



**HAL**  
open science

# Développement de systèmes multicateurs et multivariables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques

Marc Kamionka

► **To cite this version:**

Marc Kamionka. Développement de systèmes multicateurs et multivariables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT: . tel-00010218

**HAL Id: tel-00010218**

**<https://theses.hal.science/tel-00010218>**

Submitted on 20 Sep 2005

**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.

# **THESE**

*Présentée par*

**Marc KAMIONKA**

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

*dans la spécialité de GENIE DES PROCEDES*

## **DEVELOPPEMENT DE SYSTEMES MULTICAPTEURS ET MULTIVARIABLES POUR LA MESURE EN CONTINU DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES**

*Soutenue à Saint-Etienne le 05 Avril 2005*

### *Composition du jury*

<b>Monsieur</b>	Michel LABEAU	Président
<b>Messieurs</b>	Khalifa AGUIR Dominique REBIERE	Rapporteurs
<b>Messieurs</b>	Christophe PIJOLAT Philippe BREUIL Eric CHANIE Lionel HAIRAULT	Examineurs



**Auteur :** Marc KAMIONKA

**Titre :** Développement de systèmes multicapteurs et multivariables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques

**Spécialité :** Génie des Procédés

**Mots clés :** Capteurs de gaz  
Dioxyde d'étain  
Pollution atmosphérique  
Analyse multivariable  
Sélectivité  
Cycle thermique  
Multicapteurs  
Réseaux de Neurones

### **Résumé :**

Ce travail a pour but de mesurer les concentrations en polluants atmosphériques à l'aide de dispositifs dits "bas coût". Pour cela, nous utilisons des capteurs à base d'un semi-conducteur métallique, le dioxyde d'étain. Nous les avons testé avec deux gaz réducteurs qui sont le monoxyde de carbone (0-20 ppm) et un mélange d'hydrocarbures (0-10 ppm) et deux gaz oxydants qui sont l'ozone (0-500 ppb) et le dioxyde d'azote (0-500 ppb). L'inconvénient de ce type de capteur est qu'ils souffrent de problèmes de sélectivité. Ainsi l'association de plusieurs de capteurs dans des systèmes multicapteurs peut être une solution à ce problème.

Nous avons mis au point un banc de mesure automatisé capable de générer les concentrations appropriées de gaz à un taux d'humidité contrôlé. Il permet d'effectuer l'acquisition en continu de quatre dispositifs (mono ou multicapteurs) en cycles de température.

Nous avons suivi l'évolution des performances de différents capteurs élaborés par sérigraphie au cours du temps. Au terme de ces expériences, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation de ces capteurs pour deux composantes majeures de pollution : l'ozone et les hydrocarbures. Lors de ce travail, les effets capacitifs et les effets d'électrode ne se sont pas révélés utiles pour notre application. Néanmoins, les montées en température sont porteuses d'informations supplémentaires.

Consécutivement au travail précédent, deux systèmes multicapteurs utilisant des couches sensibles identiques ont été réalisés. L'un associe trois capteurs indépendants et l'autre consiste en trois couches déposées sur un même substrat chauffant. De plus, un système constitué de trois capteurs commerciaux fonctionnant en isotherme a aussi été testé. Pour chacun des systèmes étudiés, nous avons construit des modèles de comportement à l'aide de la méthode des Réseaux de Neurones. Même si les modèles réalisés dans les mélanges synthétiques se sont révélés inutilisables pour des mesures en pollution réelle, il a été montré qu'un modèle étalonné directement avec de l'air urbain se révèle très efficace dans la détermination quantitative de l'ozone dans le cas du système commercial. Avec nos propres capteurs fonctionnant en cycle de température ce sont les concentrations en ozone et en hydrocarbures qui ont pu être modélisées.



La véritable science enseigne,  
par-dessus tout,  
à douter et à être ignorant.  
**Unamono Miguel**

Partout où l'homme apporte son travail,  
il laisse aussi quelque chose de son cœur.  
**Sienkiewicz Henryk**



*Cette thèse a été effectuée au sein du département MICC du centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Pour m'avoir accueilli, je remercie Michel Cournil et Gérard Thomas, directeurs successifs du centre SPIN.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à Christophe Pijolat, directeur du département MICC et directeur de la présente thèse pour m'avoir orienté au cours de mon travail et m'avoir fait profiter ses connaissances dans le domaine des capteurs. Je remercie vivement Philippe Breuil, co-directeur, pour son encadrement, pour l'intérêt permanent qu'il a su porter à ce travail, pour les nombreuses discussions scientifiques et techniques et pour sa rigueur et son exigence qui ont amplement influencés la qualité de ce travail.*

*J'adresse des remerciements particuliers à Michel Labeau qui a accepté la présidence du jury de cette thèse.*

*Khalifa Aguir et Dominique Rebière ont accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs et de faire partie du jury, je leur en suis pleinement reconnaissant.*

*Pour leur participation au jury, je remercie également Eric Chanié et Lionel Hairault qui ont su apporter un point de vue avisé sur ces travaux.*

*A cette liste, je tiens à ajouter Guy Tournier et Jean-Claude Marchand qui m'ont fait profiter de leur expérience tant pratique que théorique dans le domaine des capteurs de gaz et qui ont toujours su manifester un intérêt tout particulier pour ces travaux de recherche.*

*Enfin, je n'oublie pas de saluer toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer dans l'enceinte de l'école et qui ont permis, par leur bonne humeur, leur aide et leur présence de rendre les moments passés au laboratoire conviviaux et agréables. J'adresse mes salutations amicales à David, Abdellah, Pierre, Béatrice, Marylin, Frédéric, Jean-Pierre, Loïc, Guillaume et bien d'autres encore...*



# Sommaire

SOMMAIRE .....	0
LEXIQUE DES ABREVIATIONS ET NOTATIONS .....	1
INTRODUCTION .....	3
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	5
A. MICROCAPTEURS DE GAZ ; OXYDES METALLIQUES.....	6
A.1 Bref historique sur les capteurs à semi-conducteurs .....	7
A.2 Fonctionnement des matériaux semi-conducteurs ; le dioxyde d'étain .....	8
A.2.1 La conductivité dans le dioxyde d'étain .....	8
A.2.2 Propriétés électriques en fonction de l'environnement gazeux .....	8
A.2.3 Nature polycristalline du SnO <sub>2</sub> ; conduction au sein du matériau .....	9
A.2.4 Electrodes de mesures. Effets de contact .....	11
A.2.5 Mise en forme du matériau ; la sérigraphie .....	12
A.3 Performances des capteurs .....	13
A.3.1 Définition des performances .....	13
A.3.2 Amélioration des performances.....	16
B. POLLUTION ATMOSPHERIQUE .....	27
B.1 Présentation générale .....	27
B.2 Les principaux polluants de l'atmosphère.....	28
B.2.1 Le dioxyde de soufre : SO <sub>2</sub> .....	28
B.2.2 Les oxydes d'azote : NO <sub>x</sub> .....	29
B.2.3 L'ozone : O <sub>3</sub> .....	29
B.2.4 Le monoxyde de carbone : CO .....	31
B.2.5 Les composés organiques volatils : COV. Le benzène .....	31
<b>B.2.6</b> Les particules en suspension.....	32
B.3 Corrélation entre différents composés de la pollution.....	33
B.4 Microcapteurs pour les mesures en pollution atmosphérique .....	36
B.4.1 Les gaz réducteurs .....	36
B.4.2 Les gaz oxydants .....	38
B.5 Conclusion .....	40
C. ANALYSE MULTIVARIABLE.....	41

C.1 Introduction .....	41
C.2 Problème de l'analyse multivariable: .....	42
C.3 Problème de la surmodélisation.....	44
C.3.1 Sur-modélisation et erreur de modélisation [109] .....	44
C.3.2 "Sensibilité" au bruit du modèle et erreur liée à la mesure.....	44
C.4 Méthodes linéaires [110,111] .....	45
C.5 Modélisation de phénomènes non linéaires.....	46
C.6 Réseaux de Neurones [112,113].....	47
C.6.1 Réseau de neurones, structure .....	47
C.6.2 Réseau de neurones, apprentissage.....	49
D. SYSTEMES MULTICAPTEURS : ETAT DE L'ART.....	50
D.1 Les gaz étudiés .....	53
D.2 Les systèmes multicapteurs .....	54
D.2.1 Les capteurs .....	54
D.2.2 Exploitation du signal.....	55
D.2.3 Conclusion.....	56
D.3 Les méthodes d'analyse multivariable.....	57
D.3.1 Les algorithmes .....	57
D.3.2 Pré-traitement des données.....	59
D.3.3 Les performances .....	59
E. CONCLUSION.....	61
CHAPITRE II PREPARATION DES CAPTEURS ET BANCS DE TESTS.....	63
A. TECHNIQUES D'ELABORATION DES CAPTEURS.....	64
A.1 Réalisation de couches épaisses par la méthode de la sérigraphie .....	64
A.1.1 Les pâtes .....	64
A.1.2 Le processus de déposition.....	67
A.1.3 Le traitement thermique .....	70
A.2 Dépôts de couches minces métalliques par pulvérisation cathodique.....	70
A.3 Dépôt de membrane de silice en couche mince.....	72
B. LES DIFFERENTS CAPTEURS ET LEURS CARACTERISTIQUES .....	73
B.1 Caractéristiques de l'élément chauffant .....	74
B.1.1 Dispersion des résistances après dépôt.....	74
B.1.2 Calibrage de la température .....	75
B.1.3 Profil de température .....	76
B.1.4 Vieillessement des éléments chauffants.....	77
B.2 Les différentes couches sensibles .....	79
B.2.1 Les capteurs "SnO <sub>2</sub> standard" .....	79

B.2.2 Les capteurs SnO <sub>2</sub> préparés avec un précurseur alkoxyde .....	80
B.2.3 Les capteurs WO <sub>3</sub> .....	80
B.2.4 Les capteurs SnO <sub>2</sub> avec électrodes d'or élaborées par sérigraphie .....	80
B.2.5 Les capteurs SnO <sub>2</sub> munis d'une membrane de platine .....	81
B.2.6 Les capteurs SnO <sub>2</sub> munis d'une membrane de SiO <sub>2</sub> .....	81
B.2.7 Récapitulatif des capteurs fabriqués .....	84
B.3 Les multicapteurs.....	85
B.3.1 Capteurs MiCS : association dans un système "tri-monocapteur" .....	85
B.3.2 Capteurs EMSE : association dans un système "tri-monocapteur" .....	86
B.3.3 "Tricapteur" EMSE : 3 couches déposées sur un support unique .....	87
C. LES BANCS DE TESTS.....	89
C.1 Banc de caractérisation .....	89
C.2 Banc de vieillissement .....	91
C.3 Banc d'acquisition automatique .....	92
C.3.1 Définition du système d'exploitation .....	95
C.3.2 Procédure d'acquisition du signal.....	104
C.3.3 Validation du banc.....	108
CHAPITRE III PERFORMANCES DES CAPTEURS DANS LES ATMOSPHERES SYNTHETIQUES.....	113
A. GENERALITES SUR LES CRITERES DE PERFORMANCE DES CAPTEURS .....	114
A.1 Critère de performance des capteurs en monovariable.....	114
A.1.1 Cas des gaz réducteurs .....	114
A.1.2 Cas des gaz oxydants.....	115
A.1.3 Conclusion.....	115
A.2 Incertitudes sur la mesure.....	116
B. RECHERCHE DE NOUVEAUX PARAMETRES POUR LA DETECTION DES GAZ.....	117
B.1 Effets au niveau du contact entre les pistes d'or et le matériau .....	117
B.1.1 Mise en évidence de l'existence des résistances de contact.....	117
B.1.2 Allure des signatures $G=f(T)$ sous ozone .....	118
B.1.3 Evolution des sensibilités au cours du temps .....	119
B.1.4 Conclusion .....	120
B.2 Effets Capacitifs.....	121
B.2.1 Comportement du module de l'impédance complexe.....	122
B.2.2 Comportement du déphasage de l'impédance complexe .....	122
B.2.3 Conclusion .....	124

B.3 Exploitation des montées en température .....	125
B.3.1 Justification de l'utilisation des montées en température.....	125
B.3.2 Définition des paramètres de montée .....	125
B.3.3 Comportement des capteurs en montée de température .....	126
B.3.4 Conclusion .....	127
C. PERFORMANCES ET ROBUSTESSE DES CAPTEURS .....	128
C.1 Gaz réducteurs .....	128
C.1.1 Effet du monoxyde de carbone .....	128
C.1.2 Effet d'hydrocarbures vaporisés.....	133
C.2 Gaz oxydants .....	137
C.2.1 Effet de l'ozone .....	137
C.2.2 Effet du dioxyde d'azote .....	145
C.3 Comportement des capteurs dans les mélanges de gaz .....	152
C.3.1 Comportement des capteurs vis-à-vis de CO en présence de gaz oxydants .....	153
C.3.2 Réponse des capteurs à l'ozone en présence de gaz réducteurs.....	154
C.3.3 Réponse des capteurs à NO <sub>2</sub> en présence de gaz réducteurs .....	155
C.3.4 Conclusion .....	156
D. CONCLUSION .....	157
CHAPITRE IV SYSTEMES MULTICAPTEURS DANS LES MELANGES DE GAZ. 161	
A. PARTICULARITES ET MISE EN FORME DU PROBLEME.....	162
A.1 L'humidité comme paramètre exploitable .....	162
A.2 Choix des gaz ; particularités de la pollution atmosphérique.....	163
A.2.1 Les gaz environnementaux non pris en compte dans la modélisation .....	164
A.2.2 Les gaz retenus pour notre étude.....	165
B. CONDITIONS DE MODELISATION .....	167
B.1 Mise en forme des données.....	168
B.1.1 Xvariables.....	168
B.1.2 Echantillons : Etude selon deux approches .....	169
B.1.3 Aspect final des données .....	170
B.2 Modélisation .....	170
B.2.1 Choix des échantillons.....	170
B.2.2 Modélisation avec un multicapteur seul .....	171
B.2.3 Portabilité des modèles .....	171
B.3 PLS et Réseaux de Neurones.....	171
B.3.1 Conditions de modélisation .....	172
B.3.2 Logiciels choisis .....	174



---

B.3.3 Comparaison des deux algorithmes .....	175
C. RESULTATS DE MODELISATION .....	176
C.1 Modélisation avec des "mélanges synthétiques" .....	177
C.1.1 Modélisation avec un système "tri-monocapteur" de la société MiCS.....	177
C.1.2 Modélisation avec un système "tri-monocapteur" EMSE .....	180
C.1.3 Modélisation avec des prototypes de "tricapteurs" EMSE.....	183
C.1.4 Prédiction en "pollution atmosphérique réelle" en utilisant un modèle " mélanges synthétiques" .....	185
C.1.5 Conclusion sur la modélisation avec des étalons.....	186
C.2 Modélisation du comportement des capteurs soumis à la pollution réelle .....	187
C.2.1 Utilisation des systèmes "tri-monocapteurs" MiCS .....	187
C.2.2 Utilisation des systèmes " tri-monocapteurs EMSE" .....	192
C.2.3 Utilisation des systèmes " tricapteurs" EMSE .....	195
C.2.4 Conclusion sur la modélisation avec les "tricapteurs" EMSE .....	198
C.2.5 Problèmes intrinsèques à la pollution.....	198
D. CONCLUSION .....	199
CONCLUSION.....	201
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	205
ANNEXES.....	217

## Lexique des abréviations et notations

3S : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité

ANN : Artificial Neural Network

AO : Amplificateur Opérationnel

COV : Composés Organiques Volatils

CVD : Chemical Vapor Deposition

EMSE : Ecole des Mines de Saint-Etienne

G : conductance sous gaz d'un capteur

$G_0$  : conductance sous atmosphère de référence d'un capteur

HMDS : hexaméthylidisiloxane

%HR : Humidité Relative

IR : Infra-Rouge

MICC : Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques

MiCS : MicroChemical Systems

$\text{NO}_x$  : oxydes d'azote

$\text{O}_3$  : ozone

PID : Photo-Ionization Detector

PLS : Partial Least Square

ppb : parties par billion

ppm : parties par million

RMSEP : Root Mean Square Error of Prediction

RRC : Réponse Relative en Conductance

RRR : Réponse Relative en Résistance

S98 : Super sans plomb 98

$\text{SnO}_2$  : dioxyde d'étain

U : tension mesurée

UV : Ultra-Violet

V : consigne de tension

Z : impédance complexe

$\sigma$  : conductivité électrique



## Introduction

Le département Microsystèmes, Instrumentation et Capteurs Chimiques (MICC) du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne s'est spécialisé depuis de nombreuses années dans la conception et la fabrication de microcapteurs de gaz. Leur principe de fonctionnement repose sur les variations de propriétés électriques d'un semi-conducteur en fonction de son environnement gazeux.

Parmi les études amont, la recherche de l'amélioration de la sélectivité constitue un axe fort.. Une étude fondamentale mettant en jeu les mécanismes de fonctionnement de ce matériau réalisée au cours du travail de thèse de P.Montméat nous a permis récemment de développer des solutions visant à modifier la sélectivité, qui fait généralement défaut à ces capteurs, à l'aide du dépôt de membranes catalytiques. Les capteurs sont fabriqués avec la méthode de la sérigraphie.

Par ailleurs, il est aussi possible d'améliorer la sélectivité de tels détecteurs en les intégrant dans des systèmes multicapteurs avec lesquels plusieurs variables porteuses d'informations concernant l'environnement gazeux sont mesurées. Une telle étude a été initiée au cours des travaux de thèse de N.Perdreau avec des capteurs utilisant comme élément sensible un barreau de dioxyde d'étain fritté. Fonctionnant en modulation de température, un capteur unique permet la séparation de trois gaz présents dans les applications domestiques.

Le contrôle de la pollution atmosphérique est un domaine où l'utilisation de ce type de détecteur constitue un outil complémentaire aux techniques lourdes d'analyse de part leurs faibles coût et encombrement réduit, permettant notamment de développer des réseaux de mesure à fort maillage. Nous allons situer notre étude dans ce cadre, où les concentrations à mesurer sont très faibles (quelques ppm pour le CO et quelques ppb pour l'O<sub>3</sub> et le NO<sub>2</sub>).

Plusieurs objectifs sont visés dans le cadre de ce travail. Le premier sera de diversifier et multiplier l'information utile fournie par les capteurs. Pour cela, nous construirons un banc d'essais évolutif automatisé et adapté à plusieurs types de mesures. Le second objectif sera de tester et d'optimiser différents types de couches sensibles développées en amont dans le

laboratoire pour la mesure de pollution atmosphérique. Enfin, le troisième et dernier objectif de cette thèse sera d'utiliser les avantages retirés par les deux précédentes études pour tester et établir des modèles de comportement des systèmes multicapteur directement en pollution atmosphérique. Pour cela, nous ferons fait appel à l'analyse multivariable.

Quatre parties essentielles composeront cette étude :

➤ Dans la première partie, nous réaliserons une étude bibliographique sur le fonctionnement des capteurs, sur les possibilités d'amélioration de leurs performances, ainsi que sur les données de base sur la pollution atmosphérique, cible de notre étude. Après avoir détaillé plusieurs méthodes d'analyse multivariable applicables pour ce type d'étude à base de microcapteurs, nous dresserons un bilan des systèmes multicapteur déjà existants.

➤ D'un point de vue expérimental, nous décrirons dans une deuxième partie les différents types de capteurs à base de dioxyde d'étain ou d'oxyde de tungstène réalisés avec la méthode de la sérigraphie en couche épaisse puis nous détaillerons le matériel mis en place pour la réalisation de tests électriques sous atmosphère gazeuse contrôlée.

➤ La troisième partie sera consacrée à la prospection de nouveaux paramètres de mesure et à l'étude des performances des capteurs réalisés. En ce sens, nous étudierons leur sensibilité, leur stabilité et leur sélectivité vis-à-vis de différents mélanges de gaz réalisés de manière synthétique. Comme nous le verrons, nous pourrons alors retenir les types de capteurs et les paramètres intéressants susceptibles d'être exploités dans des systèmes multicapteurs pour la mesure de pollution atmosphérique.

➤ Finalement, nous consacrerons la dernière partie à l'étude de systèmes multicapteurs. Pour cela, nous verrons qu'en plus de l'utilisation de nos propres capteurs, des capteurs commerciaux seront exploités. Nous construirons, pour ces dispositifs de mesure, des modèles de comportement à l'aide de la méthode des Réseaux de Neurones. Pour cela deux cas sont envisagés. Dans un premier temps, nous montrerons les performances de prédiction obtenues avec des mélanges synthétiques. Ensuite, d'une façon plus originale, nous étudierons les performances obtenues à partir d'un étalonnage effectué directement avec la pollution atmosphérique.

## Chapitre I : Etude Bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de vérifier la faisabilité des mesures de concentrations en polluants gazeux à l'aide de systèmes multicapteurs de gaz en dressant un bilan des travaux susceptibles d'apporter des éléments pouvant être exploités pour cette application. Dans cette optique, nous avons décomposé ce chapitre bibliographique en quatre parties :

La première partie est consacrée aux principes généraux de fonctionnement des capteurs à base d'oxydes métalliques. A partir de là, sont abordées les possibilités d'amélioration des performances de sélectivité de ces capteurs.

La deuxième partie est dédiée à la description de la pollution atmosphérique, des gaz majeurs présents ainsi que leurs interactions. Ensuite, nous recensons les travaux focalisés sur l'utilisation de microcapteurs à base d'oxydes métalliques dans le cadre de cette application.

Dans la troisième partie, nous décrivons quelques méthodes d'analyse multivariable afin de sélectionner celles qui sont les mieux adaptées à notre problème.

Finalement, dans une quatrième partie, nous dressons un bilan de quelques travaux consacrés à l'utilisation de multicapteurs de gaz afin de bien dégager les aspects originaux de notre travail et par conséquent nos objectifs majeurs.

## A. MICROCAPTEURS DE GAZ ; OXYDES METALLIQUES

Actuellement, les mesures de concentrations de gaz sont généralement réalisées à l'aide d'analyseurs dont le fonctionnement est basé sur des principes physiques tels que la spectrophotométrie d'absorption Ultra-Violet, la spectrophotométrie d'absorption Infra-Rouge ou encore la chromatographie. L'inconvénient majeur de ces techniques est le coût et l'encombrement de ces appareillages qui ne permettent généralement pas de les utiliser dans le cadre d'une application nécessitant de nombreux points de mesure [1] telle que la modélisation de la pollution atmosphérique [2]. Les grands constructeurs d'automobiles étudient eux aussi la possibilité d'intégrer au sein même des véhicules des systèmes de détection de la pollution [3]. Cet intérêt devient d'autant plus important que non seulement les préoccupations environnementales, mais aussi celles de santé publique, occupent une place majeure au sein des directives européennes [4].

Pour satisfaire aux exigences d'encombrement et de coût, les systèmes de type "capteurs de gaz" se présentent comme une solution appropriée. Il en existe plusieurs types qui peuvent être classés de la manière suivante :

- Cellules électrochimiques,
- Détecteur de type catalytique (décomposition des gaz selon la température),
- Détection à jonction semi-conductrice (capteur à diode Schottky ou capacité MOS qui exploitent les variations de courant à travers une jonction),
- Détecteur à variation de conductivité (semi-conducteur),
- Détecteur à variation de masse, d'ondes de surface, de fluorescence X, etc...

A ce jour, seules les cellules électrochimiques, notamment les sondes à oxygène, et les capteurs à variation de conductivité ont été commercialisés de manière notable. Ils présentent notamment les avantages requis dans les exigences de faible encombrement et de faible coût liés à l'application automobile ou à la surveillance de la pollution en zone urbaine.

## A.1 Bref historique sur les capteurs à semi-conducteurs

Un des oxydes métalliques les plus connus pour ses propriétés de détection est le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ).

Le principe de fonctionnement de certains oxydes métalliques mettant en jeu des propriétés particulières de conduction électrique modulée par l'adsorption de gaz a été mis en évidence pour la première fois en 1953 par Brattain et Bardeen puis Heiland en 1954.

Alors qu'en 1962 Seiyama [5] présentait le premier dispositif de détection utilisant un oxyde métallique, ici un film d'oxyde de zinc, le japonais Taguchi, de la société Figaro, déposa un brevet de fabrication d'un détecteur de gaz à partir de dioxyde d'étain. Cette même société commença alors à commercialiser les capteurs dès les années 1970 [6].

A l'heure actuelle, elle détient un quasi-monopole (96%) sur le marché des capteurs semiconducteurs en Europe.

Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés aux capteurs de gaz par les communautés japonaises [7], européennes [8] et américaines [9]. De nombreuses améliorations ont été apportées au dispositif initial, notamment en ce qui concerne les procédés de fabrication et de mise en forme du matériau, l'utilisation de dopants et de traitements physico-chimiques divers afin d'améliorer la sensibilité du matériau, ainsi que la miniaturisation des dispositifs et de l'électronique associée pour le pilotage du capteur et le traitement du signal.

Les travaux sur ce matériau adapté à la détection des gaz ont débuté dans le laboratoire MICC en 1981 avec C.Pijolat [10,11]. Ils ont ensuite été poursuivis dans le cadre du développement des procédés de déposition en couches minces avec le souci de la compréhension des phénomènes mis en jeu [12,13], de l'apport de modifications chimiques et physiques du matériau [14,15], de l'utilisation des techniques de dépôt les mieux adaptées aux exigences industrielles [16] et de l'application concrète des systèmes [17,10].



## A.2 Fonctionnement des matériaux semi-conducteurs ; le dioxyde d'étain

### A.2.1 La conductivité dans le dioxyde d'étain

Lorsque l'on soumet à un solide un champ électrique  $E$ , il en résulte un mouvement d'ensemble des porteurs libres et par suite, un courant électrique. La densité du courant  $J$  s'écrit :

$$J = \sigma E$$

avec  $\sigma$ , conductivité électrique du matériau

Dans le cas des semi-conducteurs, la conductivité s'écrit :

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p)$$

avec  $q$  charge des porteurs

$n$  et  $p$  concentrations en électrons et en trous d'électrons

$\mu_n$  et  $\mu_p$  mobilités des électrons et des trous

Or,  $\text{SnO}_2$  présente une sous-stoechiométrie en oxygène. Le composé s'écrit alors  $\text{SnO}_{2-x}$  où  $x$  représente l'écart à la stoechiométrie.

Il contient donc des lacunes anioniques qui peuvent très facilement libérer des électrons de la même façon que si l'on introduit des impuretés appelées alors dopants.  $\text{SnO}_2$  est donc un matériau semi-conducteur de type N car  $n \gg p$ . Sa conductivité peut alors s'écrire :

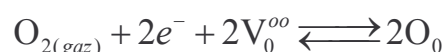
$$\sigma = n\mu_n q$$

Dans la plage de température considérée pour le dioxyde d'étain, lorsque la température augmente,  $\mu$  diminue un peu alors que  $n$  augmente beaucoup. En conséquence, pour un semi-conducteur, la conductivité  $\sigma$  augmente lorsque la température augmente.

### A.2.2 Propriétés électriques en fonction de l'environnement gazeux

#### ➤ Propriétés de volume

Lorsque le matériau est mis en contact avec l'air ambiant, il s'établit un équilibre entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du réseau cristallin.



Selon cet équilibre thermodynamique, il existe une diffusion de défauts entre la surface et le volume du cristal qui ne peut avoir lieu qu'à haute température. Dans ces conditions, la concentration en lacunes et donc la conductivité diminuent lorsque la pression partielle d'oxygène augmente.

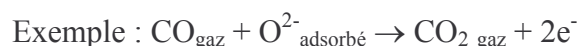
### ➤ Propriétés de surface

A la surface, il existe des interactions entre les espèces gazeuses adsorbées et les porteurs de charge du matériau. De nombreux modèles ont été fait pour tenter d'expliquer les propriétés du matériau en fonction de l'environnement gazeux, notamment :

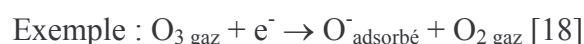
- Présence d'une couche de déplétion à la surface initialement due aux différentes espèces oxygénées adsorbées et dont l'épaisseur va varier en fonction de l'environnement gazeux,
- Rôle des joints de grain, entourés d'une couche de déplétion représentant une barrière de potentiel à franchir,
- Réaction catalytique générant des charges mobiles transitoires,
- Etc...

Dans tous les cas, avec SnO<sub>2</sub> qui est un semi-conducteur de type N, riche en porteurs négatifs (électrons libres), on a :

- Augmentation de la conductivité en présence de gaz réducteurs (donneurs d'électrons)



- Diminution de la conductivité en présence de gaz oxydant (absorbeur d'électrons)



Les molécules d'eau, adsorbées à la surface sous forme de différents groupements hydroxyles [11,19,20] ont une influence fondamentale sur les mécanismes d'adsorption, de désorption et de réaction des autres gaz [21,22,23].

### *A.2.3 Nature polycristalline du SnO<sub>2</sub> ; conduction au sein du matériau*

Dans le cas de couches minces, il est possible avec un modèle uniquement basé sur les phénomènes de contact, d'interpréter les phénomènes électriques mis en jeu lors de l'utilisation du dioxyde d'étain [24].

Or, dans la réalité, la mise en forme conduit généralement à l'obtention d'un matériau polycristallin poreux. Cela implique un degré de complexité supplémentaire où la taille des cristallites et l'existence de joints de grain jouent un rôle prépondérant.

Les détails du type de conduction opérant au sein du matériau ont été décrits par N.Yamazoe [25,26]. Considérant le modèle mettant en jeu une zone de déplétion de largeur  $L_d$  à la surface du grain, il prend pour hypothèse que l'on se trouve en présence d'un matériau polycristallin, élaboré à partir d'une poudre monodisperse, au sein duquel la majorité des contacts entre les grains est assurée par des cols issus du frittage des matériaux alors qu'une faible partie des contacts est réalisée par des joints de grain comme cela est indiqué sur la Figure 1.

