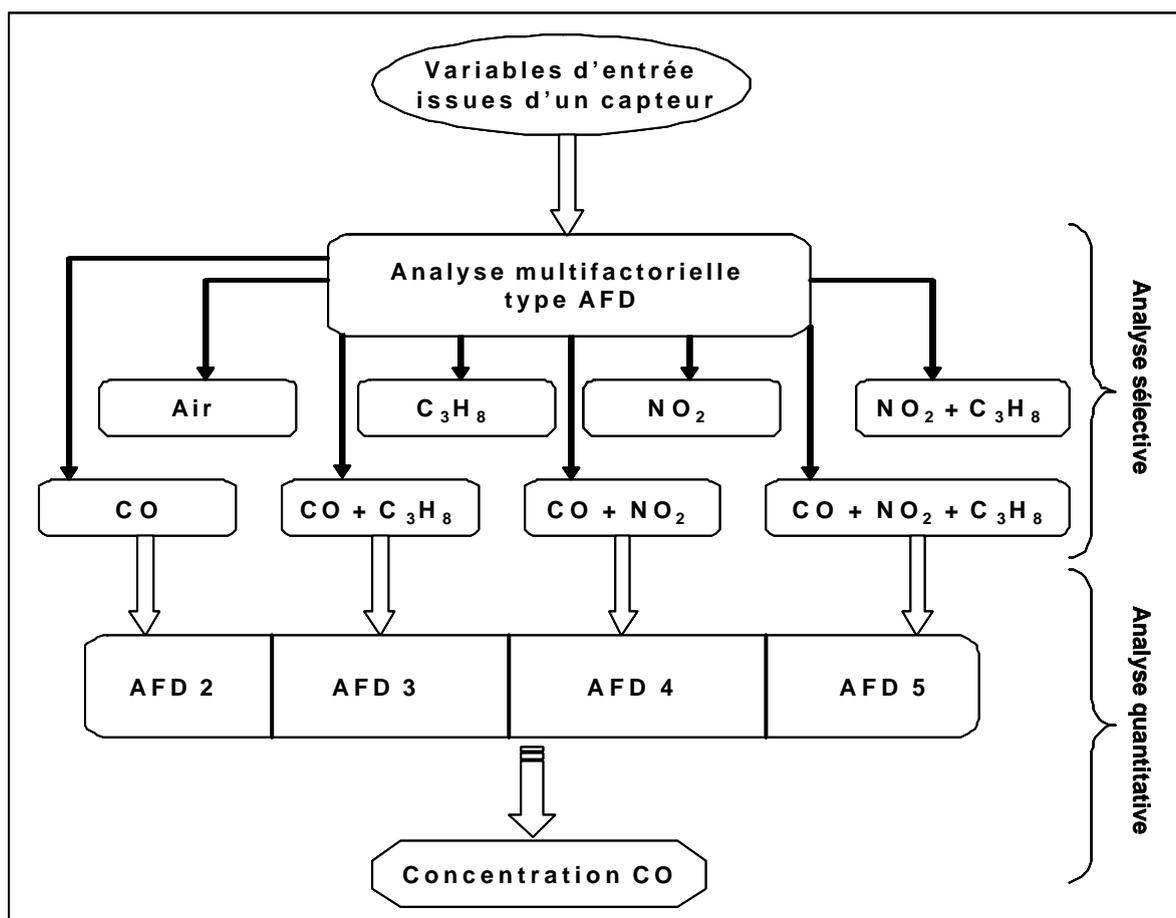


Fig. 1 : Schéma de l'analyse discriminante adapté à notre application.

## I. Les techniques d'extraction de données et d'analyse.

Lorsqu'on veut extraire et analyser des données de tous systèmes de mesure basés sur des capteurs de gaz à oxyde métallique semiconducteur, deux voies principales ont été retenues dans la littérature.

Tout d'abord, ces deux voies ont un point commun constitué par l'analyse multifactorielle qui permet de représenter sur un espace à  $n$  dimensions ( $n$  compris entre 1 et 3) l'ensemble des valeurs de variables issues du système à mesurer ou à traiter. Elle se différencie par le module de reconnaissance des individus analysés par l'analyse multifactorielle.

En annexe D, nous décrivons le principe des méthodes retenues pour l'analyse multifactorielle. Nous pouvons dire ici que ces méthodes de statistiques multifactorielles ont

l'avantage de fournir un résumé de l'ensemble d'un tableau complexe afin de gagner en lisibilité, sans trop engendrer de pertes d'information.

- ✓ Elles fournissent une représentation simple et lisible des informations traitées, afin de faire ressortir les éventuels liens existants entre variables (en terme de corrélation).
- ✓ Elles donnent des indications sur la nature, la force et la pertinence de ces liens.
- ✓ Elles réduisent efficacement le nombre de dimensions géométriques, tout en gardant le plus fidèlement possible les informations contenues dans les données originales.
- ✓ Elles réduisent, par critères pré-établis, l'influence des facteurs d'influence.

Parmi toutes les méthodes de statistiques multifactorielles, l'« Analyse Factorielle Discriminante » (cf. annexe A.2) est celle que nous avons utilisée. En effet, cette méthode, par comparaison aux autres méthodes telles que l'ACP (cf. annexe A.1), a l'avantage d'être une analyse de type « supervisée ». C'est à dire que l'analyse se décompose en deux phases : une phase descriptive qui permet l'apprentissage des variables-individus sur des échantillons d'apprentissage et une phase décisionnelle qui permet d'analyser de nouveaux individus inconnus et les affecter à des classes déjà identifiées lors de la phase descriptive.

Il est essentiel pour notre application, d'avoir en temps « réel », le type de gaz à détecter et sa concentration. Ceci implique d'avoir dans notre système un module de reconnaissance des individus (gaz) analysés par l'AFD. Cette reconnaissance est effectuée soit par l'utilisation des réseaux de neurone [98, 99, 100, 101], part de la logique floue [102, 103] ou encore par quantification vectorielle suivie d'un arbre de décision [82].

Parmi ces différentes méthodes de reconnaissance, nous avons choisi d'utiliser une quantification vectorielle suivie d'un arbre de décision car elle pourra être implémentée dans un microprocesseur gérant tout notre système de détection.

## II. Le profil thermique utilisé.

Les études portées dans les chapitres précédents nous ont guidé dans le choix du profil thermique optimal, car en effet, nous voulons un profil composé de paliers thermiques qui puissent, d'une part, être capable de discriminer chaque groupe de mélanges gazeux, d'autre

part, de quantifier la concentration de CO dans les mélanges composés de celui-ci et des gaz NO<sub>2</sub> et propane.

Pour effectuer ce choix, nous nous sommes appuyés sur l'analyse en composante principale qui nous permet d'observer l'influence de chaque palier thermique sur la discrimination en terme de lien, de force et de séparation des groupes d'individus. Les variables d'entrée sont les différents points de mesure issus de la réponse du capteur, sur chaque variation de température, obtenus dans l'étude précédente.

La figure II.1 présente le profil thermique résultant de cette étude, spécifique à la détection et la quantification du CO.

Pour l'analyse sélective des gaz, seuls les paliers numérotés de 2 à 6 sont essentiels car comme nous l'avons montré dans le chapitre consacré à la réponse des capteurs en régime pulsé, le NO<sub>2</sub> est mieux discriminé aux températures basses lors d'un front thermique descendant. Le CO quant à lui est mieux discriminé aux températures hautes lors d'un front thermiques montant et le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est visible aux températures moyennes.

En ce qui concerne l'analyse quantitative, les paliers 1, 4 et 5 sont suffisants pour quantifier le CO. Il est à noter que si nous avions souhaité quantifier le NO<sub>2</sub> ou le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, nous aurions du choisir des paliers thermiques différents, non recherchés ici.

En outre, on constate qu'avec un tel profil thermique, notre système est à basse consommation énergétique, car la puissance consommée moyenne par la résistance chauffante est de 50mW.

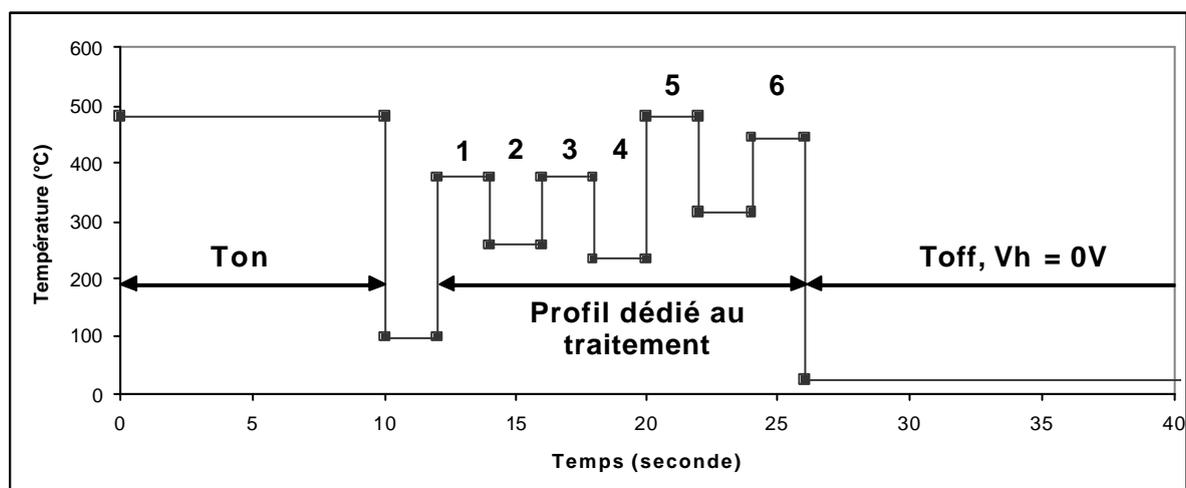


Fig. II.1 : Profil thermique utilisé et appliqué sur la couche sensible.

### III. Les conditions de test.

Dans le tableau III.1 ci-dessous, nous indiquons le plan d'expérience que nous avons mis en œuvre.

Ce plan est constitué de 9 étapes, elles-mêmes divisées en 5 séquences répétées une vingtaine de fois (le profil thermique, porté sur la figure II.1), est répété vingt fois pour la même condition gazeuse). Les dix premières répétitions servent à stabiliser les conditions d'analyse en terme de flux et concentrations pour chaque gaz ou mélange de gaz. Les dix dernières répétitions, pour lesquelles sont stables les conditions atmosphériques, constituent l'étape d'apprentissage permettant à optimiser le détecteur, qui sera développé par la suite.

En outre, nous montrerons dans les paragraphes suivants que les indications fournies lors des dix dernières répétitions permettent de valider de manière dynamique le détecteur de gaz.

Il est important de noter que chaque mélange est suivi d'une étape de « purge » sous air synthétique humide.

Tab. III.1 : Table des différents mélanges gazeux avec un taux d'humidité relative de 50% et sous un flux total de 500 cc/min.

N°	N° séquence	Concentration CO	Concentration NO <sub>2</sub>	Concentration C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
1	1	-	-	-
	2	200	-	-
	3	-	-	150
	4	-	1.8	-
	5	-	1.8	150
<i>Purge en air humide 50%</i>				
2	1	1	-	-
	2	5	-	-
	3	10	-	-
	4	30	-	-
	5	50	-	-
3	1	75	-	-
	2	100	-	-
	3	150	-	-
	4	175	-	-
	5	200	-	-
<i>Purge en air humide 50%</i>				

4	1	1	-	150
	2	5	-	150
	3	10	-	150
	4	30	-	150
	5	50	-	150
5	1	75	-	150
	2	100	-	150
	3	150	-	150
	4	175	-	150
	5	200	-	150
<i>Purge en air humide 50%</i>				
6	1	1	1.8	-
	2	5	1.8	-
	3	10	1.8	-
	4	30	1.8	-
	5	50	1.8	-
7	1	75	1.8	-
	2	100	1.8	-
	3	150	1.8	-
	4	175	1.8	-
	5	200	1.8	-
<i>Purge en air humide 50%</i>				
8	1	1	1.8	150
	2	5	1.8	150
	3	10	1.8	150
	4	30	1.8	150
	5	50	1.8	150
9	1	75	1.8	150
	2	100	1.8	150
	3	150	1.8	150
	4	175	1.8	150
	5	200	1.8	150

#### IV. Etude sur les variables discriminantes.

Après visualisation des paliers thermiques utiles à la discrimination des gaz par l'ACP, nous avons appliqué l'AFD pour affiner la phase d'apprentissage du détecteur.

Rappelons que nous décomposons notre étude en deux parties : l'analyse sélective et l'analyse quantitative.

#### IV.1 Apprentissage des données : analyse qualitative.

En annexe D, nous avons développé une étude spécifique sur l'analyse sélective montrant, par comparaison avec les résultats tirés de la littérature, l'apport de notre méthode de normalisation des résistances (conductances) des capteurs sur la discrimination des gaz contenus dans un mélange.

Afin d'illustrer la démarche que nous avons suivie, nous rappelons ici (*cf.* figure IV.1) la réponse d'un capteur pour un échelon de température croissant variant de 110 à 480°C. On constate que lors du palier thermique d'une durée de deux secondes, la partie la plus intéressante du transitoire se situe au tout début pour des temps inférieurs à 650 ms. Au delà, les réponses de résistances normalisées se confondent progressivement et n'apportent que peu d'informations.

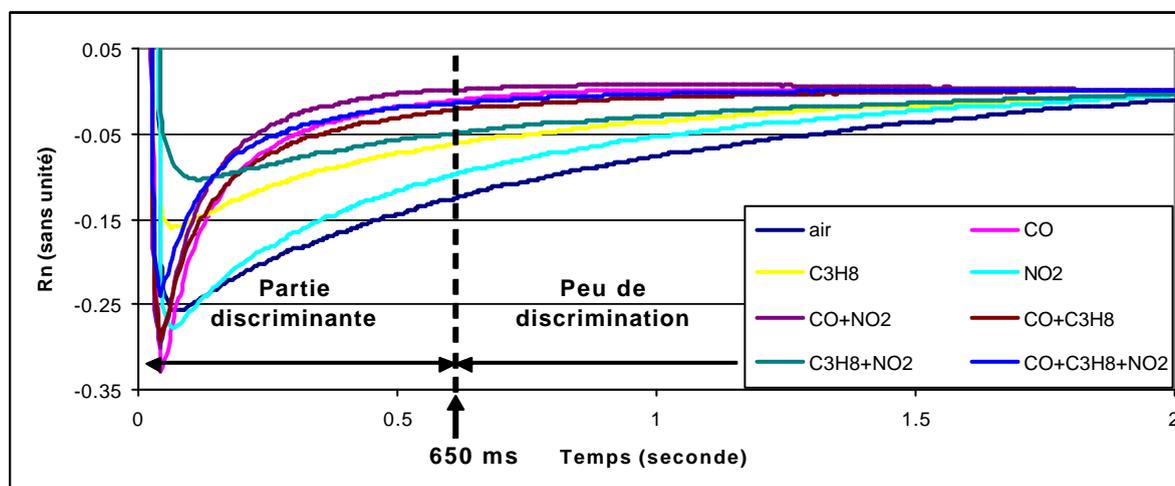


Fig. IV.1 : Réponse du capteur pour un palier thermique variant de 230 à 480°C.

Dans cette étude, nous sommes confrontés aux problèmes de la taille de la matrice d'apprentissage donc du nombre de points de mesure pris en compte par palier thermique lors de l'application du profil thermique visualisé par l'ACP et porté sur la figure II.1.

Nous souhaitons, pour l'analyse qualitative et quantitative, garder le pas d'enregistrement, réduire le temps de calcul et conserver la même plage temporelle. Ces

différentes contraintes nous ont permis de choisir vingt points de mesure par palier afin d'avoir la meilleure discrimination.

Cette réponse du capteur pendant ces 650 ms est caractérisée par trois paramètres principaux qui sont :

- ✓ La forme du transitoire (définie par 20 points pris tous les 32.5 ms)
- ✓ L'amplitude du pic (définie à partir de la recherche d'extremum)
- ✓ Le temps d'apparition de ce pic.

Nous avons appliqué l'AFD en tenant compte séparément de ces paramètres pour analyser leurs poids respectifs puis nous donnerons le résultat final obtenu en tenant compte de tous ces paramètres.

Sur la figure IV.2, nous avons rassemblé les résultats de l'analyse AFD lorsqu'on prend en compte le seul paramètre « forme » du transitoire. On constate que si la majorité des gaz sont bien discriminés, on ne peut séparer correctement le  $\text{NO}_2$  et les mélanges de  $\text{NO}_2$ .

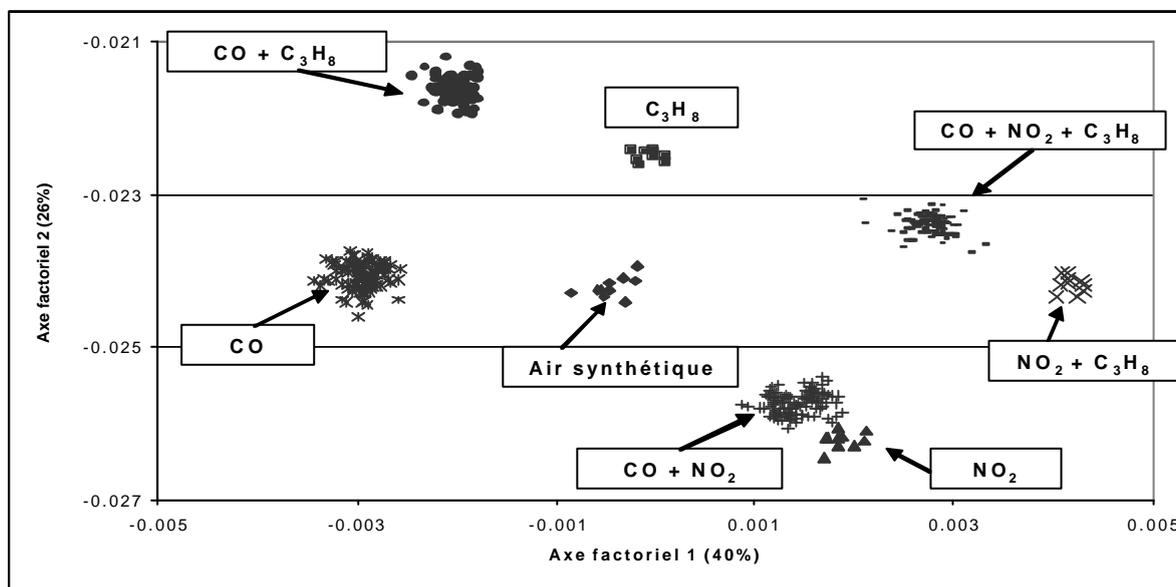


Fig. IV.2 : Résultat de l'AFD avec variable forme.

Pour analyser l'influence de l'amplitude des pics et de leurs temps d'apparition sur les transitoires, nous avons développé un algorithme simple d'implémentation dans un microprocesseur qui minimise le temps d'exécution (cf. annexe E).

La figure IV.3 donne le résultat obtenu avec ces paramètres. Nous constatons que, si on n'arrive pas clairement à distinguer les différents mélanges contenant du  $\text{NO}_2$ , il est plus facile de discriminer les gaz contenant du  $\text{NO}_2$ , des autres gaz.

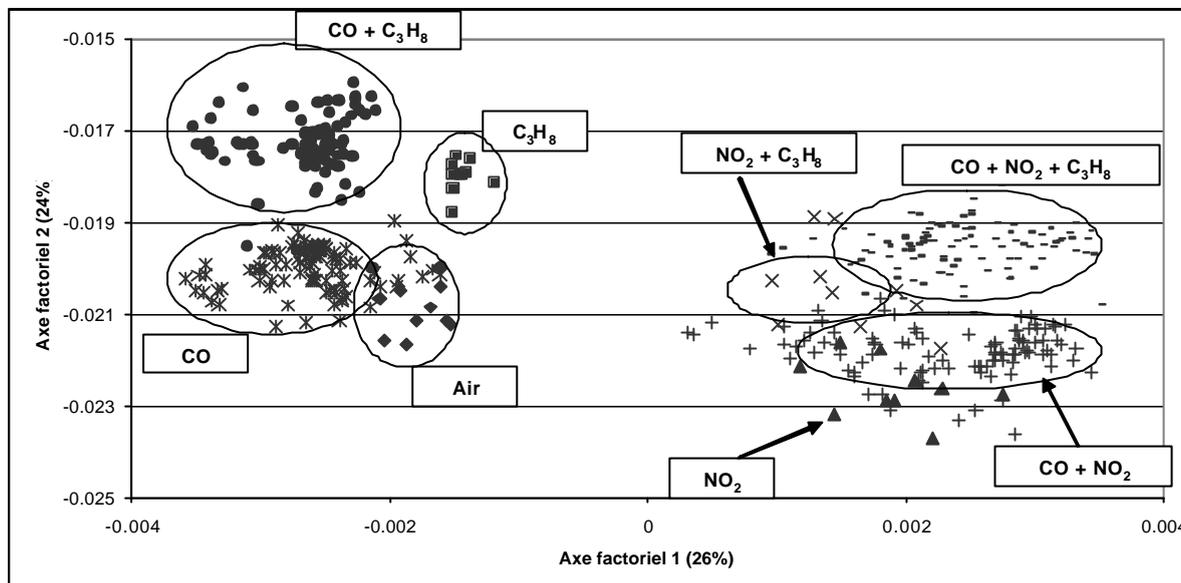


Fig. IV.3 : Résultat de l'AFD avec variable temps + extremum.

En prenant les trois types de variables discriminantes (20 premiers points + extremum + temps de pic), alors on obtient les résultats finaux de la figure IV.4. Tous les gaz ou mélanges gazeux sont bien distingués avec de très bons résultats de discrimination :

- Les pourcentages de discrimination ont été augmentés sur chaque axe factoriel.
- Les écart-types, pour chaque axe factoriel, entre chaque groupe d'individus a été lui aussi augmenté au fur et à mesure que l'on augmente les variables discriminantes comme le montre la figure IV.5.
- Enfin, la dispersion des individus dans chaque groupe d'espèce est réduite. Sur les figures IV.6 et IV.7, nous avons porté, pour chaque axe factoriel, la dispersion pour chaque groupe d'espèce gazeuse.