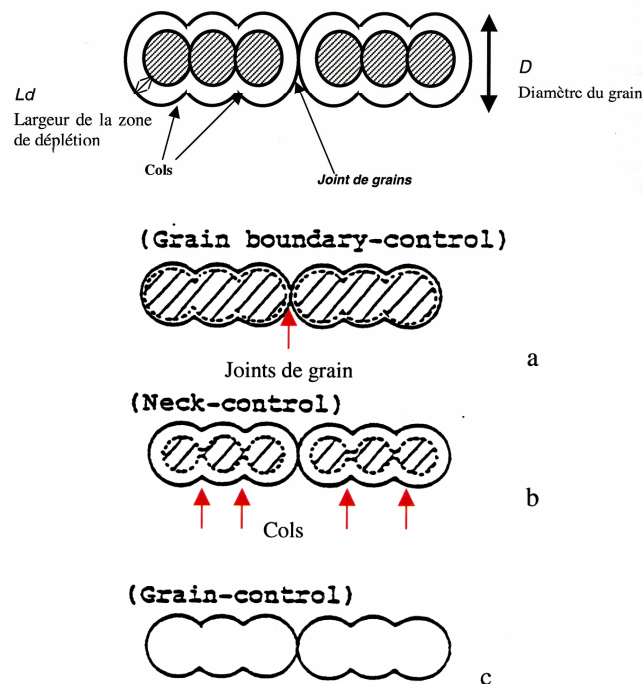


Figure 1 Modes de conduction en fonction de la taille des grains : (a)  $D \gg 2L_d$  (b)  $D > 2L_d$  et (c)  $D < 2L_d$  [27].

Soit  $D$  le diamètre d'un grain.

Dans le cas où  $D \gg 2L_d$  (Figure 1 (a)), les zones de résistance les plus importantes existant au sein du matériau sont situées au niveau des joints de grain. Les processus de surface n'ont alors que très peu d'influence sur la conductivité du matériau.

Si  $D > 2L_d$  (Figure 1 (b)), la résistance opérant au niveau des cols entre les grains devient plus importante que celle présente au niveau des joints de grain. On dit alors que la conductivité du matériau est contrôlée par les cols qui peuvent devenir brusquement "bloquants" ou "passants" en fonction de l'environnement gazeux.

Finale­ment, avec  $D < 2L_d$  (Figure 1 (c)), la zone de déplétion occupe le grain entier, la conductivité du matériau est contrôlée par les grains. C'est dans cette configuration qu'il est possible d'obtenir les sensibilités les plus importantes. Ainsi, dans ce domaine de tailles de grain, la sensibilité au gaz est très dépendante de D. Cependant, l'obtention de telles tailles de grains implique l'utilisation de procédés élaborés et encore difficiles à mettre en œuvre.

Ainsi, la majorité des capteurs SnO<sub>2</sub> fonctionnent dans des conditions où  $D \gg 2L_d$ . La conductivité électrique est contrôlée par les joints de grains. D'un point de vue énergétique, les joints de grains constituent une barrière de potentiel à cause de la discontinuité entre deux grains [11]. Ce type de conduction se traduit notamment par **des effets capacitifs**.

#### *A.2.4 Electrodes de mesures. Effets de contact*

Afin de mesurer les variations de conductivité du matériau à base de dioxyde d'étain, le système est composé d'électrodes métalliques généralement constituées d'un métal noble (or, platine...) déposé sous forme de couche mince en contact avec l'oxyde métallique.

Dans ses travaux, C.Pijolat [11] met en évidence l'importance de la nature du métal sur la qualité des contacts. L'interface entre le métal et le semi-conducteur constitue une zone hétérogène se comportant de la même manière qu'une barrière de Shottky.

La résistance globale comprend donc, outre la **résistance de volume**, les **résistances de contact ou proche des contact électriques** [28] modifiant la conductivité du matériau selon l'état de l'interface métal/oxyde [29] et l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique [15].

Plusieurs auteurs [15,28,30] s'accordent à souligner l'importance de cette zone dans les mécanismes de détection des gaz. Dans ses travaux, K Varghese [31] attribue un **effet capacitif** à la zone de contact SnO<sub>2</sub>/électrode.

On voit donc toute l'importance des interfaces dans les mécanismes de détection que ce soit au niveau des joints de grain ou au niveau des électrodes. Il se pourrait donc que l'on puisse extraire de cette zone des informations relatives à l'environnement gazeux du capteur.

### *A.2.5 Mise en forme du matériau ; la sérigraphie*

Le choix du procédé d'élaboration du matériau sensible relève d'un enjeu économique étroitement lié à la faisabilité du procédé. Au niveau du laboratoire MICC, on a vu durant ces vingt dernières années l'abandon progressif de la technique céramique traditionnelle consistant en une étape de pressage de la poudre de SnO<sub>2</sub> suivie d'une étape de frittage. En effet, il existait une étape délicate qui consistait à fixer l'élément sensible sur un support chauffant, opération difficilement compatible avec une industrialisation du capteur.

Par conséquent, la tendance s'est orientée vers l'utilisation de procédés viables d'un point de vue industriel. Parmi ceux-ci, on peut citer les techniques dites "couches minces" développées dans notre laboratoire, notamment l'évaporation réactive étudiée par P.Breuil [12], la CVD (Chemical Vapor Deposition) de L.Bruno [13], et M.Sauvan [14]. Cependant, selon les travaux de N.Perdreau [17], leurs performances ne sont pas très bien adaptées à la détection quantitative de gaz dans les mélanges.

Pour la mise en forme du matériau pour les capteurs de gaz, il a été montré que la technique de sérigraphie [32,33] est bien adaptée. Les avantages majeurs sont :

- Une technique unique pour la réalisation intégrale des micro-capteurs,
- Possibilités de miniaturisation,
- Faible coût,
- Universalité en matière de substrats et de matériaux,
- Simplicité de la procédure.

Dans le laboratoire MICC, cette technique a été mise en place et optimisée au cours des travaux réalisés par B.Rivière [16].

Grâce à cette technique il est possible de fabriquer intégralement un capteur. Ce capteur est présenté sur la Figure 2. On obtient, sur une face du substrat la partie chauffante du capteur alors que sur la face opposée est déposée sa partie sensible. L'ensemble est ensuite soudé à l'étain sur un connecteur afin de faciliter le branchement du capteur à son système de mesure.

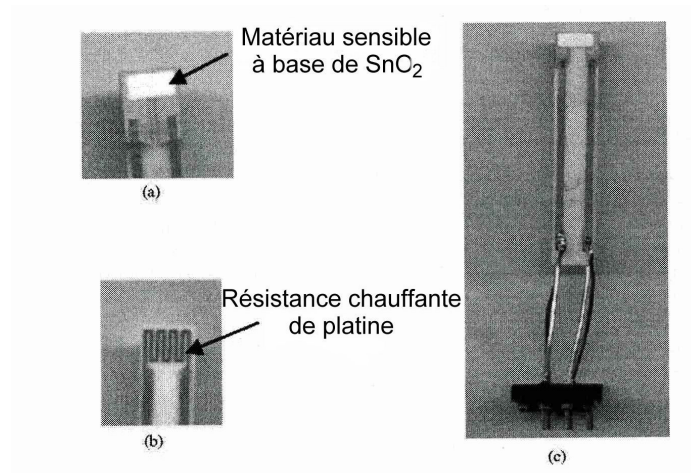


Figure 2 Exemple de prototype de capteur  $\text{SnO}_2$  réalisé au laboratoire MICC à l'aide de la technique de la sérigraphie en couches épaisses [34].

### A.3 Performances des capteurs

#### A.3.1 Définition des performances

Plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur. L'importance des uns par rapport aux autres dépend logiquement de l'application qui est visée. Les trois critères essentiels sont généralement la sensibilité, la stabilité et la sélectivité. La communauté des chercheurs travaillant sur les capteurs parle des **3S**.

##### A.3.1.1 Sensibilité

C'est, par définition, le rapport entre la variation de la grandeur électrique  $X$  fournie par le capteur et la grandeur à mesurer  $Y$ . Pour un capteur de gaz, ce sera donc par exemple,  $\Delta\sigma/C$  en Siemens par ppm. C'est une constante caractérisant le capteur si la réponse est linéaire, ce qui est rarement le cas des capteurs de gaz. Par conséquent, elle sera définie pour une concentration d'un gaz donné ou à faible concentration.

Pour les capteurs de gaz, le problème est plus complexe, car, hormis la non-linéarité, le signal mesuré (généralement la conductance électrique), est non nul à concentration nulle. De plus, cette conductance électrique va augmenter en présence de certains gaz (gaz réducteurs pour capteur de type n par exemple) ou diminuer en présence d'autres.

On sera donc amené à définir de façon différente suivant le cas une "réponse relative" du type :

$$R(C) = \frac{X(C) - X(0)}{X(0)}, \text{ et la sensibilité relative s'écrit : } S(C) = \frac{R(C)}{C}$$

$X(C)$  sera la conductance électrique si  $X(C) > X(0)$  et la résistance dans le cas opposé. Cette définition sera développée dans le Chapitre III.

Comme la qualité des mesures de  $X=X(C)$  et  $X_0=X(0)$  est caractérisée par une incertitude liée à la qualité de la méthode de mesure électrique, mais aussi et surtout à sa stabilité, on aura intérêt à avoir une réponse relative la plus grande possible pour une concentration  $C$  donnée. Notons que ces termes sont fonction des conditions de fonctionnement du capteur, notamment de sa température.

Dans le cas de la pollution atmosphérique, la sensibilité est généralement relativement importante. C.Pijolat [35] montre la possibilité de mesurer dans une zone à forte circulation automobile des concentrations en CO inférieures à la ppm avec un capteur  $\text{SnO}_2$ . De plus, quelques travaux [36,37] relatent de l'utilisation d'un capteur  $\text{SnO}_2$  seul pour travailler avec NO,  $\text{NO}_2$  ou encore  $\text{O}_3$  à des concentrations l'ordre de la centaine de ppb.

#### A.3.1.2 Stabilité

C'est la principale faiblesse des capteurs à semi-conducteur. Il s'agit principalement des dérives que subit le signal au cours du temps pour des conditions de mesure constantes. Pour le moment, il est difficile d'envisager l'utilisation des capteurs dans certaines applications sur des périodes très longues d'autant plus que certains auteurs s'accordent à dire que la présence de certaines espèces adsorbées, en particulier des groupements hydroxyles, à la surface du matériau [38,39] sont en partie à l'origine de la détérioration des performances du capteur.

Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe précédent, l'instabilité peut être considérée comme une source supplémentaire d'incertitude, d'autant plus grande que la durée d'utilisation du capteur sera grande.

De nombreux travaux ont été menés afin d'améliorer la stabilité intrinsèque du capteur [40,41,42,43]. Les dérives du dispositif peuvent aussi être artificiellement corrigées en effectuant périodiquement un calibrage "de zéro", c'est à dire une mesure dans une atmosphère de référence généralement à concentration nulle. Mais cette démarche a deux inconvénients :

- D'une part, il est nécessaire de disposer d'une atmosphère de référence, ce qui oblige à avoir une bouteille "étalon" ou un dispositif de "purification" de l'air,

- D'autre part, on suppose alors que seule la grandeur de référence  $X(0)$  dérive, or souvent, c'est la sensibilité elle-même qui a varié.

#### A.3.1.3 Sélectivité

C'est, par définition, l'aptitude du dispositif à mesurer la concentration d'un gaz indépendamment des variations de concentration des autres gaz susceptibles d'être présents. C'est l'autre point faible des capteurs à semi-conducteur qui souffrent généralement d'un manque de sélectivité.

On parlera de **sélectivité absolue** lorsqu'un capteur ne répond qu'à un seul gaz, pour une application donnée. La **sélectivité sera dite relative** si l'on dispose d'un capteur qui répond à plusieurs, voire tous les gaz susceptibles d'être présents. Le problème a alors une solution si l'on dispose de plusieurs capteurs répondant à plusieurs, voire tous les gaz, mais de façons différentes. Ce sera généralement le cas avec les capteurs que nous utilisons. C'est l'approche "multicapteur", ou de façon plus générale "multivariable".

On peut montrer sur un cas particulier simplifié à l'extrême, voir l'Annexe 1, que l'incertitude de mesure (et donc aussi l'instabilité) aura une influence d'autant plus néfaste sur le calcul de la concentration que la sélectivité sera faible.

L'objectif de cette thèse sera donc, étant donné que la sélectivité des capteurs n'est pas absolue, de proposer des systèmes multicapteurs dont la sélectivité sera maximale, par un choix optimal des types de capteurs utilisés ainsi que des paramètres mesurés. Nous verrons, dans le § A.3.2 concernant l'amélioration des performances, les solutions pouvant être envisagées pour remplir cet objectif. L'aspect "multicapteur" sera tout particulièrement traité dans le § A.3.2.5. Il sera alors proposé des méthodes mathématiques "d'analyse multivariable" permettant d'exploiter cette sélectivité relative.

#### A.3.1.4 Conclusion

On voit donc que les 3 paramètres **sensibilité**, **stabilité** et **sélectivité**, dits "les 3S", sont intimement liés. Une mesure fiable de concentration nécessitera de fortes sensibilités, stabilités et sélectivités, ces trois paramètres étant indissociables.



Pour résumer, l'incertitude sur la concentration  $S_c$  s'écrit:

$$S_c = \alpha \cdot S_x, \text{ avec}$$

$S_x$ , l'incertitude sur la mesure électrique qui augmente lorsque la stabilité est mauvaise  $\alpha$ , le "gain d'incertitude" appelé aussi "sensibilité au bruit du modèle", représente la propagation de l'erreur aléatoire à travers le modèle de comportement utilisé pour calculer la concentration à partir des mesures électriques :  $\alpha$  augmente si la sélectivité diminue ou si la sensibilité diminue

### *A.3.2 Amélioration des performances*

De nombreux travaux ont été menés afin d'améliorer les caractéristiques initiales des capteurs. Pour cela, plusieurs approches peuvent être envisagées. Nous en décrivons certaines d'entre elles dans cette partie.

#### *A.3.2.1 Modifications physico-chimiques du dioxyde d'étain*

Il existe, selon la littérature, plusieurs solutions envisageables.

Cela peut être le traitement de surface des couches sensibles, telles que cela a été décrit dans les travaux de C.Pijolat [44].

Une voie majeure pour améliorer les performances de sélectivité et de stabilité est le dopage par des métaux nobles [45,46,47] ou des oxydes métalliques. Un bilan des possibilités de ces méthodes a été dressé par N.Yamazoe dans un récent article de synthèse [27].

N'utilisant pas ce type de modifications pour notre travail, nous ne nous y attarderons pas. En revanche, une autre possibilité de modification consiste à déposer une membrane à la surface de la couche sensible. Dans cette perspective, plusieurs cas peuvent être envisagés :

##### *A.3.2.1.1 Dépôt d'une membrane physique*

Le principe ici mis en jeu est le tamisage moléculaire. En réalisant un filtre à la surface de la partie sensible, il est possible selon le diamètre du tamis d'empêcher certaines molécules de taille importante d'atteindre la couche sensible. Ce type de membrane est généralement un dépôt de  $\text{SiO}_2$  ou d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  inerte chimiquement.

Les applications concernent généralement la détection sélective de la molécule  $H_2$ . A.Katsuki [48] propose un dispositif constitué d'une membrane de  $SiO_2$  en couche dense de 0.1 mm d'épaisseur réalisée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur une boule de 0,5 mm de diamètre de  $SnO_2$  dopé au Cérium. Ce procédé permet d'améliorer notablement la sensibilité et la sélectivité des capteurs vis-à-vis de  $H_2$  par rapport à l'éthanol, habituellement très réactif vis-à-vis de  $SnO_2$ .

Ce type de filtration par couches minces a été repris dans notre laboratoire [34] dans le cadre des couches épaisses de  $SnO_2$  déposées par sérigraphie. Le principe de l'opération est de vaporiser dans un flux d'air de l'héxaméthylsiloxane (HMDS), composé organométallique précurseur de silicium. Celui-ci entre en contact avec le capteur qui est porté à haute température (environ  $550^\circ C$ ) à l'aide de son élément chauffant. Ceci conduit à la décomposition du composé organométallique entraînant un dépôt de silice sur la surface du  $SnO_2$ .

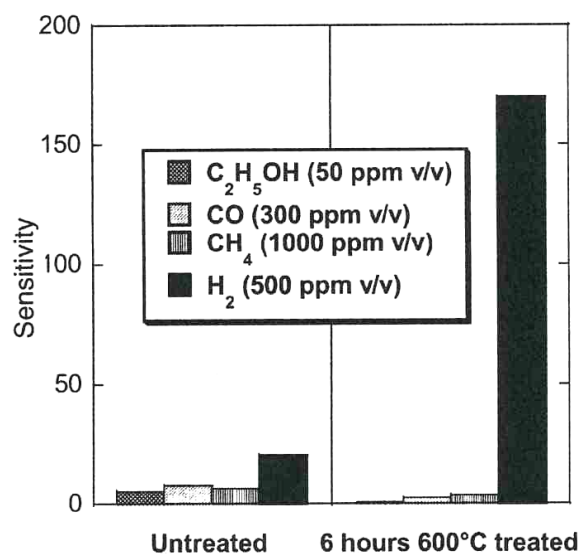


Figure 3 Performances du dispositif de filtration avec couche mince de  $SiO_2$  sur couche épaisse de  $SnO_2$  [34].

On constate, dans les résultats reportés sur la Figure 3, qu'après traitement, on améliore considérablement la sensibilité du capteur, environ 160, à 500 ppm de  $H_2$  en comparaison de la sensibilité initiale, située aux alentours de 20. Les réponses des capteurs vis-à-vis des autres gaz ont à peine été modifiées, la sélectivité du capteur à  $H_2$  a donc augmenté grâce au traitement.

#### A.3.2.1.2 Dépôt d'une membrane chimique

Dans ce cas, le but est de modifier chimiquement les gaz avant qu'ils n'atteignent la couche sensible de  $\text{SnO}_2$ . Par conséquent, cela met en jeu des réactions de catalyse comme cela est présenté dans l'article de synthèse proposé par G.Korotcenkov [49]. On peut regrouper les différentes possibilités qui nous sont offertes en deux catégories [15].

On peut considérer d'une part les **membranes utilisant un oxyde métallique**. Deux possibilités peuvent alors être envisagées. La première est d'utiliser directement un oxyde métallique actif du point de vue catalytique et recouvrant entièrement la partie sensible comme par exemple  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [50] ou encore  $\text{CuO}$  [51]. La deuxième consiste à utiliser l'oxyde métallique comme support sur lequel est déposé un métal actif du point de vue catalytique, l'ensemble recouvrant l'élément sensible. Une configuration de ce type a été notamment développée dans les travaux de F.Ménil [33]. Il permet d'obtenir une sélectivité vis-à-vis du méthane en présence d'autres gaz réducteurs.

Une deuxième catégorie consiste à utiliser un **film métallique** déposé directement sur l'élément sensible. La majorité des structures se présente sous forme d'une géométrie planaire semblable à celle proposée par M.Sauvan [52] présentée dans la Figure 4.

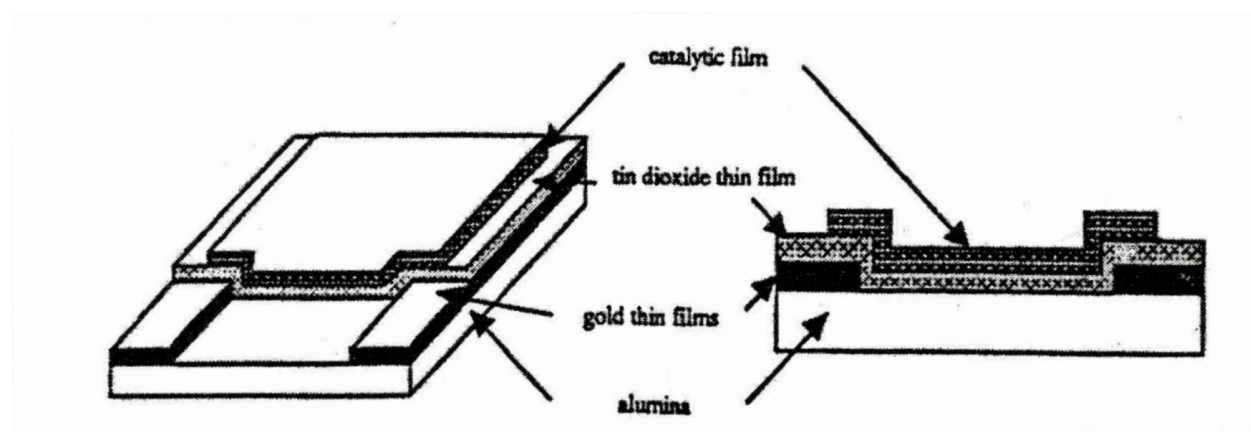


Figure 4 Dispositif matériel sensible associé à un film métallique proposé en couches minces par M.Sauvan [52].

Dans ses travaux de thèse, M.Sauvan [14] montre en particulier qu'il est possible, en déposant un film de rhodium de 1,5 nm sur une couche mince de dioxyde d'étain, d'atténuer significativement la réponse négative (diminution de la conductance) au  $\text{NO}_2$  alors que la réponse positive (augmentation de la conductance) au  $\text{CO}$  n'est que très peu affectée.

Par ailleurs, au cours d'une étude dédiée à l'application environnementale, J.Wöllenstein [53], montre qu'il est possible, en utilisant un film de Pt de 5 nm obtenu par évaporation d'un fil de Pt de 5 nm sur une couche mince de SnO<sub>2</sub>, d'atténuer la réponse du matériau vis-à-vis de l'ozone et du dioxyde d'azote tout en conservant la réponse au monoxyde de carbone. Les résultats électriques concernant cette propriété obtenus avec ce système sont présentés sur la Figure 5.

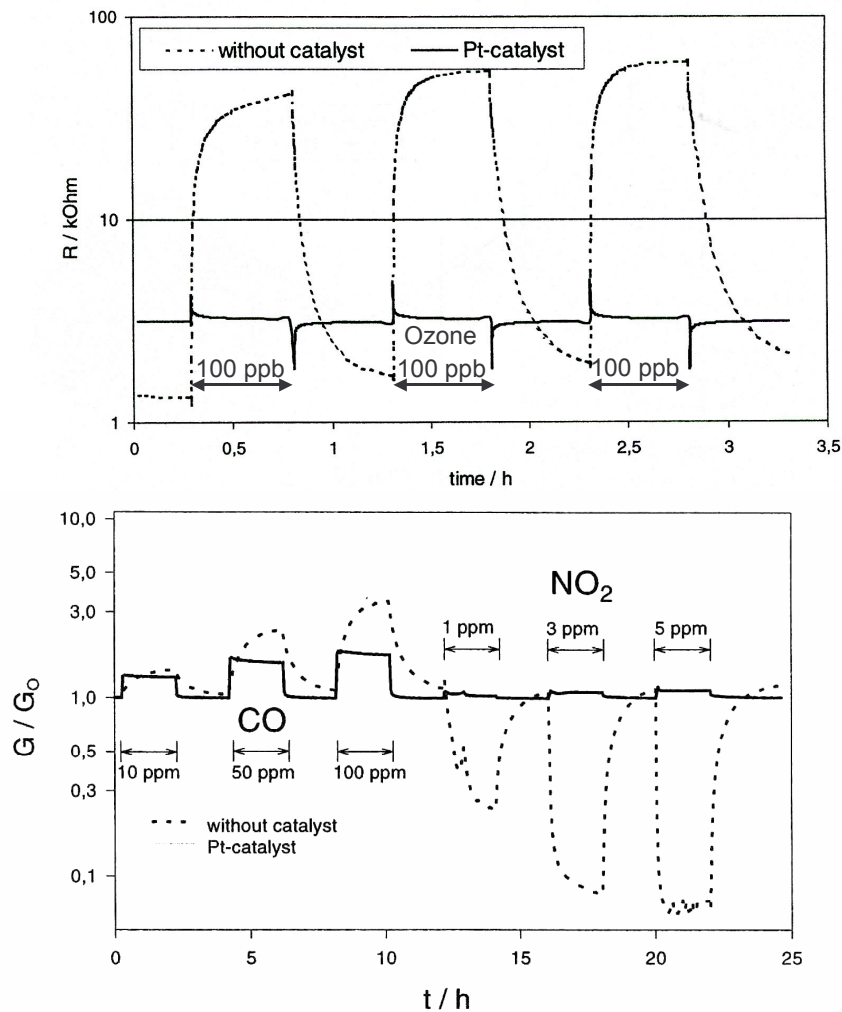


Figure 5 Réponses électriques sous CO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> du dispositif de J.Wöllenstein [53].

Concernant l'utilisation de couches épaisses de dioxyde d'étain élaborées par sérigraphie en tant que matériau sensible, P.Montméat a montré dans ses travaux de thèse la possibilité d'améliorer la sélectivité des capteurs vis-à-vis de CH<sub>4</sub> par rapport à CO. Cette amélioration est faite en déposant sur le dioxyde d'étain un film de platine par pulvérisation cathodique et dont l'épaisseur varie entre 5 et 30 nm. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 6. La sensibilité  $y$  est définie comme étant le rapport entre la conductance sous gaz et la conductance sous air.

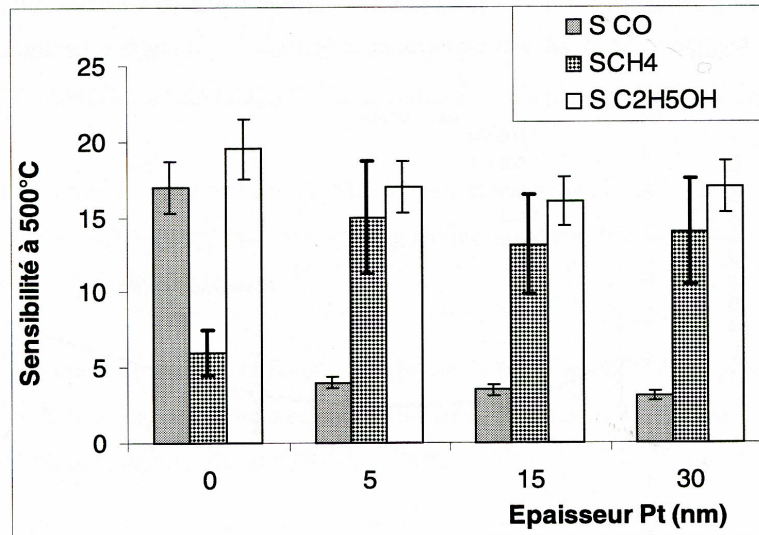


Figure 6 Sensibilité en fonction de l'épaisseur de platine à 300 ppm de CO, 1000 ppm de CH<sub>4</sub> et 100 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH du dispositif SnO<sub>2</sub> associé au Pt proposé par P.Montméat [15].

#### A.3.2.2 Modulation de température

D'après ce qui a été vu au § A.2, la température exerce une influence notable sur la conductivité du dioxyde d'étain. Il est possible en définissant une température appropriée d'augmenter la sélectivité du dioxyde d'étain vis-à-vis d'un gaz donné [54].

En utilisant la technique de la descente en température, on peut exploiter les courbes  $G=f(T)$  afin de dégager des critères de sélectivité vis-à-vis de certains gaz. Ainsi, par exemple, il a été montré [11] que lorsqu'on effectue des descentes en température avec un capteur pour plusieurs hydrocarbures, les courbes  $G=f(T)$  sont spécifiques à chaque gaz et dépendantes de la concentration.

D'autre part, P.Breuil [12] s'intéresse aux montées rapides en température qui, contrairement aux descentes plus lentes correspondant à un état stationnaire, pourraient être liées à des phénomènes de désorption représentatifs de l'environnement gazeux. Il souligne l'importance de "l'historique" du capteur dans ce genre d'étude.

Sur la Figure 7, on voit après exposition à deux concentrations en éthanol, 100 et 1000 ppm, les courbes  $G=f(T)$  consécutives aux montées en températures effectuées sous air sec pour différentes vitesses. La dépendance des courbes  $G=f(T)$  à la concentration et à la vitesse de montée y est mis en évidence.

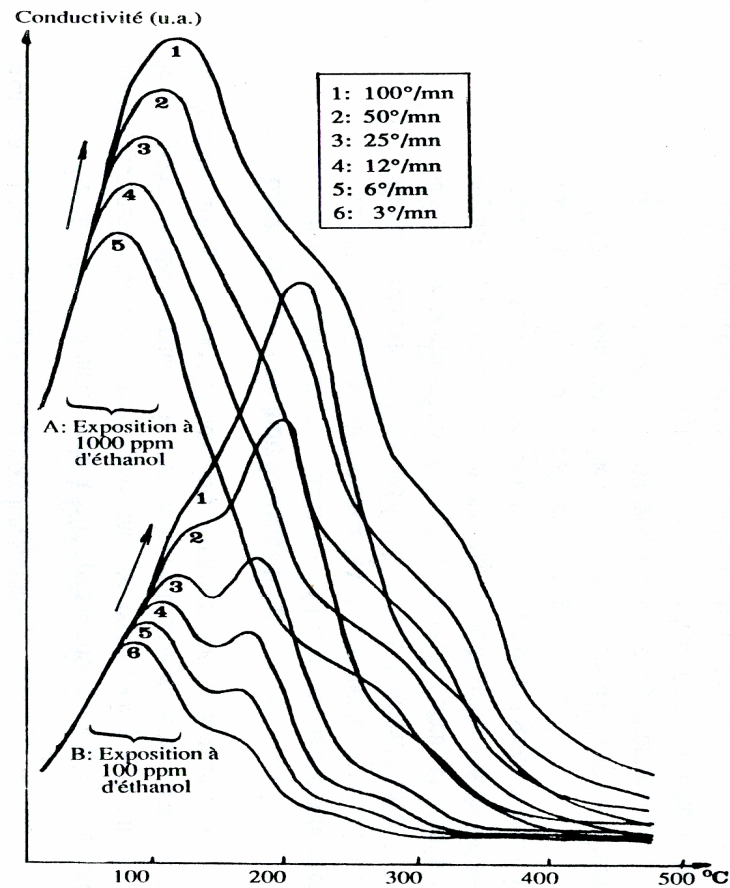


Figure 7 Courbes de montée en température sous air sec après 30 mn d'exposition à de l'éthanol [12].

Dans son article de synthèse, A.P.Lee [55] recense un important nombre de travaux relatifs à l'exploitation des propriétés en température des capteurs.

En dehors du fonctionnement classique en isotherme, il est possible d'utiliser trois modes :

- Les modes dits de "pulse" en température [56,57] où la mesure porte essentiellement sur l'état transitoire du semi-conducteur.
- Il est aussi possible d'utiliser une programmation sinusoïdale du chauffage et le relevé permanent de la réponse du capteur [58,59] impliquant des méthodes adaptées pour le traitement du signal. Ici on exploite les états transitoires ainsi que les niveaux de conductance. Les montées rapides en températures [60] viennent s'inscrire dans cette catégorie.
- On peut aussi simplement programmer un cycle de température où l'on relève la réponse lors des descentes en température [47] suffisamment lentes afin de pouvoir considérer que l'on se trouve à l'état stationnaire.

### A.3.2.3 Variation des paramètres géométriques, influence des contacts

Afin de modifier la sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain, on peut envisager de faire varier les paramètres géométriques du dispositif.

#### A.3.2.3.1 Influence de l'épaisseur

Quelques travaux réalisés sur des dépôts en couches minces ont notamment été réalisés par D.Yoo [61] et G.Williams [62] qui ont montré que des améliorations de propriétés de sélectivité sont obtenues par variation de l'épaisseur du matériau sensible.

P.Montmeat [15,63] a aussi montré l'influence de l'épaisseur des couches de dioxyde d'étain élaborées par sérigraphie sur les performances de sélectivité et de sensibilité des capteurs.

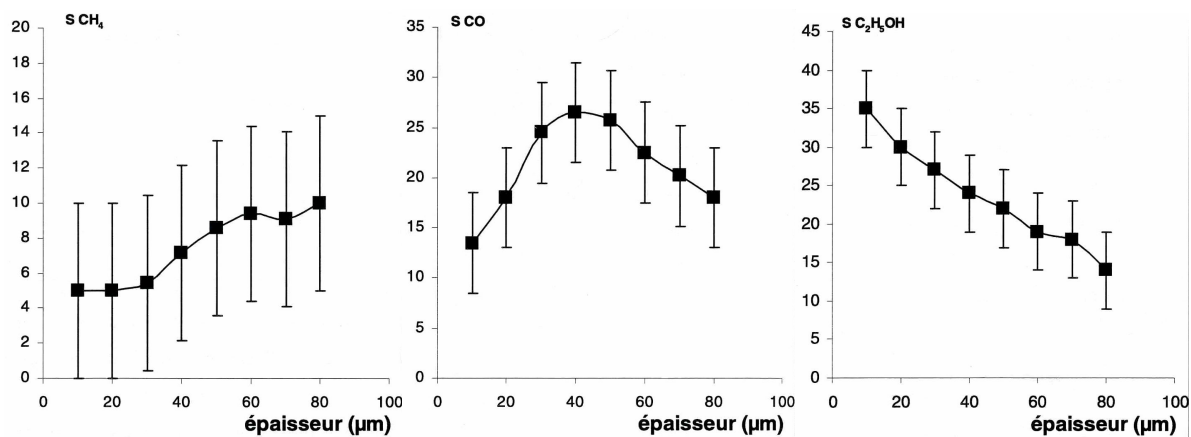


Figure 8 Influence de l'épaisseur des couches de SnO<sub>2</sub> réalisées par sérigraphie sur la sensibilité à 500°C au CH<sub>4</sub> 1000 ppm, au CO 300 ppm et à C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 100 ppm [15].

Comme cela est montré sur la Figure 8, on s'aperçoit que les évolutions de sensibilité pour 1000 ppm de CH<sub>4</sub>, 300 ppm de CO et 100 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en fonction de l'épaisseur présentent des allures différentes. Pour CH<sub>4</sub>, cette évolution est croissante. Pour CO, l'évolution passe par un maximum correspondant à une épaisseur de 40 μm. Pour C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, elle est décroissante.

#### A.3.2.3.2 Contact à l'interface électrode/matériau sensible

Comme cela a été mentionné dans le § A.2.4, il existe au sein du dispositif plusieurs contributions résistives. Outre la technique de spectroscopie d'impédance que nous évoquons dans le §A.3.2.4 qui va suivre, il existe une autre méthode pour découpler ces différentes contributions.



Celle-ci est appelée méthode des "quatre contacts" et a été utilisée dans notre laboratoire [12]. Un schéma de principe est présenté sur la Figure 9. Par souci de simplicité, le dispositif de détection y est représenté avec  $R'+R+R'$ , surface de "bulk" et  $r$ , les contributions résistives des contacts.

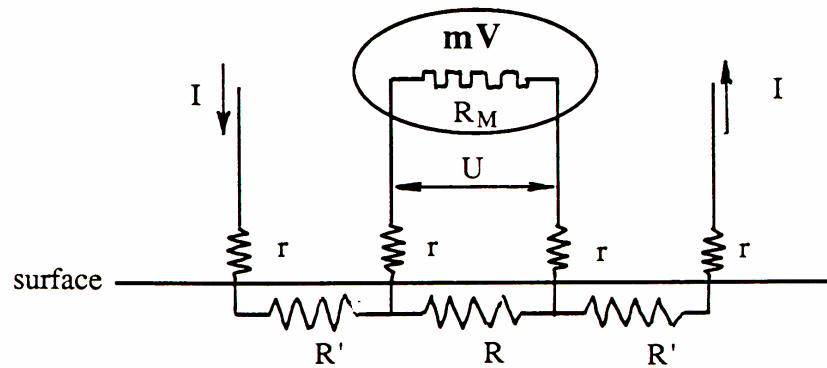


Figure 9 Principe de la mesure "4 contacts" [12].

Le principe consiste à injecter un courant de mesure par les deux électrodes externes et de réaliser une mesure avec les électrodes internes. La résistance alors mesurée ( $U/I$ ) sera égale à  $R$  si l'impédance d'entrée de l'appareil de mesure  $R_M$  est suffisamment grande.

Dans ses travaux, U.Weimar [30] utilise cette méthode afin de montrer que le comportement non-ohmique de couches minces de  $\text{SnO}_2$  est attribuable aux contacts électrodes/matériau sensible.

A notre connaissance, aucune bibliographie n'est recensée concernant l'utilisation d'une telle méthode pour des propriétés de détection des gaz.

#### A.3.2.4 Effets capacitifs ; impédance complexe

Comme nous l'avons vu au cours des § A.2, la conduction électrique au sein d'un dispositif capteur est composée de plusieurs contributions résistives et capacitives. Le schéma de la Figure 10 résume cet ensemble tout en proposant un modèle établi à l'aide de circuits équivalents permettant de simuler le comportement du capteur. Il y est mis en évidence les résistances  $R_C$  de contact, les résistances de joints de grain  $R_g$  et la résistance intrinsèque du matériau  $R_i$ . L'auteur y fait aussi apparaître les capacités présentes aux joints de grain  $C_g$  et  $C_c$ .



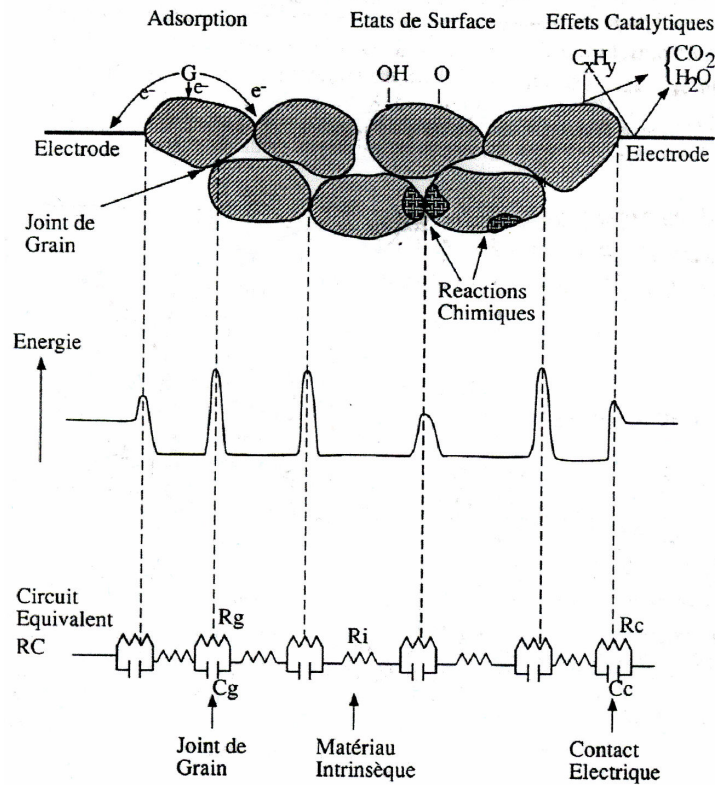


Figure 10 Schéma résumant les modes de conduction dans un capteur  $\text{SnO}_2$  et les circuits équivalents modélisant les phénomènes électriques [64].

Il est possible d'étudier indépendamment les différentes contributions résistives et capacitives du système de détection. Pour cela, la technique communément employée est la **spectroscopie d'impédance**. Celle-ci, largement utilisée en électrochimie des liquides a été adaptée à l'étude des solides par J.E.Bauerle [65].

Elle consiste à imposer une tension sinusoïdale  $U=U_0 \exp(i\omega t)$  aux bornes du matériau tout en mesurant le courant  $I=I_0 \exp(i(\omega t + \varphi))$ . L'impédance complexe est définie comme étant le

rapport :  $\frac{I}{U}=Z(\omega)=Z_0 \exp(-i\varphi)$ . C'est donc un nombre complexe composé d'une partie réelle

$\text{Re}(Z)$  et d'une partie imaginaire  $\text{Im}(Z)$  :  $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z)$

Cette technique permet notamment de séparer et d'identifier les différentes contributions précédemment mentionnées [66].

Ainsi plusieurs auteurs ont appliqué cette technique pour améliorer la connaissance des systèmes à base de dioxyde d'étain [67,68,69]. Dans le but d'améliorer la sélectivité des capteurs, certains auteurs [70] préconisent l'utilisation de cette technique.

On peut par exemple citer les travaux de U.Weimar [30] qui montre pour un dispositif muni de couches minces de dioxyde d'étain et d'électrodes en couches minces de platine les différentes contributions résistives et capacitives du système.

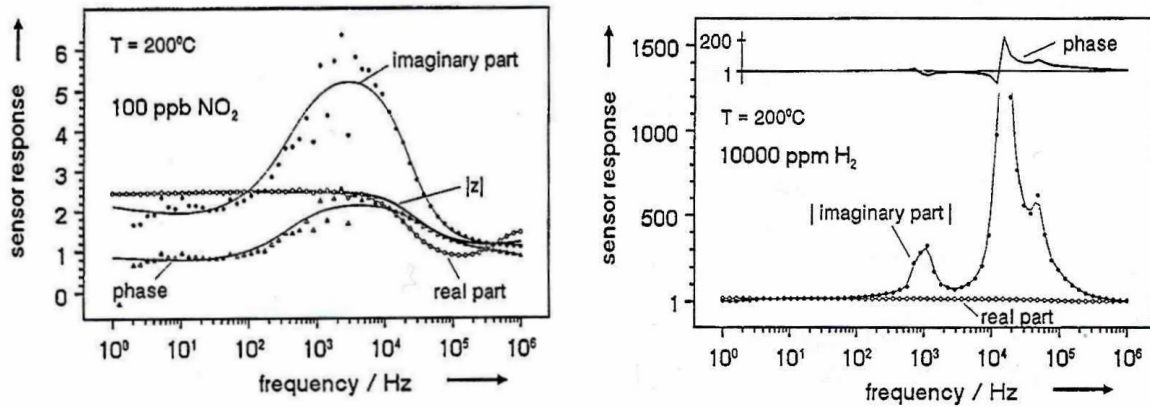


Figure 11 Mesures d'impédance d'un capteur  $\text{SnO}_2$  sous 100 ppb de  $\text{NO}_2$  et 10000 ppb de  $\text{H}_2$ . La réponse des capteurs est le rapport entre la mesure sous gaz pour une fréquence donnée et la mesure sous air à la même fréquence. Les points représentent les valeurs mesurées et les traits pleins représentent la modélisation [30].

Selon la Figure 11, il est montré qu'il est possible d'améliorer la sensibilité d'un capteur  $\text{SnO}_2$  vis-à-vis de 100 ppm de  $\text{NO}_2$  ou encore 10000 ppm de  $\text{H}_2$ . En effet, sur le premier graphique, on s'aperçoit que la réponse du capteur sous 100 ppb de  $\text{NO}_2$  est plus importante pour une fréquence d'environ 5000 Hz que pour toutes les autres fréquences. De même, sous 10000 ppm de  $\text{H}_2$ , on constate une impressionnante augmentation de la sensibilité, mesurée pour la partie imaginaire de l'impédance, pour une fréquence de 20000 Hz. La mesure d'impédance complexe se présente dans ce cas comme un outil permettant d'augmenter la sensibilité d'un capteur  $\text{SnO}_2$ .

#### A.3.2.5 Systèmes multicapteurs

Nous avons vu précédemment qu'un capteur peut fournir une ou plusieurs informations selon la méthode choisie ; lorsqu'il est nécessaire de traiter simultanément plusieurs informations, on se trouve dans le cas d'une réponse **multivariable**.

En associant dans des dispositifs un ou plusieurs capteurs présentant des propriétés différentes, on obtient des systèmes **multicapteurs** capables de fournir des informations différenciées sur le ou les gaz composant l'atmosphère environnante.

Cette méthode est généralement appliquée à la détection de gaz dans des mélanges de complexité variable. La réponse de ces dispositifs, généralement riche en informations

diverses, est traitée par des méthodes **d'analyse multivariable** capables de relier l'ensemble des informations fournies par le dispositif aux concentrations de gaz de l'atmosphère environnante.

Plusieurs articles de synthèse [71,72,73] recensent et détaillent tous les aspects de ces méthodes nouvelles dans l'amélioration des performances des capteurs.

Ainsi l'approche "multicapteur", ou de façon plus générale, "multivariable" a pour but d'exploiter de manière optimale les capteurs partiellement sélectifs. Elle permet de trouver la solution mathématique la plus appropriée au problème en exploitant les signaux de tous les capteurs. La sélectivité sera d'autant plus faible que les capteurs répondront de manière similaire et sera nulle s'il n'y a pas de solution mathématique, c'est à dire si les réponses des capteurs sont identiques.

Nous avons vu dans l'Annexe 1, pour un cas très simplifié, que la qualité de la prédiction des concentrations est dépendante non seulement de la sélectivité des capteurs mais aussi de la différence de sélectivité entre eux. Ces conclusions s'appliquent probablement à tous les cas et toutes les méthodes d'analyse multivariable, même si certaines sont plus favorables que d'autres, notamment celles permettant de régler la complexité du modèle de comportement.

Ainsi, plus la sélectivité et la sensibilité seront faibles, plus le modèle de comportement permettant d'exploiter le système multicapteur sera une fonction complexe contenant des coefficients de grande valeur absolue (on peut l'observer aisément avec les réseaux de neurones), et plus les incertitudes de mesure (comprenant l'instabilité) se répercuteront sur l'incertitude du calcul de concentration.

Ces notions seront largement développées au cours de ce présent chapitre dans le § C après la présentation dans le § B du type d'application visé dans ce travail de thèse, à savoir la mesure de la pollution atmosphérique.

## **B. POLLUTION ATMOSPHERIQUE**

Avant de nous intéresser à l'utilisation des micro-capteurs de gaz dans le domaine de la pollution atmosphérique, il est essentiel de connaître quelques éléments importants concernant les conditions gazeuses dans lesquelles ils vont être utilisés.

Dans cette revue bibliographique de la pollution atmosphérique, nous ferons dans un premier temps une présentation générale de la pollution. Dans un deuxième temps nous décrirons les différentes espèces pouvant être rencontrées dans la "matrice" atmosphérique. Finalement, nous verrons quelques équilibres chimiques opérant dans l'air urbain pouvant nous apporter des informations en rapport avec le fonctionnement des capteurs.

### **B.1 Présentation générale**

La notion de pollution atmosphérique est complexe compte tenu de la diversité des agents polluants (gaz et particules), de leurs évolutions au cours du temps par transformation chimique ou par dispersion suivant les conditions météorologiques, des synergies existant entre différentes espèces et du type de pollution considéré. Une définition récente de la pollution atmosphérique parue au journal officiel [74] est la suivante :

*"La pollution atmosphérique est l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives".*

La pollution atmosphérique comprend pour l'essentiel trois parties que l'on peut distinguer les unes des autres selon une échelle spatiale, par l'étendue de dispersion des polluants et par l'ampleur géographique des effets engendrés [75].

On peut tout d'abord citer la pollution globale (ou mondiale) notamment connue pour les problèmes liés à la couche d'ozone et à l'effet de serre du à l'augmentation des teneurs en CO<sub>2</sub>.

Dans un deuxième temps, on peut évoquer la pollution dite "régionale" issue de la dilution et de la dispersion des polluants émis dans les zones urbaines. Les pluies acides et les brouillards visibles au dessus des agglomérations relèvent de ce type de phénomènes.

Finalement, la pollution à laquelle nous consacrerons ce travail est la **pollution urbaine (locale)**. Essentiellement localisé près des sources d'émission directes, ce type de pollution est essentiellement composé de gaz émis par les véhicules automobiles et les industries de proximité. Elle est localisée dans les grandes artères urbaines particulièrement aux heures de pointes ou dans certains quartiers où les conditions sont peu favorables à une bonne dispersion. La population peut être particulièrement affectée par ce type de pollution.

La pollution atmosphérique touche non seulement l'environnement mais se révèle aussi ces dernières années comme un problème de santé publique. Par conséquent, les études [76,77,78] à propos de ce type de pollution se multiplient. L'essentiel de la surveillance est actuellement assuré par des stations environnementales réparties dans les zones urbaines et constituées pour l'essentiel d'analyseurs dont le fonctionnement est généralement basé sur des principes physico-chimiques propres à un ou deux constituants tout au plus. Ces méthodes dites "lourdes" se révèlent coûteuses à l'achat, en fonctionnement et en entretien.

## **B.2 Les principaux polluants de l'atmosphère**

En matière de pollution atmosphérique, la surveillance se porte seulement sur quelques gaz et sur les matières en suspension. En principe, il est fixé pour ces constituants généralement par le biais de normes européennes, des valeurs d'objectif qualité, des valeurs de limite, des valeurs de seuil d'information et des valeurs seuil d'alerte. Ces valeurs sont déterminées pour les composés dont les teneurs sont généralement les plus importantes et surtout pour lesquels les risques pour l'environnement et les humains [76] sont les plus importants.

### *B.2.1 Le dioxyde de soufre : SO<sub>2</sub>*

#### **Origine**

Il provient essentiellement des combustibles fossiles contenant du soufre : fuels, charbon. Compte tenu du développement du nucléaire, de l'utilisation de combustibles moins chargés

en soufre et des systèmes de dépollution des cheminées d'évacuation des fumées, les concentrations ambiantes ont diminué de plus de 50% depuis 15 ans.

### **Normes**

Selon [79], l'objectif de qualité est de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , les valeurs limites en moyenne horaire et journalière sont de  $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le seuil d'alerte est en moyenne horaire de  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur 3 heures consécutives.

#### *B.2.2 Les oxydes d'azote : $\text{NO}_x$*

Le terme "oxydes d'azote" désigne le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). Ces composés sont formés par oxydation de l'azote atmosphérique ( $\text{N}_2$ ) lors des combustions (essentiellement à haute température) de carburants et combustibles fossiles. Les oxydes d'azote, avec les composés organiques volatils, interviennent dans le processus de formation de la pollution photo-oxydante et de l'ozone dans la basse atmosphère.

### **Origine**

En Rhône-Alpes, les transports représentent 75 % des émissions d'oxydes d'azote. Les sources fixes (installations de combustion, industries, procédés industriels...) sont responsables de 13 % des émissions. Bien que l'équipement des automobiles par des pots catalytiques favorise une diminution unitaire des émissions d'oxydes d'azote, les concentrations dans l'air ne diminuent guère compte tenu de l'âge du parc automobile et de l'augmentation constante du trafic. Le monoxyde d'azote, gaz incolore et inodore, est principalement émis par les véhicules à moteur thermique et se transforme rapidement par oxydation en dioxyde d'azote, gaz roux et odorant. La réaction est favorisée par le rayonnement UV.

### **Normes**

Selon [79], l'objectif de qualité est de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , les valeurs limites en moyenne horaire et annuelle sont de  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le seuil d'alerte est en moyenne horaire de  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou de  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  si la procédure a été déclenchée la veille.

#### *B.2.3 L'ozone : $\text{O}_3$*

### **Origine**

L'ozone ( $\text{O}_3$ ) ne provient pas directement de sources polluantes : c'est un polluant dit secondaire. L'ozone se forme naturellement dans l'air par combinaison d'une molécule

d'oxygène ( $O_2$ ) avec un atome d'oxygène (radical oxygène  $O^\circ$ ) produit de la dégradation du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) sous l'action d'un rayonnement ultraviolet [76]. Le monoxyde d'azote (NO) formé réagit alors avec l'ozone pour produire à nouveau du  $NO_2$ . Cette série de réactions est nommée cycle de Chapman et forme un équilibre qui est perturbé par la présence de composés organiques volatiles (COV) et d'un excès d'oxydes d'azote, espèces majoritairement générées par le trafic routier.

Cette perturbation provoque alors une série de réactions, détaillées dans le § B.3, qui conduisent à la formation excessive de molécules d'ozone. Ces réactions sont fortement favorisées par un ensoleillement intense et des températures élevées ; situations surtout rencontrées en périodes anticycloniques estivales. Dans ces périodes, l'ozone est un composant majoritaire d'un brouillard photochimique oxydant rencontré souvent dans les grandes villes, communément nommé "smog".

Une particularité notable de la pollution photo-oxydante, dont l'ozone est un constituant, est sa répartition géographique. En milieu urbain, à proximité des voies de circulation, les concentrations d'ozone restent généralement modestes car il est consommé par les polluants primaires. Ce sont les débits relatifs d'espèces sources et puits qui expliquent la présence ou l'absence d'ozone. Sous l'action des vents, les masses d'air chargées en précurseurs gagnent la périphérie des agglomérations ; les "pièges à ozone" ne sont pas présents en quantités suffisamment importantes pour détruire ce gaz, dont la concentration augmente. L'ozone périurbain suit des cycles annuels et journaliers typiques : les teneurs sont quasiment nulles en hiver, les plus fortes valeurs étant mesurées durant les mois de juillet et août; les plus forts niveaux d'ozone sont atteints à la mi-journée, aux heures d'ensoleillement intense, les plus faibles la nuit (consommation chimique de l'ozone).

Bien qu'il s'agisse de la même molécule ( $O_3$ ), il convient de ne pas confondre les problèmes posés par l'ozone engendré dans la basse atmosphère (troposphère) par les émissions d'origine anthropique, et ceux provoqués par la diminution de l'épaisseur de la couche d'ozone protectrice en haute altitude (stratosphère).

### **Normes**

Selon [80], l'objectif de qualité est de  $110 \mu g/m^3$  en moyenne sur 8 heures et  $200 \mu g/m^3$  et  $65 \mu g/m^3$  en moyenne journalière. Trois seuils d'alerte sont alors possibles. Les deux premiers correspondent à  $240 \mu g/m^3$  et  $300 \mu g/m^3$  en moyenne horaire dépassé pendant trois heures consécutives. Le troisième seuil d'alerte est de  $360 \mu g/m^3$  en moyenne horaire.



### *B.2.4 Le monoxyde de carbone : CO*

#### **Origine**

Il provient de la combustion incomplète des carburants et autres combustibles. Le trafic routier représente la majorité des émissions de monoxyde de carbone. Les zones de garage, tunnels, parkings, ainsi que les habitations pénalisées par un mauvais fonctionnement d'appareils de chauffage sont particulièrement touchées par ce type de pollution primaire. Le monoxyde de carbone (CO) est un précurseur du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), gaz à effet de serre.

#### **Normes**

Selon [79], la valeur limite est de 10000 µg/m<sup>3</sup> en moyenne sur 8 heures.

### *B.2.5 Les composés organiques volatils : COV. Le benzène*

La nature libère une quantité non négligeable de COV, notamment les terpènes et isoprènes, qui en présence d'oxydes d'azote en provenance des villes, peuvent former de l'ozone. Le terme Composés Organiques Volatils regroupe un grand nombre de composés : les Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les aldéhydes, les cétones... La directive européenne du 27 septembre 1996 demande la surveillance de 13 composés dont le **benzène** (HAM de formule C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et les HAP. **La mesure du benzène est un bon indicateur de la pollution engendrée par le trafic automobile.**

#### **Le benzène**

Il fait partie des 13 polluants atmosphériques prioritaires cités dans la directive européenne du 27 septembre 1996 [81]. Le benzène, réglementé par la communauté européenne, est considéré comme un des COVs les plus dangereux.

Les recherches réalisées sur ce polluant montrent que la probabilité d'un effet cancérigène (leucémie et lymphome) n'est jamais nulle et augmente avec sa concentration (classé I par le Centre International de Recherche contre le Cancer " IARC "). Le benzène induit également des effets systémiques conduisant à la baisse des globules rouges dans le sang et à une diminution de la réponse immunitaire.

Le benzène est :

- présent dans les produits pétroliers,
- produit par les processus de combustion (carburants, fumées de cigarette, ...),



- utilisé comme matière première en chimie de synthèse et comme solvant,
- présent dans les essences à hauteur de 1% à partir de janvier 2000, il est à la fois présent dans le carburant et produit par la combustion du moteur.
- émis par certains matériaux à l'intérieur des locaux.

Certaines professions comme les mécaniciens et les pompistes sont particulièrement exposées aux hydrocarbures benzéniques des carburants automobiles avec des expositions moyennes en benzène de l'ordre de  $3 \text{ mg.m}^{-3}$  d'air. Il a été démontré chez ces personnes un excès de décès par leucémie. Les concentrations rencontrées dans l'air ambiant sont heureusement bien moindres (environ 1000 fois inférieures).

### **Normes**

Selon [79], l'objectif de qualité est de  $2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  en moyenne annuelle et la valeur limite se situe à  $5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  toujours en moyenne annuelle.

## **B.2.6 Les particules en suspension**

### **Origine**

Les poussières en suspension proviennent de certains procédés industriels (incinérations, carrières, cimenteries), des chauffages domestiques en hiver mais majoritairement du trafic automobile (particules diesel, usures de pièces mécaniques et des pneumatiques...) près des voiries. Les particules les plus fines (diamètre inférieur à  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) sont essentiellement émises par les véhicules diesel alors que les plus grosses proviennent plutôt de frottements mécaniques sur les chaussées ou d'effluents industriels.

Les particules sont mesurées de deux manières : par la méthode des fumées noires (la plus ancienne) et par la méthode plus récente des "PM10" et "PM2,5", respectivement particules de diamètre dynamique inférieur à 10 et 2,5 micromètres ( $\mu\text{m}$ ).

### **Normes**

Selon [79], l'objectif de qualité est de  $30 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ , les valeurs limites en moyennes journalière et annuelle sont de  $30 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  et  $40 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ .

### B.3 Corrélation entre différents composés de la pollution

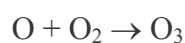
Il est possible de mettre en évidence certains des équilibres chimiques pouvant opérer entre les différents polluants présents dans l'atmosphère. En effet, ces propriétés de réaction entre les différentes espèces peuvent conduire à des corrélations ou anti-corrélations entre différents composés.

La majorité de ces équilibres est due essentiellement à la présence de polluants dit "secondaires" consécutifs à une modification chimique ou photo-chimique des polluants primaires. En ce sens, revenons sur les mécanismes de formation de l'ozone [76], l'un des polluants secondaires présent majoritairement.

La production photochimique de l'ozone résulte de la dissociation du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) par le rayonnement ultra-violet. Cette réaction constitue la principale source d'oxygène atomique (O) dans la troposphère :



L'oxygène atomique se combine à l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) pour former l'ozone :



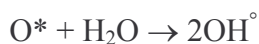
La production d'ozone est toutefois limitée par sa réaction sur le monoxyde d'azote :



Ces trois réactions sont rapides et, à l'équilibre, la production d'ozone dépend du rapport  $\text{NO}_2/\text{NO}$  et de l'ensoleillement. Cette production demeure faible, mais elle est accrue par l'existence de processus additionnels capables de régénérer du  $\text{NO}_2$  sans passer par la réaction précédente. Ceci est principalement dû à la présence dans l'atmosphère d'espèces radicalaires telles que  $\text{HO}_2^\circ$  et  $\text{RO}_2^\circ$ , puissants oxydants du NO :



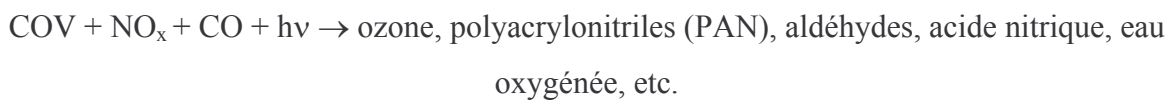
Ces radicaux proviennent de la dégradation dans l'air des composés organiques volatils (COV) et du monoxyde de carbone, sous l'effet d'un autre radical,  $\text{OH}^\circ$ , lui-même formé à partir de l'ozone et de la vapeur d'eau sous l'effet des ultra-violetts :



L'action du radical  $\text{OH}^\circ$  sur les COV et le CO déclenche une chaîne complexe de réactions. Ces réactions conduisent à la production de plusieurs molécules d'ozone à partir d'une seule molécule de COV ou de CO.

La production d'ozone est toutefois limitée par quelques réactions. Ainsi l'apparition de pollution primaire issue de la circulation automobile, et notamment la présence de NO, entraîne une forte consommation de l'ozone formé secondairement. De plus, la nuit, d'autres réactions peuvent se produire et il semble qu'une fraction non négligeable de COV puisse être oxydée et contribuer ainsi à une production nocturne de radicaux.

Le bilan d'ensemble est schématiquement le suivant, les niveaux de  $\text{NO}_x$  dans l'air ayant surtout une influence sur les quantités globales d'ozone formé, les COV agissant plutôt sur la vitesse des réactions :



En résumé, la présence conjointe d'oxydes d'azote, de composés organiques volatils et de monoxyde de carbone dans l'air, génère une pollution photochimique constituée d'un mélange complexe de substances en proportions très variables, seul l'ozone étant généralement mesuré en tant que traceur et indicateur de cette pollution. Il est possible de donner une description de la cinétique de formation de l'ozone dans l'atmosphère en fonction de l'évolution des concentrations en réactifs.