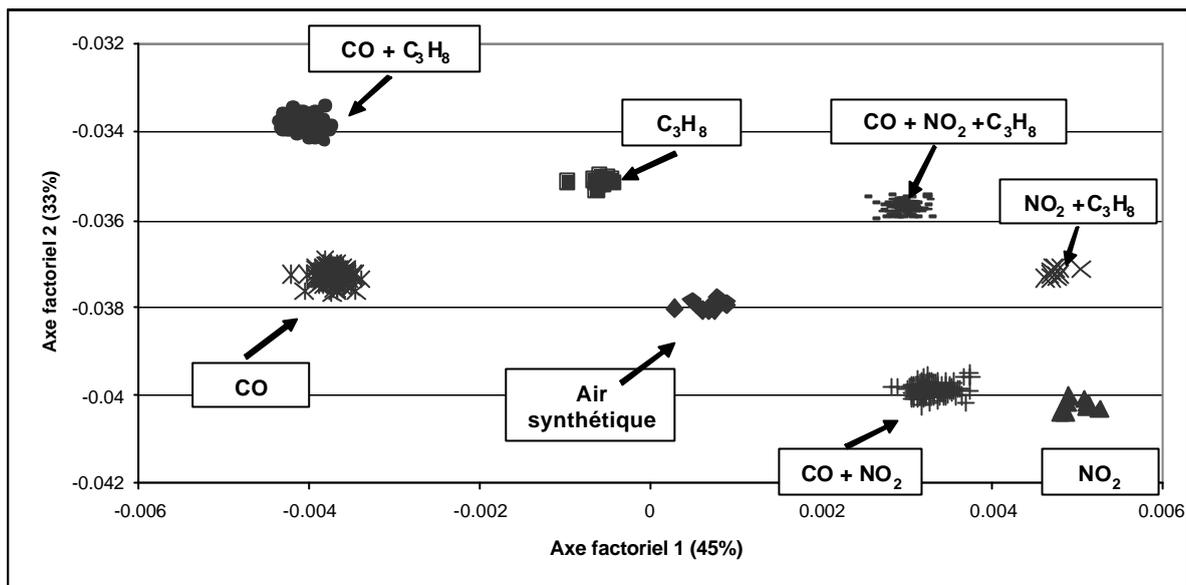


Fig. IV.4 : Résultat de l'AFD avec association forme + (temps+extremum).

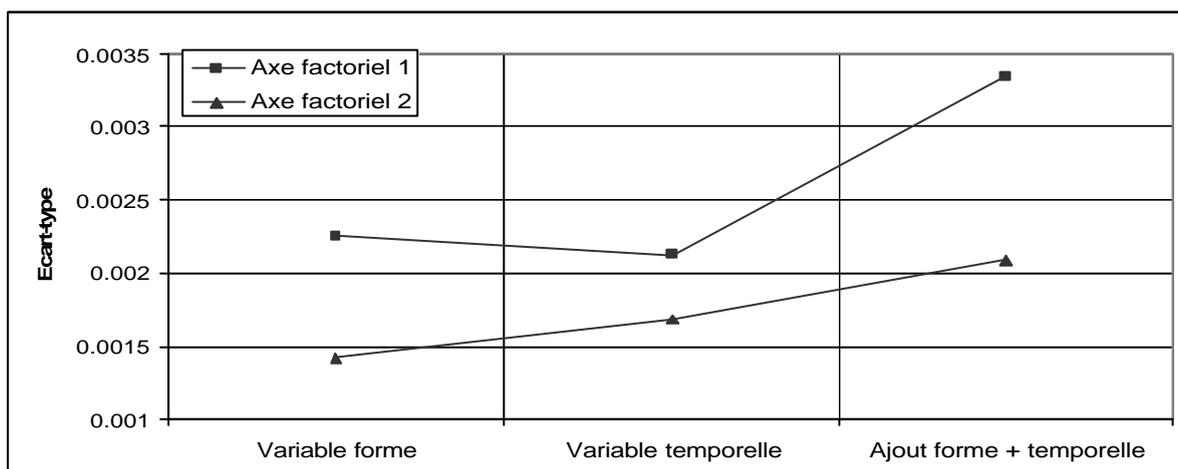


Fig. IV.5 : Ecart-type entre chaque groupe suivant les variables utilisées pour l'analyse AFD.

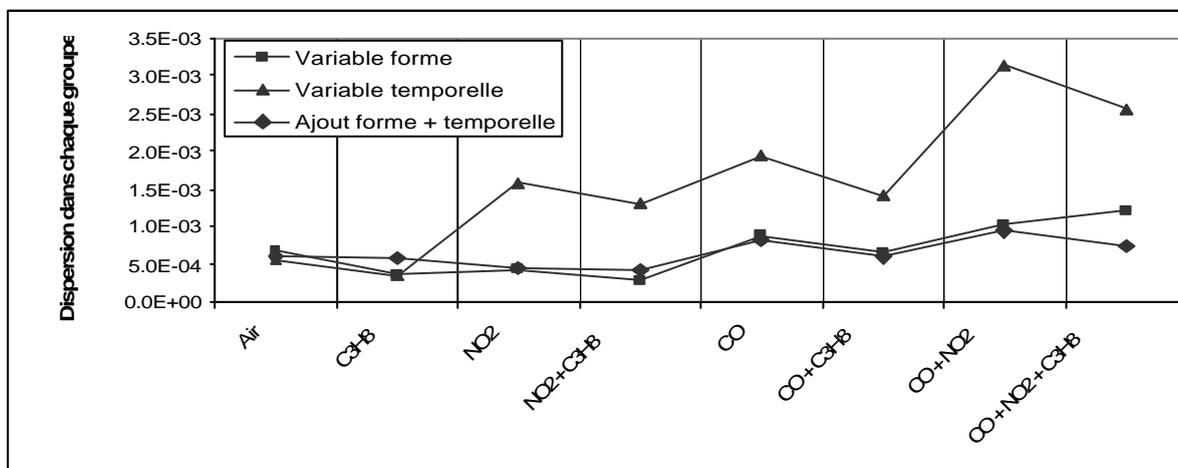


Fig. IV.6 : Dispersion dans chaque groupe pour l'axe factoriel 1.

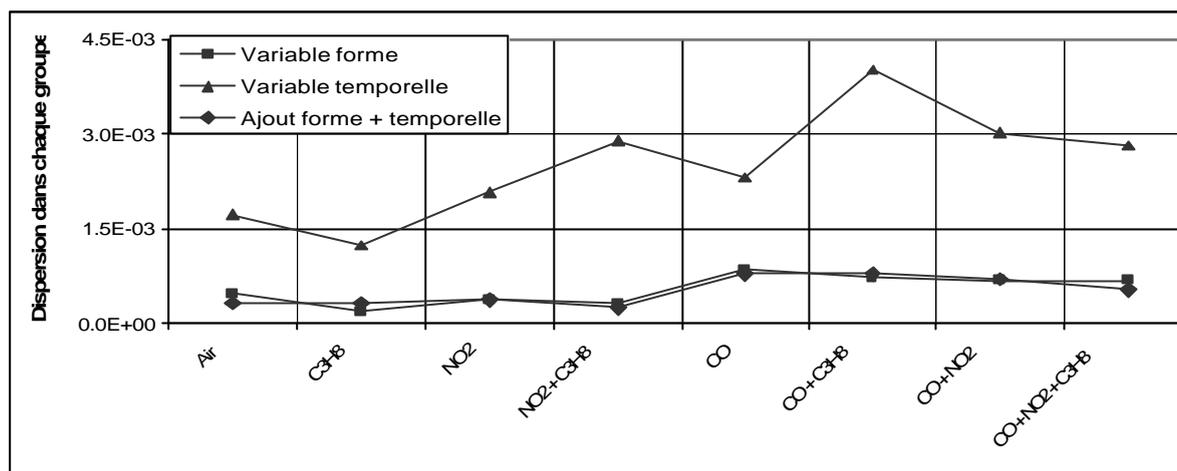


Fig. IV.7 : Dispersion dans chaque groupe pour l'axe factoriel 2.

On constate que si la prise en considération de la variable temps donne peu d'indication sur la dispersion dans chaque groupe, elle n'influe pas sur le résultat final, puisque c'est le paramètre forme qui est prédominant.

Notons que cette analyse permet de dissocier tous les mélanges composés de CO quelle que soit la concentration de ce gaz (1 à 200 ppm).

## IV.2 Apprentissage des données : analyse quantitative.

Pour l'analyse quantitative dédiée à la discrimination de la concentration du CO dans les mélanges, on utilise les trois paliers thermiques (1, 4 et 5) précédemment définis. De même, comme nous l'avons dit, nous gardons la même gamme temporelle du transitoire et le même nombre de points de mesure.

Les résultats de l'analyse AFD obtenus pour chaque gaz et les mélanges de gaz sont portés sur les figures IV.8 à IV.11. On constate que pour le CO seul et le CO mélangé au propane, on arrive à distinguer 1 ppm de CO, par contre, pour les autres mélanges, le minimum de détection se situe aux environs de 5 ppm puisque les points associés à 1 et 5 ppm sont très proches. Dans tous les cas où la détection est possible, on constate que cette technique permet de bien séparer les différentes concentrations de CO quel que soit le mélange gazeux et ce avec une très faible dispersion au sein de chaque groupe (10 points quasi-confondus). Autrement dit, on peut dire que le capteur associé au système de traitement des données mis en œuvre est précis.

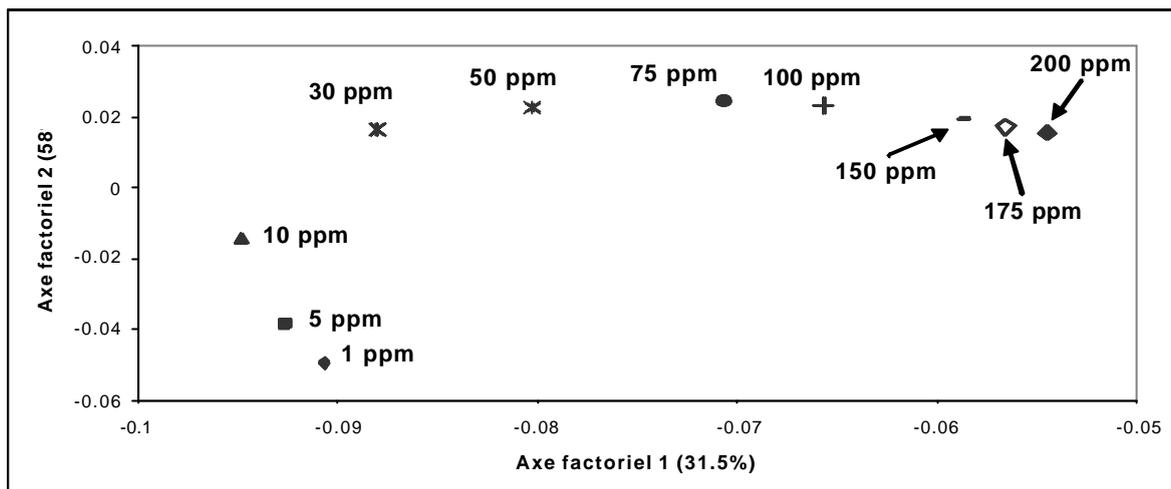


Fig. IV.8 : Résultat de l'AFD pour la concentration de CO seul.

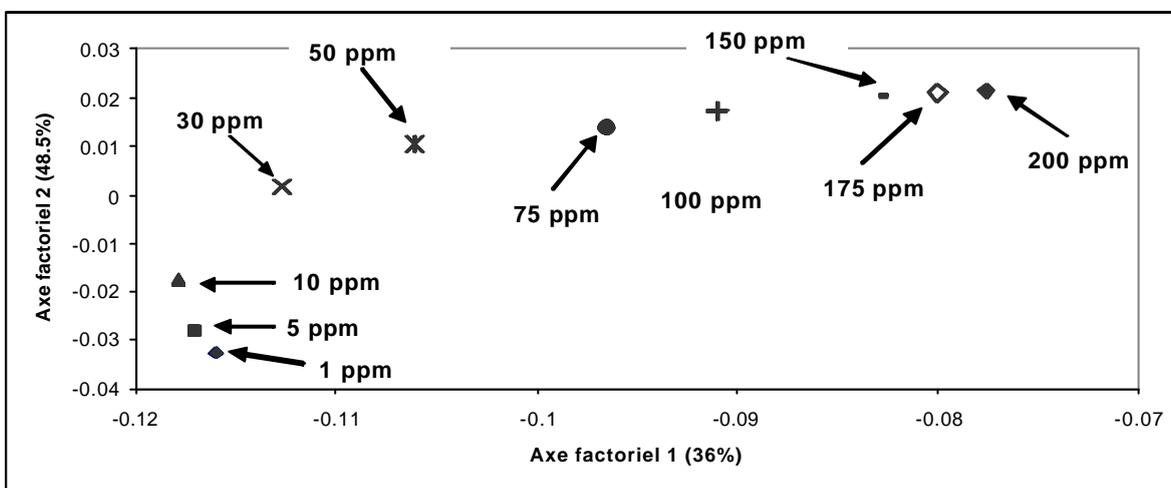


Fig. IV.9 : Résultat de l'AFD pour la concentration de CO mélangé au propane.

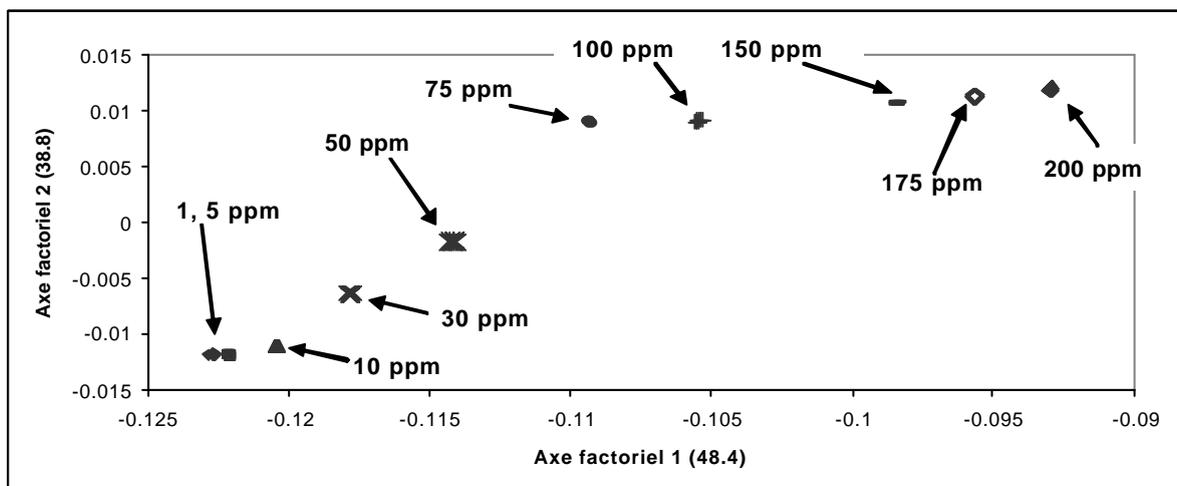


Fig. IV.10 : Résultat de l'AFD pour la concentration de CO mélangé au NO<sub>2</sub>.

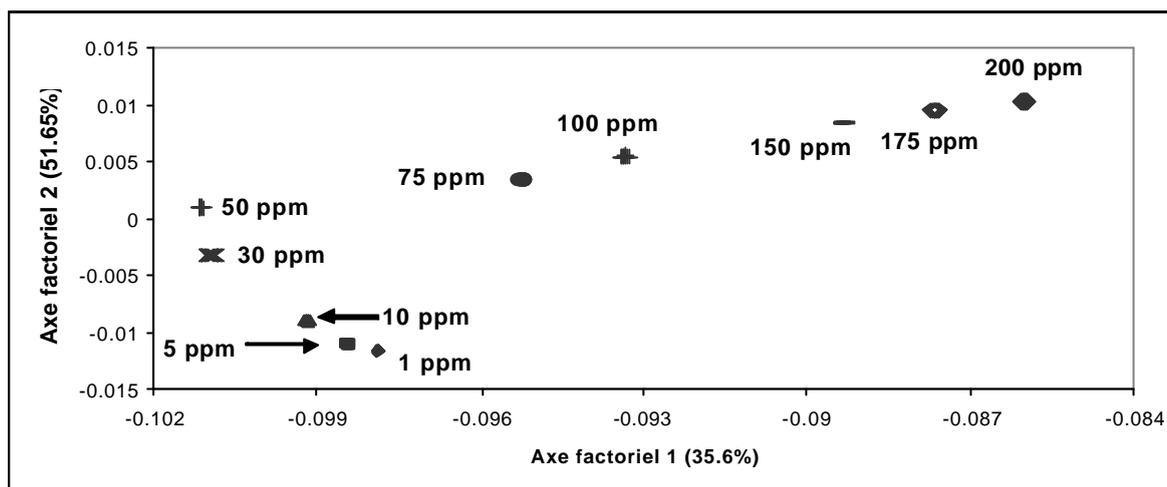


Fig. IV.11 : Résultat de l'AFD pour la concentration de CO mélangé au NO<sub>2</sub> et propane.

## V. Méthode de classification dédiée au traitement du signal par microprocesseur.

Par l'AFD, nous avons visualisé les différents mélanges de gaz et la concentration du CO dans chaque mélange. Il est nécessaire, pour un système complet géré par un microprocesseur de lui fournir les outils permettant de reconnaître chaque groupe d'espèce et dans chaque mélange la concentration du CO.

Pour ce faire, nous avons développé la méthode de quantification vectorielle suivie d'un arbre de décision. Cette méthode simple requière peu de calculs et permet une vitesse d'exécution rapide de l'ordre de la ms.

### V.1 Méthode de discrimination qualitative.

On découpe le plan factoriel, issu de l'AFD, en séparant au mieux les 8 groupes d'espèces gazeuses par des régressions linéaires. Les coefficients directeurs et la valeur des ordonnées à l'origine de chaque droite sont ensuite utilisés dans un arbre de décision.

Sur la figure V.1, nous portons les résultats de l'AFD donnant les coordonnées de chaque centroïde, correspondant aux espèces gazeuses, et leurs dispersions. De ceci, on sépare au mieux les différents groupes à l'aide des 5 régressions linéaires calculées par les médianes entre chaque groupe d'espèce.

Sur la figure V.2, nous représentons l'arbre de décision utilisé. Le couple X1 et Y1 correspond à un nouvel individu à déterminer. Les coordonnées de ce nouvel individu (X1 et Y1) sont calculées à l'aide de la matrice des vecteurs propres issue, lors de l'apprentissage, de l'analyse AFD.

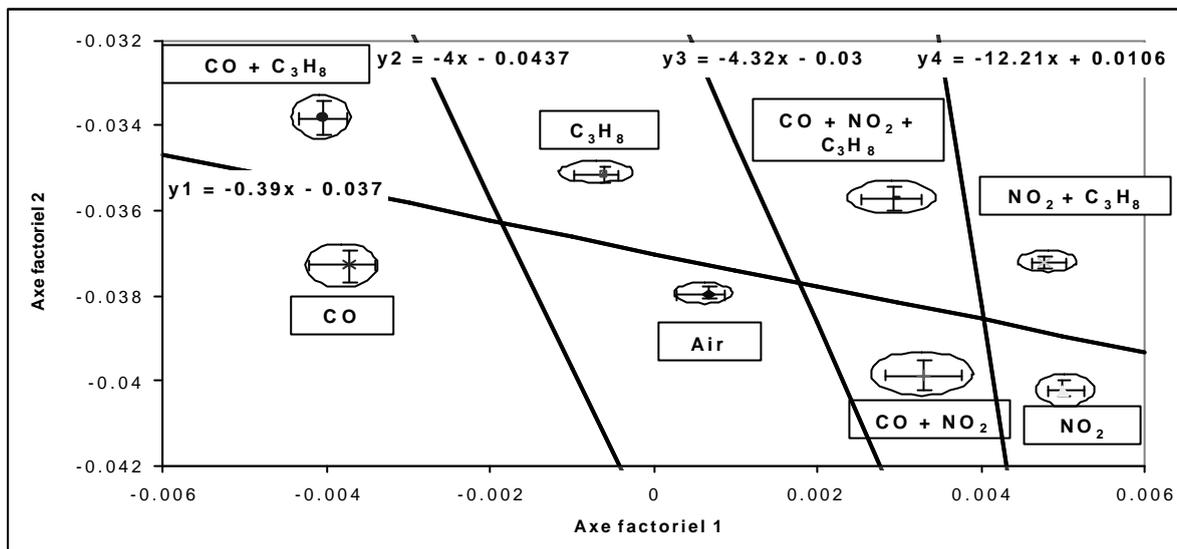


Fig. V.1 : Discrimination des mélanges à l'aide d'une quantification vectorielle.

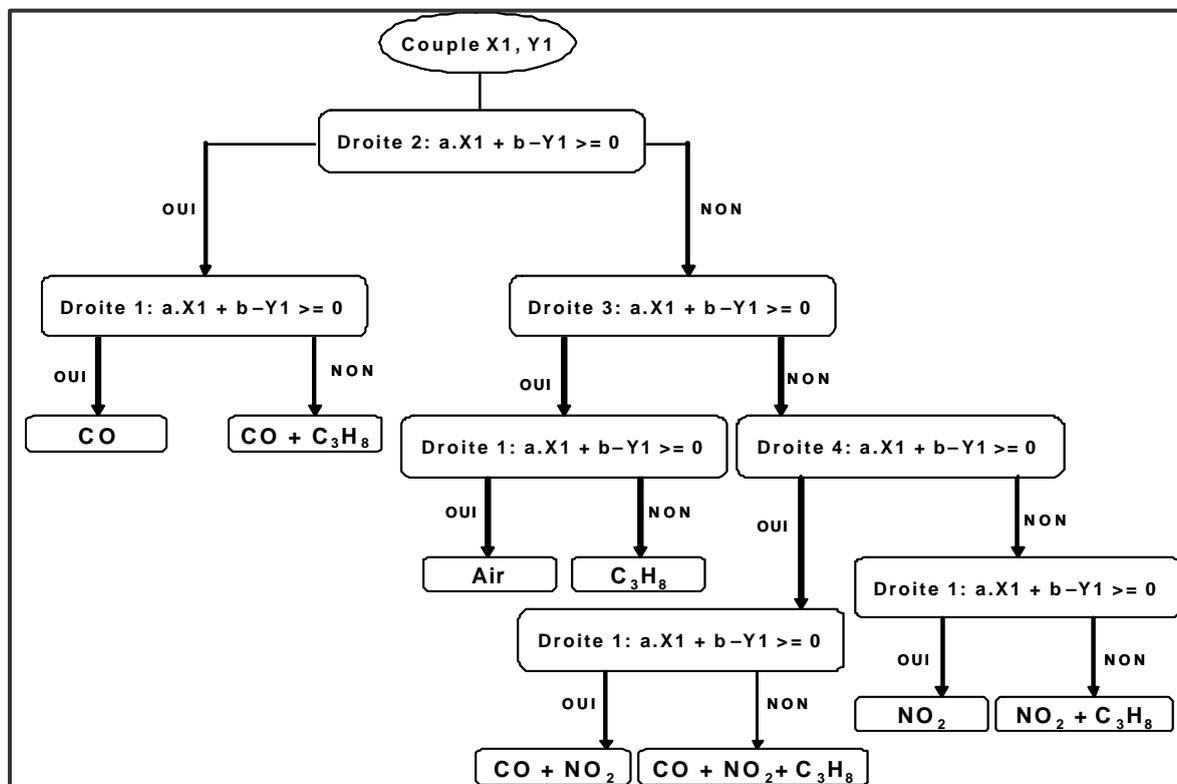


Fig. V.2 : Algorithme de l'arbre de décision.