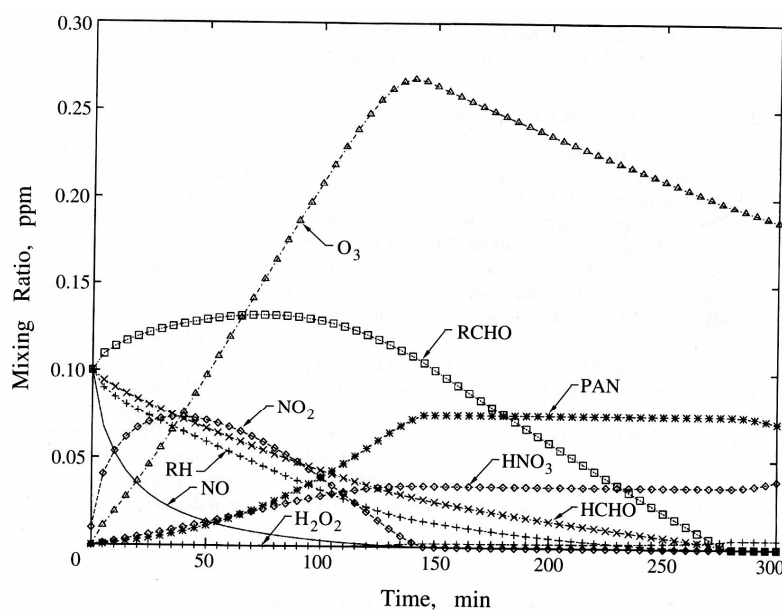


Figure 12 Cinétique des composés intervenant dans la formation de l'ozone atmosphérique [82].

Comme on peut le voir sur la Figure 12, la présence simultanée à  $t = 0$ mn de plusieurs types de COV et de  $\text{NO}_x$  entraîne une série de réactions conduisant à l'apparition et la disparition de différents composés dont on peut suivre la cinétique de réaction. Globalement la disparition des  $\text{NO}_x$  et de certains COV conduit à l'apparition d' $\text{O}_3$  et de COV azotés.

Ce type de comportement peut être facilement observé lors d'un épisode de pollution [83].

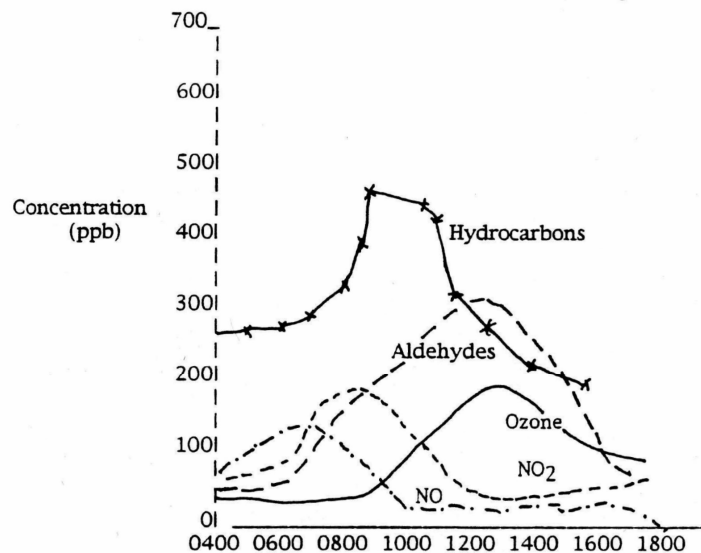


Figure 13 Moyennes des concentrations de divers composés polluants de l'air dans l'atmosphère de Los Angeles pendant un jour où les yeux étaient irrités. (Source : "Atmospheric reactions and scavenging processes." Air Pollution, (A.C.Stern,ed).3rd ed., Vol.1, pp. 235-288. New York : Academic Press, 1976.) [83].

Sur la Figure 13 est représenté un épisode de pollution ayant eu lieu à Los Angeles un jour de "smog". On peut remarquer vers 7h00 l'apparition d'un pic de NO ayant pour origine les gaz émis lors des heures de pointes par les véhicules à moteur suivi d'un pic d'hydrocarbures dont l'origine peut être attribuée aux industries. Sous le soleil intense, le NO est oxydé photochimiquement en  $\text{NO}_2$  et les réactions photo-chimiques incluant  $\text{NO}_2$  produisent  $\text{O}_3$ . Ceci conduit à la disparition de  $\text{NO}_2$  et à l'apparition progressive d'un pic d' $\text{O}_3$  accompagné de l'augmentation de la concentration en aldéhydes. Finalement, les concentrations en gaz diminuent par dilution avec de l'air frais. Ce cycle est typique d'une zone où l'on a l'apparition d'un "smog" photochimique" et est répétable chaque jour.

Avec l'appui des réactions chimiques et photo-chimiques décrites précédemment et ces expériences, il est possible de conclure que la concentration en ozone est intimement corrélée à la concentration en  $\text{NO}_2$  et celle des hydrocarbures. Cette particularité sera à prendre en compte lorsque nous étudierons les réponses de nos capteurs.

## B.4 Microcapteurs pour les mesures en pollution atmosphérique

Pour répondre à la demande en matière de mesures de pollution atmosphérique, l'utilisation de micro-capteurs apparaît comme une solution intéressante. Les principales préoccupations concernent essentiellement le CO, NO, NO<sub>2</sub> et les hydrocarbures imbrûlés issus des moteurs à combustion de la circulation routière mais aussi d'autres gaz tels que le CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. En effet, SO<sub>2</sub> ne fait plus partie des priorités dans ce domaine étant donné la forte réduction des émissions le concernant ces dernières années.

Dans un article de synthèse, N.Yamazoe [84] dresse déjà une liste exhaustive des possibilités que peuvent offrir les dispositifs micro-capteur dans la détection des gaz polluants de l'atmosphère. En 1994, les matériaux semi-conducteurs occupent une place prépondérante dans la détection de NO et NO<sub>2</sub>. Les rares travaux recensés concernant O<sub>3</sub> sont essentiellement réalisés avec des capteurs de type In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aucune recherche ne concerne les hydrocarbures. On notera que pour la détection du CO<sub>2</sub>, l'utilisation de capteurs potentiométriques utilisant des matériaux ioniques comme par exemple le NASICON [85] est préférée à celle des oxydes métalliques.

Notre laboratoire a aussi travaillé sur le contrôle de la pollution atmosphérique en mettant en évidence le potentiel des capteurs élaborés à base de dioxyde d'étain [86]. Ce type de capteurs est d'ailleurs le plus largement commercialisé à ce jour. Ils ont la particularité de répondre aux gaz oxydants comme aux gaz réducteurs en fournissant une réponse opposée, ce qui constitue un problème particulièrement difficile à maîtriser. Nous verrons que l'un des enjeux majeurs est de pouvoir différencier ces deux types de réponses dans un environnement où les deux types de gaz sont présents.

### *B.4.1 Les gaz réducteurs*

Il est clair qu'en matière de **détection du CO**, la littérature fait mention d'un bon nombre de travaux. On peut citer à titre d'exemple les recherches de M.Schweizer-Berberich [87] ou encore de N.Barsan [43].

Concernant l'application environnementale, S.Nicoletti [88] a montré la possibilité de détecter et de différencier le CO avec des couches minces de SnO<sub>2</sub> à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm au sein de mélanges synthétiques de type environnemental.

En revanche, peu de publications relatent de l'utilisation de capteurs à base de dioxyde d'étain directement soumis à de l'air prélevé en milieu urbain. Cette approche avait été abordée par G.Wieglieb [3] dans le cadre de la détection du CO et de NO<sub>2</sub> dans un habitacle de voiture avec des capteurs à base de SnO<sub>2</sub>. Plus tard, C.Pijolat [35] montre que le signal de capteurs SnO<sub>2</sub> à base de matériau fritté est corrélé avec la concentration en CO mesurée avec un analyseur Infra-Rouge sur site à forte circulation automobile, voir Figure 14.

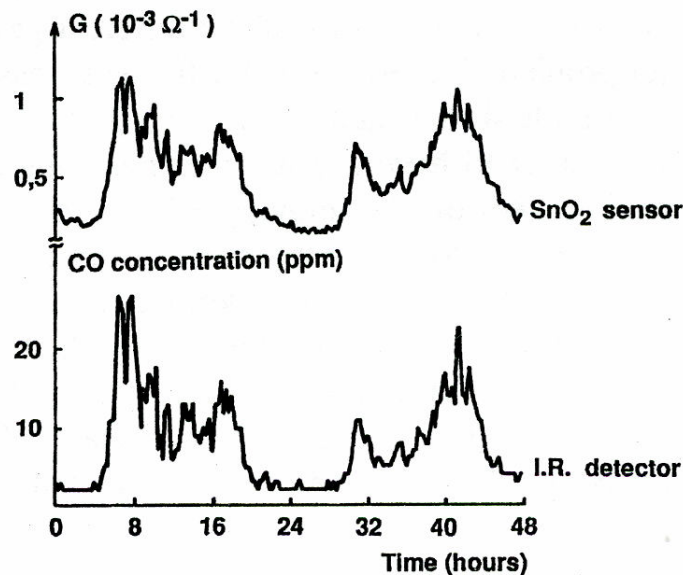


Figure 14 Corrélation entre la concentration en CO donnée par un analyseur IR et la conductance d'un capteur SnO<sub>2</sub> [35].

Cette même propriété est observée par M.C.Carotta [89] en utilisant un capteur SnO<sub>2</sub> élaboré en couches épaisses par la technique de la sérigraphie.

En matière de pollution atmosphérique, l'attention se porte de plus en plus sur les **Composés Organiques Volatils (COV)** et plus spécialement les BTX (Benzène Toluène Xylène).

La capacité des capteurs à répondre à ce type de vapeurs a été très rapidement mise en évidence [11]. Plusieurs études montrent l'intérêt d'utiliser des capteurs à base de dioxyde d'étain pour la détection des COV [90,91]. En revanche, nous n'avons à ce jour recensé aucune étude rapportant des tests réalisés en atmosphère urbaine en liaison avec le suivi des concentrations en COV avec des analyseurs.

Lorsqu'ils proviennent des émissions de gaz d'échappement, les COV sont généralement accompagnés en proportions stœchiométriques **d'hydrocarbures imbrûlés** lors de la combustion des moteurs à explosion. La législation n'en tient pas compte à l'heure actuelle dans la surveillance mais leur existence est bien réelle.

Les possibilités de réponse des capteurs SnO<sub>2</sub> à ce type de composés a été montée par plusieurs auteurs dans le cadre d'applications domestiques [92,93] avec des mélanges synthétiques. De la même manière que pour les COV, nous n'avons recensé aucune étude portant sur des essais en atmosphère réelle dans le cadre de la surveillance de la pollution atmosphérique.

#### *B.4.2 Les gaz oxydants*

La mesure de **l'ozone** à l'aide de microcapteurs de gaz n'est que très récente dans le cadre de la surveillance de la pollution. Plusieurs dispositifs sont envisageables.

On peut notamment citer dans ce domaine les structures de type InP [94]. Concernant les semi-conducteurs, des travaux ont été publiés à propos de WO<sub>3</sub> élaboré en couches minces [95], ce type de capteur étant plutôt destiné à la détection des gaz oxydants tout comme les couches minces de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [96]. L'utilisation des capteurs SnO<sub>2</sub> a aussi été envisagée par T.Becker [18] et au cours des travaux menés au Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air par I.Zdanevitch [97,98].

Concernant les essais en atmosphère réelle, des tests ont été réalisés avec les capteurs InP [99] montrant la bonne corrélation entre la concentration en ozone fournie par des analyseurs et la résistance du capteur durant une semaine.

Des travaux [100] similaires sont effectués sur plusieurs sites français de mesure de la pollution atmosphérique avec des capteurs commerciaux à base de SnO<sub>2</sub>. Un exemple de résultats, issu d'expériences réalisées en zone urbaine à forte circulation, est donné dans Figure 15. La concentration est calculée grâce à un simple étalonnage effectué par la société MiCS en utilisant un polynôme.



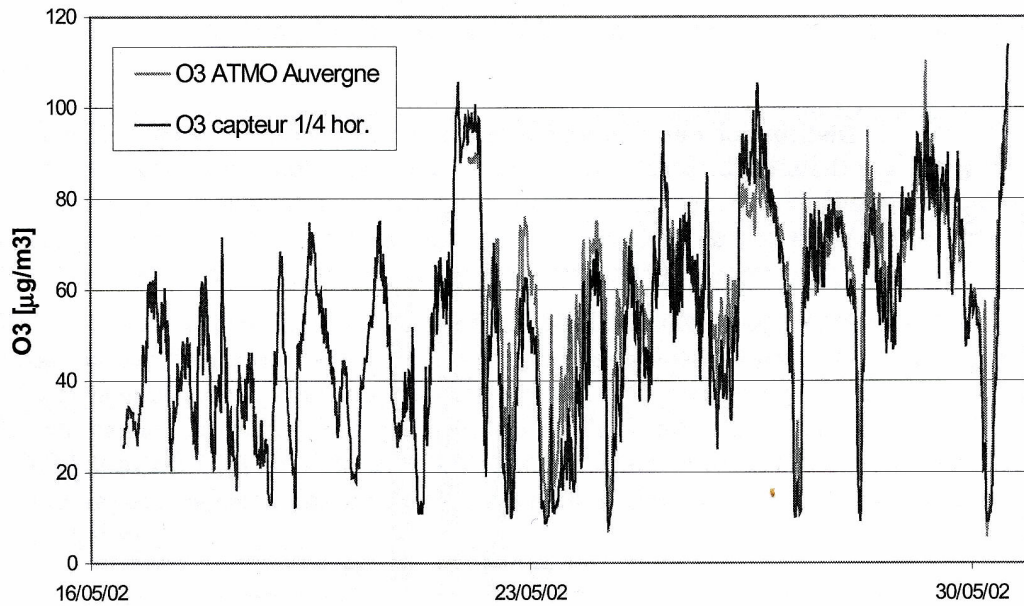


Figure 15 Concentrations en ozone fournies par un analyseur UV et calculées à partir du signal fourni par un capteur  $\text{SnO}_2$  commercial [100].

Sur la Figure 15, on peut constater la bonne corrélation entre la concentration en ozone fournie par un analyseur et celle calculée par le capteur  $\text{SnO}_2$  sur une durée de 15 jours. Par ailleurs, l'auteur souligne l'importance d'un pré-vieillessement et la nécessité d'un temps de mise en chauffe des capteurs, environ 24 heures, afin de garantir la stabilité des mesures.

Des expériences du même type ont été réalisées par M.C.Carotta [89] avec un capteur  $\text{In}_2\text{O}_3$  en couches épaisses.

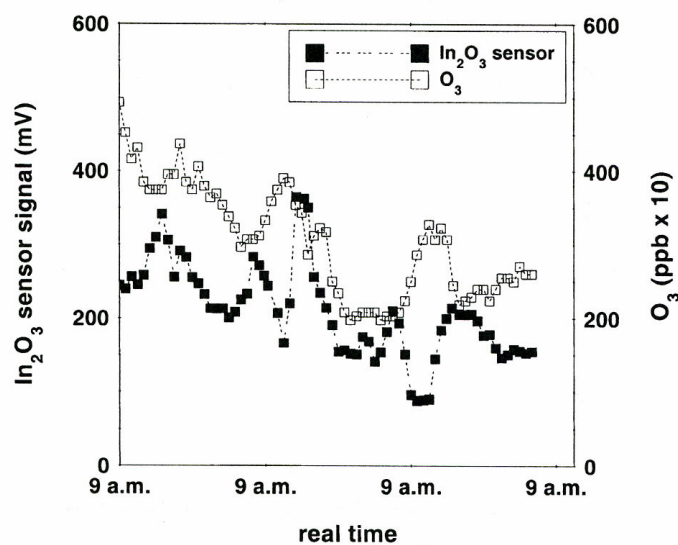


Figure 16 Corrélation entre la concentration en  $\text{O}_3$  donnée par un analyseur IR et la conductance d'un capteur  $\text{In}_2\text{O}_3$  [89].



Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure 16, il y apparaît une corrélation entre la concentration en ozone et le signal des capteurs  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Cependant, l'auteur évoque ici la nécessité d'avoir des concentrations en ozone supérieure à 30 ppb et il précise que ces couches ont tendance à répondre à d'autres composés associées aux pics de circulation.

La détection de  $\text{NO}_2$ , au même titre que celle de  $\text{CO}$ , a fait l'objet d'un nombre très important de travaux ces dernières années. Un grand nombre de couches telles que  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ou encore  $\text{SnO}_2$  [101,102] ont été testées. Toutefois, de très bonnes performances sont obtenues en utilisant  $\text{WO}_3$  en tant que matériau sensible. A ce titre, on peut mentionner les travaux de J.Tamaki [103] qui utilise des couches minces de  $\text{WO}_3$  et les résultats obtenus avec les capteurs  $\text{WO}_3$  couches épaisse de J.Choi [104]. Dans les deux cas, les concentrations mesurées sont de l'ordre de la ppb dans des atmosphères synthétiques.

A notre connaissance, seuls les capteurs InP de L.Talazac [99] ont fait l'objet de tests en atmosphère réelle. L'auteur obtient une bonne corrélation entre le signal du capteur et les concentrations en  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ . Cependant, le matériau InP répondant à la fois à l'un et à l'autre de ces deux composés, le dispositif ne donne qu'une évaluation globale du taux de gaz oxydants présents dans l'atmosphère.

Notons que les matériaux  $\text{WO}_3$  et  $\text{SnO}_2$  peuvent être utilisés non seulement dans la détection de  $\text{NO}_2$  mais aussi dans la détection de  $\text{NO}$  ou encore pour les deux composés ( $\text{NO}_x$ ) [105].

## B.5 Conclusion

Au travers de tout ce qui a été vu au cours de cette partie consacrée à la pollution, nous avons pu nous rendre compte de la complexité de la matrice atmosphérique et des nombreux gaz dont elle est constituée ainsi que leurs interactions.

Beaucoup de travaux sont consacrés désormais à l'étude de la mesure des concentrations des polluants atmosphériques au moyen de dispositifs micro-capteurs. Au fur et à mesure des recherches, des systèmes aux performances adaptées à cette application font leur apparition. Cependant, ils restent généralement spécifiques à un composé et les tests en atmosphère réelle sont rares. L'amélioration des performances est donc encore nécessaire pour aboutir à des systèmes fiables.

En ce sens, l'association dans des systèmes multicapteurs de plusieurs de ces dispositifs et la multiplication de l'information collectée demeurent une priorité afin d'envisager leur

utilisation pour des mesures réelles de pollution. La littérature fait mention de quelques approches allant dans cette direction. Ce point sera tout particulièrement abordé dans la partie D de ce chapitre. Mais avant de nous consacrer à cette étude, il est indispensable d'évoquer quelques notions d'analyse multivariable, outil incontournable dans le traitement des données fournies par ces systèmes.

## C. ANALYSE MULTIVARIABLE

### C.1 Introduction

L'analyse multivariable ou chimiométrie, est un outil mathématique utilisé afin d'extraire de l'information pertinente et utile à partir de données physico-chimiques mesurées ou connues brutes. Il est basé sur la construction, puis l'exploitation d'un modèle de comportement à l'aide d'outils statistiques. Il peut traiter des systèmes complexes et donc généralement multivariés [106,107,108].

Le terme "chimiométrie" vient de l'anglais "chemometrics", discipline relativement jeune associant initialement analyse de données et chimie analytique. Aujourd'hui, il recouvre l'ensemble des applications de la chimie, de la physique, des sciences de la vie, de l'économie, de la sociologie, des méthodes statistiques et de l'informatique. Aussi, on lui préfère souvent le terme moins restrictif (par rapport à la chimie) "d'analyse multivariable" ("multivariate analysis"), voire de reconnaissance de forme au sens large ("pattern recognition").

Nous nous intéressons plus particulièrement aux applications "originelles" de la chimiométrie dans le domaine de la chimie analytique, et plus particulièrement des multicapteurs ou capteurs multivariés.

La chimiométrie (ou analyse multivariable), en instrumentation, consiste à **modéliser** les variations d'un certain nombre de variables, que nous appellerons Yvariables dont l'obtention est délicate (nécessitant une analyse chimique par exemple) en fonction d'autres variables appelées Xvariables mesurables "facilement" (mesure de capteurs physiques par exemple) afin de pouvoir se passer ultérieurement de l'obtention des premières.

On distingue deux opérations résumées dans le schéma de la Figure 17:

- L'**étalonnage**, en laboratoire (ou **modélisation**) où toutes les mesures de variables (Xvariables et Yvariables) doivent être réalisées et où le modèle (ou "prédicteur") est calculé. Ce terme se traduit en anglais par "calibration", à ne pas confondre avec le "calibrage" d'un instrument qui est le recalage à l'aide d'un ou deux mesurages ("gauging" en anglais).
- La **prédiction**, utilisation courante "sur le terrain", où seules les Xvariables sont "facilement" mesurées, les Yvariables étant calculées à l'aide du modèle.

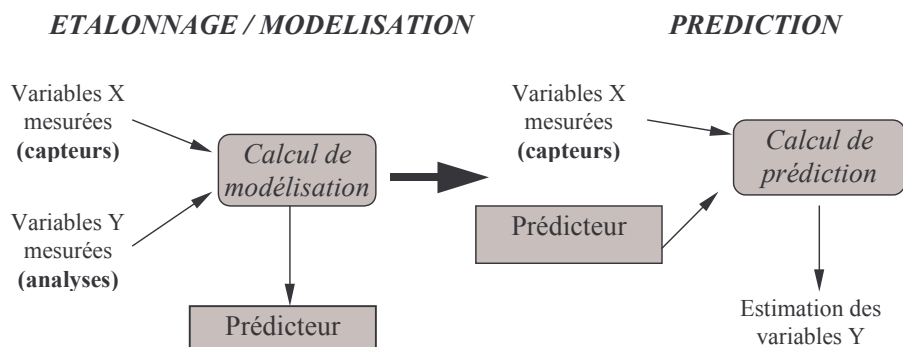


Figure 17 Schéma de principe de l'analyse multivariable.

## C.2 Problème de l'analyse multivariable:

Lors de l'étalonnage, on dispose d'un certain nombre d'échantillons, dits d'étalonnage, chacun étant caractérisé par une ou plusieurs Yvariables caractéristiques, par définition "**non facilement**" mesurables directement (par exemple des concentrations chimiques), mais dont une évaluation  $y_j$  est supposée connue pendant la phase d'étalonnage.  $Y=(y_i)$  est donc un vecteur ayant autant de composantes qu'il y a d'Yvariables.

On dispose aussi de la mesure de n Xvariables "**facilement**" mesurables (par exemple des tensions) caractérisées par le vecteur  $X=(x_n)$

Le problème consiste, à partir de ces échantillons d'étalonnage, à trouver un modèle, c'est à dire une fonction multivariable F telle que pour tout **autre échantillon** on puisse évaluer, à partir des seules Xvariables X :

$$Y = F(X) \quad \text{où F est appelé prédicteur.}$$

Dans le cadre des multicapteurs de gaz, les Yvariables seront les concentrations gazeuses pour différents gaz à détecter, les Xvariables seront les mesures électriques effectuées sur le ou les capteurs, et dans différentes conditions, par exemple de température.

Deux types de modèle sont envisageables :

- Le "modèle de connaissance", réalisé à partir des connaissances physico-chimiques que l'on a du problème. Mais cette approche, déjà complexe et approximative (d'un point de vue instrumentation) lorsqu'il s'agit d'exprimer les Xvariables en fonction des Yvariables, s'avère généralement impraticable dans le cas inverse (celui qui nous intéresse :  $Y=F(X)$ ), notamment à cause de la complexité des fonctions, du bruit de mesure et des effets d'impuretés non mesurés. On lui préfère classiquement :
- Le "modèle de comportement" : On ne s'intéresse qu'au modèle mathématique permettant de reproduire "au mieux" les relations entre Xvariables et Yvariables d'étalonnage. La connaissance physico-chimique du problème n'est alors plus nécessaire, c'est un modèle du type "boîte noire".

Toutefois il est généralement préférable dans le cas du modèle de comportement qu'un minimum de connaissance théorique soit disponible (par exemple "le problème est-il linéaire ?"). Mais nous verrons à la fin du chapitre que les Réseaux de Neurones permettent de se passer du modèle de connaissance.

***Point commun à toutes les méthodes :***

- On suppose que le modèle qui décrit les échantillons d'étalonnage décrit aussi de façon plus générale le phénomène physico-chimique que l'on veut mesurer et est donc applicable pour tout échantillon de la phase de prédiction.
- Ainsi, un "bon" modèle pour les échantillons d'étalonnage n'en est pas forcément un pour d'autres échantillons (de prédiction). En effet, il est toujours possible, en augmentant suffisamment la complexité du modèle, de faire en sorte que celui-ci reproduise aussi bien qu'on le voudra les variations des jeux de variables d'étalonnage. On aura alors modélisé non seulement les phénomènes physiques, mais aussi les bruits de mesure et autres sources d'incertitude. Ce problème, dit de sur-modélisation, sera développé plus loin.
- Il est donc difficile de définir le critère "au mieux". Seules les méthodes complexes, notamment d'analyse de facteurs, permettent de faire cette modélisation "efficace" (c'est à dire ne modélisant, dans la mesure du possible que les phénomènes physiques utiles).

### C.3 Problème de la surmodélisation.

#### C.3.1 Sur-modélisation et erreur de modélisation [109]

La sur-modélisation apparaît lorsque le modèle est trop précis. On tend alors à modéliser les "particularités" des échantillons d'étalonnage, par exemple l'erreur aléatoire, alors que seule l'information "commune" et "utile" est intéressante. On introduit une **erreur de modélisation**  $\Delta Y_{mod}$  due à la différence entre le modèle et la loi réelle, à priori inconnue. Le modèle, trop complexe, ne s'appliquera correctement *qu'aux échantillons ayant servi à le créer*.

A l'opposé, si le modèle est trop simple, il sera peu performant en prédiction car il ne reflétera pas suffisamment la réalité physique, on parle alors de **sous-modélisation**.

#### C.3.2 "Sensibilité" au bruit du modèle et erreur liée à la mesure

Lorsque l'on effectue le calcul de prédiction, à partir du modèle et des Xvariables, l'erreur aléatoire de mesure sur les Xvariables, caractérisée par l'incertitude, se propage à travers le modèle et contribue, avec l'erreur de modélisation, à l'erreur sur les Yvariables. Cette composante  $\Delta Y_{mes}$  d'erreur est appelée "**erreur liée à la mesure**".

Mesure de X :  $\hat{X} + \Delta X$  ( $\hat{X}$  = valeur réelle,  $\Delta X$  = erreur)

Contribution de  $\Delta X$  à l'erreur sur Y :  $\Delta Y_{mes}$

Erreur sur Y :  $\Delta Y_{mes} + \Delta Y_{mod}$

On peut constater, lors de la prédiction, que **même si le modèle est correct physiquement (erreur de modélisation négligeable) plus un modèle est complexe, plus les erreurs (relatives) liées à la mesure seront statistiquement amplifiées** lors du calcul des Yvariables :

$\frac{\Delta Y_{mes}}{\|Y\|} = \alpha \frac{\Delta X}{\|X\|}$ ,  $\alpha$  représente la "sensibilité au bruit" du modèle et augmente lorsque la

complexité de celui-ci augmente.

Ce dernier aspect a déjà été expliqué dans le paragraphe relatif à la sélectivité. On peut résumer tous ces éléments sur la Figure 18.

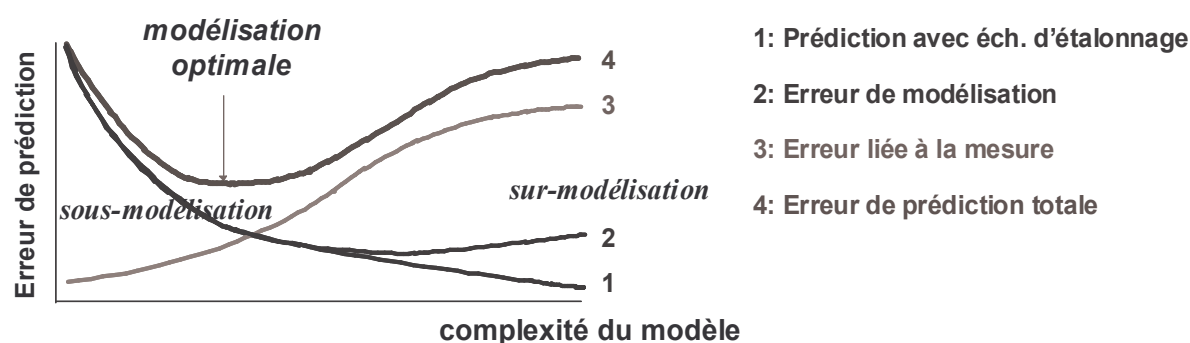


Figure 18 Erreur de prédiction en fonction de la complexité du modèle.

A cause des problèmes de sur-modélisation et de "sensibilité au bruit", un modèle testé avec les échantillons ayant servi à le calculer donnera toujours des performances exagérément optimistes. Tout modèle devra donc être testé et validé à l'aide de données distinctes des données d'étalonnage.

Toutefois, les effets de la sur-modélisation, prépondérant si les échantillons d'étalonnage sont peu nombreux, tendent à diminuer lorsque leur nombre augmente, ce qui est alors coûteux en temps.

Ainsi, la modélisation de comportement aboutit à un compromis entre un modèle simple et robuste (tolérant vis à vis des erreurs de mesure) mais peu précis et un modèle complexe, précis mais "fragile".

Il apparaît donc intéressant de pouvoir **choisir la complexité du modèle** en fonction du phénomène étudié et des qualités métrologiques des mesures.

#### C.4 Méthodes linéaires [110,111]

Il existe de nombreuses méthodes linéaires, extensions multivariées de la "régression linéaire". On peut citer "Classic Least Square", "Inverse Least Square", "Principal Component Regression", "Partial Least Square". Ces méthodes font l'hypothèse de linéarité de la fonction  $F$ , celle-ci peut donc s'écrire sous forme d'une matrice.

Les deux premières (CLS et ILS) modélisent la totalité des informations continues dans les échantillons d'étalonnage, y compris une partie de l'erreur aléatoire, et souffrent donc, entre autres défauts, de sur-modélisation.

Les deux dernières (PCR et PLS) effectuent une modélisation partielle, dont le degré de complexité peut être réglé par l'utilisateur, par choix d'un nombre d'itérations dit "nombre de

facteurs". L'information "abandonnée" est appelée résidu (résidu de Xvariable ou de Yvariable).

De plus, lors de la phase de prédiction, seule une partie de l'information des Xvariables mesurées est utilisée. Le reste, résidus des Xvariables, peut être comparé aux résidus des Xvariables obtenus lors de l'étalonnage afin de vérifier qu'aucun événement "anormal", c'est à dire non modélisé, n'est intervenu.

### C.5 Modélisation de phénomènes non linéaires

Les lois physico-chimiques reliant la conductivité électrique des matériaux semi-conducteurs et la concentration gazeuse sont généralement non linéaires. Il est donc nécessaire de faire appel à une méthode de modélisation capable de modéliser ces non-linéarités.