Suivant les coordonnées trouvées (l'emplacement de X1 et Y1), on pourra alors définir de quel mélange de gaz il s'agit.

## V.2 Méthode de discrimination quantitative.

La discrimination quantitative peut se réaliser par différentes méthodes. En effet, nous pouvons, soit détecter des seuils de concentration tels qu'il est préconisé dans la norme Européenne EN50291 (Norme environnementale dédié à la concentration de CO), soit discriminer la concentration directe par l'utilisation d'une régression polynomiale.

Dans le cas de détection d'un seuil de concentration, nous pouvons employer la même méthode utilisée précédemment lors de la discrimination qualitative. Cependant, compte tenu de nos bons résultats, nous pouvons quantifier la concentration de CO en utilisant une régression polynomiale.

Pour ce faire, nous reprenons les expériences des figures IV.7 à IV.10. Sur ces figures, on constate que l'axe factoriel 2 permet de distinguer entre les faibles concentrations de CO et les moyennes et hautes concentrations de CO. De cela, nous avons choisi de développer quatre algorithmes déterminant si l'on est en basse ou haute concentration.

Sur les figures V.3 à V.6, nous représentons les différentes régressions d'ordre 2 pour chaque mélange gazeux.

Nous avons choisi d'utiliser une régression d'ordre 2 qui donne de meilleurs résultats qu'une régression linéaire, cependant, il est aussi possible d'utiliser une régression linéaire par morceau. Le choix de la méthode de régression sera imposé par les performances du  $\mu P$  employé, afin d'obtenir les meilleurs compromis entre la vitesse de détection, conditionnée par le nombre de calcul, et le niveau minimum de détection voulu.

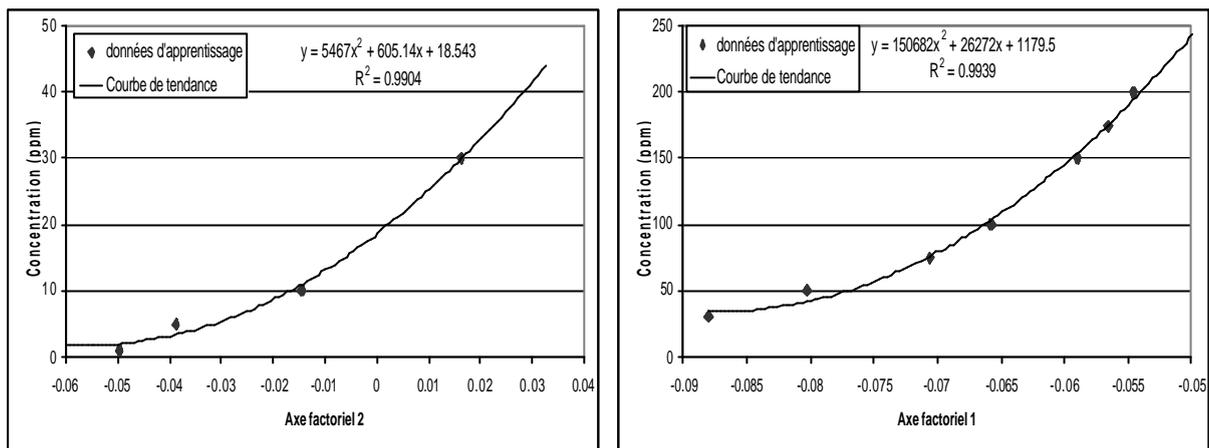


Fig. V.3 : A gauche, régression basse concentration, à droite, régression haute concentration.  
Cas du CO seul.

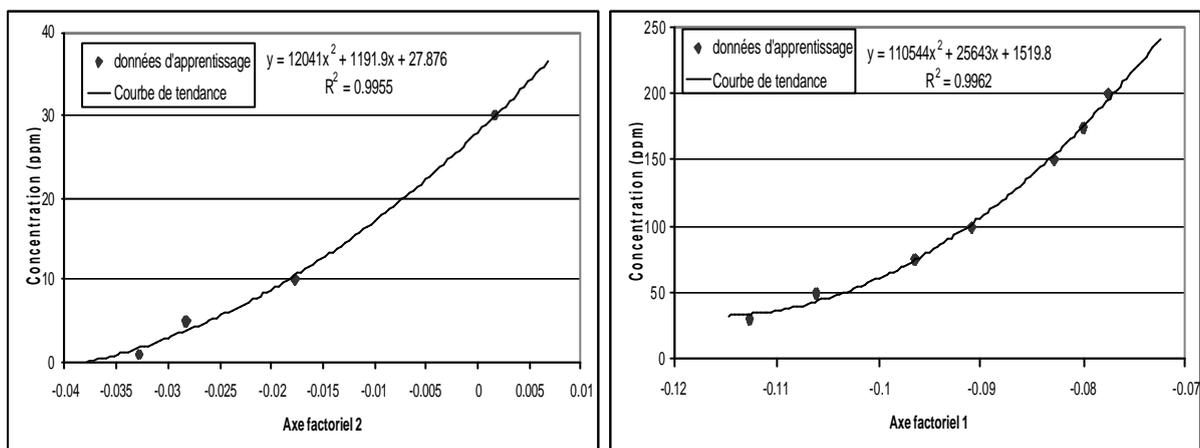


Fig. V.4 : A gauche, régression basse concentration, à droite, régression haute concentration.  
Cas du CO mélangé au propane.

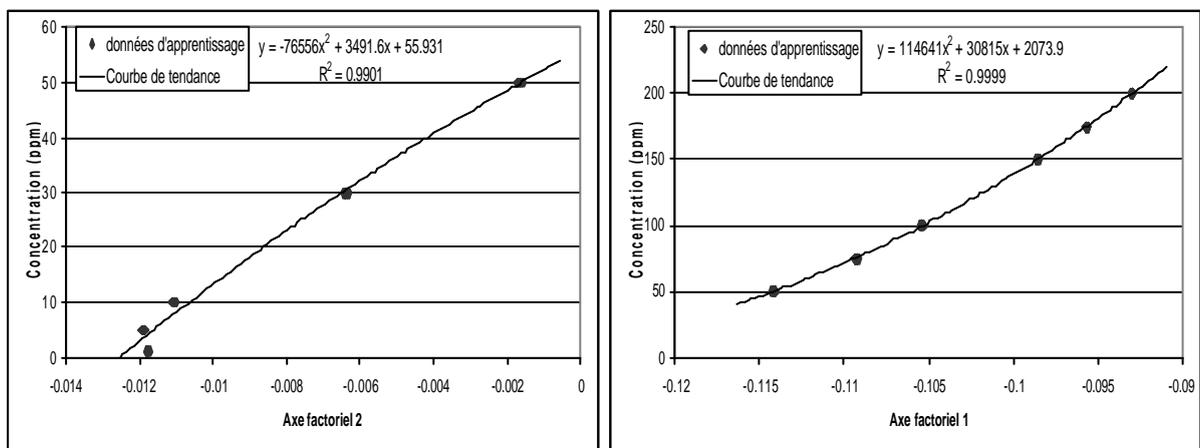


Fig. V.5 : A gauche, régression basse concentration, à droite, régression haute concentration.  
Cas du CO mélange au NO<sub>2</sub>.

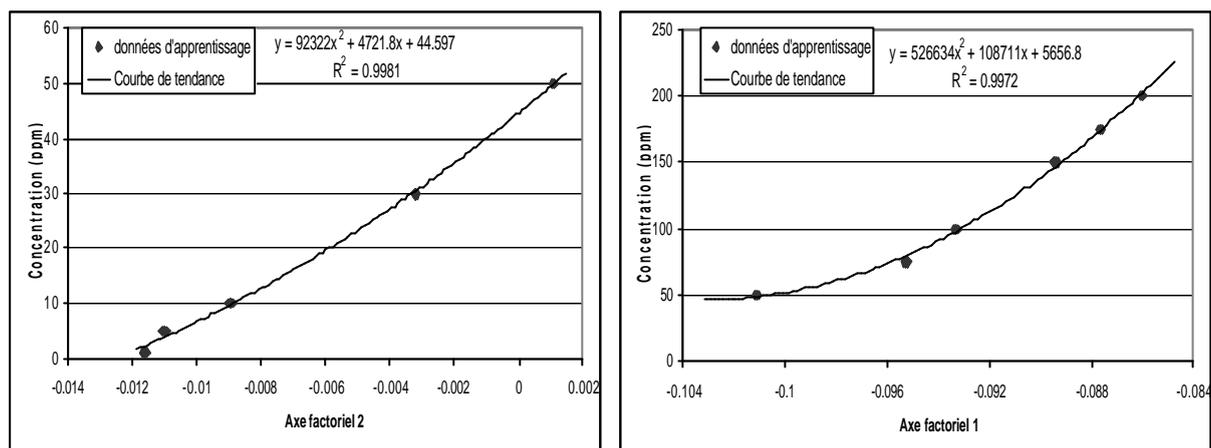


Fig. V.6 : A gauche, régression basse concentration, à droite, régression haute concentration.

Cas du CO mélangé au NO<sub>2</sub> et propane.

## ***Conclusion***

Dans cette étude, à partir des données issues des chapitres précédents, nous avons déterminé le profil thermique à appliquer sur le capteur platine qui nous permettra de discriminer et quantifier le CO présent dans un mélange gazeux. Cette discrimination et quantification sont effectuées par le traitement des réponses transitoires à l'aide de l'analyse multifactorielle suivie de la quantification vectorielle et d'un arbre de décision.

Le résultat le plus marquant de cette étude est constitué par la possibilité de détecter une concentration inférieure ou égale à 5 ppm de CO dans un mélange complexe comportant le NO<sub>2</sub> et le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Par ailleurs, bien que nous ne soyons pas intéressés à la quantification du NO<sub>2</sub> et du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, nous avons pu, par la méthodologie mise en œuvre, discriminer les différents mélanges et déterminer leurs compositions.

## *Chapitre II*

### *Validation du détecteur de gaz et perspectives*

Ce dernier chapitre est consacré à la validation du système de détection du gaz CO qui a été explicité dans le chapitre précédent. Pour ce faire, deux études ont été réalisées : la première consiste à identifier des gaz a priori inconnus et de les rattacher à une espèce gazeuse prédéterminée par l'apprentissage. La seconde étude consiste en une généralisation de la méthode à partir des données d'un autre capteur de gaz fabriqué avec la même technologie que le capteur qui a servi d'étalon.

En effet, nous avons vu dans le paragraphe V du chapitre I de la partie 2, que les capteurs de gaz vieillissaient dans le temps ce qui entraîne une chute progressive de la sensibilité relative et donc demande son remplacement. Pour une application industrielle, il faut que le système global de détection, préalablement étalonné, puisse donner des résultats similaires lorsque le capteur est remplacé. Si tel était le cas, notre système serait alors « universel » (valable quel que soit le capteur de même type). Sinon, il faut compter sur un étalonnage capteur à capteur ce qui est difficilement viable.

## I. Validation dynamique du détecteur de gaz.

### I.1 Cas de la sélectivité.

Sur les figures I.1 et I.2 ci-dessous, nous avons porté les coordonnées des centroïdes et de l'écart-type, associés à chaque groupe d'espèce gazeuse, qui ont été calculés lors de l'apprentissage des données.

Les différents points ajoutés sur cette figure sont issus des dix premières répétitions de l'expérience décrite dans le paragraphe III du premier chapitre de cette partie. Nous avons dit qu'elles permettaient de valider en dynamique le système de détection mis au point. En effet, si nous examinons notre plan de travail (*cf.* tableau III.1) dans la première séquence, nous passons de l'air au CO, puis éteignons l'injection de CO et nous injectons du propane, enfin nous éteignons le propane et nous injectons du NO<sub>2</sub>.

Pour cette expérience, nous ne connaissons que les valeurs finales des concentrations de gaz. Au niveau temporel, nous n'avons aucune indication sur le mélange. On constate que :

- ✓ les points correspondant à l'air sont positionnés dans le secteur où est placé le centroïde de l'air, ce qui nous indique que nous avons alors éliminé les problèmes qui aurait pu être liés au flux gazeux.
- ✓ les points correspondant à la transition CO-propane se déplacent du CO vers le propane (flèche 1). Le parcours ne passe par aucun autre mélange gazeux, il suit la frontière séparant les groupes d'espèce. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus précédemment, car les centroïdes de l'espèce  $\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_8$  ont été obtenus par un apprentissage à concentration de propane fixe. Le système de détection a reconnu tout de même que le mélange gazeux contenait du propane dont la concentration augmentait et du CO dont la concentration diminuait.
- ✓ Il en est de même pour le parcours du propane vers le  $\text{NO}_2$ . Ce parcours est illustratif et nous voyons que le système de détection suit parfaitement les frontières des différents domaines gazeux déterminés par l'apprentissage

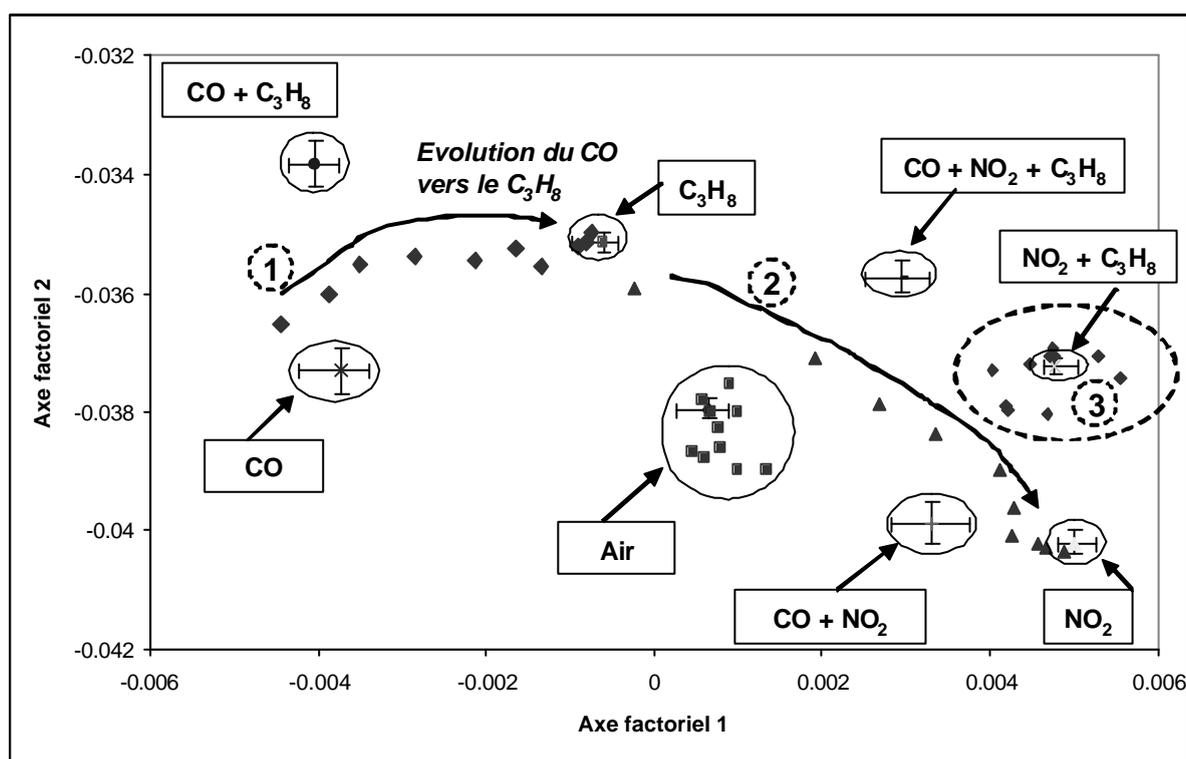


Fig. I.1 : Ajout des nouveaux individus air, propane,  $\text{NO}_2$  et mélange  $\text{NO}_2$  et propane, dans le plan factoriel.

La figure I.2 est illustrative des séquences de 2 à 9 du tableau III.1. Comme entre chaque séquence nous avons purgé notre banc de mesure avec de l'air à 50% d'humidité, les

séquences vont donc de l'air vers les gaz ou mélange de gaz. Ceci apparaît clairement sur la figure I.2 où les parcours sont différenciés et suivent les limites des domaines.

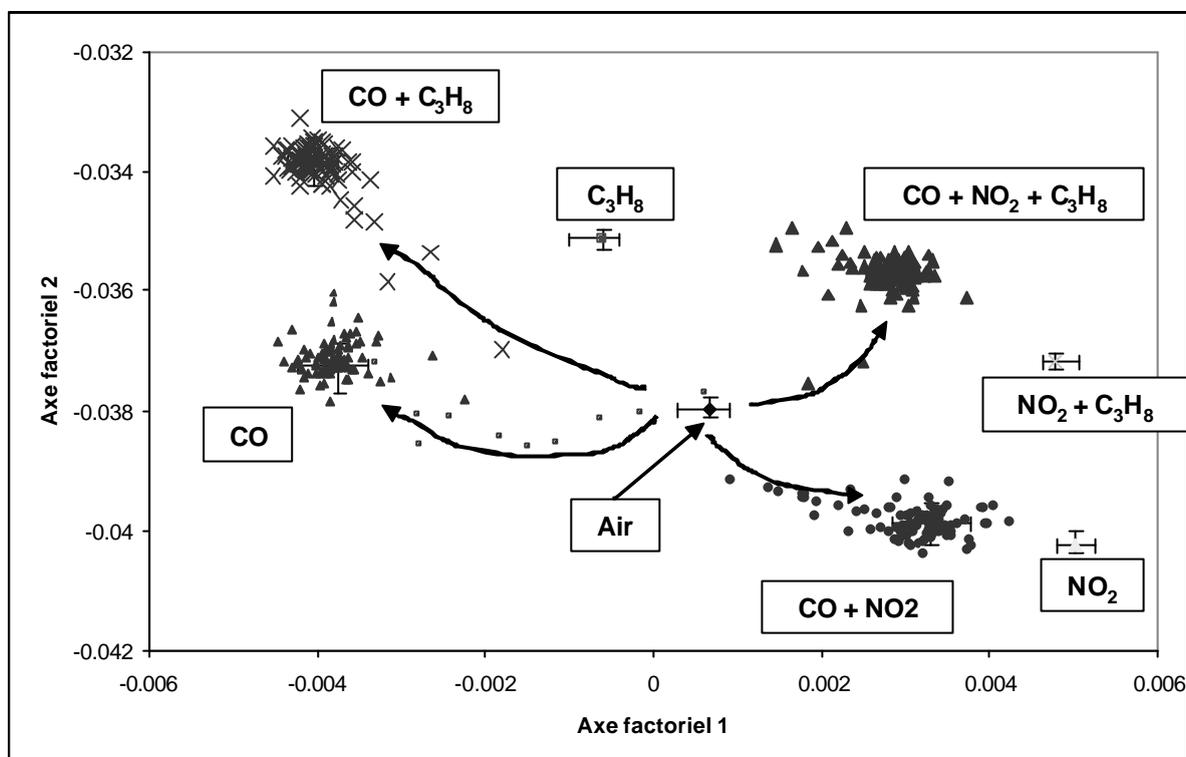


Fig. I.2 : Ajout des nouveaux individus correspondants aux différents mélanges composés de CO.

En conclusion avec cette étude, nous pouvons dire que ce système de détection est capable de comprendre des informations non apprises lors de l'étape d'apprentissage. Lors de l'évolution d'une concentration d'un gaz vers un autre gaz, il comprend qu'il ne doit pas associer ces nouveaux individus inconnus à un mélange gazeux. Ainsi, le chemin choisi passe par les frontières de chaque groupe d'espèces gazeuses.

## I.2 Cas de la sensibilité au CO.

Pour quantifier la concentration de CO, lorsqu'on passe d'une faible concentration (1 ppm) à une forte concentration (200 ppm), nous utilisons les dix premières répétitions associées maintenant aux trois paliers thermiques déterminés dans le chapitre précédent.

Sur les figures I.3 à I.6, nous positionnons les centroïdes correspondant à chaque

concentration de CO donnés par l'apprentissage, pour chaque mélange, puis on place les nouveaux individus inconnus dans le plan factoriel.

On suit l'évolution de la concentration de CO en passant par les différents centroïdes.

Néanmoins, nous relevons une erreur entre 50 ppm et 75 ppm sur les quatre graphes. L'expérience s'étalant sur plusieurs heures le banc de mesure, de part sa constitution, ne pouvant gérer la dynamique complète entre 1 ppm et 200 ppm de CO, il est nécessaire de réinitialiser l'injection des gaz à partir de 75 ppm. Ainsi, à ce niveau une erreur peut intervenir due à la non stabilisation des différents gaz.

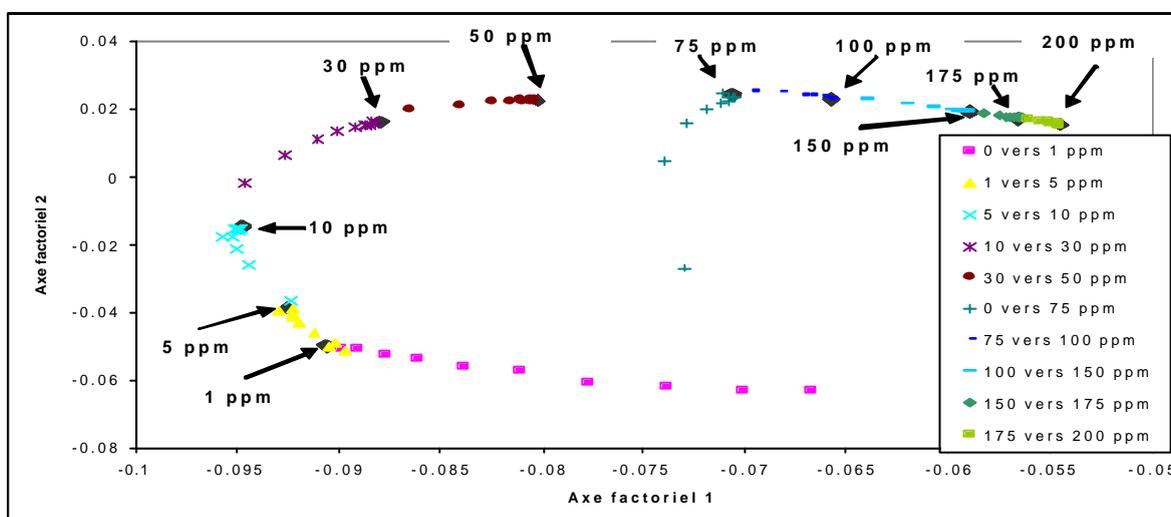


Fig. I.3 : Evolution des concentrations de gaz. Cas du CO seul.

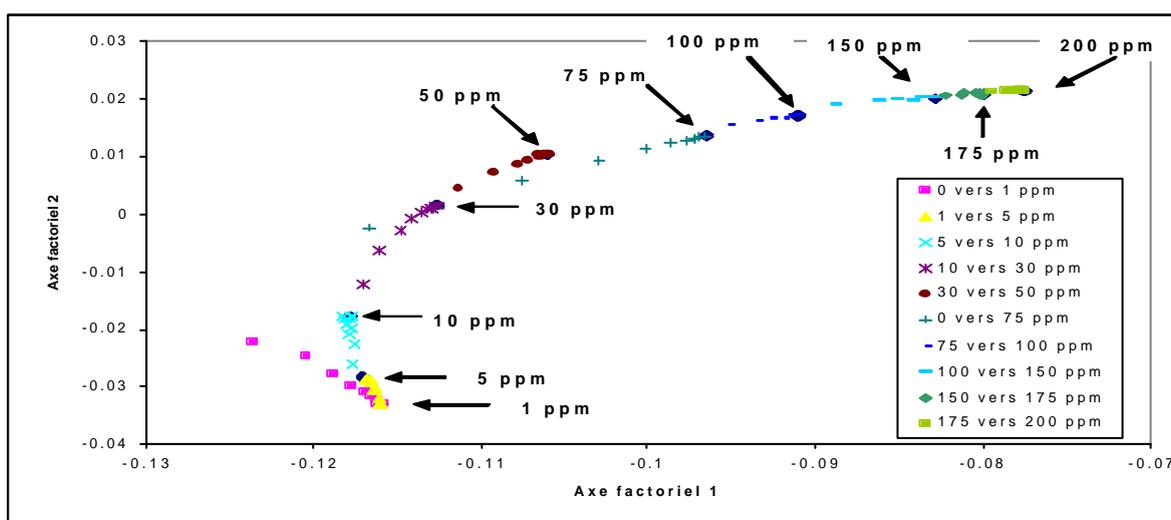


Fig. I.4 : Evolution des concentrations de gaz. Cas du CO mélangé au propane.

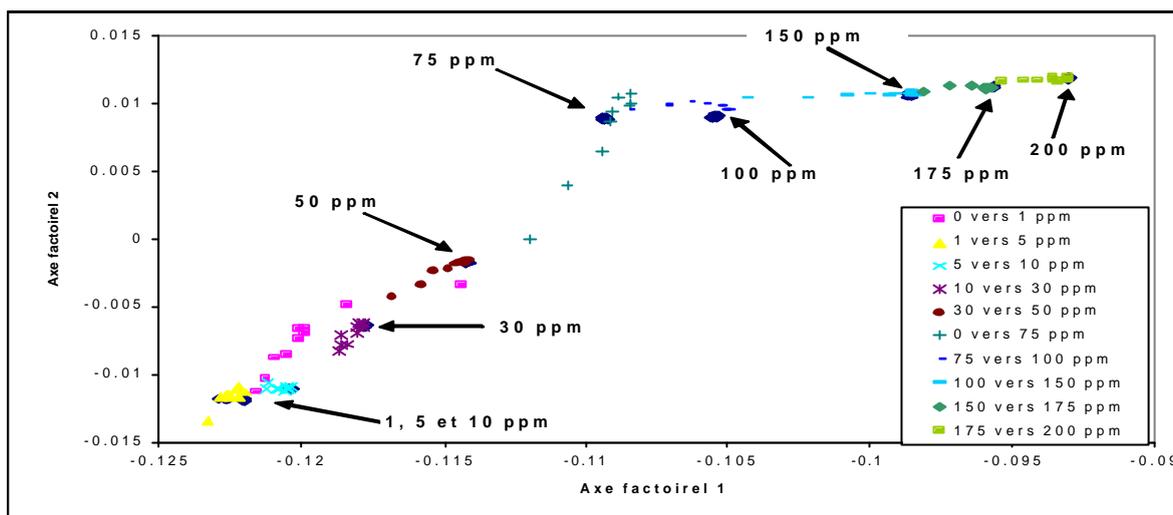


Fig. I.5 : Evolution des concentrations de gaz. Cas du CO mélangé  $\text{NO}_2$ .

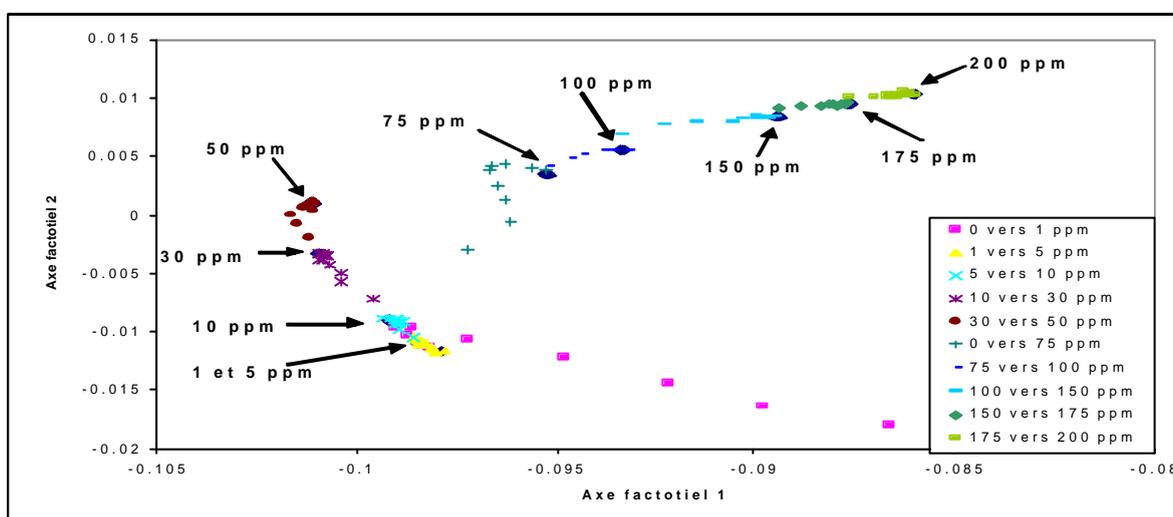


Fig. I.6 : Evolution des concentrations de gaz. Cas du CO mélangé  $\text{NO}_2$  et propane.

## II. Reproductibilité de capteur à capteur. Perspectives.

Ce paragraphe par les résultats que nous verrons, permet de prévoir quelques pistes de réflexion pour améliorer notre système de détection et notamment la couche sensible du capteur qui est l'élément essentiel pour envisager à plus ou moins court terme une industrialisation.

Un système de détection, quel qu'il soit, n'est fiable que s'il permet de donner les mêmes indications quel que soit le capteur utilisé.

Dans cet ordre d'idée, nous avons pris un nouveau capteur dont les caractéristiques de la résistance chauffante étaient identiques à celle du capteur étalon et dont la couche de SnO<sub>2</sub> présentait la même sensibilité vis à vis du CO. Nous l'avons soumis aux mêmes séquences de test et nous avons analysé ses réponses par l'AFD. Les résultats de cette étude sont portés sur la figure II.1. On peut comparer les résultats obtenus par ce capteur avec les centroïdes issus de l'apprentissage du capteur étalon. Nous constatons un profond désaccord.

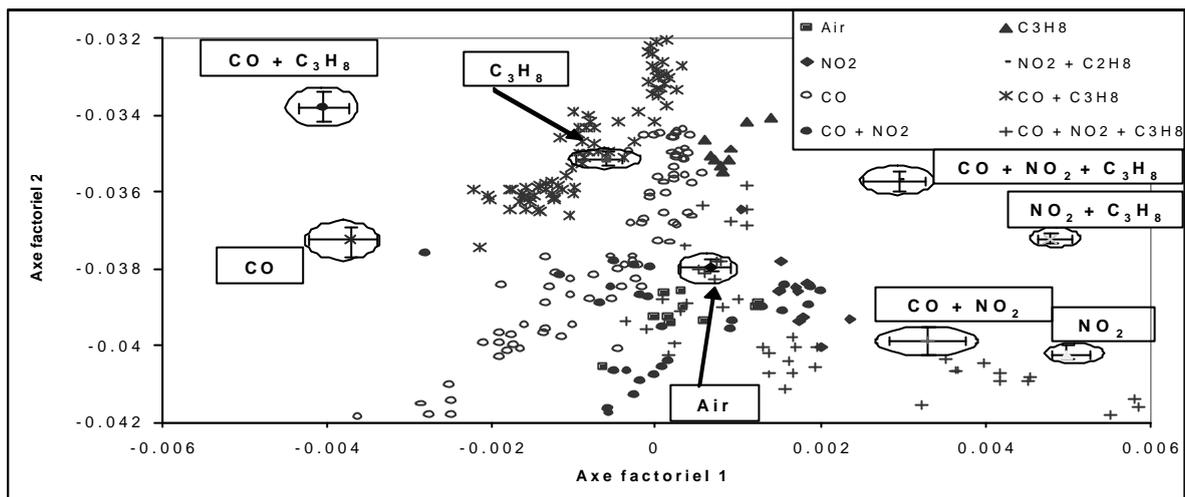
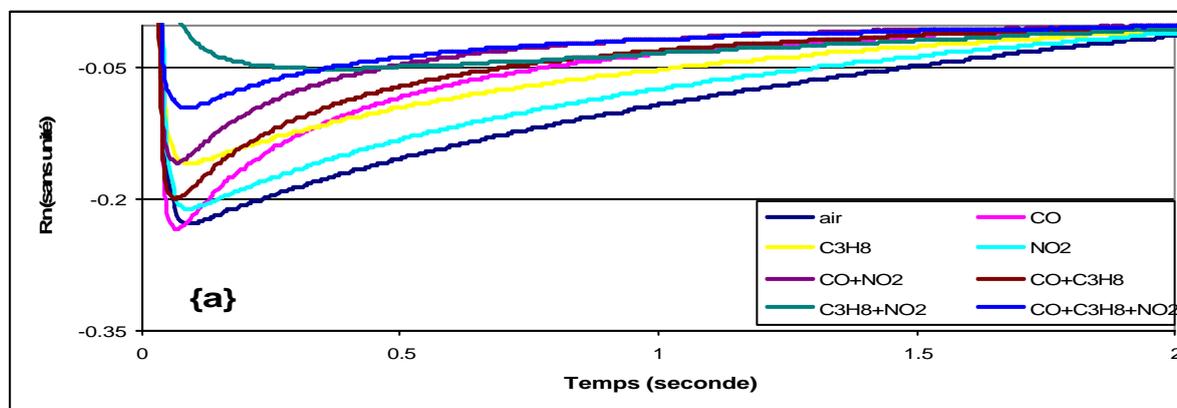


Fig. II.1 : Résultats issus du nouveau capteur test.

Afin de comprendre l'origine de ce problème, nous avons comparé pour un échelon thermique variant de 110 à 480°C, les réponses du capteur étalon avec celles issues du nouveau capteur. Sur la figure II.2, on constate que ces réponses sont différentes tant en forme qu'en amplitude de pic et en temps d'apparition de ce pic. Les deux capteurs ne répondant pas de la même manière, l'AFD ne peut pas donner les mêmes résultats.



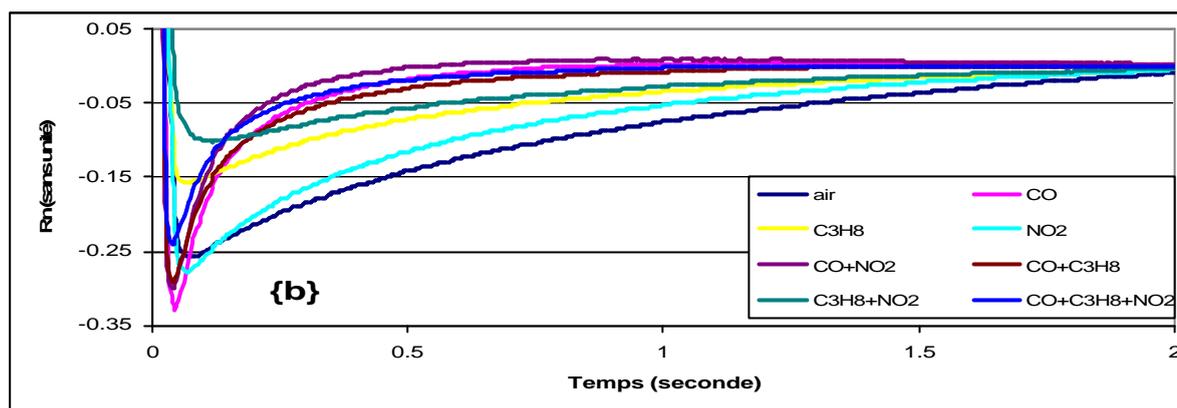


Fig. II.2: {a}, nouveau capteur, {b}, capteur étalon.

Les résistances chauffantes donnant les mêmes puissances et les températures relevées étant identiques, on ne peut incriminer les écarts de température de fonctionnement. Nous avons alors examiné, par microscopie électronique, l'état morphologique de nos couches sensibles. Par comparaison des deux photos portées sur la figure II.3, on constate deux différences morphologiques fondamentales :

- L'épaisseur de la couche sensible du capteur étalon est plus faible que celle du capteur étudié.
- Le capteur étudié présente une couche très craquelée.

Nous pensons que ces deux différences morphologiques expliquent l'échec de notre dernière étude. En conséquence, une étude complète comportant une stabilisation technologique de la couche sensible est nécessaire et une étude complète des réponses de différents capteurs doit être effectuée en fonction de leur morphologie.

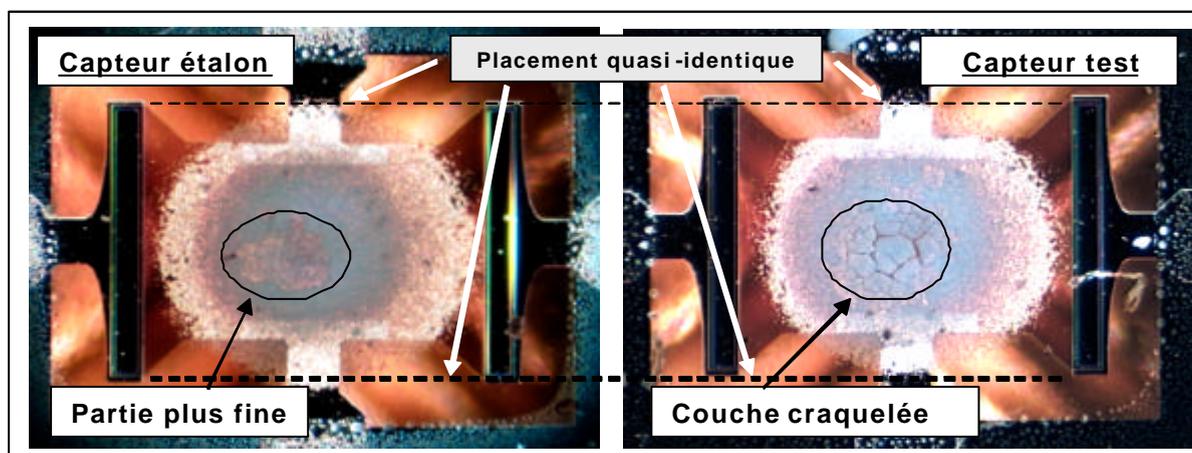


Fig. II.3 : Photo des deux couches sensibles.

## ***Conclusion***

Dans ce dernier chapitre de cette partie, nous avons réalisé deux études destinées à valider notre système de détection de CO.

La première étude a consisté à discriminer de nouvelles espèces gazeuses inconnues. Les résultats les plus marquants de cette première étude sont les suivants :

- ✓ Le système de détection est capable de discriminer de nouvelles espèces gazeuses, soit en les rattachant aux différents groupes si la composition du gaz ou du mélange gazeux est identique à celle d'un gaz ou mélange appris lors de la phase d'apprentissage, soit si le nouveau mélange n'a pas été appris, alors il ne le rattache à aucune espèce gazeuse.
- ✓ Notre système de détection est capable de suivre une évolution d'une concentration d'un gaz jusqu'à une concentration d'un autre gaz sans donner d'erreur d'interprétation.
- ✓ Notre système de détection est capable de quantifier dynamiquement la concentration de CO quel que soit les interférents, ce qui nous permet d'augmenter la précision du système de détection.

Enfin, la seconde étude a révélé qu'une étude complète sur la morphologie des couches sensibles est nécessaire à réaliser afin d'industrialiser notre système de détection.



# *Conclusion générale*



Dans le cadre du projet Européen « Nanosensoflex », une nouvelle technologie de capteur de gaz à oxyde métallique semiconducteur a été développée dans le but d'améliorer leur performance de détection par le bon contrôle de la taille des grains nanométriques impliquant ainsi une amélioration de la morphologie du matériau. Afin d'améliorer la sélectivité des capteurs de gaz, un des problèmes majeurs de cette technologie, les couches sensibles telles que le SnO<sub>2</sub> peuvent être « dopée » par des métaux tels que le palladium ou le platine. Pour ce faire, diverses techniques de dopage en surface ont été mises en œuvre pour répondre à ce critère de sélectivité et plus précisément pour améliorer la sensibilité et donc la sélectivité du gaz CO, un des gaz les plus polluants et nocifs.

Le projet avait pour but final de développer plusieurs détecteurs de gaz dont notre application était centrée sur la détection du CO dans les mélanges de NO<sub>2</sub> et propane, indépendamment du taux d'humidité relative.

Notre travail a consisté, dans un premier temps, à caractériser en mode isotherme les différents types de capteur, mis à notre disposition, afin de retenir la couche sensible la plus apte à détecter le CO en terme de sensibilité et de sélectivité. Des expériences réalisées sur l'ensemble des capteurs, nous avons retenu la couche SnO<sub>2</sub> dopé au platine (4%Pt) qui présentait les meilleures performances en terme de sensibilité et de sélectivité (celui-ci était le moins influencé par les gaz NO<sub>2</sub> et propane).

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à développer une nouvelle méthode d'analyse des réponses du capteur afin de répondre aux cahiers des charges pour le développement du système détecteur de CO.

Les problèmes majeurs de ce type de capteur de gaz sont leur manque de sélectivité (même si ils sont dopés ils peuvent répondre à d'autres gaz), leur temps de réponse de l'ordre de la dizaine de minute, leur temps de stabilisation lors de la mise en route du capteur qui peut atteindre plusieurs heures. Pour cela, nous devions trouver une nouvelle méthode de conditionnement thermique améliorant les performances de détection et réduisant les temps de réponse. Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser les capteurs en mode de température pulsé (avec des périodes de l'ordre de la seconde) qui a déjà fait ses preuves à la lecture des diverses revues bibliographiques, bien qu'il soit toujours assez difficile de discriminer un gaz dans un mélange et de quantifier sa valeur. De plus, les différents conditionnements thermiques pulsés proposés dans la littérature ne permettent pas d'éliminer le phénomène de

dérive temporelle de la résistance de la couche sensible. De cela, nous avons développé un nouveau conditionnement thermique pulsé qui présente, d'une part, la particularité d'éliminer la stabilisation du capteur dans le temps, d'autre part, qui permet de parcourir toute la plage thermique de fonctionnement du capteur et retenir, en fonction de différents paliers thermiques, les meilleures réponses de celui-ci susceptibles de nous fournir les informations nécessaires pour mesurer le gaz CO.

Nous avons aussi pour objectif d'observer les phénomènes transitoires sur la réponse du capteur lorsqu'on lui applique une variation de température de courte durée. En effet, ces phénomènes seraient directement liés à l'adsorption d'un gaz ou d'un mélange gazeux. Pour ce faire, nous avons mis en place une normalisation consistant à accentuer le phénomène transitoire qui était difficilement visualisable sur la réponse brute du capteur.

Grâce à cette normalisation et par différentes caractérisations des capteurs placés sous gaz et mélanges gazeux, nous avons observé des réponses des capteurs, en fonction de la température de fonctionnement, qui donnaient des formes particulières et des temps associés directement liés à la présence d'un gaz. Nous avons ainsi synthétisé tous ces résultats qui ont été utilisés pour la mesure du CO.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons alors développé le prototype de détecteur de CO, avec l'utilisation d'un seul capteur, basé sur un profil de température de durée 12 secondes (hors Ton et Toff), spécifiques à la détection du CO et d'une analyse de statistique multifactorielle prenant en compte la forme de la réponse du capteur. Nous avons ainsi réussi à discriminer tous les mélanges gazeux composés des différents gaz CO, NO<sub>2</sub> et propane. Les concentrations de NO<sub>2</sub> et propanes sont fixes et pour des valeurs respectives de 1.8 et 150ppm tandis que la concentration de CO évolue de 1 à 200ppm. Après cette étape de sélectivité et s'il y a présence de CO dans l'atmosphère environnante, nous quantifions sa concentration avec une résolution de 1ppm et une limite basse de détection de 5 ppm.