Bien que cela puisse paraître paradoxal pour une méthode basée sur l'algèbre linéaire, PLS et PCR peuvent modéliser des phénomènes non linéaires.

En pratique, si différentes Xvariables ont des **non-linéarités "différentes"** dans leur relation avec les Yvariables, alors la modélisation PLS peut implicitement combiner ces différentes non-linéarités afin d'exprimer une relation linéaire entre X et Y, et cela sans terme supplémentaire "non linéaire".

Mais si toutes les relations entre Xvariables et Yvariables ont le même type de non-linéarité, ce qui est souvent le cas, alors la modélisation rigoureuse est impossible. Il est souvent possible de s'en rapprocher en ajoutant des termes fonctions non linéaires des Xvariables comme Xvariables supplémentaires, par conséquent *linéairement* indépendantes des Xvariables initiales, c'est ce qui est fait en régression polynomiale.

Toutefois, dans les deux cas, cela se fait au prix d'une complexification du modèle (augmentation du nombre de facteurs), mais il est souvent possible, lorsque les lois non linéaires sont connues, de faire un traitement de linéarisation des Xvariables et/ou des Yvariables. Ainsi, N. Perdreau [17] utilise PLS avec les racines carrées des concentrations.

Il reste quand même préférable, lorsque les non-linéarités sont relativement fortes, d'utiliser une méthode intrinsèquement non linéaire, comme les réseaux de neurones.

## C.6 Réseaux de Neurones [112,113]

Les Réseaux de Neurones peuvent être considérés comme un algorithme d'analyse multivariable. C'est en fait un **modèle de comportement universel** dans la mesure où il n'est plus nécessaire de faire d'**hypothèse mathématique initiale**. Seule la structure du réseau peut changer (nombre et taille des couches intermédiaires, fonctions de transfert).



Figure 19 Principe du réseau de neurones.

### C.6.1 Réseau de neurones, structure

Les neurones (ou cellules) sont des **éléments computationnels** interconnectés et organisés selon une **architecture** figée. Il existe plusieurs types de cellules et plusieurs types d'architectures. Quelques exemples sont montrés dans la Figure 20. La plus simple de ces architectures a été créée par McCulloch et Pitts [114]. Elle est constituée d'une cellule unique qui ne fournit qu'une sortie pour plusieurs entrées.

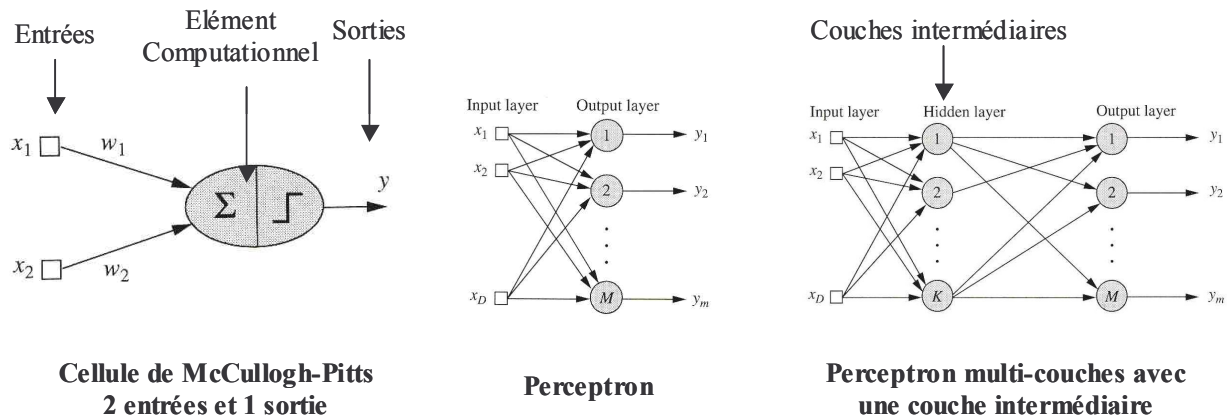


Figure 20 Exemples d'architectures de réseaux de neurones [112].

Le Perceptron, architecture classiquement employée dans les réseaux de neurones, est une extension de la cellule de McCulloch et Pitts. Elle permet notamment d'obtenir plusieurs sorties.

Pour obtenir des modèles plus complexes offrant des possibilités élargies de modélisation, il est possible d'ajouter à l'architecture classique du Perceptron une couche de neurones supplémentaire. Le système est alors appelé MLP (MultiLayer Perceptron). C'est ce type de



configuration que nous utiliserons pour établir des modèles reliant les concentrations aux conductances.

Comme indiqué sur la Figure 21, chaque cellule est une combinaison linéaire de toutes les cellules de la couche précédente, les coefficients de la combinaison linéaire étant les coefficients synaptiques  $W_i$ . Un terme constant, le bias  $B_i$  peut aussi être ajouté.

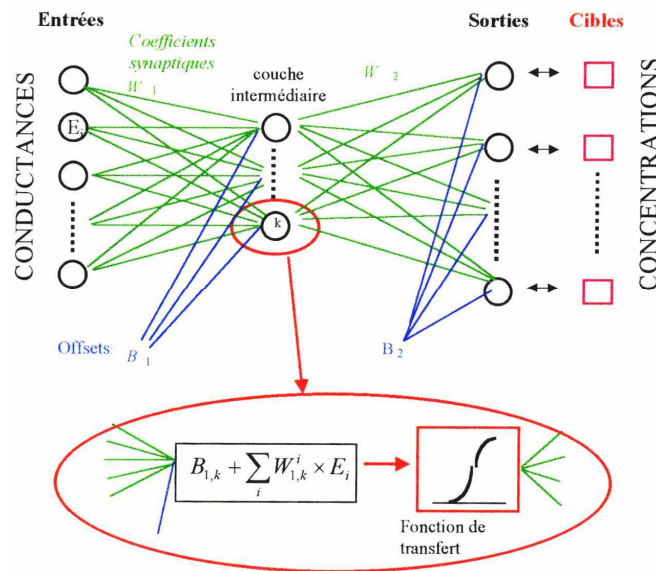


Figure 21 Exemple de structure d'un réseau de neurones [17].

L'information se propage des couches d'entrées vers les couches de sortie en transitant par d'éventuelles couches intermédiaires.

Le résultat de la combinaison linéaire est transformé par une **fonction de transfert** déterminée par l'utilisateur. Plusieurs types de fonctions peuvent être utilisés en fonction de l'application choisie mais aussi en fonction du degré de non-linéarité, quelques unes d'entre elles ont été représentées sur la Figure 22. C'est cette fonction de transfert non linéaire qui va donner au réseau de neurones son caractère non linéaire.

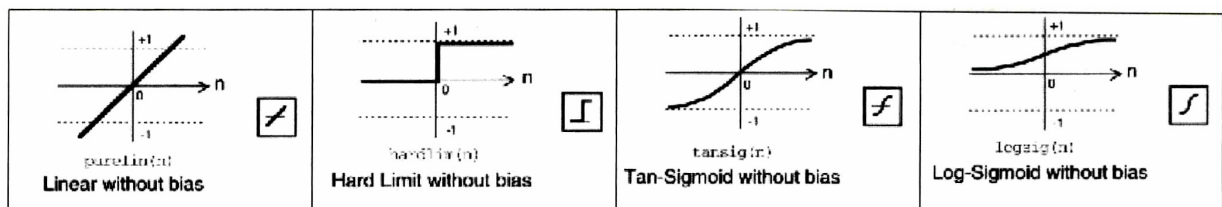


Figure 22 Exemples de fonctions de transfert couramment utilisées pour les réseaux de neurones [17].

Par exception, **Adaline** (Adaptatives Linear Systems) est une technique qui utilise comme fonction de transfert une fonction linéaire. Elle est l'équivalent "Réseaux de Neurones" des

méthodes matricielles précédemment décrites et offre donc peu d'intérêts par rapport à celles-ci.

### *C.6.2 Réseau de neurones, apprentissage*

La phase de calcul du modèle de comportement utilisant les données d'étalonnage est appelée "apprentissage". Elle consiste à déterminer les valeurs optimales des coefficients synaptiques et des bias.

Il existe plusieurs types d'apprentissages. Dans le cas où l'on ne fournit que les entrées au système, on dit que celui-ci est **non supervisé**, la phase d'apprentissage conduit le système à déterminer la structure sous-jacente des données pour les organiser en clusters, cela s'apparente à de la classification. Si l'on fournit au système les entrées et les "cibles", c'est à dire les sorties "attendues", on dit du système qu'il est **supervisé** et on met en place des algorithmes afin qu'il puisse atteindre la convergence vers une approximation la plus exacte possible, c'est à dire une diminution de la "distance" entre les cibles et les cellules de sortie. Bien qu'elle soit encore très peu explorée, il existe une méthode dite "**hybride**" qui combine les méthodes numériques (réseaux de neurones, algorithmes génétiques) avec des méthodes symboliques [115].

Lorsque le modèle est construit, on peut alors faire de la prédiction, c'est à dire, par exemple, envoyer les conductances des capteurs aux cellules d'entrée et obtenir alors les concentrations gazeuses prédites dans les cellules de sortie.

Dans notre cas, nous utiliserons un **apprentissage supervisé** car nous cherchons à déterminer des valeurs quantitatives de concentration et non à faire une classification. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser un **algorithme d'optimisation** destiné à modifier les coefficients du Réseau de Neurones à chaque itération afin d'atteindre une convergence. Cette opération est réalisée en calculant l'erreur, c'est à dire la différence entre une sortie et sa valeur cible expérimentale. Cette valeur d'erreur est alors "rétropropagée" dans le réseau de la sortie vers l'entrée en modifiant "au passage" tous les coefficients dans le sens d'une légère diminution de l'erreur en valeur absolue. L'initialisation des coefficients synaptiques et des bias se fait aléatoirement, mais cette méthode, un peu "brutale", peut parfois être modulée de manière à ce que le système converge plus rapidement. On peut citer la méthode de Nguyen et Widrow [116] que nous utiliserons systématiquement.

L'objectif de l'apprentissage est de minimiser la différence entre les valeurs de sortie du système et les valeurs désirées, donc pour quantifier le degré d'apprentissage, on utilise une **fonction d'erreur**. La plus généralement employée est le **RMSEP** (Root Mean Square Error of Prédiction), c'est à dire **la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs de prédiction**.

Au cours de l'apprentissage, le RMSEP des échantillons d'étalonnage va décroître au fur et à mesure que le modèle sera plus précis et plus complexe. Il y a donc danger de sur-modélisation, comme avec les méthodes linéaires. Le réglage de la complexité du modèle, nécessaire comme on l'a vu, se fait en limitant le nombre d'itérations. Il est donc nécessaire, pendant l'apprentissage, de tester périodiquement le modèle ("*train and test*") en cours de calcul avec un jeu d'échantillons dit "de validation" distincts de ceux utilisés pour l'apprentissage, et de stopper celui-ci lorsque le RMSEP des échantillons de validation atteint un minimum.

#### **D. SYSTEMES MULTICAPTEURS : ETAT DE L'ART**

Concernant les dispositifs à base de micro-capteurs pour la détection des gaz, la majorité des articles recensés provient de la revue **Sensors and Actuators B Chemical**.

En 2000, N.Perdreau [17] dresse un bilan portant sur l'application des méthodes d'analyse multivariable à la détection de gaz par microcapteurs, essentiellement ceux à base de SnO<sub>2</sub>. Empruntant à ce travail les quelques références concernant la détection de gaz, nous le complétons avec les travaux recensés entre 1999 et 2005.

Réf.	Auteurs	Types de capteurs	Méthodes d'analyse multivariab les	Application visée, nature des gaz
[72]	W.Göpel (1998)	Tous	PCR, PLS, ANNs,...	Synthèse sur les nez électroniques
[73]	U.Weimar (1998)	Tous	non	Synthèse sur l'exploitation du signal
[71,117]	J.W.Gardner (1994)	Multicapteurs d'oxydes métalliques, polymères...	PCR, ANNs,...	Synthèses sur les nez électroniques
[59]	A.Heilig (1997)	Un capteur SnO <sub>2</sub> couche épaisse	ANNs	Mélanges de CO (0-200ppm) et NO <sub>2</sub> (1-2ppm) avec humidité
[91]	J.Gutierrez (1998)	Couches minces SnO <sub>2</sub> pur et dopé Pt, Pd et Al	non	COV (50-500ppm) en air sec
[93]	C.H.Kwon (2000)	2 couches épaisses de SnO <sub>2</sub> dopé, membranes Pt et Pd	non	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> dans mélanges domestiques en air se
[118]	C.Di Natale (1995)	Tous	ANNs, Fuzzy...	Synthèse sur les nez électroniques
[119]	S.Marco (1996)	Polymères...	Coefficients de kernels, ANNs	Octane, toluène en air sec
[120]	D.S.Vlachos (1997)	SnO <sub>2</sub>	ANNs ; ART	CO, éthanol dans l'air sec
[121]	U.Hoefer (1997)	Multicapteurs, SnO <sub>2</sub> en couches minces de différentes épaisseurs	PLS, PCR	Mélanges de CH <sub>4</sub> , CO, NO <sub>2</sub> en air humide
[122]	M.Schweizer-Berberich (2000)	Couches minces de SnO <sub>2</sub> avec membranes catalytiques	ANNs	CO (10-200 ppm) dans mélanges de H <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> dans air humide
[123]	M.Negri (2001)	SnO <sub>2</sub> (TGS 2620, TGS 822, TGS 842, TGS 816)	PCA, ANNs	Mélanges de CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>4</sub> , isobutene en air sec
[124]	V.N.Mishra (1998)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> pur et dopé Pt, Pd et Au	Modèle physico-chimique	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> et LPG en air sec
[125]	C.Di Natale (1995)	Couches minces de SnO <sub>2</sub> pur et dopé Pt et Pt	non	Mélanges d'H <sub>2</sub> S (0-10ppm) et NO <sub>2</sub> (0-10ppm) en air sec
[126]	M.Aleixandre (2004)	Couches minces de SnO <sub>2</sub> dopées avec Pt et TiO <sub>2</sub>	PCA, ANNs (PNN, MLP), Algorithme génétique	Toluène, octane, CO (0-150 ppm)et NO <sub>2</sub> (0-2 ppm) air sec
[127]	B-S.Joo (2001)	Couches épaisses SnO <sub>2</sub> dopé Pt La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au/Pd et Pd-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PCA, ANNs	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , CO et CH <sub>4</sub> en air sec
[128]	D.Sauter (2000)	MOSS (SnO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TSMR <sup>1</sup> )	PCA	Classification O <sub>3</sub> (0-400ppb) dans mélanges NO <sub>2</sub> (0-2ppm) SO <sub>2</sub> (0-4 ppm) et CO (0-100 ppm) humides
[129]	A.Heilig (1999)	Couches épaisses dopées avec Pt et Pd	ANNs	Mélanges de CO, CH <sub>4</sub> et H <sub>2</sub> humides
[130]	B.Yea (1997)	TGS 813	ANNs, Fuzzy	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> dans mélanges domestiques secs
[131]	J.Getino (1999)	SnO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> dopés avec Pd, Pt et Al	PCA, CLS, ILS, PCR, PLS	NO <sub>x</sub> et SO <sub>2</sub> en sortie de combustion, classification de COV en air sec

[132]	C.Cané (2000)	Couches minces de SnO <sub>2</sub>	non	Mélanges de CO (0-300ppm) et NO <sub>2</sub> (0-3 ppm) air sec
[133]	K.K.Shukla (1998)	SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> dopé par ZnO, MoO et CdS	ANNs (ART)	CCl <sub>4</sub> , Xylène, éthyl-méthyl-kétone, acétone dans l'azote
[134]	P.Breuil (2000)	SnO <sub>2</sub> fritté	PLS	Mélanges de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH et CH <sub>4</sub> dans air humide
[135]	J.Orts (1999)	TGS 822, TGS 842 et TGS 882 et capteur d'humidité	ANNs	CH <sub>4</sub> dans mélanges de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH humide
[136]	S.Capone (2001)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> dopées avec Pd	PCA et PCR	Mélanges de CO (0-100 ppm) et CH <sub>4</sub> (0-4000 ppm) humides
[137]	P.Siliciano (2000)	Couches minces de SnO <sub>2</sub> dopé avec Ni, Os, Pd et Pt	PCA	Classification de CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>3</sub> OH et NO <sub>2</sub> (10 ppm) en air sec
[138]	E.Llobet (2002)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> dopées avec Pd	Fuzzy ARTMAP	Mélanges de CO (20ppm) et NO <sub>2</sub> (10 ppm) en air sec
[139,89,36]	M.C.Carotta (2000-2001)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , LaFeO <sub>3</sub> et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	non	O <sub>3</sub> , CO et NO <sub>2</sub> en conditions réelles
[140]	N-J.Choi (2002)	Couches minces de SnO <sub>2</sub> pures et dopées avec Pt	PCA	Classification de mélanges de CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> et C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> dans air sec
[141]	M.A.Martin (1999)	Capteurs commerciaux en couches épaisses	ANNs	CO (0-45 ppm) et NO <sub>2</sub> (0-125 ppb) en air sec
[142]	C.Pijolat (2002)	SnO <sub>2</sub> fritté	non	H <sub>2</sub> dans mélanges de N <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> (4%)
[143]	M.Tomoda (2004)	Couches épaisses de SmFeO <sub>3</sub> et TGS 2600	non	COVs en présence de NO <sub>2</sub> (10 ppm) en air sec
[144]	C.Delpha (2004)	6 capteurs TGS	DFA	Détection du Forane 134a en présence de CO <sub>2</sub> et humidité
[145]	H-K.Hong (2000)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> et ZnO dopés + filtre H <sub>2</sub> O	PCA	Classification de CO et de 26 hydrocarbures
[146]	M.N.Abbas (2001)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> dopé avec Au, Pt et Pd	non	Mélanges de CH <sub>4</sub> (0-2000 ppm) et NO <sub>2</sub> (0-2ppm) en air humide
[147]	A.K.Srivastava (2004)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> dopé avec Pd, Pt et Au	Prétraitement et ANNs	COV dont benzène et toluène en air humide
[148]	S.Zampolli (2004)	Couches minces de WO <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> dopé et muni d'une membrane et capteur humidité	ANNs (Fuzzy AFM <sup>2</sup> )	Mélanges de CO (0-30ppm) et NO <sub>2</sub> (0-200ppb) en air humide
[149]	A.A.Tomchenko (2003)	Couches épaisses de SnO <sub>2</sub> , ZnO, WO <sub>3</sub> , CuO et In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PCA	Classification de CH <sub>4</sub> , CO, NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> S en air sec
[150]	D.S.Lee (2003)	Couches minces de SnO <sub>2</sub> pur et avec membranes de Au et Pt	PCA et ANNs	Classification de C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> et C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO et LPG en air sec
[151]	H.Débéda (1995)	Pellistor de Pd et Pt	ANNs	Classification de gaz de combustion en air humide
[152]	P.Mielle (2001)	1 oxyde semi-conducteur	PCA	Classification d'arômes en air sec
[153]	A.Szczurek (2004)	TGS 800, TGS822, TGS 824, TGS 825, TGS 880 et TGS 883	PCA, LDA et DFA, RBF ANNs	Classification du benzène, toluène et xylène dans air humide
[154]	O.Helli (2004)	TGS 800, TGS 813, TGS 822, TGS 825, TGS 832, TGS 2105	DFA	Mélanges de H <sub>2</sub> S (0-11 ppm) et NO <sub>2</sub> (0-5ppm) en présence de CO et d'humidité

<sup>1</sup> Thickness Shear Mode Resonator<sup>2</sup> Adaptative Fuzzy modeler

## D.1 Les gaz étudiés

D'après le bilan ici établi, la majorité des études concerne la détection de gaz dans le cadre d'applications domestiques. Aussi, le gaz plus étudié demeure le CO dans des concentrations de l'ordre de 100 ppm, c'est à dire une valeur proche des doses létales. Les études concernant les gaz combustibles susceptibles d'être présents dans les applications domestiques sont aussi très nombreuses, notamment pour CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ou C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> pour des concentrations de l'ordre de 1000 ppm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH est souvent pris en compte car il est l'un des interférents majeurs dans cette application [12,135,137]. Dans le cadre de ces applications, on voit peu à peu apparaître un intérêt [125,149] pour NO<sub>2</sub> ou encore H<sub>2</sub>S à des concentrations de l'ordre de la ppm. Quelques études se penchent désormais sur la détection des COV dans le cadre d'applications domestiques et industrielles.

En revanche, les travaux concernant l'utilisation de multicapteurs à base d'oxydes métalliques dans le cadre de la pollution atmosphérique sont rares [141], l'étude portant ici sur des mélanges synthétiques en air sec. L'ozone ne présentant un intérêt que dans le cadre de cette application, seulement deux études y sont consacrées [128,36], l'utilisation de l'analyse multivariable n'ayant été envisagée que par D.Sauter [128]. Les concentrations abordées sont ici de l'ordre de la dizaine de ppb.

Il existe, à l'heure actuelle, peu d'études ayant été consacrées à des systèmes utilisant des oxydes métalliques présentant la possibilité de détecter des polluants gazeux de l'ordre de la dizaine de ppb, conditions incontournables dans la mesure des polluants atmosphériques.

On peut noter que beaucoup d'auteurs s'emploient à réaliser les études dans des mélanges de gaz. La température ambiante et le débit y revêtent une importance particulière tout comme le taux d'humidité. L'étude de ce dernier paramètre n'est cependant pas systématiquement envisagée. Toutefois, un bon nombre de travaux l'introduit dans les mélanges synthétiques de gaz et certains auteurs [135,148] utilisent des capteurs d'humidité dans les systèmes de mesure.

## D.2 Les systèmes multicapteurs

### D.2.1 Les capteurs

Cette étude bibliographique, orientée vers l'utilisation des oxydes semi-conducteurs dans les systèmes multicapteurs, montre que l'association de capteurs commerciaux, essentiellement des TGS (Société Figaro), est très courante [123,130,135,141,143,144,153,154].

Toutefois, la majorité des travaux recensés fait appel à des couches réalisées par les soins des chercheurs. La majeure partie consiste en des couches minces ou épaisses de SnO<sub>2</sub>. Les couches minces sont déposées par diverses techniques alors que le dépôt des couches épaisses est effectué par sérigraphie, procédé de plus en plus fréquemment employé. D'autres oxydes métalliques comme par exemple le WO<sub>3</sub> [145,148,149] ou le In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [128,139] peuvent être utilisés dans le cadre de la pollution atmosphérique .

Les couches sont utilisées pures ou presque systématiquement dopées soit avec des métaux nobles tels que le platine ou le palladium soit avec d'autres oxydes métalliques. L'utilisation de couches minces (de l'ordre du nm) catalytiques de Pd ou Pt à la surface de la couche sensible [93,148,150] est aussi envisagée afin de modifier les propriétés de surface de la couche sensible.

Selon ce qui a été vu dans la littérature, plusieurs degrés d'association peuvent être observés dans la conception d'un système multicapteur ou "sensors array".

- Association de plusieurs capteurs autonomes, cas des systèmes employant des capteurs commerciaux et [127,128,133,89,143,146,148,149]
- Association de couches sur un même substrat avec chauffages indépendants [129,132,138,147,150,151]
- Association de couches sur un même substrat avec système de chauffage commun [93,121,124,125,140,145]

Quelques uns des systèmes que nous avons relevé sont réalisés sur substrat d'alumine-alpha alors que la majorité utilisent les technologies sur silicium de la micro-électronique. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de A.K.Srivastava [147] qui propose un système reporté sur la Figure 23 et élaboré sur un substrat de silicium équipé d'un chauffage unique utilisé pour porter à température quatre couches sensibles déposées sur la face opposée.



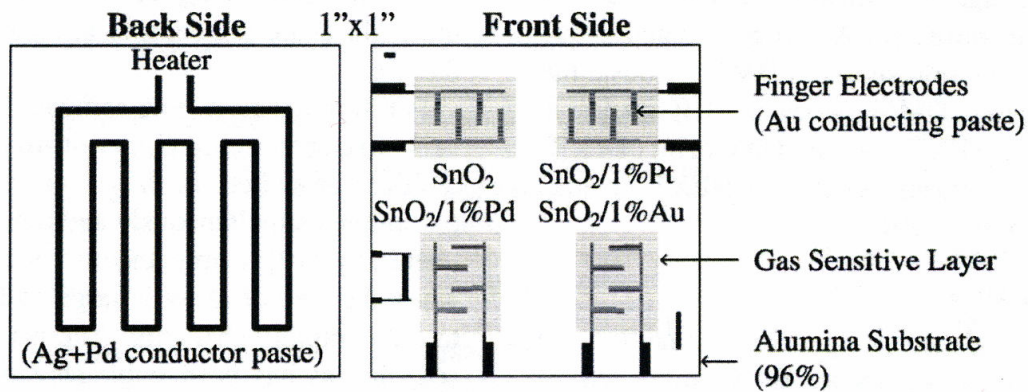


Figure 23 Système multicapteur utilisé par A.K.Srivastava [147].

L'objectif commun de tous ces dispositifs est la multiplication et la diversification de l'information fournie par l'utilisation de couches ou capteurs aux propriétés différentes vis-à-vis de l'environnement gazeux.

### D.2.2 Exploitation du signal

Dans la grande majorité des cas, la mesure simple de conductance ou de résistance des couches est utilisée pour une température donnée afin de fournir des informations sur l'environnement gazeux. Mais dans le but d'augmenter encore le nombre d'informations, certains travaux utilisent dans leurs systèmes des techniques spécifiques.

- Seulement deux travaux relatent de la possibilité d'augmenter la quantité d'informations fournies par un seul et même capteur en étudiant sa réponse en descente de température suffisamment lente pour que le régime stationnaire puisse être considéré [120,134].
- Quelques auteurs utilisent les méthodes dites de "pulse" afin d'étudier la réponse dynamique du matériau "transient behaviour" [122,135]
- Un bon nombre d'articles évoquent l'utilisation des capteurs par modulation sinusoïdale de la température afin d'exploiter simultanément la réponse dynamique des capteurs et les valeurs de conductance [59,130,138,140]
- Quelques travaux relatent de l'exploitation simultanée des variations de conductance et de température engendrées par l'interaction solide-gaz [125,129].
- Un seul système utilise simplement les variations géométriques dans la conception des couches afin d'obtenir des réponses différenciées [121]



- Deux dispositifs [127,130] utilisent les propriétés capacitives du matériau dans des applications en air sec.

On constate que dans la majorité des cas, c'est la réponse en conductance ou résistance du matériau qui est exploitée. Celle-ci est dans un bon nombre de cas démultipliée par variation sinusoïdale de la température utilisant ainsi la réponse dynamique des capteurs au même titre que les techniques dites de "pulse".

En revanche, on constate que les travaux utilisant les autres techniques précédemment évoquées sont rares. A notre connaissance, il n'existe aucun travail relatant de la combinaison de ces dernières.

### D.2.3 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce qui précède que les recherches exploitent indépendamment ou bien simultanément l'aspect multicapteur et l'aspect multivariable afin d'obtenir des systèmes capables de fournir un maximum d'informations sur l'environnement gazeux. En allant au delà de l'utilisation des capteurs à base d'oxydes métalliques, il est possible d'envisager l'emploi d'autres techniques de détection pour augmenter encore les possibilités de détection. A titre d'exemple appliqué à l'environnement, on peut citer D.Sauter [128] qui, dans un dispositif destiné à la détection de l'ozone atmosphérique MOSS (Modular Ozone Sensor System), associe plusieurs capteurs à base d'oxydes métalliques avec des cellules électrochimiques.

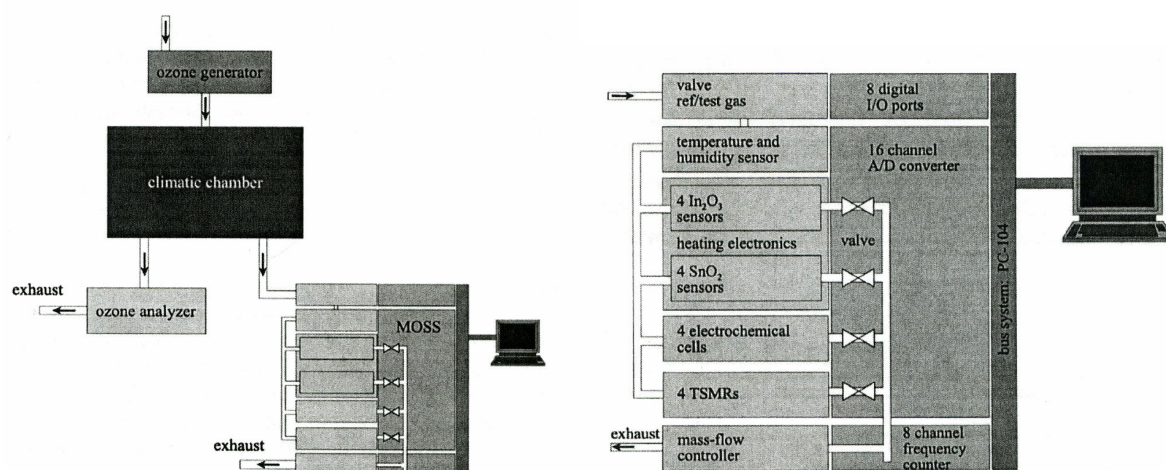


Figure 24 Système MOSS proposé par D.Sauter [128].

Ce type de système fait partie de la famille des "nez électroniques" qui visent à détecter un nombre important d'espèces et qui nécessitent par conséquent l'utilisation de multiples informations pouvant provenir de divers systèmes de détection.

W.Göpel [72] et U.Weimar [73] évoquent l'important potentiel représenté par la combinaison des nombreuses techniques de détection.

Materials	+	Transducers	+	Transducers Geometries	+	Modulation Parameters	+	Parameter shapes	+	Multiple Modulation Parameters	→	Hyperspace of Chemical Sensor Features
$10^8$	*	$10^1$	*	$10^2$	*	$10^2$	*	$10^2$	*	$10^6$	=	$10^{21}$ features

Figure 25 Nombre combinaisons possibles de données exploitables pour la détection avec des capteurs de gaz [72].

### D.3 Les méthodes d'analyse multivariable

Même si quelques auteurs [124] utilisent des modèles physico-chimiques, selon la littérature ici considérée, l'analyse multivariable constitue un outil largement employé pour l'exploitation de la réponse des systèmes multicapteurs.

#### D.3.1 Les algorithmes

On rencontre les méthodes linéaires classiques telles que CLS et ILS [131] ou plus couramment PCR. [121,131,136] et PLS [121,131,134], voir § C.4.