Enfin, nous avons, par la suite, validé ce détecteur par deux études : la première consiste à utiliser de nouvelles caractérisations correspondants à l'évolution d'une concentration d'un gaz jusqu'à sa stabilisation ou de l'évolution d'un gaz à un autre, la seconde étude est de remplacer le capteur.

Lors de la première étude dite dynamique, nous observons que le détecteur est capable de suivre une évolution d'un gaz tel que le CO et le quantifier. Lorsqu'un mélange gazeux est inconnu (dont nous n'avons pas fait l'apprentissage), le système de détection n'attribue en

aucun cas cette nouvelle espèce à un groupe défini lors de l'apprentissage, ainsi, le système de détection crée peu d'erreur d'interprétation.

Dans le cas de la seconde étude, nous avons utilisé un capteur de même type et présentant les mêmes caractéristiques isothermiques et fonctionnant aux mêmes températures. Nous avons observé que le détecteur n'était pas capable de discriminer les espèces gazeuses provenant de ce capteur car, celui-ci présentait des réponses transitoires non semblables aux réponses du capteur étalon. Ces différences de formes observées sont, a priori, dues à la morphologie de la couche. En effet, lorsqu'on observe les deux couches sensibles au microscope électronique, on constate que la seconde couche présente des craquelures, non observables sur le premier capteur. Cependant, on peut penser que si la morphologie des couches sensibles est semblable (épaisseur, surface, densité, ...), les capteurs répondront alors de la même manière impliquant ainsi un résultat de l'AFD équivalent à celui obtenu pour le capteur étalon.



Il est donc important, pour industrialiser ce type de détecteur, d'améliorer le processus d'intégration de la couche sensible lors du dépôt de celle-ci sur l'architecture du capteur. Une étude serait aussi nécessaire à réaliser sur le vieillissement dans le temps des couches sensibles afin d'observer l'évolution de leurs morphologies à long terme.

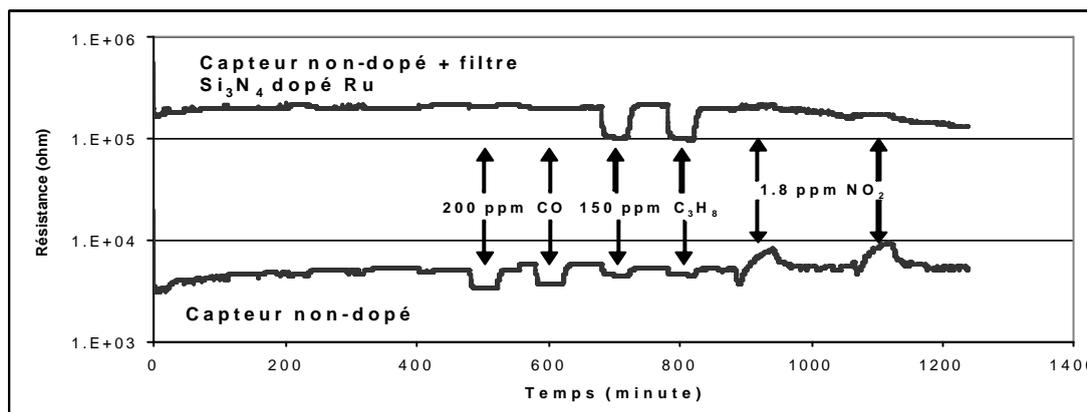
Afin d'industrialiser ce système de détection du CO, d'autres caractérisations complémentaires seraient à réaliser afin de prendre en compte l'influence de l'humidité relative, de la température ambiante, etc. On pourrait aussi prendre en compte l'évolution de la concentration des gaz NO<sub>2</sub> et propane. En outre, afin d'augmenter la durée de vie du système de détection, on pourrait prendre en compte l'évolution temporelle du vieillissement de la sensibilité des capteurs employés et la compenser par l'emploi d'un réseau de neurone lors de l'étape d'apprentissage.

Lors des caractérisations en mode de température pulsée des différents types de couches sensibles, nous avons observé qu'en fonction de la variation de la température de fonctionnement et de son sens de variation, qu'il était possible de détecter le gaz NO<sub>2</sub> et

## Conclusion générale

propane. A l'aide d'un profil thermique optimisé et spécifique à la mesure de ces gaz et, bien sûr, en prenant d'autres types de capteurs sensibles à ces différents gaz, il serait possible de réaliser d'autres systèmes de détection utilisant les mêmes méthodologies d'analyses. A l'aide d'une matrice de capteur associée à son traitement du signal, on pourrait réaliser un système de « nez électronique » performant, rapide, sensible, peu cher et compétitif aux actuels « nez électroniques » industrialisés.

Enfin, on pourrait aussi déposer, à la surface des couches sensibles, des filtres catalytiques sélectifs à un gaz cible tels que des filtres  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopé ruthénium pour la détection des hydrocarbures. En effet, tel qu'on peut le voir sur la figure ci-dessous, on constate que, lors d'un mode en régime isotherme (température constante de  $500^\circ\text{C}$ ), la comparaison des capteurs non-dopés sans et avec filtre montre une réponse très atténuée aux gaz CO et  $\text{NO}_2$  et une réponse identique au gaz propane. Ce résultat constitue le point de départ des études prospectives sur les capteurs comportant des filtres solides catalytiques déposés sur la couche sensible.



Réponse temporelle de deux capteurs non-dopés avec et sans filtre catalytique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopé Ru.



*Références bibliographiques*

## Partie I : Etat de l'art sur les capteurs de gaz à oxyde métallique. Position du problème.

- [1]. **P. Leturcq et G. Rey**  
*Physique des composants actifs à semiconducteur*  
Edition Dunod, Paris (Bordas), (1978).
- [2]. **V. Demarne**  
*Réalisation d'un capteur de gaz intégré sur silicium, étude des mécanismes physico-chimiques liés au fonctionnement de ces capteurs, dans le cas de couches minces de dioxyde d'étain pur et dopé.*  
Thèse n°934, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1991).
- [3]. **P.T. Moseley**  
*Materials selection for semiconductor gas sensor,*  
Sensors and Actuators B, 6, (1992), pp. 149-156.
- [4]. **G. Asch**  
*Les capteurs en instrumentation industrielle.*  
Edition Dunod, Paris (Bordas), (1987).
- [5]. **C. Nayral**  
*Réalisation d'une nouvelle génération de capteurs de gaz utilisant des nanoparticules de dioxyde d'étain.*  
Thèse n°3500, Université Paul Sabatier de Toulouse, (1999).
- [6]. **L. Erades**  
*Nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs : synthèse, caractérisation, et application à la détection sélective de gaz.*  
Thèse n°3500, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [7]. **Y. Nakamura et al.**  
*Stabilization of SnO<sub>2</sub> gas sensitivity.*  
2<sup>nd</sup> International Meeting on Chemical Sensors, (1986), Bordeaux.
- [8]. **J. F. McAller et al.**  
*Tin dioxide gas sensors*  
Journal of the Chemical Society (1987), 83, pp. 1323-1346.
- [9]. **P. D. Skafidas, D. S. Vlachos and J. N. Avaritsiotis**  
*Modelling and simulation of tin oxide based thick-film gas sensors using Monte Carlo techniques*  
Sensors and Actuators B, (1994), 19, pp. 724-728.
- [10]. **J. F. Boyle and K. A. Jones**  
*The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of SnO<sub>2</sub> gas sensor.*  
Journal of electronics Materials, (1977), 6, pp. 717-733.

- [11]. **D. S. Vlachos, P. D. Skafidas and J. N. Avaritsiotis**  
*The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases*  
Sensors and Actuators B, (1995), 25, pp. 491-494.
- [12]. **D. H. Kim et al.**  
*CO<sub>2</sub>-sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thick film by coating lanthanum oxide*  
Sensors and Actuators B, (2000), 62, pp. 61-66.
- [13]. **N. Yamazoe et al.**  
*Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>*  
Surface Science, (1979), 86, pp. 335-344.
- [14]. **P. D. Skafidas, D. S. Vlachos and J. N. Avaritsiotis**  
*Modelling and simulation of abnormal behaviour of thick-film tin oxide gas sensors in CO.*  
Sensors and Actuators B, (1994), 21, pp. 109-121.
- [15]. **J. F. McAller et al.**  
*Tin dioxide gas sensors*  
Journal of the Chemical Society (1987), 83, pp. 1323-1346.
- [16]. **Y. Liu et al.**  
Journal of Material Science (1996), 7, pp. 279.
- [17]. **G. Gaggiotti et al.**  
*Surface chemistry of tin oxide based gas sensor*  
Journal of Applied Physic (1994), 78(8), pp. 4467-4471.
- [18]. **S. Semancik and D. F. Cox**  
*Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide*  
Sensors and Actuators B, (1987), 12, pp. 101-106.
- [19]. **S. R. Morrison**  
*Mechanism of semiconductor gas sensor operation*  
Sensors and Actuators, (1987), 11, pp. 283-287.
- [20]. **Th. Becker et al.**  
*Air pollution monitoring using tin-oxide-based microreactor systems*  
Sensors and Actuators B, (2000), 69, pp. 108-119.
- [21]. **D. Kohl**  
*Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices*  
Sensors and Actuators B, (1989), 18, pp. 71-113.
- [22]. **B. Bourrounet-Dubreuil**  
*Conception et développement d'un système à multiples capteurs de gaz. Application en agro-industrie.*  
Thèse n°1416, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1998).

- [23]. **I. Sayago et al.**  
*The interaction of different oxidizing agents on doped tin oxide*  
Sensors and Actuators B, (1995), 25, pp. 512-515.
- [24]. **B. Ruhland et al.**  
*Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO<sub>2</sub> surfaces*  
Sensors and Actuators B, (1998), 50, pp. 85-94.
- [25]. **W.H. Brattain, J. Bardeen**  
*Surface properties of germanium*  
The Bell system Technical Journal, Vol XXXII, (1953), pp. 1-41.
- [26]. **T. Seiyama, N. Yamazoe**  
*Recent advances in gas sensors in Japan*  
Fundamentals and Applications of Chemical sensors, editor D. Schuetzle, R.Hammerle  
ACS Symposium series, American Chemical Society, (1986), pp. 39-55.
- [27]. **H. Meixner, U. Lampe**  
Metal oxide sensor  
Sensors and Actuators B, (1996), 33, pp. 198-202.
- [28]. **W. Göpel, K.D. Scheirbaum**  
*SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*  
Sensors and Actuators, 5, (1984), pp. 29-42.
- [29]. **K. Suito et al.**  
*High pressure synthesis of orthorhombic SnO<sub>2</sub>*  
Mat. Res. Bull. (1975), 10, pp. 677.
- [30]. **L. E. Depero et al.**  
*X-ray diffraction and modelling studies of multilayer SnO<sub>2</sub> thin films gas sensors*  
MRS Boston, (1996).
- [31]. **J. Maier and W. Göpel**  
*Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin(IV) oxide*  
Journal of solid state chemistry, (1988), 72, pp. 293-302.
- [32]. **E. Leja, J. Korecki, K. Krop and K. Toll**  
*Phase composition of SnO<sub>x</sub> thin films obtained by reactive d.c. sputtering*  
Thin Solid Films, (1979), 59, pp. 147-155.
- [33]. **E. Leja, T. Pisarkiewicz and A. Kołodziej**  
*Electrical properties of non-stoichiometric tin oxide films obtained by the d.c. reactive sputtering method*  
Thin Solid Films, (1980), 67, pp. 45-48.
- [34]. **D. F. Cox, T. B Fryberger, S. Semancik**  
*Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110)-1 × 1 surface*  
Physical Review B, (1988), 38, pp. 2072-2083.

- [35]. **E. De Fresart et al.**  
J. Appl. Surface Sci., (1982), 11/12, pp. 637.
- [36]. **S. Munnix and M. Schmeits**  
J. Vac. Sci. Technol. A, (1987), 5(4), pp. 910.
- [37]. **G. Williams and G. S. V. Coles**  
*Gas sensing properties of nanocrystalline metal oxide powders produced by laser evaporation technique.*  
J. Mater. Chem., (1998), 8(7), pp. 1657-1664.
- [38]. **H. Reuter et al.**  
EUROGEL, Elsevier Science Publishers B. V, (1991).
- [39]. **M. J. Hampden-Smith et al.**  
*The solid state and solution of tin(IV) alkoxide compounds and their use as precursors to form tin oxide ceramics via sol-gel hydrolysis and condensation.*  
Coordination Chemistry Reviews, (1992), 112, pp. 81-116.
- [40]. **M. I. Ivanovskaya et al.**  
*Structure and properties of sol-gel obtained SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-Pd films*  
Thin Solid Films, (1997), 296(1-2), pp. 41-43.
- [41]. **M. Ocana, E. Matijevi**  
*Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols—V. Tin(IV) oxide*  
Journal of Aerosol Science, (1990), 21, pp. 811-820.
- [42]. **K. Ihokura, J. Watson**  
*The stannic Oxide gas sensor principles and applications.*  
CRC Press, 1994.
- [43]. **J. Watson**  
*The tin oxide gas sensor and its applications*  
Sensors and Actuators B, (1994), ISBN 2-907922-51-3(5), pp. 29-42.
- [44]. **O. Renault et al.**  
*Integration of a sensitive material to a silicon-based device for CO detection*  
Sensors and Actuators B, (1999), 74, pp. 225-228.
- [45]. **W-Y. Chung et al.**  
*Tin oxide microsensor for LPG monitoring*  
Sensors and Actuators B, (1994), 20, pp. 139-143.
- [46]. **G. Micocci et al.**  
*CO sensing characteristics of reactively sputtered SnO<sub>2</sub> thin films prepared under different oxygen partial pressure values*  
Vacuum, (1996), 47, pp. 1175-1177.

- [47]. **V. Demarne and A. Grisel**  
*A new SnO<sub>2</sub> low temperature deposition technique for integrated gas sensors*  
Sensors and Actuators B, (1993), 15, pp. 63-67.
- [48]. **G. Sberghieri**  
*Classical and novel techniques for the preparation of SnO<sub>2</sub> thin-film gas sensors*  
Sensors and Actuators B, (1992), 6, pp. 239-247.
- [49]. **P. Duverneuil et al.**  
*Chemical vapor deposition of SnO<sub>2</sub> coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes*  
Surface and Coatings Technologie, (2002), 152-153, pp. 9-13.
- [50]. **X. Wang et al.**  
*Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors*  
Sensors and Actuators B, (1995), 25, pp. 454-457.
- [51]. **N. Yamazoe and N. Miura**  
*Chemical sensor technology, some basic aspects of semiconductor gas sensor*  
Kodansha LTD., editeur Elsevier, Vol. 4 (1992), pp. 19-42.
- [52]. **N. Y. Shishkin et al.**  
*Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique*  
Sensors and Actuators B, (1998), 48, pp. 403-408.
- [53]. **D. Kohl**  
*The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors*  
Sensors and Actuators B, (1990), 1, pp. 158-165.
- [54]. **N. Yamazoe et al.**  
*New methods for supporting palladium on a tin oxide gas sensor*  
Sensors and Actuators B, (1992), 9, pp. 71-78.
- [55]. **E. Souteyrand et al.**  
*Influence of surface modifications on semiconductor gas sensor behaviour*  
Sensors and Actuators B, (1995), 26, pp. 174-178.
- [56]. **T. Oyabu et al.**  
*Carbon monoxide gas detector with shortened detecting cycle*  
Sensors and Actuators B, (1990), 1, pp. 218-221.
- [57]. **M. Baumbach et al.**  
*Novel mesoporous filters for selective gas absorption.*  
3<sup>rd</sup> IEEE International Conference on Sensor, Vienne (Autriche), 24-27 Octobre 2004.
- [58]. **CITEPA**  
*Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.*  
10, Rue du Faubourg Poissonnière, 75010 PARIS.

- [59]. **Cenelec, Comité Européen de Normalisation Electrotechnique.**  
*EN50291, 1999.*
- [60]. **S.H. Hahn, et al.**  
*Investigation of CO/CH<sub>4</sub> mixture measured with differently doped SnO<sub>2</sub> sensors*  
Sensors and Actuators, B, 78, (2001), pp. 64-68.
- [61]. **D.S. Lee, et al.**  
*Classifying combustible gases using micro-gas sensor array.*  
Sensors and Actuators, B, 93, (2003), pp. 1-6.
- [62]. **S. Hirobayashi, et al.**  
*Verification of a logarithmic model for estimation of gas concentrations in a mixture for a tin oxide gas sensor response.*  
Sensors and Actuators B, 92, (2003), pp. 269-278.
- [63]. **M. Schweizer, et al.**  
*Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensors*  
Sensors and Actuators B, 65, (2000), pp. 91-93.
- [64]. **A. Ortega, et al.**  
*An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor.*  
Sensors and Actuators B, 3947, (2001), pp. 1-8.
- [65]. **S. Astie**  
*Intégration d'un capteur de gaz à oxyde métallique semi-conducteur sur silicium*  
Thèse n°98537, Université Paul Sabatier de Toulouse III, (1998).
- [66]. **L. Grezberg, et al.**  
*Modelling and optimization of monolithic polycrystalline silicon resistors.*  
IEEE Trans Electron Devices, (1981)
- [67]. **F. Parret et al.**  
*Design of a power control unit dedicated to micromachined gas sensor.*  
10<sup>th</sup> International Conference, Lodz (Poland), 26-28 June 2003.
- [68]. **N. schweizer-Berberich, et al.**  
*Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> gas sensors*  
Euroensors XI Warsaw Poland, 3B2-1 (Sep. 21-24 1997), pp. 1377-1380.
- [69]. **C. Nayral et al.**  
*Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing.*  
Chem. Eur. J., 6, (2000), pp. 4082-4090.

- [70]. **C. Nayral et al.**  
*A novel mechanism for the synthesis of tin / tin oxide nanoparticles of low size dispersion and of nanostructured SnO<sub>2</sub> for the sensitive layers of gas sensors.*  
Adv. Mater. 11, (1999), pp. 62-63.
- [71]. **C. Nayral et al.**  
*Synthesis and use of a novel SnO<sub>2</sub> nanomaterial for gas sensing.*  
Applied Surface Science 164, (2000), pp. 219-226.
- [72]. **D. Grandjean et al.**  
*EXAFS and XANES study of a pure and Pd doped novel Sn/SnO<sub>x</sub> nanomaterial.*  
J. Phys. Chem. B, 108, (2004), pp. 8876-8887.

## Partie II : La caractérisation des capteurs de gaz.

- [73]. **A.C. Romain et al.**  
*Use of simple tin oxide sensor array to identify five malodorous collected in field*  
Sensors and Actuators B, 62, (2000), pp. 73-79.
- [74]. **J. W. Gardner and P.N. Bartlett**  
*A brief history of electronic noses: Prospects and applications in Australian industry*  
Sensors and Actuators B, 18-19, (1994), pp. 211-220.
- [75]. **S.W. Moore et al.**  
*A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis*  
Sensors and Actuators B, 15-16, (1993), pp. 344-348.
- [76]. **J. Brezmes et al.**  
*Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species*  
Analytica Chimica Acta, 348, (1997), pp. 503-509.
- [77]. **J.W. Gardner et al.**  
*Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques. Part 2: Artificial neural network*  
Sensors and Actuators B, 9, (1992), pp. 9-15.
- [78]. **J.W. Gardner et al.**  
*Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques. Part 1: Principal component and cluster analysis*  
Sensors and Actuators B, 4, (1991), pp. 109-115.
- [79]. **E. Llobet et al.**  
*Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state response of a thick-film tin oxide gas sensor array*  
Sensors and Actuators B, 41, (1997), pp. 13-21.

- [80]. **AFNOR**  
Appareils électriques de détection et de mesure des gaz combustibles  
Norme : NF EN50054, 1992.
- [81]. **P. Menini et al.**  
*CO response of a nanostructured SnO<sub>2</sub> Gas sensor doped with palladium and platinum*  
Sensors and Actuators B, 103, (2004), pp.111-114.
- [82]. **T. Viard**  
*Traitement du signal appliqué aux capteurs chimiques. Amélioration des performances : précision, sélectivité, fiabilité.*  
Thèse n°99554, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (1999).
- [83]. **M. Schweizer, et al.**  
*Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensors*  
Sensors and Actuators B, 65, (2000), pp. 91-93.
- [84]. **A. Gramm and A. Schütze**  
*High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification.*  
Sensors and Actuators B, 65, (2003), pp. 91-93.
- [85]. **A. Burresti et al.**  
*Dynamic CO recognition in presence of interfering gases by using one MOX sensor and selected temperature profile*  
Sensors and Actuators B, 106, (2005), pp. 40-43.
- [86]. **J. W. Lim et al.**  
*Heating power-controlled micro-gas sensor array*  
Sensors and Actuators B, 77, (2001), pp. 139-144.
- [87]. **M. Guerrero et al.**  
*Method of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> detection in humid atmospheres using a nanoparticulate SnO<sub>2</sub> gas sensor.*  
16th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XVI), Prague (République Tchèque), 15-18 Septembre 2002, pp.1019-1022.
- [88]. **B. Yea et al.**  
*Improvement of concentration-estimation algorithm for inflammable gases utilising fuzzy rule-based neural networks*  
Sensors and Actuators B, 56, (1999), pp. 181-188
- [89]. **R. Ionescu and E. Llobet**  
*Wavelet transform-based fast feature extraction from temperature modulated semiconductor gas sensors*  
Sensors and Actuators B, 81, (2002), pp. 289-295.

- [90]. **L. Ratton et al.**  
*A comparative study of signal processing techniques for clustering microsensor data (a first step towards an artificial nose)*  
Sensors and Actuators B, 41, (1997), pp. 105-120.
- [91]. **E. Llobet et al.**  
*Wavelet transform and fuzzy ARTMAP-based pattern recognition for fast gas identification using a micro-hotplate gas sensor*  
Sensors and Actuators B, 83, (2002), pp. 238-244.
- [92]. **Z. Ankara et al.**  
*Low power virtual sensor array based on micromachined gas sensor for fast discrimination between H<sub>2</sub>, CO, and relative humidity.*  
Sensors and Actuators B, 100, (2004), pp. 240-245.
- [93]. **V. N. Mishra and R. P. Agarwal**  
*Sensitivity, response and recovery time of SnO<sub>2</sub> based thick-film sensor array for H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and LPG.*  
Microelectronics Journal 29, (1998), pp. 861-874.
- [94]. **K. H. Cha, H. C. Park, K. H. Kim**  
*Effect of palladium doping and film thickness on the H<sub>2</sub>-gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub>.*  
Sensors and Actuators, B21 (1994), pp 91-96.
- [95]. **D. D. Lee and W. Y. Chung**  
*Gas-sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> thin film with added Pt fabricated by the dipping method.*  
Sensors and Actuators, B20 (1989), pp 301-305.
- [96]. **A. V. Tadeev et al.**  
Influence of Pd and Pt additives on the microstructural and electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based sensors.  
Materials sciences and Engineering, (1998), B57, pp. 76-83.
- [97]. **S. Hirobayashi et al.**  
*Verification of logarithmic model for estimation of gas concentrations in a mixture for a tin oxide gas sensor response*  
Sensors and Actuators B, 92, (2003), pp. 269-278.

### **Partie III : Le détecteur de gaz : quantification du CO dans les différents mélanges.**

- [98]. **M. Bicego et al.**  
*A comparative analysis of basic pattern recognition techniques for the development of small size electronic nose*  
Sensors and Actuators B, 85, (2002), pp. 137-144.

- [99]. **D. S. Lee et al.**  
*Classifying combustible gases using micro-gas sensor array*  
Sensors and Actuators B, 93, (2003), pp. 1-6.
- [100]. **A. Heiling**  
*Gas identification by modulating temperatures of SnO<sub>2</sub>-based thick film sensors.*  
Sensors and Actuators B, 43, (1997), pp. 45-51.
- [101]. **A. Heiling et al.**  
*Selectivity enhancement of SnO<sub>2</sub> gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures.*  
Sensors and Actuators B, 58, (1999), pp. 302-309.
- [102]. **B. Yea**  
*Improvement of concentration-estimation algorithm for inflammable gases utilizing fuzzy rule-based neural networks.*  
Sensors and Actuators B, 56, (1999), pp. 181-188.
- [103]. **E. Llobet et al.**  
*Wavelet transform and fuzzy ARTMAP-based pattern recognition for fast gas identification using a micro-hotplate gas sensor.*  
Sensors and Actuators B, 83, (2002), pp. 238-244.

## ANNEXE A

- [104]. **B. Escoffier and J. Pagès**  
*Analyses factorielles simples et multiples.*  
Dunod édition, (1990), Paris.
- [105]. **L. Lebart et al.**  
*Statistique exploratoire multidimensionnelle*  
Dunod édition, (1997), Paris.
- [106]. **J. de Lagarde**  
*Initiation à l'analyse de données.*  
Dunod édition, (1995), Paris.
- [107]. **J. M. Romeder**  
*Méthodes et programmes d'analyse discriminante*  
Dunod édition, (1973), Paris.
- [108]. **B. Dubuisson**  
*Diagnostic et reconnaissance de formes.*  
Hermès édition, (1990), Paris.

## ANNEXE B

- [109]. **P. Corcoran and H. V. Shurmer**  
*An intelligent gas sensor*  
Sensors and Actuators A, 41-42, (1994), pp. 192-197.
- [110]. **H. V. Shumer and J. W. Gardner**  
*Odour discrimination with an electronic nose*  
Sensors and Actuators B, 52, (1998), pp. 125-142.
- [111]. **G. Asch**  
*Les capteurs en instrumentation industrielle*  
Paris : Dunod : (1991).
- [112]. **B. Créton**  
*Mesures des paramètres de l'air humide,*  
Technique de l'ingénieur, Vol. R2, R3 045, (1995).
- [113]. **H. E. Endres, H. D. Jander, W. Göpel**  
*A test system for gas sensors*  
Sensors and Actuators B, 23, (1995), pp. 163-172.

# *ANNEXES*

Le but principal des méthodes multifactorielles est de résumer l'ensemble d'un tableau complexe de données en une représentation graphique sur 2 ou 3 axes principaux. Bien sur, ce résumé engendre des pertes d'informations afin de gagner en lisibilité et en pertinence de groupes d'individus pour une meilleure interprétation.

L'objectif de cette méthode peut être décrit en trois termes :

- ✓ Fournir une représentation simple et lisible des informations traitées, afin de faire ressortir des éventuels liens existants entre variables (en terme de corrélation).
- ✓ Donner des indications sur la nature, la force et la pertinence de ces liens.
- ✓ Réduire efficacement le nombre de dimensions géométriques ainsi simplifiant l'interprétation tout en cherchant à garder le plus fidèlement possible les données originales.

Il existe différentes méthodes d'analyses [104] basées sur les mêmes théories mathématiques mais interprétant un genre de résumé spécifique et appliqué sur un type de données précis. Nous pouvons citer :

- **ACP** : Analyse en Composantes Principales, pour des tableaux de variables quantitatives.
- **AFTD** : Analyse Factorielle d'un Tableau de Distances, pour les tableaux de distances.
- **AFC** : Analyse Factorielle des Correspondances, pour les tableaux de contingence.
- **DACP** : Double Analyse en Composante Principale, basé sur l'ACP et adapté à l'étude de phénomènes temporels ou répétitifs.
- **AFD** ou **ALD** : Analyse Factorielle Discriminante ou Analyse Linéaire Discriminante, basé sur l'ACP en définissant au préalable les classes d'individus.

Parmi toutes les techniques citées ci-dessus, l'ACP, l'AFD sont les méthodes les plus utilisées dans l'étude de « capteur de gaz ». Pour cela, nous expliquerons en détail ces 3 méthodes multifactorielles.



pour éliminer les problèmes de données mesurées dans des unités différentes, soit une nouvelle matrice  $X_{cr}$ , une version *centrée-réduite*.

Pour centrer la matrice  $X$ , on soustrait à chacune des valeurs la moyenne de sa variable.

Pour réduire la matrice centrée, on divise chacune des valeurs par l'écart-type de sa variable.

Par cette transformation, le centre de gravité du nuage d'individus est l'origine.

- **Calculer la matrice des coefficients de corrélations des variables.**

Après avoir effectué la transformation de la matrice initiale, nous allons calculé, à partir de  $X_{cr}$ , la matrice d'inertie  $V$ , encore appelée matrice de corrélation. Cette matrice représente l'ellipsoïde d'inertie pour laquelle nous allons rechercher les nouveaux axes de symétrie.

Cette matrice d'inertie est calculée à l'aide de la matrice de covariance et s'exprime de la manière suivante :

$$V_{(i,j)} = \frac{C_{(i,j)}}{\sqrt{C_{(i,i)} \cdot C_{(j,j)}}} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Avec } C_{(i,j)} = E((i - E(i)) \cdot (j - E(j))) \quad (\text{A.2})$$

la covariance

Et  $E(x)$ , l'espérance mathématique.

- **Extraire les valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice [106].**

Nous désirons maintenant déterminer les axes factoriels. La formulation mathématique de l'ACP est alors la suivante :

*Trouver le sous-espace affine  $E_K$  de dimension  $K$  ( $k < p$ ) tel que  $I_{E_K}$ , inertie du nuage  $N$  par rapport à l'espace  $E_K$  soit minimum.*

Sachant que nous travaillons sur une matrice de données centrées et réduites,  $E_K$  est déjà un sous-espace vectoriel. Dans ce cas, l'inertie totale se décompose en une somme  $I_{E_K} +$

$I_{Ek1}$ , où  $I_{Ek1}$  est l'inertie expliquée par l'orthogonal de  $E_K$ . La formulation mathématique peut maintenant s'expliquer de la manière suivante :

*Trouver le sous-espace affine  $E_K$  de dimension  $K$  ( $k < p$ ) tel que  $I_{Ek}$ , inertie du nuage  $N$  par rapport à l'espace  $E_K$  soit minimum, c'est à dire, tel que l'inertie  $I_{Ek1}$  soit maximale.*

En d'autre terme, afin de déterminer un plan factoriel, la méthode consiste :

- à chercher l'axe  $u_1$  maximisant l'inertie  $I_{u1}$ , moyenne des carrés des distances.
- Ensuite, on recherche l'axe  $u_2$ , perpendiculaire à  $u_1$ , maximisant l'inertie  $I_{u2}$ .
- ...
- On recherche l'axe  $u_k$ , perpendiculaire à  $u_{k-1}$ , maximisant l'inertie  $I_{uk}$ .

Ainsi, en projetant l'individu  $i$  ayant pour coordonnées initiales  $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}$ , les nouvelles coordonnées  $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{ip}$ , seront données par l'équation suivante :

$$CP^k = u_1^k \cdot x_1 + u_2^k \cdot x_2 + \dots + u_p^k \cdot x_p \quad (A.3)$$

Où  $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}$  sont les caractères mesurés sur les  $n$  individus et les coefficients  $u_1^k, u_2^k, \dots, u_p^k$  forment le  $k^{\text{ème}}$  facteur principal. La solution est alors obtenue en utilisant les propriétés spectrales de la matrice d'inertie où les facteurs principaux sont, en fait, les vecteurs propres de la matrice  $V_{(i,j)}$  et sont associés à des valeurs propres obtenus par diagonalisation de la matrice  $V_{(i,j)}$  dont la relation est régie par l'expression suivante :

$$V.T = T.S \quad (A.4)$$

Avec  $V$ , la matrice d'inertie.  $T$ , la matrice des vecteurs propres et  $S$ , la matrice diagonale des valeurs propres.

A chacun des axes principaux  $k$  obtenus, est associé une valeur propre représentant le pourcentage d'inertie ou encore la variance expliquée par l'axe  $k$ .

- ***Classer les vecteurs propres dans l'ordre décroissant des valeurs propres associées.***

On dispose alors dans l'ordre décroissant des facteurs principaux représentant les nouveaux axes et de la part d'importance de chaque axe.

Il suffit maintenant de décaler les colonnes de la matrice des vecteurs propres afin d'obtenir une nouvelle matrice appelé  $u$ , la matrice des  $k$  facteurs principaux dans l'ordre croissant de l'importance de chaque axe.

- ***Calculer la matrice des composantes principales.***

La matrice appelée matrice des composantes principales est celle qui contient les coordonnées des individus dans l'espace formé par les composantes principales. Pour cela, il suffit de multiplier la matrice centrée-réduite par la matrice des vecteurs propres.

- ***Fournir une ou plusieurs représentations graphiques.***

Comme nous l'avons expliqué au début, le but de l'ACP est de fournir un résumé des données originales et une analyse graphique la plus simplifiée et la plus lisible. Cette dernière étape est donc, a priori, la phase finale la plus importante de ce processus car elle permet d'avoir rapidement un aperçu des données originales dans son résumé.

L'ACP peut fournir deux types de représentations graphiques :

- **Les diagrammes de dispersion.**

Le premier type de graphique permet de représenter les individus sous forme de nuages de points dans des plans ou espaces factoriels de 2 ou 3 composantes principales. On utilise la matrice des composantes principales exprimée ci-dessus. Ce type de représentation permet de montrer comment se situe chaque individu par rapport aux composantes principales, et donc de pouvoir identifier des cas isolés ou des regroupements entre individus. Dans cet espace, les proximités s'interprètent en termes de similitudes.

- **Les cercles de corrélation.**

Il s'agit cette fois-ci de représenter les variables dans des systèmes d'axes factoriels à 2 composantes principales, munis d'un cercle de rayon 1 pour aider l'interprétation. Ce type de graphique permet de visualiser facilement les relations existantes entre les variables, la force de ces relations et quelles composantes principales les expliquent le mieux.

Il faut maintenant savoir exprimer les résultats obtenus graphiquement. Afin d'interpréter les résultats de l'ACP, on utilise à la fois des méthodes empiriques et des méthodes numériques.

Pour l'interprétation, on utilise en premier le graphique du cercle de corrélation, soit les variables.

Les méthodes empiriques sont des règles basées seulement sur l'observation visuelle du graphique. Nous pouvons citer les deux règles principales qui sont :

- Plus une variable est proche de la périphérie du cercle de corrélation et d'un des axes (c'est à dire plus sa coordonnée sur cet axe est proche de 1 ou -1), plus elle est corrélée à cet axe (plus cette composante principale explique cette variable).
- Plus deux variables sont proches sur le graphe, plus leur lien est fort.

Ces méthodes visuelles sont assez efficaces afin d'obtenir de premières conclusions autant en terme de corrélation de variables que pour l'importance de chaque axe pour les variables. Mais ces méthodes comportent des contraintes lorsque les variables ne sont pas à la périphérie du cercle (car les règles ne sont plus applicables) ou lorsque nous utilisons d'un nombre de variables assez élevées. Pour cela, on associe des méthodes numériques, principalement pour l'étude des individus et non plus des variables.

Les méthodes numériques consistent par des calculs mathématiques déterminés par l'ACP, de nous fournir d'indicateurs mathématiques qui expriment des caractéristiques particulières du système axes/individus/variables.

Parmi les indicateurs numériques existants, nous pouvons citer les plus utilisés :

- Le pourcentage d'information initiale expliqué par chaque composante principale, ou axe. Si le pourcentage de contribution d'un axe est inférieur à 10%, on peut considérer qu'il est inintéressant.
- La qualité de la représentation des individus sur chaque axe (matrice appelée  $\cos^2$ , car elle utilise le carré du cosinus de l'angle formé par le vecteur de l'individu et les axes). Si le facteur  $\cos^2$  est le plus proche de 1, alors l'individu est bien représenté par sa projection sur le plan. Ce facteur est utilisé pour interpréter les points centraux.
- La contribution de chaque individu à chaque axe ou par rapport à tout le nuage. Dans ce cas, on calcule le centroïde de chaque groupe d'individus et on regarde la dispersion de chaque individu par rapport au centroïde.

Une autre technique est de garder certains individus permettant de définir un ordre descriptif, c'est à dire de représenter un groupe d'individus en classe. Puis, d'un coté décisionnel, d'ajouter des individus supplémentaires aux représentations et de les confronter et expliquer par rapport aux classes déjà présentes.

En conclusion, nous pouvons dire que les avantages de cet outil est avant tout sur la simplicité de mise en œuvre d'un point de vue mathématique, la simplicité des résultats grâce aux graphiques qu'elle fournit, de sa puissance car elle exprime au mieux un résumé des données initiales et une vue complète des relations existant entre variables et individus. Enfin, sur sa flexibilité car elle traite un ensemble de données de contenu et de tailles quelconques. L'ACP n'a pas réellement d'inconvénients. Etant donné qu'il s'agit d'une méthode permettant de résumer les données, il est donc évident que l'on va perdre en information afin de gagner en lisibilité. Il faut donc prendre des précautions sur l'utilisation et l'analyse nécessite d'être interprétée et critiquée.

## A.2 L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD).

*L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD)* ou encore appelée *Analyse Linéaire Discriminante (ALD)* a été développé par Fisher en 1936. Cette méthode est une variante de l'ACP où on essaye de regrouper ou de classer un ensemble de données en un certain nombre de paquets séparés d'individus selon une dépendance prédéfinie à l'avance [107]. Elle garde tous les avantages de l'ACP soit le résumé des données initiales afin de les représenter sur

deux ou trois axes principaux pour une analyse explicative et offre en plus la possibilité d'établir des règles décisionnelles.

L'AFD est une méthode supervisée à la fois descriptive et prédictive. Dans un premier temps, d'un point de vue descriptif, on va essayer de chercher les  $n$  composantes principales représentant au mieux les données originales (échantillon d'apprentissage) en fonction de  $q$  classes. Dans un second temps, d'un point de vue prédictif, on cherche à représenter des  $n'$  nouveaux individus exprimés par les mêmes variables explicatives et à connaître la classe d'affectation de ces nouvelles données.

Schématiquement, le principe est le suivant :

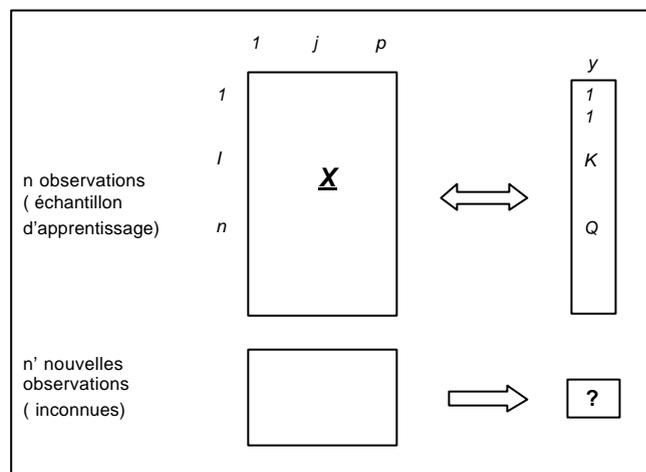


Fig. A.1 : schéma simplifié de l'AFD.

Nous allons maintenant aborder le principe mathématique de l'AFD se décomposant en deux phases.

- **Analyse factorielle discriminante d'ordre descriptif.**

La première phase est tout d'abord effectuée sur un échantillon d'apprentissage expliqué par les  $p$  variables et affecté en  $q$  classes. La disposition des données originales dans la matrice  $X$  est identique à la méthode ACP. Nous faisons ensuite un centrage et une réduction de cette matrice  $X$  afin d'obtenir une nouvelle matrice  $X_{cr}$  négligeant les problèmes de données mesurées en unité différente et ne privilégiant pas de variables particulières. (Le calcul mathématique est exprimé dans le paragraphe A.1).

Comme dans l'analyse ACP, nous allons maintenant calculer la matrice de variance totale  $V$  (encore appelé matrice d'inertie ou bien encore matrice de corrélation) où par laquelle nous allons chercher les nouveaux axes de symétrie. La relation calculant cette matrice est exprimée dans le paragraphe A.2.

La matrice de variance totale  $V$  peut se décomposer de la manière suivante :

$$V = W + B = cste \quad (\text{A.5})$$

Elle se décompose en une somme de deux matrices, une matrice de variance intra-classe  $W$  (Within) et une matrice de variance inter-classe  $B$  (Between). La matrice de variance intra-classe représente la dispersion des individus appartenant à une même classe autour de leur centre de gravité et la matrice de variance inter-classe est liée à la dispersion des centres de gravité des classes autour de l'origine.

Il faut maintenant trouver l'axe factoriel qui discrimine au mieux l'ensemble des classes d'individus. Pour cela, on cherche à maximaliser la variance inter-classe et à minimaliser la variance intra-classe. Cette double contrainte peut être unifiée en maximalisant le rapport entre la variance intra-classe et la variance totale. La relation est la suivante :

$$\max \left( \frac{B(a, a)}{V(a, a)} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$\text{avec } a = V^{-1} \cdot u \quad (\text{A.7})$$

$u$  : vecteur unitaire

Afin de réaliser cette condition, nous allons utiliser les propriétés spectrales de la matrice de variance totale et la solution  $a$  ( $a = V^{-1} \cdot u$ ) est donnée par les vecteurs propres de la matrice de variance totale associé à des valeurs propres respectives  $\lambda$ . Ces valeurs propres correspondent au pouvoir discriminant de chaque axe de symétrie et est exprimée en pourcentage.

Afin de trouver la nouvelle matrice dans le nouveau plan factoriel, il suffit simplement, comme dans le cas de l'ACP, de multiplier la matrice originale (la matrice centrée-réduite) par la matrice des vecteurs propres.

Enfin, nous pouvons représenter le diagramme de dispersion des individus afin de visualiser les groupes d'individus pour différentes classes d'individus.

- **Analyse factorielle discriminante d'ordre décisionnelle.**

La seconde partie de l'AFD est d'ordre décisionnelle. Il faut maintenant introduire dans ce diagramme de dispersion de nouvelles observations inconnues et de les affecter à une classe d'individus. Afin de réaliser cette opération, il suffit de multiplier la nouvelle matrice par la matrice des vecteurs propres afin de les représenter dans le plan factoriel.

Afin d'affecter un nouvel individu à une classe ou à un groupe défini dans la phase de l'apprentissage, nous pouvons citer deux méthodes de classification : la méthode de la distance de *Mahalanobis* et la méthode de *bayésien* [108].

La première méthode est basée sur la distance de *Mahalanobis*. Cette méthode est donc purement géométrique. Afin de l'appliquer, on calcule le centre de gravité des groupes d'individus de la phase d'apprentissage (de chaque classe) et on affecte le nouvel individu où la distance entre le centre de gravité et l'individu est le plus petit.

La seconde méthode est basée sur les probabilités et plus particulièrement sur le modèle *bayésien* d'affectation pour lequel on calcule les probabilités d'appartenance à chacun des groupes. Puis on affecte le nouvel individu au groupe où la probabilité est maximale.

Cette annexe est consacrée à la description du dispositif destiné à la caractérisation des capteurs de gaz.

Afin de caractériser puis de valider nos capteurs, il est essentiel de reproduire et contrôler toutes les conditions d'utilisation du capteur dans un environnement atmosphérique connu au préalable tels que la température de fonctionnement, le taux d'humidité, la pression partielle et les concentrations de gaz. Le dispositif expérimental joue donc un rôle essentiel pour la connaissance des réponses issues des capteurs de gaz placés dans une ambiance gazeuse. Il est donc nécessaire de contrôler parfaitement le système test qui doit répondre aux exigences logicielles et matérielles établies dans le cahier des charges du détecteur de gaz vu dans les chapitres précédents.

Le banc de test doit posséder les caractéristiques suivantes.

Tout d'abord d'un point de vue de l'analyse des gaz :

- Contrôle des débits.
- Mesure et contrôle de la température des enceintes où sont placés les capteurs de gaz.
- Mesure et contrôle du taux d'humidification des gaz.
- Contrôle à n % de la concentration de chaque gaz.

D'un point de vue de l'acquisition des mesures et du conditionnement du capteur :

- Contrôle de l'alimentation de la résistance chauffante.
- Contrôle de l'alimentation de la couche sensible.
- Nombre de voies de capteurs disponibles.
- Acquisition indépendante des signaux issus de chaque capteur.
- Possibilité de modifier les temps d'acquisition.

## B.1 Description technique du banc de mesure.

Les capteurs de gaz sont positionnés dans des cellules de test (*cf.* figure B.1.a) en verre comportant la possibilité de mettre quatre capteurs + un capteur d'humidité et de température. Nous avons opté pour le verre car ainsi on évite tout phénomène d'adsorption et de désorption des gaz avec ce matériau aux températures utilisées [109]. Cette enceinte, de 1

litre de volume, est munie d'une double paroi à l'intérieur de laquelle circule un mélange de glycol et d'eau dont la température est régulée par un cryostat.