On peut aussi noter l'utilisation progressive [144,153,154] de la méthode de "Discriminant Factor Analysis (DFA)". Celle-ci consiste à effectuer un premier arrangement où les données vont être classées dans des groupes. La procédure de discrimination détermine une combinaison linéaire de variables quantitatives de prédiction qui caractérise au mieux les différences entre les groupes. En fait, avec cette procédure, les différences au sein des groupes sont minimisées alors que les différences entre les groupes sont maximisées. Pour plus de détails on pourra se reporter aux travaux de C.Delpha [144].

Selon certains travaux [153], cette méthode fournit de meilleurs résultats que PCA.

Toutefois, parmi toutes les possibilités, la majorité des systèmes utilise l'algorithme PCA et les réseaux de neurones ANNs. Dans les cas où il est effectué une comparaison des méthodes [155,150,153], les Réseaux de Neurones et leurs variantes se présentent comme l'algorithme le plus efficace et le mieux adapté à la résolution des problèmes de non-linéarité, couramment rencontrés lors de l'utilisation de capteurs à bas d'oxydes semi-conducteurs [119].

Plusieurs types de Réseaux de Neurones peuvent être rencontrés.

- La forme la plus simple consiste en une architecture de type MLP (pour rappel, Multi-Layer Perceptron) consistant en un nombre de neurones d'entrée égal au nombre de variables considérées, une couche intermédiaire dont le nombre de neurones est arbitraire [122,129,141,156] ou déterminé par des essais [59,131,147,153,151] et un nombre de sorties correspondant généralement au nombre de variables à mesurer.
- Quelques travaux [123,127,135] utilisent plusieurs Réseaux de Neurones associés selon les besoins de l'utilisateur.

Dans certains cas [126,153], la fonction dite "**Radial Basis**" est donnée comme étant très performante. Cependant, la fonction sigmoïde, adaptée aux systèmes non-linéaires, est utilisée comme fonction de transfert dans la grande majorité des cas et fournit des résultats satisfaisants.

Certaines recherches [130,148] relatent de l'utilisation de plus en plus courante de la logique floue ou "fuzzy". Plutôt que d'utiliser des valeurs discrètes, elle met en jeu des règles où les entrées et les sorties sont des grandeurs floues. L'intérêt d'une telle méthode conduisant à l'utilisation de systèmes "Fuzzy Neural Networks" par rapport aux ANNs classiques ne nous est pas apparu évident dans le cadre des multicapteurs.

L'algorithme d'apprentissage systématiquement utilisé est, quelle que soit l'architecture, la "**rétropropagation**" ou "**backpropagation**" dans le cas des systèmes statiques avec des variantes commerciales telles que "Quickprop" [59,122]. Des travaux [155] mentionnent l'utilisation de "Probabilistic Neural Network" ou PNN pour lesquels le calcul des "poids" est directement effectué à partir du jeu de données d'entrée. Même si l'apprentissage est ici nettement plus rapide, les performances sont inférieures à celles obtenues avec un simple algorithme de rétropropagation.

Pour des problèmes de classification des gaz, certains travaux [133,138] relatent de l'utilisation des ART (Adaptative Resonance Theory). Ici l'architecture du Réseau de Neurones est adaptée pendant la phase d'apprentissage pour une meilleure discrimination de l'information.

### *D.3.2 Pré-traitement des données*

Au lieu d'utiliser directement les mesures issues des capteurs dans les méthodes d'analyse multivariable, tous les auteurs utilisent un pré-traitement plus ou moins complexe des données. La plupart des publications relatent de l'utilisation de la plus simple et de la plus commune qui consiste à utiliser les valeurs de réponse relative en résistance ou conductance. Selon le type de mesures effectuées, certains auteurs définissent une réponse caractéristique de leur système [119,155,127,140,144,147,154].

Ce type de traitement implique systématiquement une valeur prise sous gaz et une valeur de référence qui est généralement la même mesure mais sans le gaz.

Dans le but de pouvoir éliminer les caractéristiques non-linéaires de la réponse de capteurs, certains auteurs [131,134] font subir aux réponses des capteurs des traitements de linéarisation.

Lorsque l'on se trouve confronté à un signal complexe de type sinusoïdal tel qu'il peut être rencontré lors de l'utilisation de la modulation en température, il apparaît alors nécessaire d'utiliser des méthodes adaptées telles que la transformée de Fourier (FFT) [129,130] ou encore la méthode DWT (Discrete Wavelet Transform) [138] équivalente à la précédente mais qui prend en compte les évolutions du signal au cours du temps.

De plus, il est possible d'utiliser un traitement de normalisation [131,135,141] dans le cas où il est nécessaire de traiter des données ayant des ordres de grandeur différents.

### *D.3.3 Les performances*

Même si J.W.Gardner, dans un article de synthèse [117], propose de définir des critères de performance communs pour les nez électroniques, il n'existe pas, d'après les travaux que nous recensons dans cette revue bibliographique, d'homogénéité parmi les auteurs concernant la présentation des performances des systèmes.

En matière d'analyse multivariable, il existe deux types d'objectifs :

- La classification permet, à partir des informations fournies par les capteurs, de reconnaître et/ou discerner une ou plusieurs espèces dans un environnement gazeux. Cette étape peut être utilisée telle quelle dans le but, par exemple, de distinguer plusieurs types de jus de fruit à l'aide d'un nez électronique [152]. Elle peut aussi être utilisée dans le but de différencier des espèces avant leur quantification [59,123,127,130,135]. Dans tous les cas, les performances peuvent être définies comme étant le rapport entre le nombre de reconnaissances d'une espèce et le nombre de fois où elle a été présentée au système. Ce rapport est exprimé en pourcentage. La majorité des auteurs utilise cette technique mais une appréciation visuelle est aussi valable pour évaluer la capacité d'un système à identifier des composés [127,128,137,140,152].
- La quantification peut être réalisée de deux manières. La première [130,150,154,151] consiste à utiliser le principe de la classification tout en considérant que des concentrations différentes pour un gaz donné correspondent à des classes différenciables par la méthode choisie. L'écart entre les concentrations prédéterminées doit alors être suffisamment important pour ne pas atteindre la valeur de résolution de ces méthodes. La mesure de performance se réduit à un problème de classification. La plupart des essais de quantification utilisent une autre solution qui consiste à discrétiser les valeurs calculées. Cette opération est envisageable avec PCR, ILS, PLS et les ANNs. Plusieurs solutions sont envisagées afin de présenter les résultats. La principale [59,123,127,129,134,136,141,148] consiste à reporter les valeurs calculées en fonction des concentrations réelles. Pour exemple, nous avons reporté sur la Figure 26.

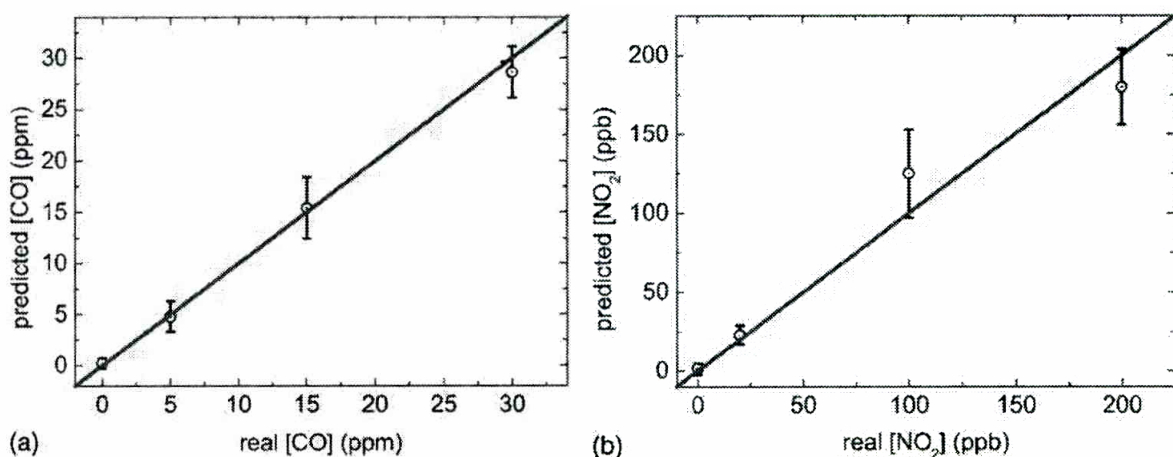


Figure 26 Résultats de prédiction dans des mélanges de CO et NO<sub>2</sub> avec un système multicapteur et l'analyse multivariable [148].

Le calcul de la performance est alors variable mais réside généralement en un pourcentage de prédictions retenues, où il est possible d'écarter les valeurs aberrantes [123], pour lesquelles on effectue un calcul d'erreur sur la concentration.

Notons que la comparaison des performances est difficile dans la mesure où les conditions d'environnement gazeux (nature des gaz, concentration, types de mélanges, humidité... ) diffèrent systématiquement d'un travail à l'autre.

## E. CONCLUSION

Nous avons présenté, au cours de ce chapitre, le principe de fonctionnement des capteurs de gaz à base de matériau semi-conducteur, et notamment le dioxyde d'étain..

Plusieurs auteurs se sont employés à améliorer les propriétés des capteurs. Afin de modifier la sélectivité des capteurs, il est possible d'éviter le dopage en utilisant des membranes ou la variation des paramètres géométriques du dispositif. On peut alors avoir à disposition plusieurs capteurs présentant différentes propriétés de sélectivité. On peut alors envisager de les intégrer dans des systèmes multicapteurs afin d'exploiter ces différentes sélectivités partielles.

Dans le but d'augmenter la quantité d'informations fournies, plusieurs solutions peuvent être proposées. D'une part, les capteurs peuvent être utilisés en modulation de température. D'autre part, outre les propriétés de résistivité, il est possible d'envisager l'exploitation de paramètres issus de phénomènes de contact ou encore d'effets capacitifs. L'ensemble de ces exploitations constitue l'aspect multivariable.

Par ailleurs il a été montré que, grâce à la grande sensibilité des capteurs, il est possible de les utiliser pour des mesures de pollution atmosphérique, mélange très complexe de gaz, dont font notamment partie le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote directement liés au trafic automobile ou encore l'ozone. On peut noter qu'il existe peu de travaux dédiés au suivi en temps réel des concentrations de certains polluants.

Nous avons ensuite présenté quelques méthodes d'analyse multivariable, outil indispensable dans le traitement des signaux issus des systèmes multicapteurs. Après avoir brièvement décrit quelques méthodes linéaires, nous avons évoqué plus en détail la méthode des Réseaux de Neurones, particulièrement adaptée aux non-linéarités, comme c'est le cas avec les capteurs utilisés.

Finalement, nous avons dressé un bilan actualisé des systèmes multicapteurs. Les principales applications concernent la détection de gaz ayant des concentrations plus importantes que celles rencontrées en pollution. Toutefois, quelques systèmes sont destinés à ce type de mesures mais les essais portent généralement sur des mélanges synthétiques. A ce jour, et c'est là l'originalité de ce travail de thèse, aucun système multicapteur directement étalonné avec des mesures réelles de pollution dont les concentrations sont fournies par des analyseurs n'a été recensé.

## Chapitre II Préparation des capteurs et bancs de tests

Ce chapitre a pour but de décrire les techniques et les méthodologies employées pour l'élaboration des micro-capteurs utilisés dans ce travail. Les différents prototypes de capteurs que nous avons testés ainsi que les systèmes multicapteurs utilisés ensuite dans le cadre de la modélisation sont détaillés.

Dans une deuxième partie, ce chapitre est consacré à la description des différents bancs d'essais utilisés pour caractériser, faire vieillir et tester les capteurs. Trois types de bancs ont été utilisés au cours des expériences.

- Un banc dit de "vieillessement" a été totalement affecté au maintien en chauffe des capteurs de la même manière que lors d'une utilisation en détection.
- Un banc de caractérisation des capteurs sous de fortes concentrations en gaz réducteurs a servi à tester les capteurs pour la comparaison des performances avec les capteurs traditionnellement produits au sein du laboratoire.
- Enfin un banc de caractérisation automatisé a été conçu et fabriqué dans le cadre de cette thèse pour la caractérisation des capteurs avec les gaz environnementaux à faible concentration et pour les expériences de modélisation avec des mélanges synthétiques d'une part et de pollution réelle d'autre part.



## A. TECHNIQUES D'ELABORATION DES CAPTEURS

### A.1 Réalisation de couches épaisses par la méthode de la sérigraphie

Pour notre étude, les capteurs ont été réalisés en technologie dite "couche épaisse" sur substrat d'alumine avec des dépôts entièrement réalisés par une méthode de sérigraphie. Cette technique a pour principe de déposer une pâte sur un substrat à travers un masque constitué d'un maillage permettant le passage de cette dernière sous une contrainte mécanique exercée par une raclette. Une fois le dépôt obtenu, il est d'abord étuvé aux alentours de 100°C puis il subit un traitement thermique afin d'évacuer les produits organiques constituant la pâte. Cette technique a été utilisée d'une part pour réaliser les substrats de capteurs, c'est à dire le micro-chauffage et les pistes de connexion électrique et, d'autre part, pour la réalisation de couches sensibles de SnO<sub>2</sub> ou WO<sub>3</sub>. Cette technique a été développée au sein du laboratoire EMSE dans de précédents travaux [16].

#### A.1.1 Les pâtes

Les pâtes contenant le matériau dont on veut obtenir le dépôt doivent présenter les caractéristiques rhéologiques adéquates pour pouvoir être déposées par sérigraphie. Elles sont généralement composées de quatre constituants essentiels :

- Le matériau actif que l'on désire déposer et qui peut être un métal ou par exemple un composé céramique (Platine, Or, SnO<sub>2</sub> ou WO<sub>3</sub>). Le traitement thermique aura pour but le frittage du matériau et l'évacuation des composés organiques contenus dans le solvant et le liant.
- Un liant organique dont le rôle est d'assurer la cohésion du dépôt, de donner des caractéristiques rhéologiques et de procurer des propriétés de mouillabilité au niveau de la pâte. Il est entièrement évacué lors du traitement thermique.
- Un liant permanent assurant la cohésion de la couche après traitement thermique et procurant des propriétés d'adhésion au substrat. Dans notre cas, afin d'assurer une bonne conduction électrique, nous avons décidé de nous affranchir de son utilisation dans la fabrication des couches. De plus, le substrat d'alumine alpha

présente une rugosité suffisamment importante pour permettre une bonne adhésion de la couche.

- Un solvant qui permet d'homogénéiser les constituants de l'encre. Celui-ci est évacué lors de l'étuvage à 100°C.

Remarque : L'ordre de déposition des couches est très important afin de préserver les encres dont les conditions et les températures de recuit peuvent être différentes, les recuits étant réalisés de manière indépendante. Par conséquent, afin de préserver les dépôts dont les températures de recuit sont les plus basses, il est nécessaire de déposer en premier lieu les pâtes dont les températures de recuit sont les plus hautes. En l'occurrence, on effectuera en premier lieu le dépôt de l'élément chauffant puis celui de la partie sensible.

#### A.1.1.1 L'élément chauffant

L'élément chauffant est constitué par trois parties essentielles. Une résistance de platine déposée par sérigraphie a pour rôle de dissiper par effet Joule l'énergie électrique fournie par un générateur de tension. La connexion de cette résistance est possible grâce à deux électrodes d'or élaborées aussi par sérigraphie. Enfin, on dépose un film de diélectrique afin de prévenir d'éventuelles pertes thermiques et pour éviter le contact des gaz avec la résistance de platine.

Pour ces opérations, nous utiliserons trois pâtes commerciales :

- Le dépôt de la pâte de platine sera réalisé avec la pâte ESL 5545 dont la résistance après recuit est de 60-80  $m\Omega/\square$  (milliohm par carré) et dont la température de recuit est de 950 °C.
- Le dépôt des électrodes d'or est réalisé avec la pâte Dupont 5744 dont la température de recuit est de 850°C.
- Le dépôt de diélectrique est réalisé avec la pâte Heraeus IP 9117 dont la température de recuit est de 850°C.

#### A.1.1.2 La partie sensible

Comme pour l'élément chauffant, cette partie du capteur est constituée de trois dépôts. La première partie est constituée de deux "reports" d'électrode de mesure réalisés par sérigraphie. Cette partie n'est pas en contact avec l'élément sensible. Elle est prolongée par deux électrodes de contact pouvant être, dans le cadre de notre travail, de natures différentes. La première

possibilité, et la plus fréquemment utilisée dans notre cas, est de réaliser un dépôt en couche mince d'or, technique qui sera décrite plus loin. Une autre possibilité est l'utilisation de la technique de sérigraphie pour la réalisation de couches épaisses d'or. Le dépôt de la partie sensible du capteur (couche épaisse de  $\text{SnO}_2$ ) est réalisé en dernier.

Pour les reports d'électrode et les électrodes de contact réalisés par sérigraphie nous avons utilisé la pâte d'or Dupont 5744.

Pour la réalisation de l'élément sensible, des pâtes de plusieurs natures ont été réalisées au sein même du laboratoire. Elles sont constituées du matériau actif qui est sous forme de poudre commerciale ( $\text{SnO}_2$  : Prolabo et  $\text{WO}_3$  : Prolabo), d'un liant permanent (ESL) ou un précurseur alkoxyde (CHEMAT Technology inc) et de solvant (ESL). Leurs compositions et quelques caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 1 [16].

Les choix des poudres de  $\text{SnO}_2$  et de  $\text{WO}_3$  et des caractéristiques de recuit ont été effectués à la suite d'une étude spécifique reliant l'influence de ces paramètres aux performances des couches électriques [16].

Pour exemple, des mesures de granulométrie laser ont révélé une répartition bimodale de la poudre de  $\text{SnO}_2$  Prolabo centrée sur  $0,6 \mu\text{m}$  (93% de la population) et sur  $0,2 \mu\text{m}$ . Des mesures de diffraction X et de BET révèlent que les tailles de grains précédemment citées représentent une agglomération de plusieurs cristallites. Le choix de cette poudre a été effectué parmi plusieurs autres poudres commerciales présentant des diamètres de grain plus importants et conduisant à des performances électriques moins intéressantes.

Paramètre	Encre "SnO <sub>2</sub> standard"	Encre "SnO <sub>2</sub> alkoxyde"	Encre "WO <sub>3</sub> "
Matériau actif	SnO <sub>2</sub> : 4g	SnO <sub>2</sub> : 4g	WO <sub>3</sub> 4g
Liant organique	1,7 g		0,5g
Précurseur		1.6g	
Solvant	20 gouttes	4 gouttes	4 gouttes
Température de recuit	700°C ou 900°C	700°C	700°C

Tableau 1 Composition et caractéristiques des pâtes utilisées pour élaborer les éléments sensibles.

### A.1.2 Le processus de déposition

La sérigraphie consiste à réaliser le dépôt d'un matériau sous forme de pâte à travers un écran constitué d'un maillage suffisamment fin pour laisser passer cette dernière lorsque l'on applique une contrainte mécanique à l'aide d'une raclette. Un des avantages de cette technique est qu'avec le principe de masquage, il est possible d'obtenir tout type de géométrie de dépôt. Les différentes étapes du processus de déposition sont présentées sur la Figure 27. Pour nos dépôts, nous avons utilisé une machine semi-automatique Aurel C890.

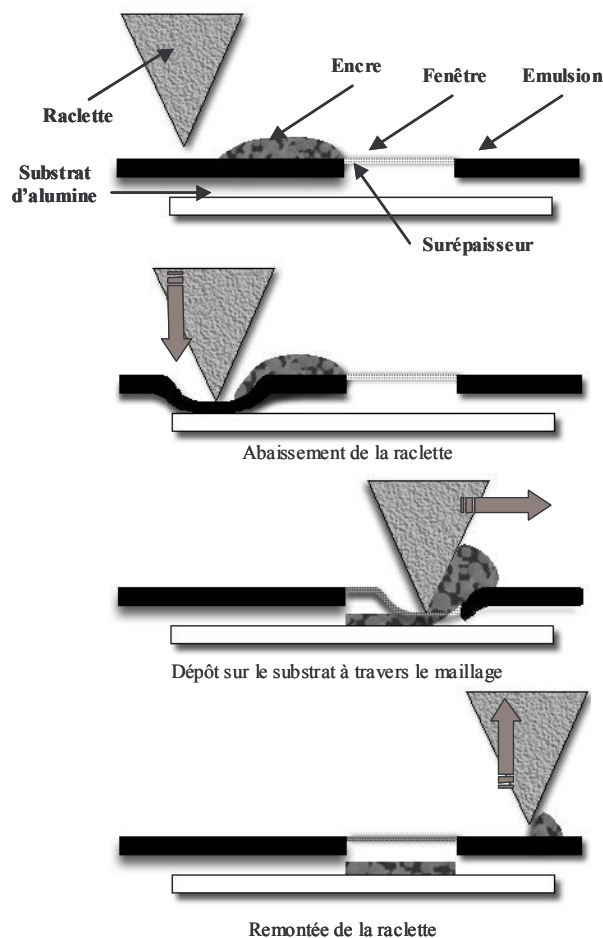


Figure 27 Schéma de principe de la méthode de sérigraphie.

Le masque est tendu et positionné à environ 2 mm au-dessus du substrat d'alumine. La raclette exerce une pression verticale vers le substrat. Par déplacement, la raclette entraîne la pâte au-dessus de la fenêtre de maillage. Une fois cette dernière atteinte, par pression, la pâte imprègne le maillage et passe à travers pour venir adhérer au substrat. Ensuite, la raclette termine sa course et se relève.

### A.1.2.1 Le dépôt de l'élément chauffant

On dépose en premier la résistance de platine puis les électrodes d'or et enfin le diélectrique. Cet ordre est établi selon le respect de la règle des températures de recuit de la pâte. Ces dépôts sont réalisés au recto du substrat d'alumine alpha de dimensions 38\*5\*0.4 mm. Les dépôts sont réalisés par lots de 10 en même temps comme cela est présenté sur la Figure 28.

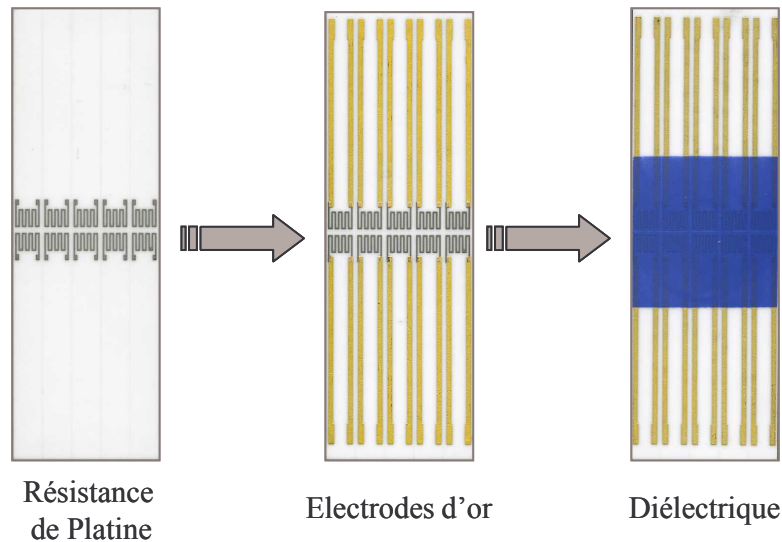


Figure 28 Les différentes étapes dans le procédé d'élaboration de l'élément chauffant sur un lot de 10 capteurs.

### A.1.2.2 Le dépôt la partie sensible

Celui-ci est effectué sur le verso du substrat d'alumine. La première étape consiste à déposer des reports d'électrodes en or permettant ultérieurement de souder à l'étain les contacts à un connecteur. Dans un deuxième temps, on dépose les électrodes qui vont servir pour le contact avec l'élément sensible. Celles-ci sont généralement réalisées par pulvérisation cathodique mais nous avons aussi réalisé des tests avec des électrodes déposées par sérigraphie. Un masque a spécialement été conçu pour pouvoir effectuer des dépôts de quatre électrodes. La dernière étape a consisté à déposer l'élément sensible. Les différentes phases du processus sont reportées sur les photos de la Figure 29.



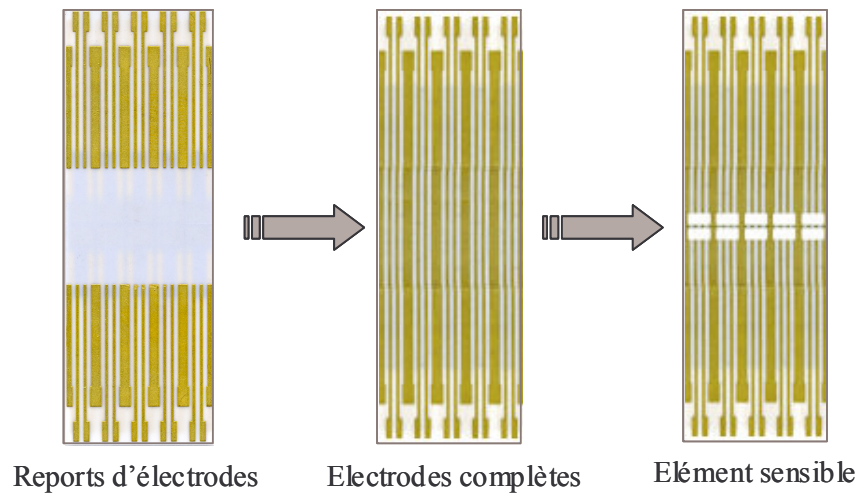


Figure 29 Les différentes étapes dans le procédé d'élaboration de la partie sensible sur un lot de 10 capteurs.

L'épaisseur obtenue après un passage de la raclette est de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ . Plusieurs dépôts superposés ayant subi chacun un séchage permettent d'augmenter l'épaisseur des couches. Pour notre travail, nous utiliserons des épaisseurs de couches de  $20\ \mu\text{m}$  et de  $40\ \mu\text{m}$ .

Ces couches de  $\text{SnO}_2$  après recuit ont été caractérisées lors de travaux antérieurs [15,16]. Sur la Figure 30, nous présentons des clichés obtenus à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

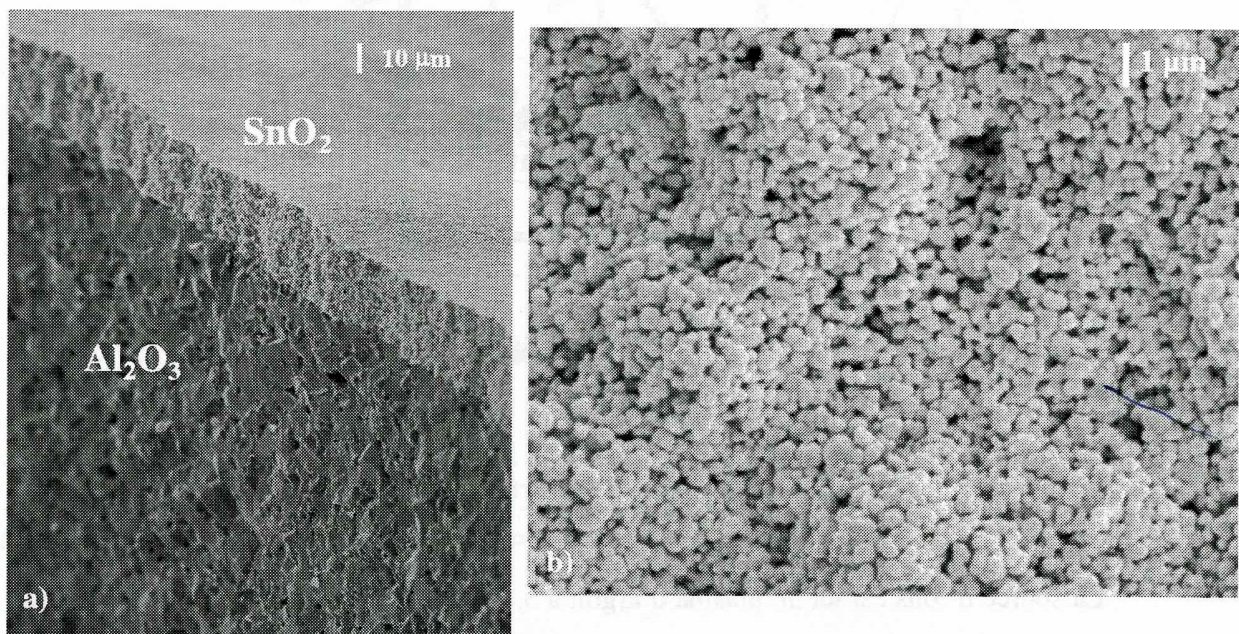


Figure 30 Photographies MEB d'une couche épaisse de  $\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de  $20\ \mu\text{m}$  déposée sur alumine alpha par sérigraphie: a) en coupe (X500), b) en vue de dessus (X 5000).

Ces clichés mettent en évidence d'une part que les couches épaisses de SnO<sub>2</sub> déposées par sérigraphie adhèrent parfaitement au substrat et que, d'autre part, ces couches ne présentent pas de fissures. Le grossissement le plus important met en évidence une porosité ouverte de la couche.

### A.1.3 Le traitement thermique

Celui-ci est effectué en deux étapes. La première est un étuvage systématique de 10 min afin d'évacuer les composés organiques les plus volatils, notamment le solvant. La seconde est un traitement thermique dans un four dont les conditions sont dépendantes de la nature de la pâte. Le Tableau 2 indique toutes les conditions de recuit de nos pâtes.

<i>Pâte</i>	<i>Température</i>	<i>Conditions</i>		
		<i>Montée</i>	<i>Palier</i>	<i>Descente</i>
<i>Platine</i>	950 °C	10°C/min	10 min	10°C/min
<i>Or</i>	850 °C	10°C/min	20 min	10°C/min
<i>Diélectrique</i>	850 °C	10°C/min	30 min	10°C/min
<i>Couche sensible</i>	700 °C ou 900 °C	10°C/min	20 heures	10°C/min

Tableau 2 Paramètres de recuit des couches déposées par sérigraphie.

Une fois le traitement thermique réalisé, il ne reste plus qu'à séparer les échantillons par cassage selon les traits de prédécoupage prévus à cet effet.

## A.2 Dépôts de couches minces métalliques par pulvérisation cathodique

Cette méthode a été utilisée afin de réaliser des dépôts en couches minces de métaux. Ces dépôts ont été utilisés pour la réalisation des électrodes d'or en contact avec l'élément sensible ou des membranes métalliques de platine déposées sur l'élément sensible. Dans les deux cas, l'appareil qui a servi pour l'élaboration des couches est un Balzers MED 010. Sur la Figure 31, on a présenté un schéma de principe de la méthode de dépôt.

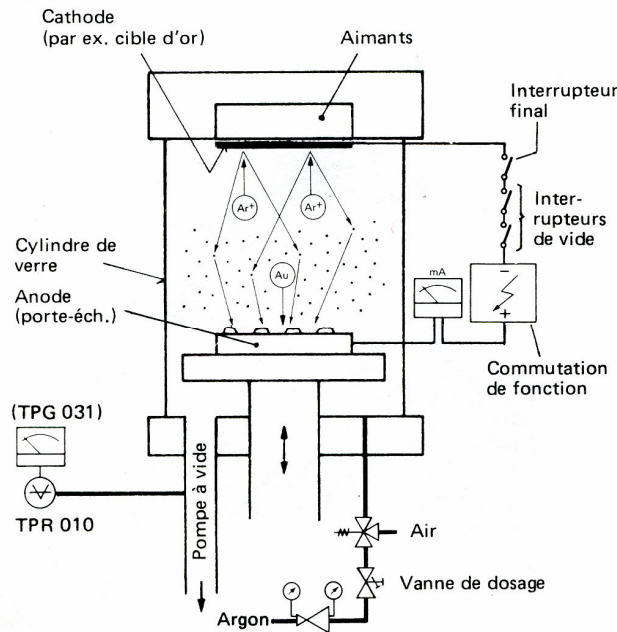


Figure 31 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Des ions issus d'un plasma d'argon à  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar sont projetés par un champ électrique contre une cible polarisée constituée du matériau que l'on désire déposer, de l'or ou du platine dans notre cas. Le matériau est alors éjecté de la cible et se dépose sur le substrat.

Nous avons utilisé des masques afin d'obtenir les géométries souhaitées. Pour contrôler l'épaisseur du dépôt, nous utilisons les abaques du constructeur permettant de calculer l'épaisseur en fonction du temps de pulvérisation, de l'intensité du courant, de la nature du métal et de la distance entre la cible et le substrat ici fixée à 4cm.

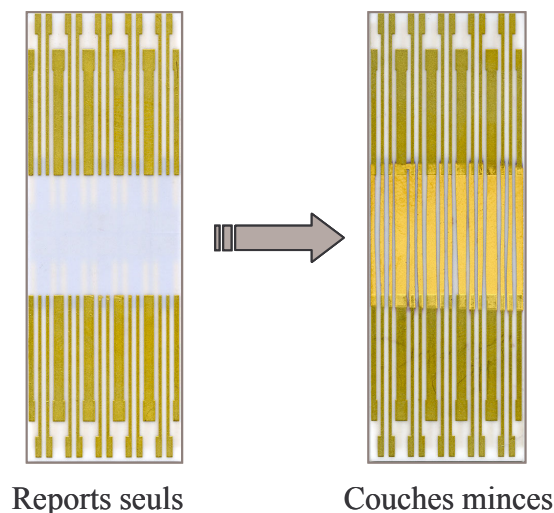


Figure 32 Dépôt des électrodes en couches minces d'or sur un lot de 10 capteurs.

Pour notre application, les dépôts d'or ont une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  et sont recuits à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes avant dépôt de l'élément sensible, le résultat est présenté sur la



Figure 32. Les membranes de platine recouvrant certains éléments sensibles ont, elles, une épaisseur de 5 nm.

### A.3 Dépôt de membrane de silice en couche mince

Pour certains types de capteurs  $\text{SnO}_2$ , nous avons effectué des dépôts de membranes de silice à la surface de l'élément sensible à l'aide d'une méthode de type "CVD in-situ" développée au sein du laboratoire [34] et décrite dans le Chapitre I A.3.2.1.1 traitant de la filtration physique. Selon A.Katsuki [48], cette méthode entraîne le dépôt par décomposition thermique d'une couche dense de  $\text{SiO}_2$  dans la porosité présente à la surface du  $\text{SnO}_2$ .

Le schéma de circulation des gaz du procédé de déposition est présenté sur la Figure 33.

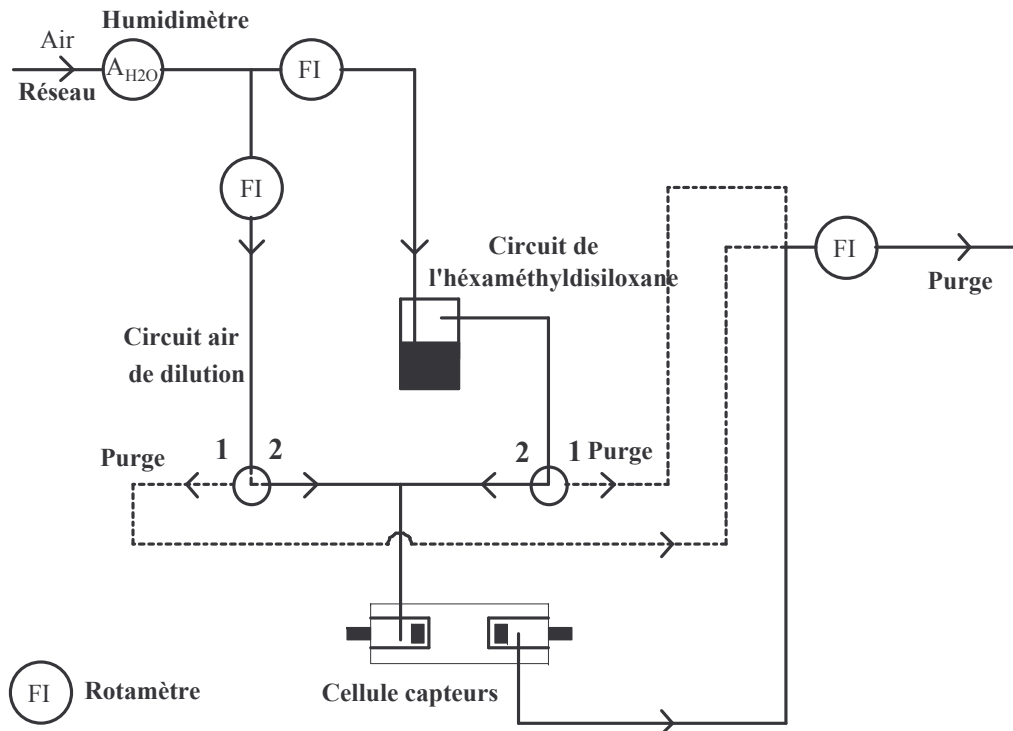


Figure 33 Schéma de principe de la circulation de gaz dans le procédé d'élaboration des couches de  $\text{SiO}_2$ .

Comme nous pouvons l'observer ci-dessus, le montage est constitué de deux circuits principaux. L'un permet la circulation de l'air sec issu du réseau de circulation d'air comprimé alors que l'autre est utilisé pour l'air saturé en hexaméthylsiloxane (HMDS). Ces deux circuits se rejoignent avant de pénétrer dans la cellule où sont présents deux capteurs. Le contrôle et la régulation du chauffage des capteurs ainsi que le suivi en temps réel de leur conductance sont effectués grâce à un système d'acquisition informatique. Le flux est

finaleme nt entraîné vers la purge. Selon la position des vannes 3 voies, on peut réaliser les différentes étapes du processus de dépôt. Ces dernières sont détaillées dans le Tableau 3.

<i>N° Opération</i>	<i>Position vanne air</i>	<i>Position vanne HMDS</i>	<i>Opération</i>	<i>Temps</i>
0	1	1	Mise en place des capteurs et du HMDS dans le barboteur	10 min
1	2	1	Stabilisation de la conductance des capteurs	2 heures
2	2	2	Décomposition thermique du HMDS sur les capteurs	2 heures
3	2	1	Stabilisation de la conductance après dépôt	30 min

Tableau 3 Etapes de préparation de la couche de SiO<sub>2</sub> sur l'élément sensible.

Cette méthode, encore en cours de développement au laboratoire, présente des points perfectibles. En particulier, nous n'avons qu'un contrôle restreint sur l'épaisseur de la couche de silice. Ces essais sont donc prospectifs et l'optimisation du procédé d'élaboration ainsi que la compréhension des mécanismes de fonctionnement pourront être appréhendés dans une phase ultérieure du développement.

Toutefois, nous nous sommes fixés une procédure de dépôt avec des paramètres figés que nous avons répétée lorsque nous avons déposé la membrane de silice. Ainsi, avec les paramètres de dépôt ci-dessus présentés, l'épaisseur de la couche déposée sur les grains de SnO<sub>2</sub> a pour épaisseur environ 100 nm.

## **B. LES DIFFERENTS CAPTEURS ET LEURS CARACTERISTIQUES**

Sur la base des différentes techniques présentées ci-dessus, nous avons élaboré un grand nombre de capteurs de différents types afin de les tester pour l'application environnementale.

Nous détaillons dans cette partie leur fabrication et mettons en avant leurs principales caractéristiques.

Dans un premier temps nous étudierons le partie commune, à savoir l'élément chauffant et nous verrons dans un deuxième temps la partie sensible spécifique à chaque type de capteur.

## B.1 Caractéristiques de l'élément chauffant

Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette partie du capteur est composée de trois dépôts. Le premier est une résistance de platine, le second consiste en deux électrodes et le troisième est un diélectrique. Notre travail a consisté à développer une résistance adéquate afin de porter l'élément sensible à la température désirée. Les choix du matériau et de la géométrie de dépôt ont alors été primordiaux.

### B.1.1 Dispersion des résistances après dépôt

Sur la Figure 34, on constate que les éléments chauffants réalisés par la méthode de la sérigraphie en couche épaisse présentent des valeurs de résistance de chauffage relativement dispersées. Par conséquent, pour une température donnée, les tensions de chauffage à appliquer diffèrent d'un capteur à l'autre comme cela a été confirmé par nos différentes expérimentations. Plusieurs séries de résistances chauffantes ont été réalisées avec la même pâte de platine. Par la suite, leurs résistances à froid ont été mesurées et nous avons pu répartir par classes les valeurs obtenues dans l'historgramme de la Figure 34. Ces résistances sont issues de différents dépôts effectués par lots de 10 sur des substrats différents.

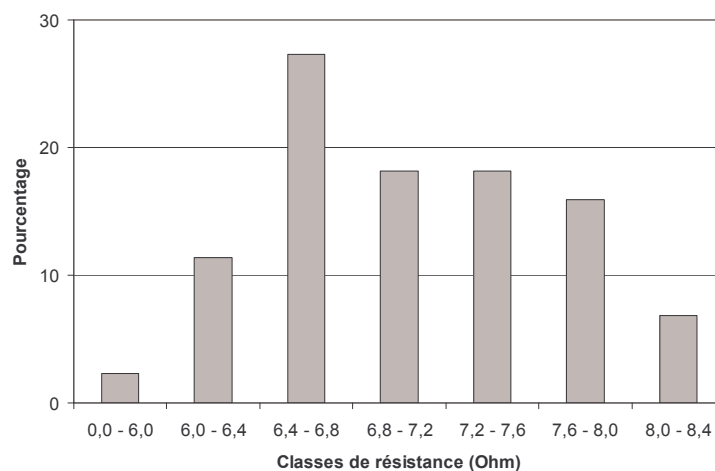


Figure 34 Répartition par classes des résistances de platine après sérigraphie.

La valeur  $R$  d'une résistance en platine varie linéairement en fonction de la température  $T$  suivant une loi du type :

$$R=R_0 [1+\alpha(T-T_0)] \quad [157]$$

Équation 1 Résistance du platine en fonction de sa température.

$\alpha$  : Coefficient de température  $\approx 3,2 * 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  déterminé expérimentalement

$T_0$  : Température ambiante

$R_0$  : Valeur de la résistance à la température  $T_0$

Le coefficient  $\alpha$  a été calculé expérimentalement en collant un thermocouple miniature sur l'élément chauffant. Par mesure de la résistance à froid et de sa valeur à différentes températures, nous en avons déduit la valeur de  $\alpha$ . Cette détermination a été nécessaire dans la mesure où  $\alpha$  dépend de la nature exacte de nos pâtes. Pour notre travail, la dispersion de  $\alpha$  entre les différents capteurs a été jugée négligeable. En effet, après étude du système de sérigraphie, la dispersion des résistances a été attribuée à un manque de reproductibilité des dépôts de sérigraphie.

La valeur de  $\alpha$  donnée dans les tables [157] pour le platine est de  $3,9*10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . La différence avec la valeur expérimentale obtenue est probablement due au fait qu'il ne s'agit pas de platine massif pur.

D'après l'Équation 1, la résistance varie selon sa température et par conséquent selon la valeur de la tension qui lui est appliquée. Nous constatons que le terme  $R_0$  intervient dans cette équation. Par conséquent, pour des conditions de température ambiante et de convection donnée, la valeur de la tension de chauffage nécessaire pour une température voulue va varier selon la valeur de  $R_0$ . Cette valeur devra être mesurée pour chaque capteur en vue de l'utilisation de la loi précédente pour la détermination de la température du capteur.

### *B.1.2 Calibrage de la température*

La résistance de chauffage étant en platine, une mesure en continu de sa température est possible. La régulation de cette température est envisageable aussi. Nous y avons renoncé en raison de la complexité de l'électronique à mettre en œuvre. Comme par ailleurs les conditions de convection des gaz sont constantes (débit et température), nous avons préféré piloter ces dispositifs de chauffage en tension. En raison de la dispersion des valeurs de résistances de

chauffage  $R_0$ , une procédure de calibrage de chaque capteur sera nécessaire afin de connaître la tension à appliquer pour avoir une température donnée.

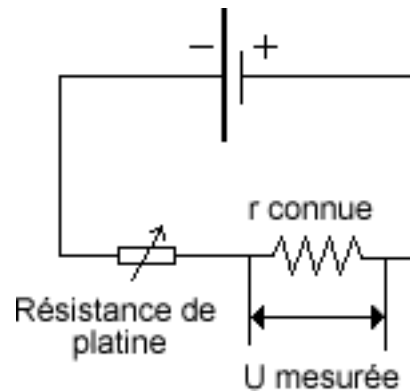


Figure 35 Schéma de principe d'un système de chauffage pour capteur.

Avec le système présenté sur la Figure 35, il est possible de déterminer, connaissant  $U$ , la température du capteur à l'aide de l'équation 2.

$$T = \frac{[r(V-U) - UR_0]}{r\alpha(V-U)} + T_0$$

Équation 2 Température en fonction de la tension appliquée  $U$ .

$r$  : Résistance de mesure ( $1\Omega$ )

$U$  : Tension mesurée aux bornes de  $r$

$V$  : Tension délivrée par le générateur

$R_0$  : Résistance de platine à Température ambiante

### B.1.3 Profil de température

Afin de vérifier l'efficacité de la géométrie de la résistance, nous avons appliqué une tension à la résistance de platine et observé les profils de température avec une caméra Infra-rouge. Cette mesure a été réalisée en présentant la face opposée à celle où a été déposée la résistance de platine, nous permettant ainsi d'utiliser le coefficient d'émissivité de l'alumine alpha pour le calcul des profils de température.

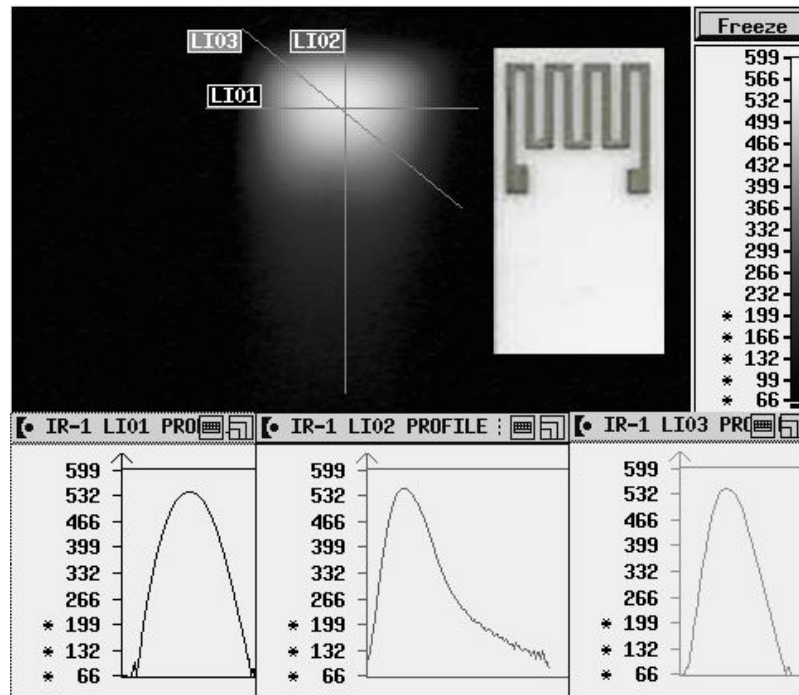


Figure 36. Profil de température d'une résistance de platine soumise à une tension de 8 V.

Comme on peut le voir sur la Figure 36, le profil de température se compose d'un centre chaud où la température est maximale. Horizontalement et diagonalement, les profils de température se présentent sous la forme d'une courbe gaussienne. Verticalement, la chaleur peut se propager à travers le substrat. Un tel profil présente l'inconvénient de faire apparaître un important gradient de température de la couche. L'élément sensible, placé au centre de la zone chaude, subira donc une inhomogénéité de température de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$ , mais celle-ci sera répétable d'un capteur à l'autre. Les températures indiquées ne seront donc qu'une valeur moyenne spatiale.

#### *B.1.4 Vieillessement des éléments chauffants*

Cette partie a pour but de vérifier si les couches de platine, qui sont utilisées à haute température durant des périodes longues de fonctionnement, présentent une évolution pouvant se révéler néfaste au fonctionnement des capteurs.

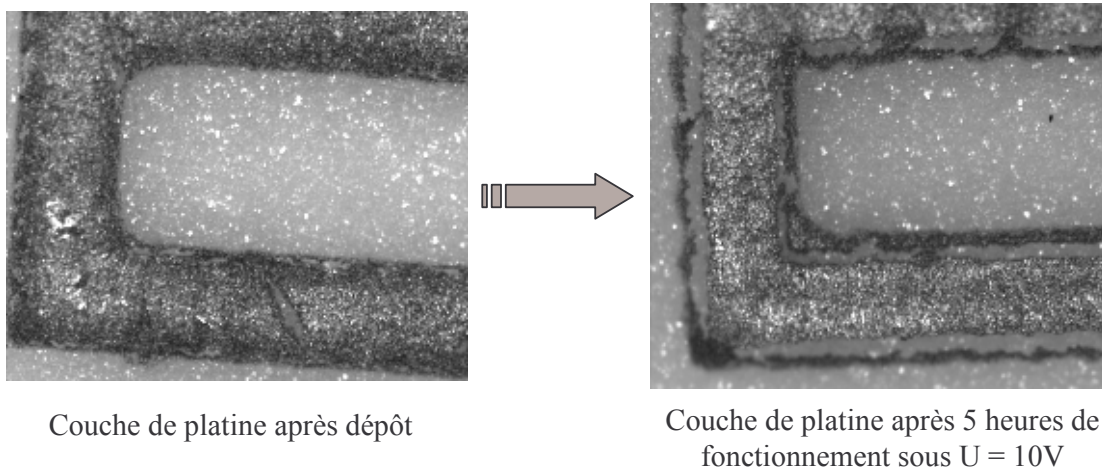


Figure 37 Evolution d'une couche de platine après 5 heures de fonctionnement sous 10 V.

Comme on le peut le constater sur la Figure 37 où nous avons fait subir au platine un vieillissement accéléré, le métal porté à une température d'environ  $700^{\circ}C$  sous une tension de 10V migre vers l'intérieur du dépôt où la matière vient se concentrer. Il y a une légère perte de matière aux deux extrémités du dépôt. En plus du suivi morphologique des couches nous avons observé l'évolution des valeurs de résistance au cours du vieillissement à  $500^{\circ}C$ . Parmi les différentes résistances de chauffage évoquées dans le § B.1.1, nous en avons choisi quatre issues d'un même dépôt sur une même plaque prédécoupée et nous avons relevé leurs valeurs pour plusieurs temps de vieillissement (Figure 38).

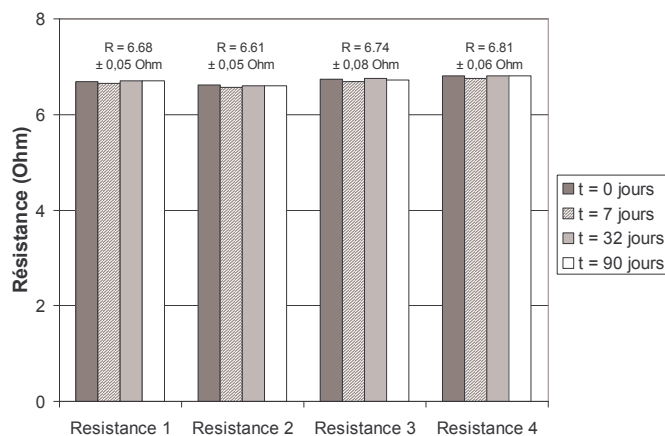


Figure 38 Evolution des la valeur des résistances de platine au cours du temps.

On voit que leurs valeurs diffèrent très peu et ne varient quasiment pas dans le temps. Ces observations sont valables pour toutes les résistances issues d'un dépôt sur un même substrat d'alumine prédécoupée. Il sera alors possible, lorsque cela sera inévitable pour des raisons pratiques et notamment dans le cas des "tri-monocapteurs" (voir Chapitre IV ), d'appliquer à un même jeu de résistances la même tension de chauffage.

## B.2 Les différentes couches sensibles

Pour répondre aux besoins environnementaux en matière de mesure des gaz, nous avons fabriqué des capteurs de différentes natures déjà développés au laboratoire ou en cours de développement. Les critères recherchés sont d'une part la sélectivité et d'autre par une bonne sensibilité. Cette dernière est tout particulièrement nécessaire pour l'application de contrôle de pollution atmosphérique car les concentrations en gaz polluants sont de l'ordre de la ppm, voire de la centaine de ppb.

D'un point de vue pratique, les systèmes de chauffage sont tous identiques et réalisés du même côté sur le substrat. Des deux côtés, des reports d'électrodes permettent d'assurer une soudure à l'étain nécessaire par la suite à la fixation du capteur sur un support de connexion.

### B.2.1 Les capteurs " $\text{SnO}_2$ standard"

Pour leur réalisation, nous avons utilisé l'encre de sérigraphie standard développée au laboratoire [16].

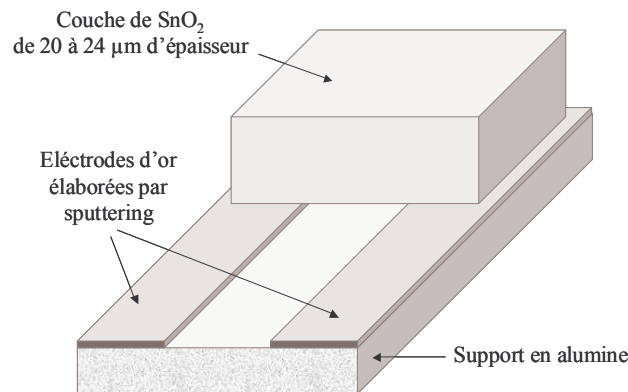


Figure 39 Schéma du capteur  $\text{SnO}_2$  standard.

Comme on peut le voir sur la Figure 39, le capteur  $\text{SnO}_2$  dit standard est composé d'électrodes d'or déposées par pulvérisation cathodique sur lesquelles nous avons déposé une couche épaisse de  $\text{SnO}_2$  à l'aide de la méthode de la sérigraphie.

D'après les résultats obtenus par P.Montméat [63], l'épaisseur des couches a une influence sur la sélectivité des capteurs. Par conséquent, nous avons réalisé deux séries de capteurs dont les épaisseurs sont de 20  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ .

Afin d'identifier ces capteurs, nous utilisons les dénominations " $\text{SnO}_2$  standard 20  $\mu\text{m}$ " et " $\text{SnO}_2$  standard 40  $\mu\text{m}$ ".



### *B.2.2 Les capteurs SnO<sub>2</sub> préparés avec un précurseur alkoxyde*

Cette famille de capteurs a été réalisée dans les mêmes conditions d'élaboration que la famille SnO<sub>2</sub> standard. Seule la pâte utilisée pour le dépôt par sérigraphie différencie ces deux types de capteurs. En effet ici, le liant organique a été remplacé par un précurseur de type alkoxyde. Cette pâte a été étudiée au laboratoire [16] avec l'objectif de la déposer sur une micromembrane de silicium des couches de SnO<sub>2</sub> par la méthode de sérigraphie. De la même manière que précédemment, deux épaisseurs sont utilisées pour étudier les capteurs. Ces deux types de capteurs sont dénommés "SnO<sub>2</sub> alkoxyde 20 µm" et "SnO<sub>2</sub> alkoxyde 40 µm".

### *B.2.3 Les capteurs WO<sub>3</sub>*

Les capteurs en couches épaisses à base de WO<sub>3</sub> sont fabriqués dans les mêmes conditions. Dans ce cas, c'est une pâte développée par B.Rivière [16] que nous avons utilisé.

La principale raison qui nous a poussés à tester ce type de matériaux pour l'application environnementale est que d'après K.Aguir [95], sous forme de couches minces, ces matériaux présentent des propriétés intéressantes pour la détection de l'ozone. Sous forme de couches épaisses, T.Inoue [158] montre des propriétés intéressantes de détection et de sélectivité pour la mesure de NO<sub>2</sub> à faibles concentrations. Les capteurs sont respectivement appelés "WO<sub>3</sub> 20 µm" et "WO<sub>3</sub> 40 µm".

### *B.2.4 Les capteurs SnO<sub>2</sub> avec électrodes d'or élaborées par sérigraphie*

Cette famille de capteurs est fabriquée de la même manière que la famille "standard" à la différence que les électrodes d'or au contact de la couche sensible sont élaborées par la méthode de la sérigraphie.

Ces capteurs sont utilisés afin d'étudier les phénomènes de contact à l'aide de la méthode des quatre électrodes qui sera décrite dans la partie mesures du § C.3.1.2.2.2 concernant le banc d'essai automatique. En effet, en cas de développement industriel futur, la possibilité d'utiliser une étape de sérigraphie serait plus avantageuse par rapport à une étape de dépôt par couche mince. Il se peut aussi que ce type de procédé de dépôt présente un intérêt du point de vue de l'évolution dans le temps.

La dénomination utilisée est ici "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm sérigraphie" et "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm sérigraphie".

### B.2.5 Les capteurs $\text{SnO}_2$ munis d'une membrane de platine

Il s'agit des capteurs " $\text{SnO}_2$  standard" sur lesquels une couche mince de platine est déposée. D'après P.Montméat, une épaisseur de 5 nm de platine est suffisante pour atteindre le maximum de sélectivité vis-à-vis du méthane et donc probablement des hydrocarbures présents dans la pollution atmosphérique.

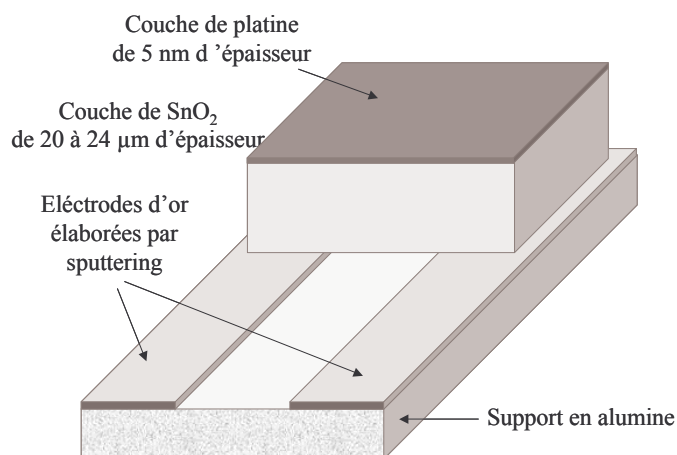


Figure 40 Schéma du capteur  $\text{SnO}_2$  standard muni d'une membrane de platine.

### B.2.6 Les capteurs $\text{SnO}_2$ munis d'une membrane de $\text{SiO}_2$

Pour réaliser cette série, nous avons pris comme base de travail des capteurs " $\text{SnO}_2$  standard 20  $\mu\text{m}$ " sur lesquels nous avons réalisé un dépôt en utilisant la technique décrite dans le § B.2.1. L'objectif est d'étudier leurs propriétés de sélectivité et de sensibilité pour l'application environnementale et les gaz qui y sont associés.

Nous avons réalisé quatre capteurs du même type afin de tester la répétabilité du procédé d'élaboration. La dénomination utilisée ici sera " $\text{SnO}_2$  20  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ ".

Afin de vérifier l'influence du dépôt, nous avons réalisé une caractérisation, sous air sec, avec des gaz dilués dans l'air utilisés traditionnellement au laboratoire. Ces gaz sont le monoxyde de carbone à 300 ppm, l'éthanol à environ 60 ppm, le méthane à 1000 ppm et l'hydrogène à 500 ppm. Selon une procédure couramment utilisée au laboratoire, cette caractérisation a été effectuée en descente de température. Après une durée de stabilisation à 500 °C comprise entre 30 minutes et 1 heure, les capteurs sont soumis alternativement à de l'air puis à un gaz. Durant cette période les capteurs subissent un palier de température pendant 30 min puis une descente en température de 5 min durant laquelle la conductance du capteur est enregistrée.

Ces conditions de travail sont décrites plus loin de manière plus précise dans la partie qui concerne les bancs d'essai.

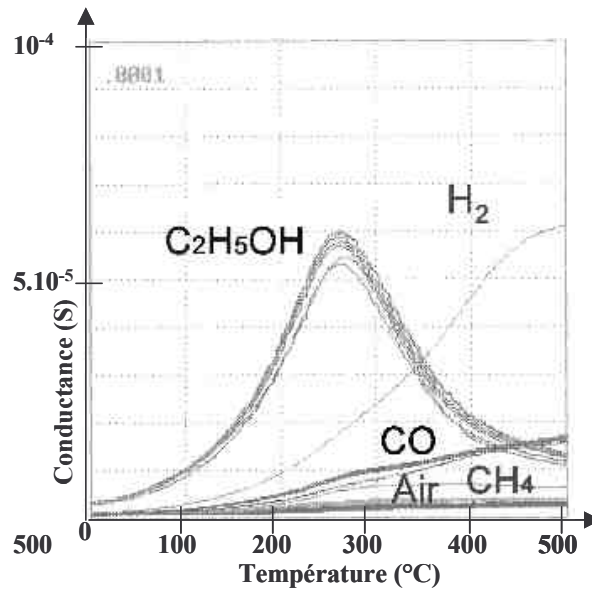


Figure 41 Signatures  $G=f(T)$  de deux capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" avant traitement au HMDS.