Dû à l'important volume de l'enceinte pouvant impliqué par conséquent des temps de diffusion et d'équilibre assez long [110], nous avons choisi de travailler en régime dynamique, préférable au régime statique. Avec un flux constant, les conditions expérimentales deviennent plus stables et reproductibles, de plus, cette méthode permet d'éviter tous les problèmes liés à la consommation des gaz par les capteurs. Ce flux gazeux est contrôlé par des débitmètres massiques. Le banc de test (*cf.* figure B.1.b) comprend quatre cellules de test. Celui-ci peut alors mesurer, à l'aide d'une carte d'acquisition, les réponses de 16 capteurs montés en parallèle.

Afin de rendre le système autonome pendant les nuits et week-end, un maximum de fonctions sont automatisées. Ceci, permet aussi de minimiser l'intervention humaine et ainsi de fiabiliser les résultats. Pour cela, un ordinateur PC assure les fonctions de commande, d'acquisition et de sauvegarde des données.

Les éléments constitutifs de ce banc de test sont :

- ✓ 1 multimètre de type HP 34970A (+ 3 modules HP34907A) permettant de commander les débitmètres massiques.
- ✓ 1 multimètre de type HP 34970A, mesurant les tensions images de la température et de l'humidité relative issues du capteur inséré dans la première cellule de test.
- ✓ 1 source de tension continue contrôlée de type HP 6642, permettant l'alimentation des 16 résistances chauffantes (montées en parallèle) des capteurs de gaz. Cet appareil est contrôlé par le protocole de communication PCI-GPIB.
- ✓ 1 source de tension continue non-contrôlable fixée à la valeur de 5V, alimentant les couches sensibles.
- ✓ 2 contrôleurs PID, affichant la température et le taux d'humidité relative de la première cellule de test (les mesures sont issues du capteur placé sur la voie 1).
- ✓ De la carte d'acquisition NI PCI 6035E (fréquence d'acquisition maximale de 200 kHz).
- ✓ De la carte PCI-GPIB.
- ✓ De débitmètres massiques permettant le control des flux gazeux.

De même, d'un point de vue informatique :

- ✓ D'un PC et du système d'exploitation Windows 2000.
- ✓ Du logiciel labWindows-CVI.
- ✓ Du logiciel MAX (Measurement & Automation explorer).
- ✓ De la bibliothèque NiDaq.

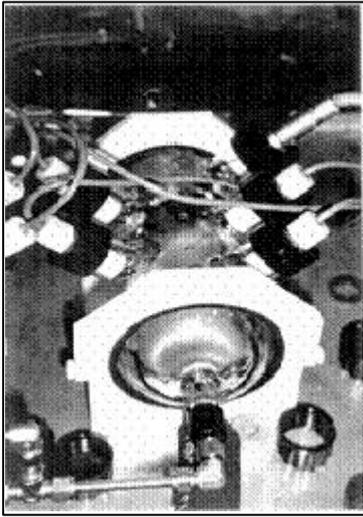


Fig. B.1.a : Photographie d'une cellule de test.

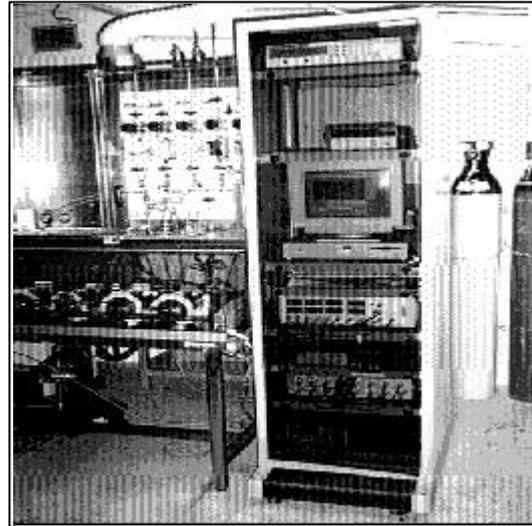


Fig. B.1.b : Photographie globale du banc de test.

D'un point de vue schématique, le banc de test est représenté par la figure suivante :

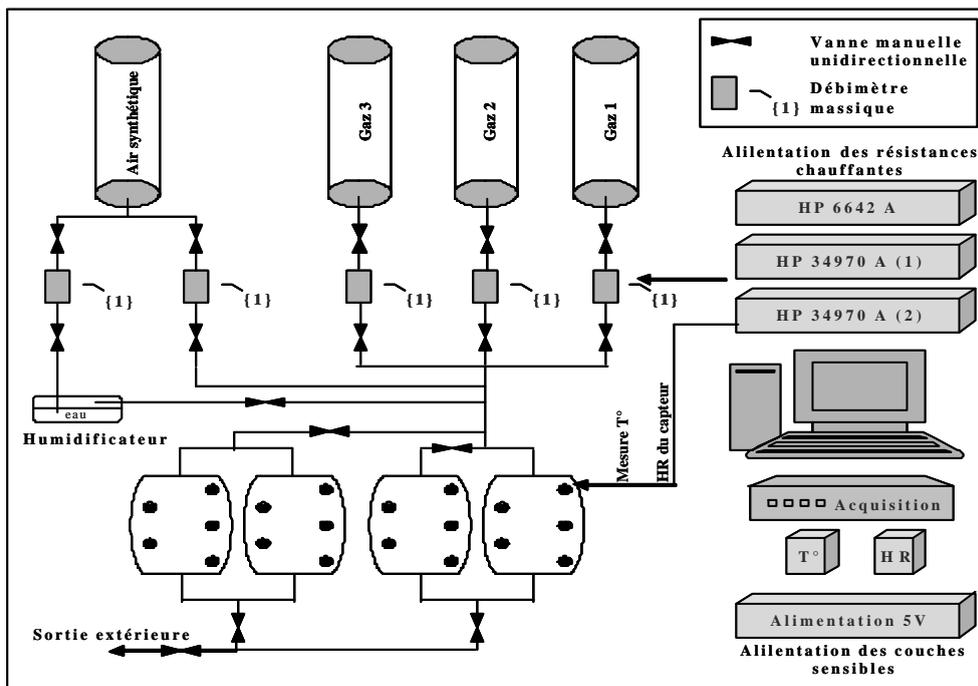


Fig. B.2 : Représentation schématique du banc de test.

## B.2 Le contrôle des flux gazeux.

### B.2.1 Le contrôle des concentrations de gaz.

Nous devons développer un détecteur de gaz sensible aux CO, NO<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et capable de les détecter lorsqu'ils sont mélangés. Les gammes et la résolution des concentrations de gaz sont récapitulées dans le tableau B.1 suivant :

	Gaz CO	Gaz NO <sub>2</sub>	Gaz C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
<b>Concentration</b>	0 à 200	10	150
<b>Résolution</b>	1%	1%	1%
<b>Niveau minimum de détection</b>	1 ppm	—	—

Tab. B.1 : Récapitulatif des concentrations de gaz à contrôler.

Pour contrôler la concentration de gaz désirée, on mélange ce gaz à de l'air synthétique. En accord avec la loi de Dalton, la concentration est alors donnée par le rapport au flux de gaz étudié et du flux total gaz + air [111]. A l'aide de débitmètres massiques réglant les débits issus des bouteilles de gaz et d'air synthétique on contrôle sa concentration de gaz étudiée. Elle est alors donnée par l'équation suivante :

$$[C]_{(ppm)} = \frac{F_{gaz}}{F_{total}} \times [C_{max}] \quad (B.1)$$

Où F s'exprime en l/min et [C] en ppm.

Afin de respecter les concentrations et les résolutions de concentration vue dans le tableau 1, nous avons donc utilisé des débitmètres massiques de 1000 cc/min pour les gaz CO et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et un débitmètre massique de 20 cc/min pour le control de la concentration de gaz NO<sub>2</sub>. Respectivement, les concentrations des bouteilles sont de 1000, 600 et 90ppm.

### B.2.2 Le contrôle de l'humidité relative.

L'humidité de l'air et des gaz est une grandeur d'influence intervenant dans les processus physico-chimiques des couches sensibles. Il s'agit d'un facteur environnemental important dont la mesure et le contrôle sont nécessaires.

Dans l'air ambiant, l'humidité peut être très variable mais une quantité minimale de vapeur d'eau est indispensable afin que l'air soit respirable et confortable. En effet, on admet généralement que la gamme d'humidification de l'air est comprise entre 35 et 70% (mélange en proportion variable d'air sec et de vapeur d'eau). En dessous de 35%, il peut y avoir une irritation de l'appareil respiratoire, et au dessus de 70%, une atténuation néfaste de transpiration [112].

Conformément à la norme NFX15-110 de juillet 1994 [113], nous rappelons les définitions de quelques paramètres de base d'hygrométrie servant à calculer le pourcentage d'humidité dans l'air.

#### La pression partielle de vapeur d'eau :

C'est la pression qu'exerce la vapeur d'eau, notée  $P_v$  et exprimée en *bar*, si elle occupe, dans les mêmes conditions de l'air humide, la totalité du volume considéré.

#### La pression de vapeur saturante :

C'est la pression de vapeur à l'état d'équilibre avec l'eau liquide à la température  $T$ , notée  $P_s(T)$  et exprimée en *bar*. C'est la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle de vapeur d'eau à la température  $T$ . Au-delà, il y a condensation.

#### Humidité relative :

C'est la notation la plus employée pour exprimer l'humidité de l'air. Elle correspond au rapport de la pression partielle de vapeur d'eau  $P_v$  sur la pression de vapeur saturante  $P_s(T)$  à la température  $T$ . Elle est souvent notée RH (Relative Humidity, en anglais) ou HR (Humidité Relative) et généralement exprimée en pourcentage.

$$RH(\%) = \frac{P_v}{P_s(T)} \times 100 \quad (\text{B.2})$$

Le contrôle de l'humidité de l'air et des gaz est réalisé par la méthode d'humidification à flux divisé. Cette méthode, simple de mise en œuvre, est basée sur la division en deux parties d'un même flux d'air sec : l'une est humidifiée jusqu'à saturation, l'autre gardée sèche. Ces deux flux sont ensuite mélangés pour donner de l'air humidifié. A l'aide de débitmètres massiques pouvant varier et contrôler les débits de chaque voie, le taux d'humidification peut être ainsi régulé dans la gamme d'utilisation de 0 à 80%.

Cette méthode d'humidification est possible car l'air sec et la vapeur d'eau sont considérés comme des gaz parfaits, suivant alors la loi de Dalton où la pression totale partielle de l'air humide, exprimée en bar, est la somme des pressions partielles d'air sec ( $P_{as}$ ) et de vapeur d'eau ( $P_v$ ).

$$P_{totale} = P_{as} + P_v \quad (B.3)$$

Afin de saturer le flux d'air sec, celui-ci est injecté dans un générateur d'air humide basé sur le principe du bulleur gazeux. Il est constitué d'une enceinte dans laquelle le flux d'air sec va passer dans de l'eau (cette eau pouvant être chauffé à différente valeur de température), afin que ce flux se charge en humidité et ainsi obtenir, en sortie, un flux d'air sec saturé en vapeur d'eau.

La variation et le taux d'humidité peuvent ainsi être contrôlés par la variation des flux d'air sec et d'air saturé en vapeur d'eau, effectué par deux débitmètres massiques placés sur chaque voie. On obtient alors la relation suivante entre la valeur des flux gazeux et le taux d'humidité relative:

$$RH(\%) = \frac{F_v}{F_{totale}} \times 100 \quad (B.4)$$

### B.2.3 Relation totale des flux, validation du banc de test.

A l'aide des équations II.3.1 et II.3.4 et grâce à la loi de Dalton, nous pouvons ainsi exprimée la valeur du flux total en fonction des flux de gaz et du flux dédié à l'humidité relative :

$$F_{total} = \sum_i F_{gaz}^i + F_{airsec} \quad (B.5)$$

Afin de minimiser les erreurs dues aux débitmètres massiques et aux possibles fuites de la tuyauterie, un étalonnage pourra régulièrement se faire sur les débitmètres massiques. Ces derniers étant contrôlés en tension, les coefficients de la relation linéaire reliant la tension appliquée sur les débitmètres massiques et le flux seront intégrés et utilisés dans le programme de contrôle.

## B.3 Le programme de contrôle du banc de mesure.

### B.3.1 Description de l'interface et du programme de test.

L'interface créée à l'aide du logiciel Labview permet de réaliser deux grandes fonctions (annexe 1) : les tests et mesures, le réglage du banc de test.

Dans la fonction "réglage du banc de test", nous pouvons recenser les sous-ensembles suivants :

- ✓ Etalonnage des débitmètres massiques.
- ✓ Etalonnage de la tension délivrée sur les résistances chauffantes des capteurs de gaz.
- ✓ Etalonnage de la température et l'humidité : coefficient de calibration issu des capteurs d'humidité et de température.
- ✓ Réglage des concentrations dans les bouteilles

La fonction "test et mesure", comme son nom l'indique, nous permettra de réaliser les caractérisations désirées avec une grande souplesse de fonctionnement. L'interface de test peut se décomposer en différentes séquences de test pouvant être enregistrée et chargée séparément et en temps voulu (fichier de format « Word »). Ainsi, chaque séquence peut comporter jusqu'à 200 étapes différenciées les uns des autres par les paramètres définissant les conditions de fonctionnement du capteur, les conditions de flux et d'environnement. Notons qu'il est aussi possible de répéter les cycles de caractérisation afin de mener une étude statistique des capteurs considérés – les paramètres sont :

- ✓ La tension à appliquer sur la résistance chauffante (image de la température de fonctionnement du capteur).
- ✓ Durée de l'étape.
- ✓ Taux d'humidité relative, exprimée en pourcentage.
- ✓ Flux total désiré.
- ✓ Concentration, en ppm, de chaque gaz.
- ✓ Le choix de l'enregistrement.

Par ces différents réglages, les durées des tests pourront être réduites réduisant ainsi les problèmes de reproductibilité des mesures pouvant être dû à différents problèmes tels que les dérives des capteurs au cours du temps ou bien encore la reproductibilité des conditions environnementales de test (flux, humidité, concentrations de gaz).

### B.3.2 L'acquisition des mesures.

A chaque étape de test, le temps d'acquisition des valeurs de la résistance sensible peut être défini.

Ainsi, il est possible d'enregistrer les réponses des capteurs pendant des temps longs (de l'ordre de la seconde). Ce mode d'enregistrement sera utile pour la mesure de la résistance sensible lors de l'adsorption ou de la désorption d'un gaz (mesure dite isotherme) ou de la stabilisation des capteurs en température (phénomènes pouvant varier de 30 minutes à plusieurs heures).

De plus, on peut utiliser des taux d'enregistrement plus rapide permettant par exemple d'observer les variations de la résistance sensible lors d'une courte transition de température (de l'ordre de la seconde). Nous avons à notre disposition 6 pas d'enregistrement dont les valeurs sont 0.1, 1, 5, 10, 50 et 100 ms.

## B.4 La mesure de la résistance de la couche sensible.

Le conditionnement permettant de relever les variations de la résistance en fonction des gaz et des autres paramètres est constitué par un "pont diviseur de tension" dont le schéma de principe est représenté par la figure ci-dessous :

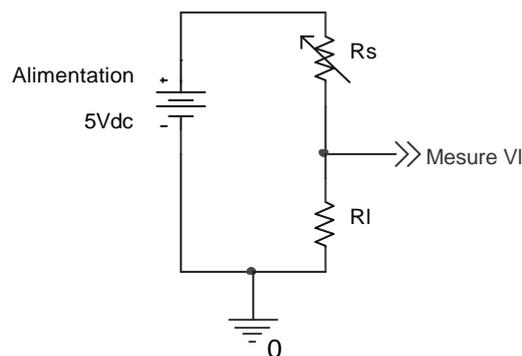


Fig. B.3 : Principe de mesure de la variation de résistance de la couche sensible.

Le circuit de mesure est alimenté par une alimentation DC constante de valeur 5V. La mesure se fait à travers la tension  $V_l$  mesurée aux bornes d'une résistance de charge  $R_l$ . Cette tension sera alors l'image de la résistance  $R_s$  de la couche sensible par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$R_s = R_l \left( \frac{5}{V_l} - 1 \right) \quad (\text{B.6})$$

Le circuit de mesure est dupliqué 16 fois sur une carte afin de mesurer les 16 capteurs de gaz que l'on peut placer dans les cellules de test. Les 16 mesures de tension se font par la carte d'acquisition NI PCI 6035E dont la fréquence maximale d'acquisition est de 200Khz et pour une conversion analogique-numérique de 16 bits. Nous obtenons ainsi une résolution en tension (pour une gamme de tension variant de 0 à 5V) de  $5 / (2^{16} - 1) = 76.3 \mu\text{V} / \text{bit}$ .

Dans cette annexe, nous allons comparer l'influence de deux méthodes de normalisations sur la réponse du capteur lorsque celui-ci travaille en mode de température pulsé. Pour ce faire, nous comparons deux méthodes : la première est celle de normalisation souvent utilisée dans la littérature, la seconde est basée sur la normalisation de chaque mesure, pour chaque palier thermique, par rapport au dernier point de mesure.

Prenons le cas suivant représenté sur la figure C.1 ci-dessus, représentant les variations temporelles de résistance lors d'une évolution de la ligne de base (l'augmentation de la température entraîne une chute de la résistance) avec un transitoire formé par un pic. Les valeurs des points A, B, C et D sont respectivement de 10kΩ, 50kΩ, 5kΩ et 30 kΩ.

Dans cet exemple, prenons comme hypothèse que les variations de résistances sont différentes ( $B-A \neq D-A$ ), avec le point A correspondant à la valeur finale. Cependant, on prend des variations de pics identiques ( $C-A$ ).

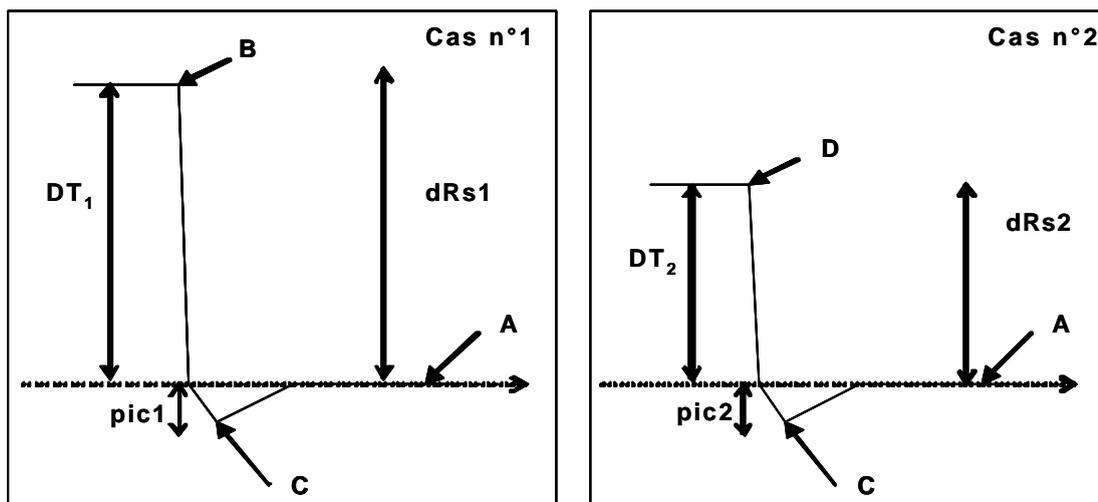


Fig. C.1 : Représentation schématique de la résistance lors de deux variations thermiques.

Afin de normaliser, nous prenons comme référence le premier point de mesure, correspondant au pont B. Dans ce mode opératoire, nous normalisons chaque point de mesure par rapport au premier point B. La relation de normalisation s'écrit alors de la façon suivante :

$$R_n = \frac{(R_i - R_B)}{R_B} \quad (C.1)$$

Avec  $R_n$  correspondant aux nouveaux points de mesure normalisés,  $R_i$  les valeurs de résistance pour chaque temps d'enregistrement et  $R_B$ , la référence correspondant à la première valeur de résistance, c'est-à-dire, dans le cas ci-dessus au point B et D.

La variation totale de résistance correspond à la normalisation du point A par rapport au point B pour le cas n°1 et au point D pour le cas n°2, soit la nouvelle valeur de  $R_n$ :

Cas n°1 :

$$R_n(A) = \frac{(R_A - R_B)}{R_B} = \frac{(10 - 50)}{50} = -0.8 \quad (C.2)$$

Cas n°2 :

$$R_n(A) = \frac{(R_A - R_D)}{R_D} = \frac{(10 - 30)}{30} = -0.667 \quad (C.3)$$

Le point C est aussi normalisé par rapport à B et a pour valeur dans les deux cas :

Cas n°1 :

$$R_n(C) = \frac{(R_C - R_B)}{R_B} = \frac{(5 - 50)}{50} = -0.9 \quad (C.4)$$

Cas n°2 :

$$R_n(C) = \frac{(R_C - R_D)}{R_D} = \frac{(5 - 30)}{30} = -0.833 \quad (C.5)$$

Avec cette méthode de normalisation, on constate que la normalisation crée une erreur sur la variation du pic. En outre, on constate que plus la variation totale de résistance sera faible, plus les phénomènes transitoires seront atténués.

Afin d'éliminer ce problème, on décide de normaliser par rapport au point A. La relation de normalisation devient la suivante :

$$R_n = \frac{(R_i - R_A)}{R_A} \quad (C.6)$$

Où  $R_f$ , représente la valeur finale de la réponse du capteur.

De ceci, les variations totales de résistances et pour chaque cas sont :

Cas n°1 :

$$R_n(B) = \frac{(R_B - R_A)}{R_A} = \frac{(50 - 10)}{10} = 4 \quad (C.7)$$

Cas n°2 :

$$R_n(D) = \frac{(R_D - R_A)}{R_D} = \frac{(30 - 10)}{10} = 2 \quad (C.8)$$

Le point C est donc normalisé par rapport à A et a la même valeur dans les deux cas :

$$R_n(C) = \frac{(R_C - R_A)}{R_A} = \frac{(5 - 10)}{10} = -0.5 \quad (C.9)$$

Avec cette méthode de normalisation, où chaque valeur de résistance (ou conductance) est référencée par rapport au dernier point, nous voyons que la variation du transitoire reste identique. La variation totale de résistance lors d'une variation thermique est représentée par la première valeur normalisée (B).

Afin de montrer l'influence de la normalisation sur la réponse des capteurs sous gaz, nous avons utilisé le conditionnement thermique précédent. Différents capteurs (couche non dopé, dopé platine et palladium) ont été caractérisés avec ce mode de fonctionnement sous air humide et pour différents mélanges gazeux composés des gaz CO, propane et NO<sub>2</sub> (respectivement pour des concentrations fixes de 200, 150 et 1.8 ppm). Nous utilisons un flux de 500 cc / min et un taux d'humidité relative de 50%.

De cette expérience, nous prélevons la réponse des capteurs pour le dT variant de 110°C à 410°C. Sur la courbe 3 ci-dessous, nous portons la réponse temporelle d'un capteur dopé palladium.

Sur les courbes de la figure C.2, on porte la variation de la résistance normalisée, pour les différents mélanges gazeux, effectuée avec la première méthode de normalisation (équation x) qui consiste à référencer chaque point de mesure à la première valeur de mesure.

Sur la figure C.3.b, on observe l'influence des différents mélanges gazeux sur la réponse du capteur. Effectivement, on constate que le CO, commun à tous les mélanges gazeux, se manifeste sur la réponse du capteur, en créant un pic. On peut observer que la variation du pic diffère selon le mélange. En outre, on observe que la réponse du capteur sous air ne semble pas recéler de pic.

Nous reprenons l'expérience de la figure C.2 où maintenant nous calculons la résistance normalisée à l'aide de la seconde méthode de normalisation (équation y).

Sur la figure C.4.b, on observe les transitoires normalisés issues de la réponse du capteur (figure C.4.a), pour les différents mélanges. Par comparaison des figures C.3.b et C.4.b, on constate que l'impact de la méthode de normalisation sur la variation du transitoire est important. En effet, on observe, avec l'utilisation de la seconde méthode de normalisation, qu'un faible pic est révélée alors qu'il n'est presque pas décelable sur la première réponse normalisée.

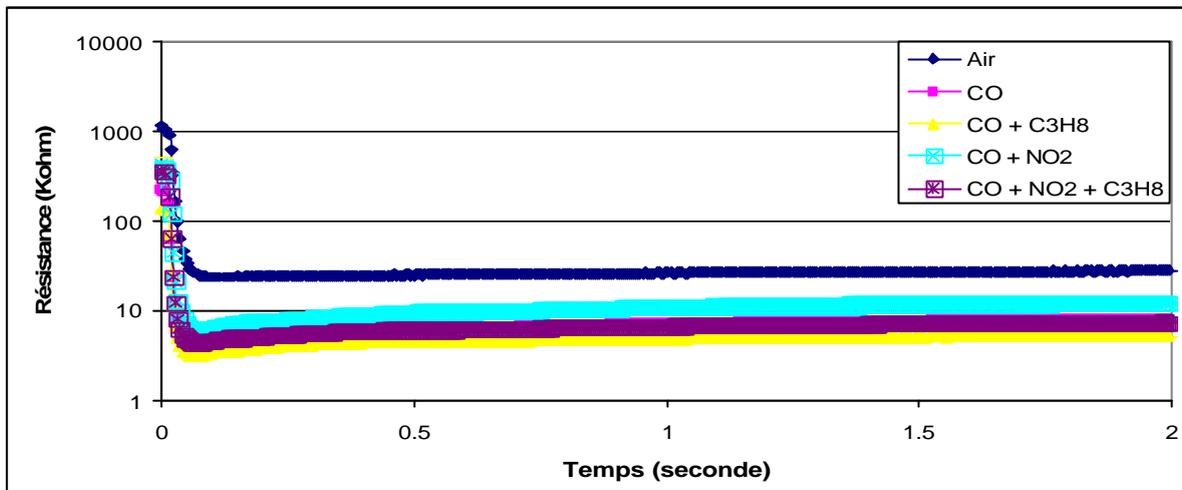


Fig. C.2 : Réponse temporelle pour un  $dT$  de 110 à 410°C.

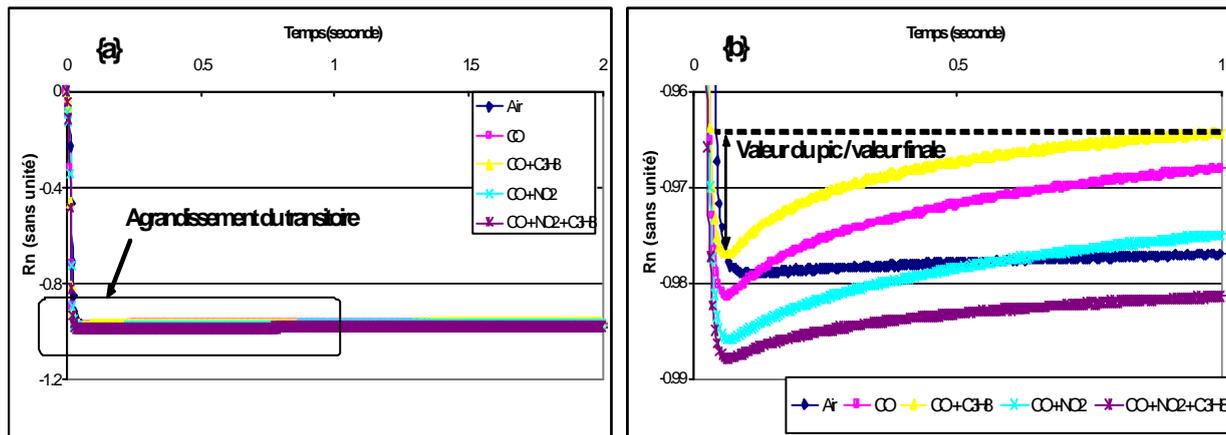


Fig. C.3 : {a}, Réponse totale normalisée, {b}, zoom sur le transitoire.

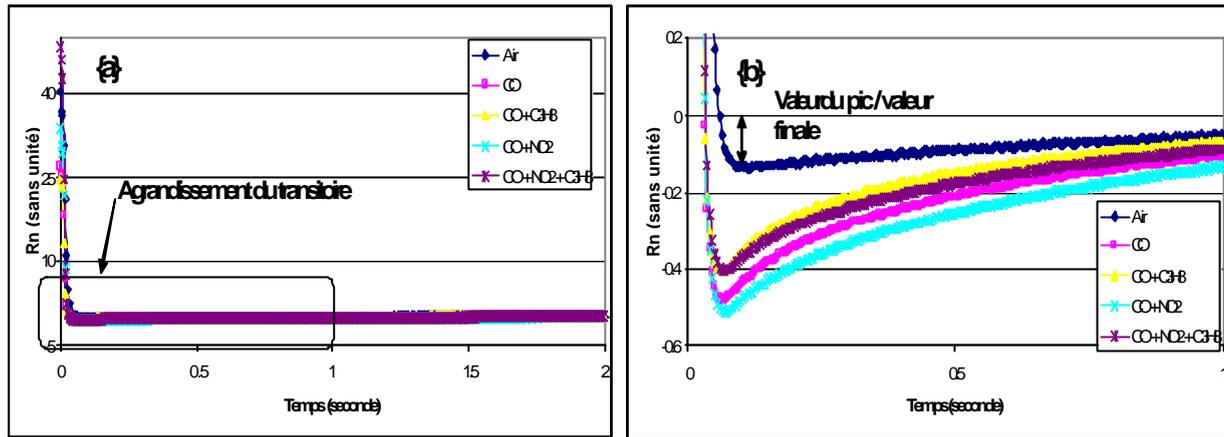


Fig. C.4 : {a}, Réponse totale normalisée, {b}, zoom sur le transitoire.

Afin de comparer les variations de pic pour les deux cas de normalisation, on mesure la différence de variation entre le minimum de la courbe et de valeur finale. Les résultats sont portés dans le tableau C.1 suivant :

Tab C.1 : Valeurs de variation du pic par rapport à la valeur finale.

Condition atmosphérique	1 <sup>ère</sup> normalisation	2 <sup>nd</sup> normalisation
Air	-0.00338	-0.137
CO	-0.017	-0.48
CO + C3H8	-0.0157	-0.405
CO + NO2	-0.0148	-0.511
CO + NO2 + C3H8	-0.0083	-0.406

D'après le tableau C.1, on constate que la variation du pic pour le mélange de CO et propane est identique à celui du mélange composé des trois gaz lorsque la seconde méthode est employée ce qui n'est pas le cas pour la première méthode.

Ces résultats montre alors que la seconde méthode permet de mieux observer les phénomènes transitoires des réponses des capteurs sous gaz.

*Cependant, il faut attendre la fin de l'enregistrement du dernier point de mesure afin de réaliser l'étape de normalisation. Aux vues des performances actuelles des processeurs en terme de rapidité de calcul (fréquence supérieure à la dizaine de Méga-Hertz) et de la possibilité de réaliser plusieurs calculs en parallèle (calculateur type pipeline), il aurait été possible avec la première méthode de normalisation (correspondant à référencer chaque*

*point par rapport au premier point de mesure) d'acquérir chaque valeur au pas d'enregistrement (temps de 5ms) et de normaliser, presque en même temps. Cette optimisation nous aurait permis, quasi à la fin du profil thermique, de commencer l'étape de discrimination.*

*Avec la seconde méthode, il faudra attendre soit à la fin du profil thermique, soit à la fin de chaque variation thermique, pour commencer l'étape de normalisation puis après ce traitement, d'effectuer les calculs de discrimination.*

Dans cette annexe, nous allons montrer l'influence de l'introduction de la normalisation (sur palier thermique, on normalise chaque point de mesure par rapport au dernier de mesure) dans l'étude de discrimination réalisée à l'aide de l'analyse AFD, en terme de force et de séparation des groupes d'espèce.

Pour ce faire, nous avons développé un profil thermique (cf. figure D.1) dédié à la discrimination de trois paliers de concentrations de CO (40, 80 et 120 ppm) dans le mélange de NO<sub>2</sub> et propane (respectivement de 1.8 et 150 ppm) et la discrimination des groupes air synthétique humide (30 et 70%), du mélange de propane et NO<sub>2</sub> et du mélange des trois gaz.

Le profil thermique est répété 20 fois dans chaque ambiance gazeuse où les dix dernières répétitions servent à l'apprentissage des données. Les dix premières répétitions sont utilisées, par la suite, afin de valider le détecteur.

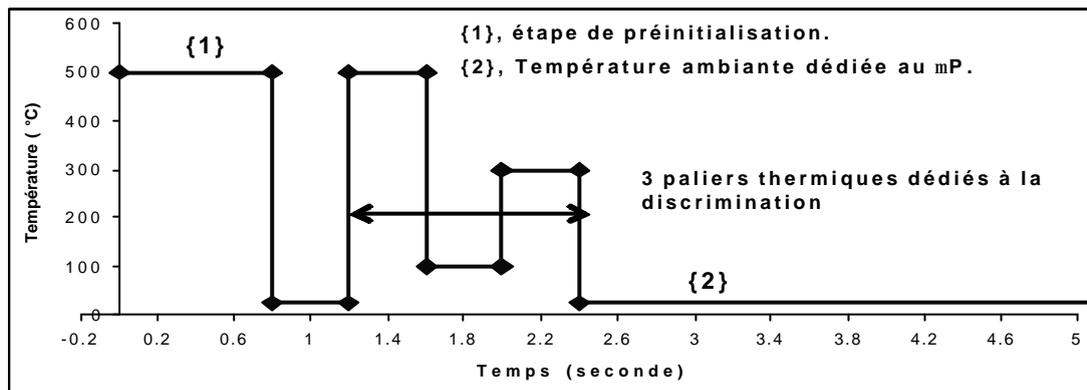


Fig. D.1 : Profil de température utilisé et appliquée sur la résistance chauffante.

Sur chaque palier de température du profil dédié à la discrimination, nous prenons simplement 5 points de mesure de résistance tous les 100 ms. On compose ensuite une matrice d'apprentissage composé de 20 variables (en colonne) et de 100 individus (en ligne).

Nous réalisons ensuite, l'analyse factorielle discriminante en utilisant les valeurs brutes de résistances, après, nous recommençons l'analyse multidimensionnelle avec les mêmes points mesure que nous avons normalisé à l'aide de notre méthode.

Sur la figure D.2, on peut comparer les résultats de l'AFD pour les deux cas d'étude. Par comparaison des résultats des analyses AFD avec et sans normalisation, on constate que le pourcentage de chaque axe factoriel est augmenté avec la seconde analyse utilisant la

normalisation. La somme des pourcentages des deux axes factoriels correspond à 80% pour le premier cas et 90% pour le second cas.

Pour la première méthode, ce résultat nous indique qu'il reste alors 20% de discrimination pour le troisième axe factoriel, ce qui est alors non négligeable. En effet, le pourcentage d'un axe factoriel devient intéressant lorsque cette valeur dépasse les 10%.

Lors de la seconde étude, on constate que le troisième axe factoriel a un pourcentage de 10, ce qui devient ainsi inintéressant.

En outre, on constate qu'il existe plus de dispersion sur les 5 groupes d'individus avec la première méthode qu'avec la seconde méthode.

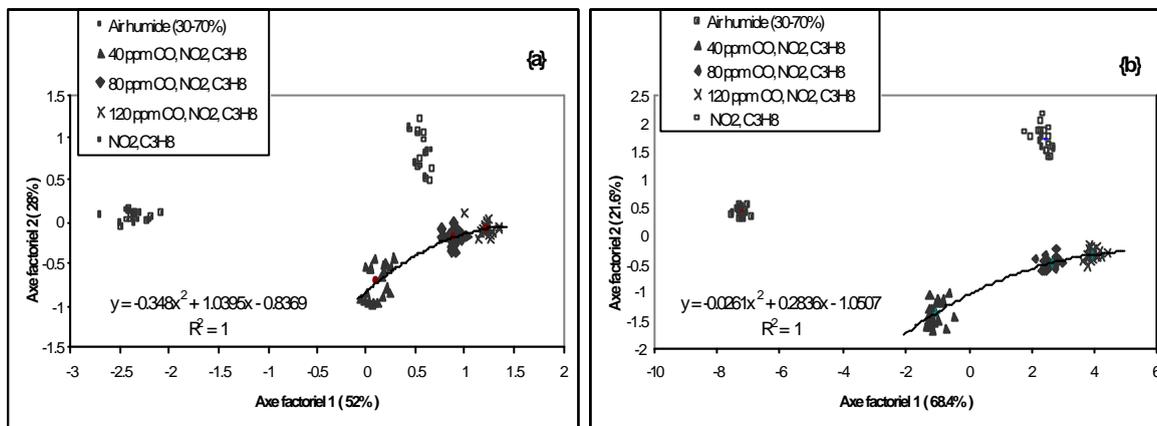


Fig. D.2 : {a}, résultats AFD sans normalisation, {b}, résultats AFD avec normalisation.

Nous utilisons maintenant les dix premières répétitions lorsque les flux et les concentrations évoluent dans l'enceinte du banc de mesure jusqu'à leurs stabilisations.

Les résultats, pour les deux cas d'étude, sont portés sur la figure D.3.

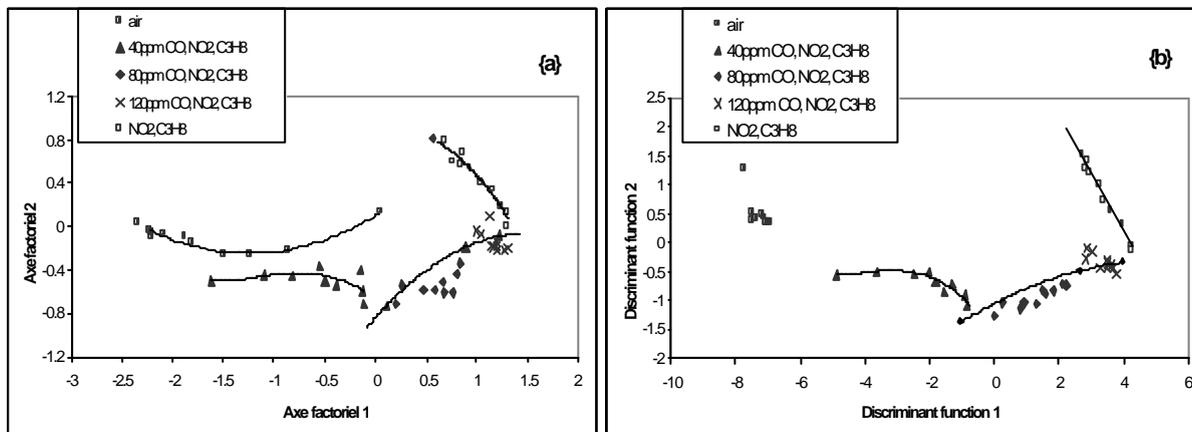


Fig. D.3 : {a}, résultats AFD sans normalisation, {b}, résultats AFD avec normalisation.

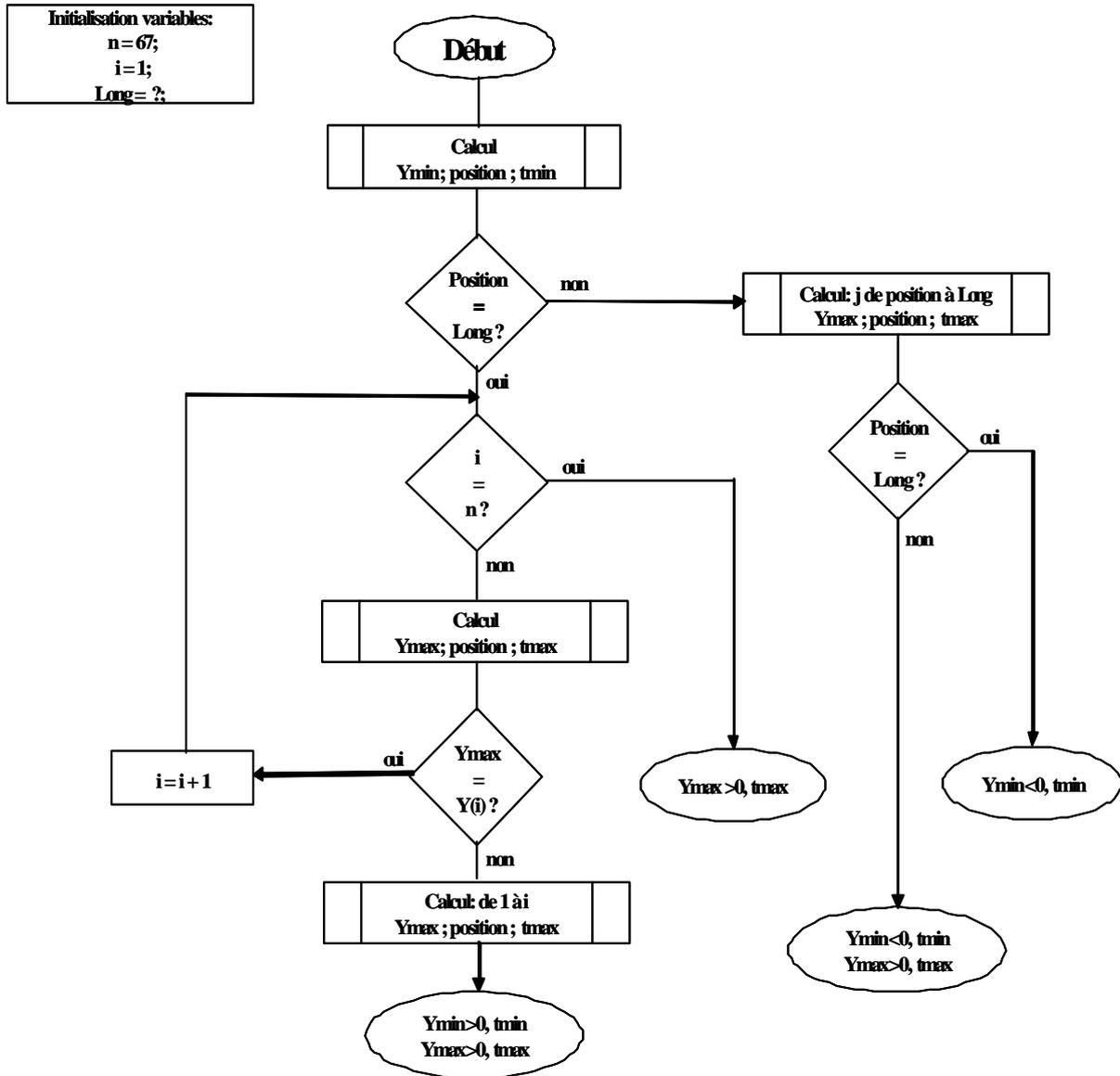
Par comparaison des figures D.3.a et D.3.b, on observe, pour la première méthode, de l'évolution des points correspondants à l'air synthétique. Avec la seconde méthode, on s'aperçoit que tous les points correspondants à l'air sont tous regroupés.

L'évolution des points de l'air correspond au remplissage de l'enceinte, c'est-à-dire de la transition d'un air statique jusqu'à la stabilisation du flux d'air de valeur 500 cc/min. Avec la première méthode, il y aura confusion entre les points de l'air et les points des mélanges gazeux.

En outre, pour les deux cas d'étude, on constate de l'évolution de la concentration de CO s'établissant dans l'enceinte. On observe que les deux détecteurs réagissent de la même manière.

Pour conclure, l'étape de normalisation améliore significativement les résultats. Cette étape permet, d'une part, d'améliorer la distinction entre chaque groupe d'individus, de l'autre, d'éliminer l'influence du flux de gaz.

**Algorithme permettant de calculer les valeurs des extremums et les temps de position associés à ses extremums.**



Cet algorithme nous renvoie, pour chaque réponse du capteur sur chaque palier thermique, 4 valeurs correspondants à la valeur du minimum (pic si il existe), son temps de position du minimum et la valeur d'un maximum (si il existe) avec son temps associé. Si un des extremums n'exite pas, l'algorithme renvoie la valeur nulle.

Cet algorithme a été optimisé de façon à réduire le nombre de calcul. C'est à dire, que la recherche des extremums sur la courbe transitoire ne s'exécute que sur la partie qui nous intéresse, soit entre 0 et 650ms.