Sur la Figure 41, nous avons indiqué les résultats obtenus pour un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" avant le traitement à l'héxaméthylsiloxane. Nous ne nous attardons pas sur les caractéristiques déjà connues de ce type de capteur [34]. Toutefois, il est important de noter que l'ordre de grandeur de la réponse à l'hydrogène est le même que pour les autres gaz.

Sur la Figure 42, nous avons reporté les résultats électriques obtenus après traitement du capteur "SnO<sub>2</sub> standard" au HMDS.

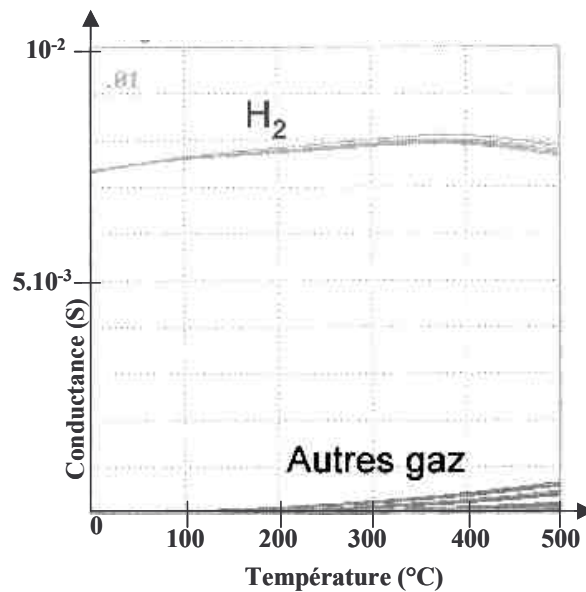


Figure 42 Signatures  $G=f(T)$  de deux capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" après traitement à l'héxaméthylsiloxane.

On voit sur la figure qui précède que la réponse à l'exposition d'hydrogène a fortement augmenté et atteint des proportions très importantes si on la compare aux autres gaz testés. Nous pouvons donc en conclure que le traitement réalisé a bien modifié la couche de  $\text{SnO}_2$  avec probablement la création d'une couche dense de  $\text{SiO}_2$  ne laissant passer que l' $\text{H}_2$ . Sans entrer dans les mécanismes d'interaction des gaz intervenant ici, on peut vraisemblablement mettre en avant que l'augmentation du signal pour  $\text{H}_2$  est pour partie liée à la diffusion ralentie de l'oxygène qui conduit à des concentrations en oxygène réduites à la surface du  $\text{SnO}_2$ .

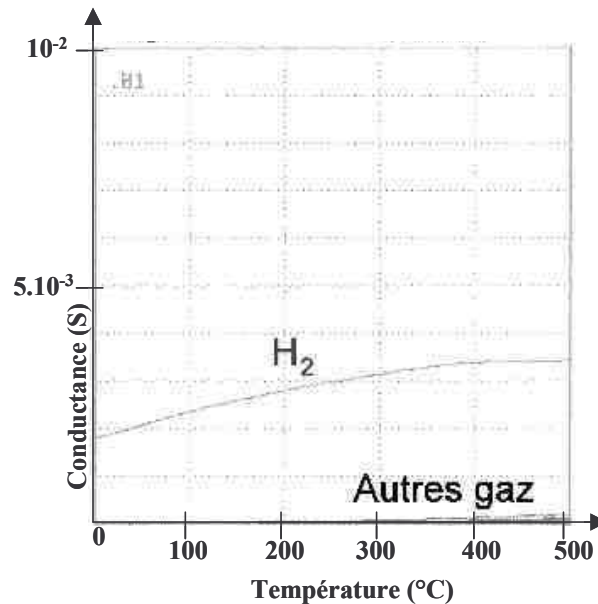


Figure 43 Signatures  $G=f(T)$  de deux capteurs " $\text{SnO}_2$  standard  $20 \mu\text{m Pt}$ " après traitement à l'héxaméthylsiloxane.

Par ailleurs, étant donné que le platine est couramment utilisé dans les procédés de déshydrogénation [159], nous avons aussi essayé de combiner cet effet avec celui d'une couche de Pt. En déposant une membrane de platine sur la couche de  $\text{SiO}_2$ , on cherche à décomposer thermiquement les hydrocarbures présents dans l'atmosphère pour obtenir du  $\text{H}_2$  détectable par le capteur. Les caractérisations obtenues sont reportées sur la Figure 43. On peut voir que le signal sous  $\text{H}_2$  s'est affaibli. La nomenclature attribuée pour ces capteurs sera " $\text{SnO}_2$   $20 \mu\text{m SiO}_2$  Pt".

### B.2.7 Récapitulatif des capteurs fabriqués

Dans le Tableau 4, nous avons répertorié tous les capteurs que nous avons fabriqués, et que nous testons par la suite sur nos bancs de tests.

<i>Nomenclature</i>	<i>Encre</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Epaisseur</i>	<i>Membrane</i>
"SnO <sub>2</sub> standard 20 μm"	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	20 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> standard 40 μm"	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	40 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> standard 40 μm 900°C"	SnO <sub>2</sub> standard	900 °C 20 heures	40 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> alkoxyde 20 μm"	SnO <sub>2</sub> alkoxyde	700 °C 20 heures	20 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> alkoxyde 40 μm"	SnO <sub>2</sub> alkoxyde	700 °C 20 heures	40 μm	Non
"WO <sub>3</sub> 20 μm"	WO <sub>3</sub> standard	700 °C 20 heures	20 μm	Non
"WO <sub>3</sub> 40 μm"	WO <sub>3</sub> standard	700 °C 20 heures	40 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> standard 20 μm sérigraphie."	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	20 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> standard 40 μm sérigraphie."	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	40 μm	Non
"SnO <sub>2</sub> standard 20 μm Pt"	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	20 μm	Pt 5 nm
"SnO <sub>2</sub> standard 40 μm Pt"	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	40 μm	Pt 5 nm
"SnO <sub>2</sub> standard 20 μm SiO <sub>2</sub> "	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	20 μm	SiO <sub>2</sub>
"SnO <sub>2</sub> standard 20 μm SiO <sub>2</sub> Pt"	SnO <sub>2</sub> standard	700 °C 20 heures	20 μm	SiO <sub>2</sub> + Pt 5 nm

Tableau 4 Récapitulatif des capteurs réalisés.

### B.3 Les multicapteurs

Après avoir développé et caractérisé plusieurs types de couches sensibles, nous avons tenté de les rassembler dans un système dit "multicapteur" où ils sont par la suite caractérisés dans des mélanges synthétiques de gaz. Le nombre de capteurs utilisés dans ces systèmes est conditionné par le nombre de couches sensibles, aux propriétés suffisamment différentes, à notre disposition. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que notre banc de test permet de tester simultanément quatre de ces ensembles.

#### *B.3.1 Capteurs MiCS : association dans un système "tri-monocapteur"*

Pour situer les performances des système issus du laboratoire EMSE, nous avons décidé de tester l'approche "multicapteurs" à l'aide de dispositifs commercialisés par la société MiCS qui nous a fourni trois types de capteurs susceptibles de présenter un intérêt pour notre application environnementale :

- MiCS – 5132 "Automotive Pollution Gas Sensor" (0-1000 ppm de CO)
- MiCS – 2710 "NO<sub>2</sub> Sensor" (0-1000 ppb)
- MiCS – 2610 "O<sub>3</sub> Sensor" (0-1000 ppb)

Ces capteurs ont été placés sur un support unique, comme indiqué sur la Figure 44 qui est introduit ensuite dans une cellule : cet ensemble constitue un "**tri-monocapteur**". Les capteurs ont la particularité d'être de petite taille du fait qu'ils ont été fabriqués en utilisant la technologie silicium. Par ailleurs, cette particularité entraîne des temps de réponse très faibles. La durée du palier durant lequel la capteur est exposé au gaz a donc été réduite à 15 mn au bout desquelles on relève une valeur de conductance par capteur.

L'acquisition des données est réalisée de manière similaire à celle utilisée pour nos capteurs à la différence que ces capteurs fonctionnent de manière isotherme avec une tension de chauffage déterminée et fournie par le fabricant. Finalement, nous obtenons trois conductances par "tri-monocapteur" MiCS pour un mélange de gaz donné.

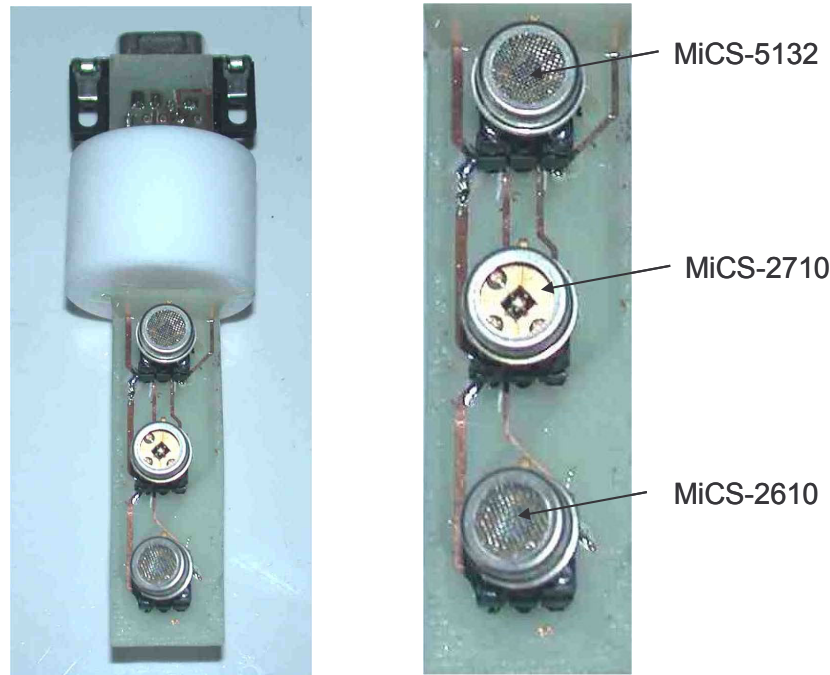


Figure 44 Photo du "tri-monocapteur" MiCS réalisé par association de trois capteurs MiCS sur un support spécifique.

Les capteurs MiCS nécessitent des tensions de chauffage différentes selon le type de capteur considéré, ces tensions sont par conséquent gérées de manière individuelle. De la même façon, les spécifications du fabricant indiquent que la mesure sur le matériau sensible doit être réalisée par une tension imposée propre à chaque type de capteur. La gestion de cette tension sera donc faite aussi de façon individuelle.

### *B.3.2 Capteurs EMSE : association dans un système "tri-monocapteur"*

Nous avons, dans un premier temps, utilisé trois types de capteurs différents que nous avons fixés sur un support unique spécialement conçu pour cette utilisation (Figure 45). Le choix des capteurs a été orienté en fonction des résultats obtenus avec les couches sensibles décrites dans le Chapitre III C. Nous avons décidé d'utiliser trois types de capteurs :

- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm"
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>"
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt"

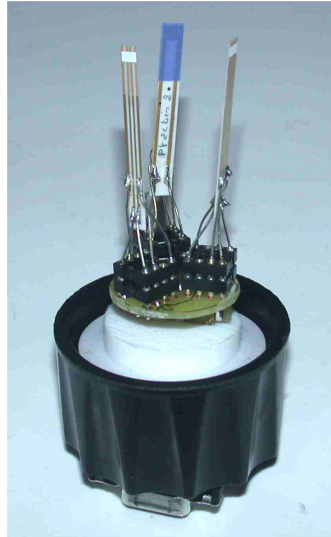


Figure 45 Photo du montage constitué de 3 capteurs de différentes natures.

Contrairement aux capteurs MiCS, nos capteurs sont déposés sur un support d'alumine et fonctionnent en modulation de température. Ces trois types de capteurs ont été placés sur un support de connexion unique introduit dans une cellule (Figure 45). Ils constituent donc aussi un **"tri-monocapteur"** puisque nous utilisons tout de même des capteurs indépendants.

### *B.3.3 "Tricapteur" EMSE : 3 couches déposées sur un support unique*

Ici, nous avons utilisé les substrats munis de quatre électrodes qui ont été développés initialement pour les mesures de type "4 contacts". Dans ce cas, les capteurs sont élaborés sur **un support de chauffage unique**. Trois couches sont déposées sur les quatre électrodes (Figure 46). Les trois couches qui ont été choisies sont identiques à celles des capteurs du § B.3.2 :

- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>"
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt"
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm"



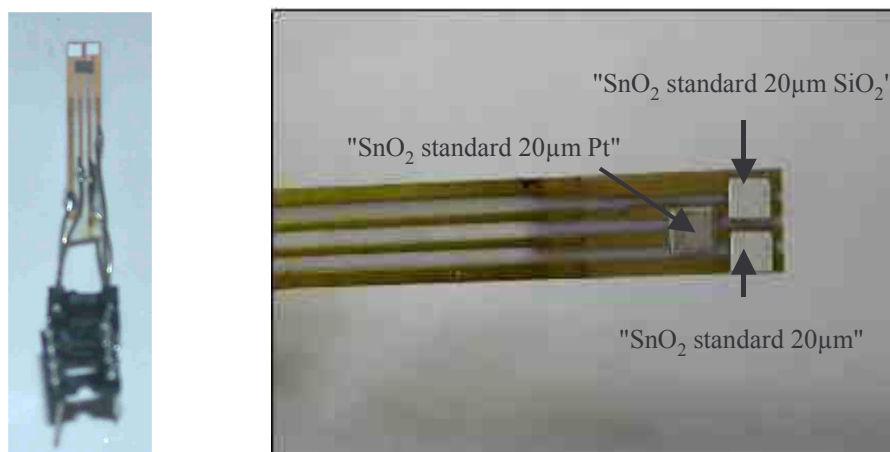


Figure 46 Photos d'un tri-capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" et "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>".

Le système est alors appelé "**tricapteur**". De la même manière que pour les "tri-monocapteurs" EMSE, le relevé des conductances des capteurs est réalisé par modulation de température.

Pour leur réalisation, ces capteurs ont demandé de nombreuses étapes. Dans un premier temps nous avons déposé la partie commune à tous les capteurs : la partie chauffage du capteur et les quatre électrodes avec leurs reports pour les soudures. Ensuite, suivant plusieurs étapes successives décrites dans le Tableau 5, nous avons réalisé la partie sensible des capteurs.

Numéro de l'étape	Nature du dépôt	Méthode de dépôt
1	1 couche SnO <sub>2</sub> standard 20 µm	Sérigraphie couche épaisse
2	Membrane SiO <sub>2</sub>	CVD in-situ couche mince
3	4 électrodes Au	Sputtering
4	2 couches SnO <sub>2</sub> standard 20 µm	Sérigraphie couche épaisse
5	Membrane Pt 5 nm	Sputtering

Tableau 5 Etapes de la fabrication d'un tri-capteur.

Au final, nous disposons sur ces tricapteurs d'une couche de "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> électrode, d'une couche "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" entre la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> électrode et d'une couche "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" entre la 3<sup>ème</sup> et la 4<sup>ème</sup> électrode. La fabrication d'un système de ce type entraîne des difficultés supplémentaires en matière de fiabilité. En effet, le risque d'un dysfonctionnement est multiplié par le nombre de couches déposées sachant que le dépôt d'une couche peut entraîner le dysfonctionnement des

précédentes. Il est alors fort probable, dans une telle procédure, d'obtenir un nombre de rebuts important. Des précisions concernant le nombre de "tricapteurs" à notre disposition sont donnés dans le Chapitre IV .

Les mesures réalisées sur chacune des trois couches sont effectuées successivement par commutation grâce à un système électronique, ce point sera approfondi dans la suite de ce chapitre.

## **C. LES BANCS DE TESTS**

Afin d'étudier, caractériser et faire vieillir les capteurs EMSE, nous avons utilisé trois bancs d'essais. Le premier dit "de caractérisation" est traditionnellement utilisé au laboratoire pour effectuer des tests en descente de température sous gaz réducteurs. Les deux autres ont été développés dans le cadre de ce travail de thèse. L'un est utilisé pour le vieillissement de capteurs dans en atmosphère ambiante alors que l'autre, entièrement automatisé, a été conçu pour les tests avec les gaz rencontrés dans l'atmosphère à de faibles teneurs.

### **C.1 Banc de caractérisation**

Pour certains capteurs, par exemple " $\text{SnO}_2$  standard 20  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ ", il a été nécessaire de réaliser des caractérisations électriques afin de s'assurer de la présence du dépôt et des propriétés des capteurs. Pour cela, nous avons utilisé le banc dit "de caractérisation". Ce banc de test est régulièrement utilisé afin de caractériser les capteurs en descente de température sous trois gaz : le monoxyde de carbone 300 ppm, l'éthanol à 80 ppm et le méthane à 1000 ppm dans de l'air sec. Il arrive parfois qu'on utilise d'autres gaz tels que le dihydrogène (500 ppm), ce sera notre cas, ou encore le dioxyde d'azote directement à partir de bouteilles synthétiques.

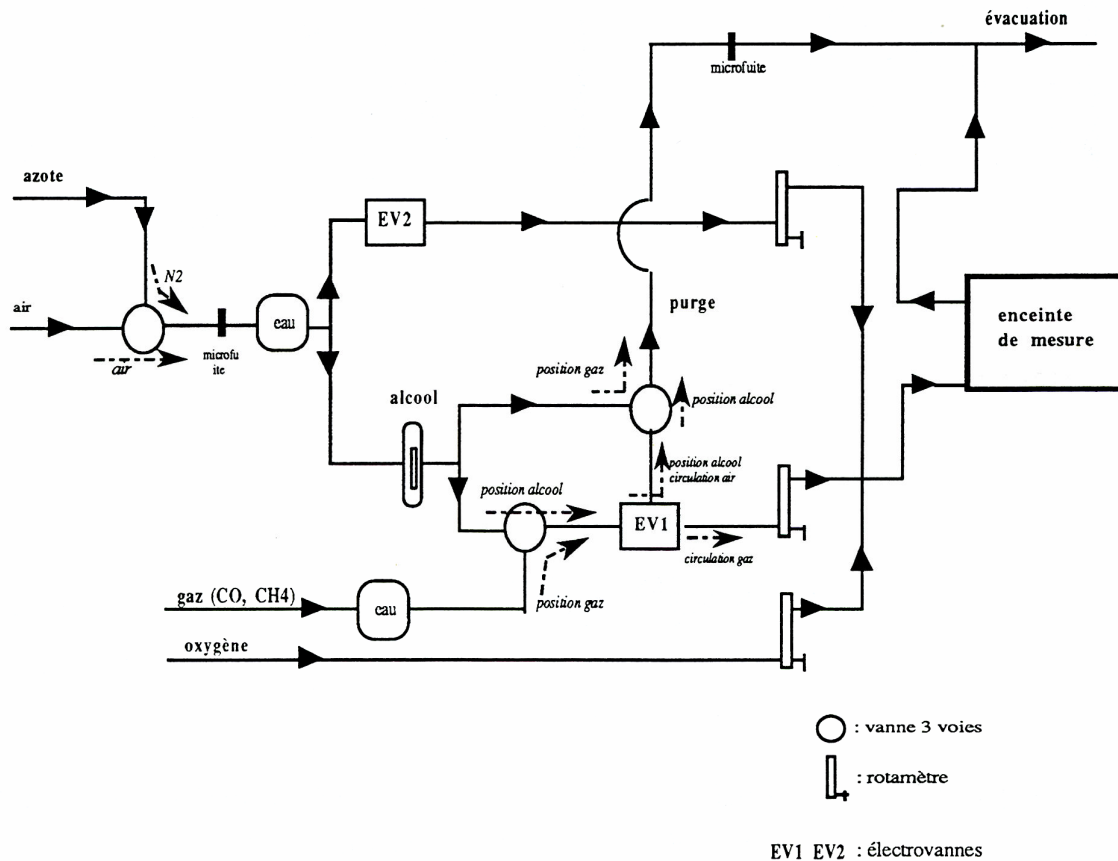


Figure 47 Schéma de la circulation des gaz du banc de caractérisation.

Un système d'acquisition informatique gère à la fois les électrovannes du circuit de gaz, le chauffage des capteurs et la mesure de conductance de l'élément sensible.

M-S.Dutraive [160] a décrit le schéma du banc présenté sur la Figure 47. Il offre la possibilité, par permutation des vannes à 3 voies de travailler soit en air humide soit en air sec. Un tube à perméation assure l'alimentation en vapeurs d'éthanol.

La mesure électrique est assurée par un pont diviseur de tension schématisé sur la Figure 48. Le cycle de mesure correspondant à un gaz est présenté sur la Figure 49. D'une manière générale, les expériences se présentent comme une alternance entre une mesure sous air puis sous gaz. Le nombre de ces cycles dépend du nombre de gaz que l'on désire présenter au capteur.

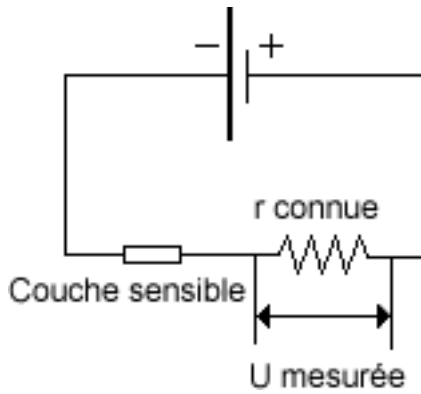


Figure 48 Le pont diviseur de tension : méthode pour la mesure de la conductance de la couche.

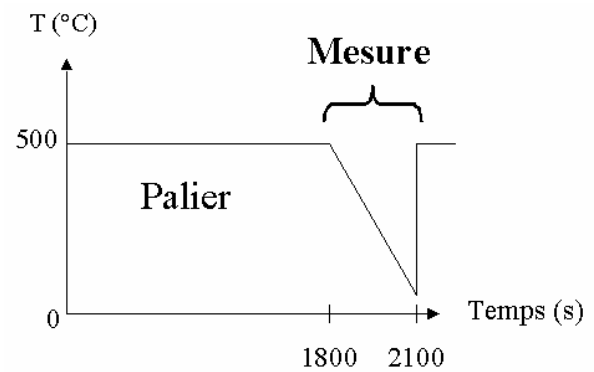


Figure 49 Le cycle de mesure.

La conductance des capteurs est relevée pendant la descente en température et permet d'obtenir une courbe  $G=f(T)$  caractéristique du gaz auquel a été soumis le capteur.

## C.2 Banc de vieillissement

Pour essayer d'améliorer la stabilité du signal des capteurs constatées dans les précédents travaux de thèse [17], nous avons décidé de faire vieillir les capteurs sur une période de plusieurs mois, ce qui permet de simuler une utilisation dans les conditions proches de celles d'une application environnementale à la différence que le vieillissement est ici réalisé en mode isotherme. Pour ce faire, nous avons conçu un banc de vieillissement adapté à nos besoins. Par souci de simplification, ce vieillissement se fait dans l'air du laboratoire.

Comme nous en avons parlé précédemment dans le § B.1.1, les résistances de chauffage n'ont pas systématiquement des valeurs identiques après dépôt selon la série considérée, les dépôts de résistance étant effectués sur des substrats regroupant 10 capteurs. Par conséquent, si on veut s'assurer que la température de vieillissement est approximativement identique d'une série de capteurs à l'autre, il va être nécessaire d'ajuster la tension de chauffage.

Pour palier à cet inconvénient, la solution a consisté à utiliser plusieurs alimentations auxquelles sont connectés des support admettant une dizaine de capteurs. Une photo du montage est présentée sur la Figure 50. Grâce à ces différentes alimentations, il est possible d'ajuster, pour une série de capteurs donnée, la tension à appliquer pour obtenir la température de chauffage désirée. Cette température a été fixée à 500°C. Elle correspond à la température de palier des capteurs en mode de fonctionnement normal.



Figure 50 Photo du montage de vieillissement des capteurs.

### C.3 Banc d'acquisition automatique

Pour les besoins que nous nous sommes fixés en matière de caractérisation des capteurs et des mesures en pollution atmosphérique, nous avons développé dans le cadre de la thèse un banc de mesure destiné spécifiquement à cette application. Il offre la possibilité de générer à un débit souhaité les polluants atmosphériques à des faibles concentrations proches des valeurs rencontrées en pollution réelle, c'est-à-dire de l'ordre de la ppm. Ces gaz peuvent être dirigés vers quatre cellules de mesure où l'on peut suivre la conductance des capteurs et réaliser des mesures "4 pointes" ou encore des mesures d'impédance complexe. Le paramètre humidité est parfaitement contrôlé et la température des capteurs est maîtrisée par le biais d'une carte électronique. Ce banc évoluera tout au long de notre travail en fonction des besoins.

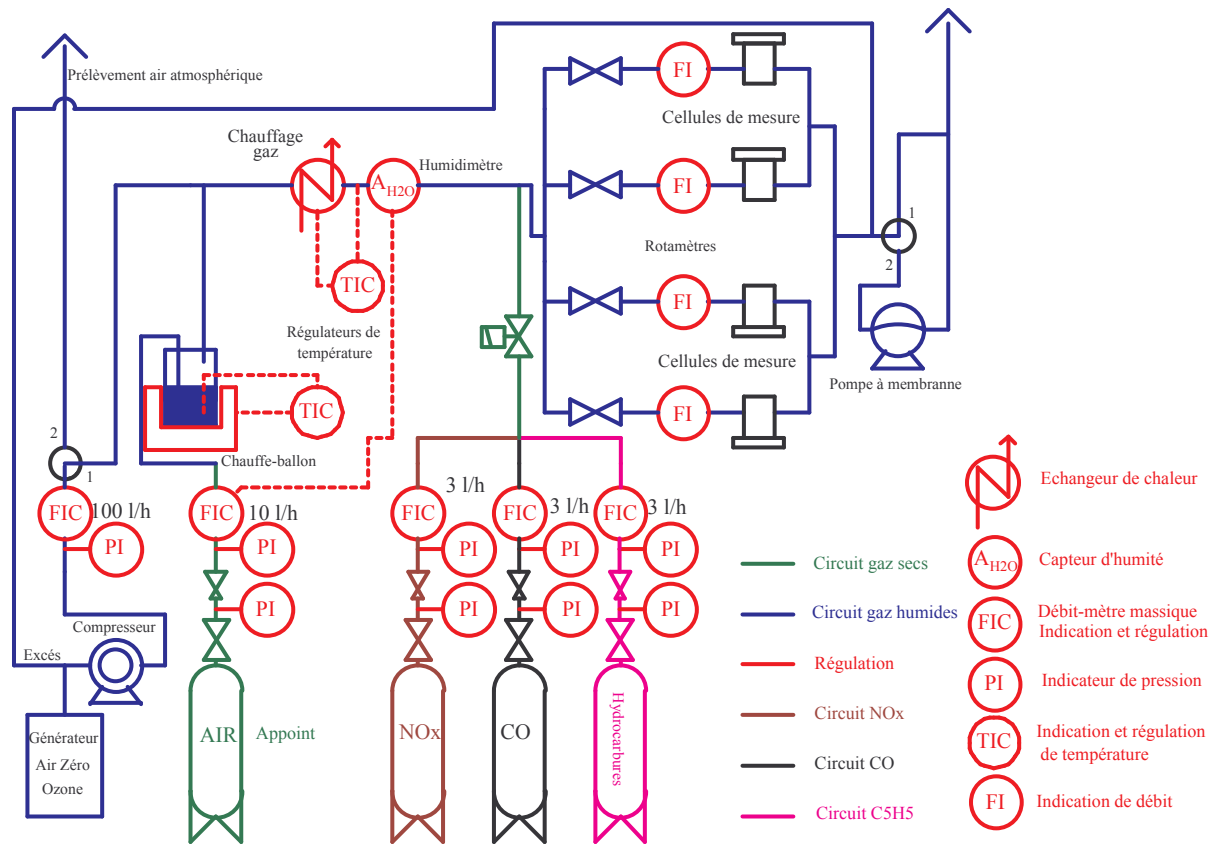
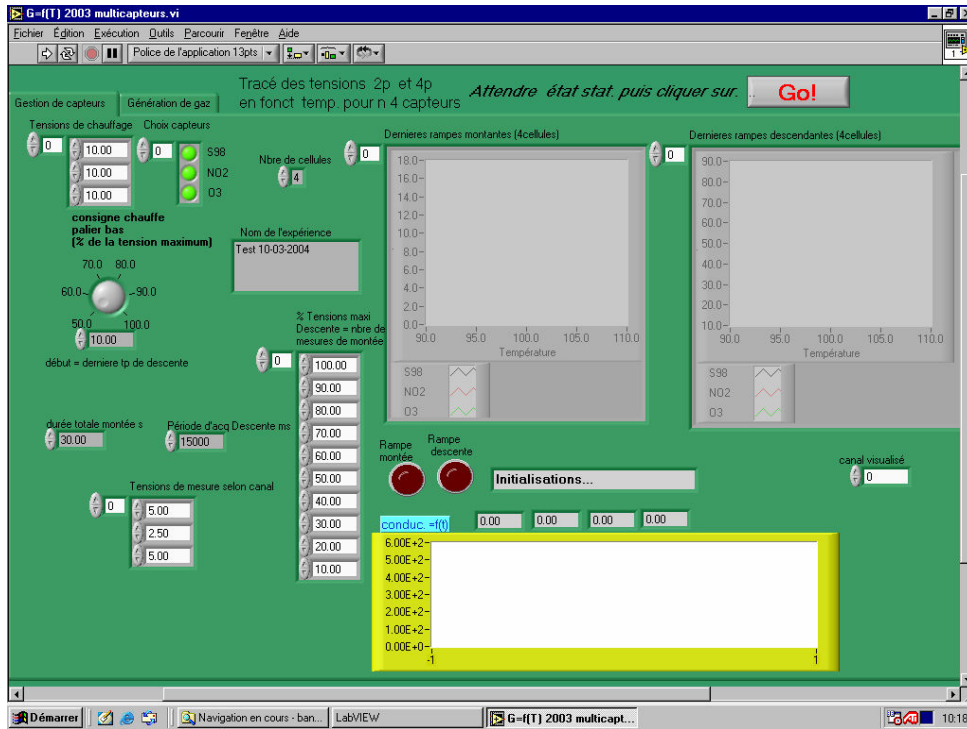
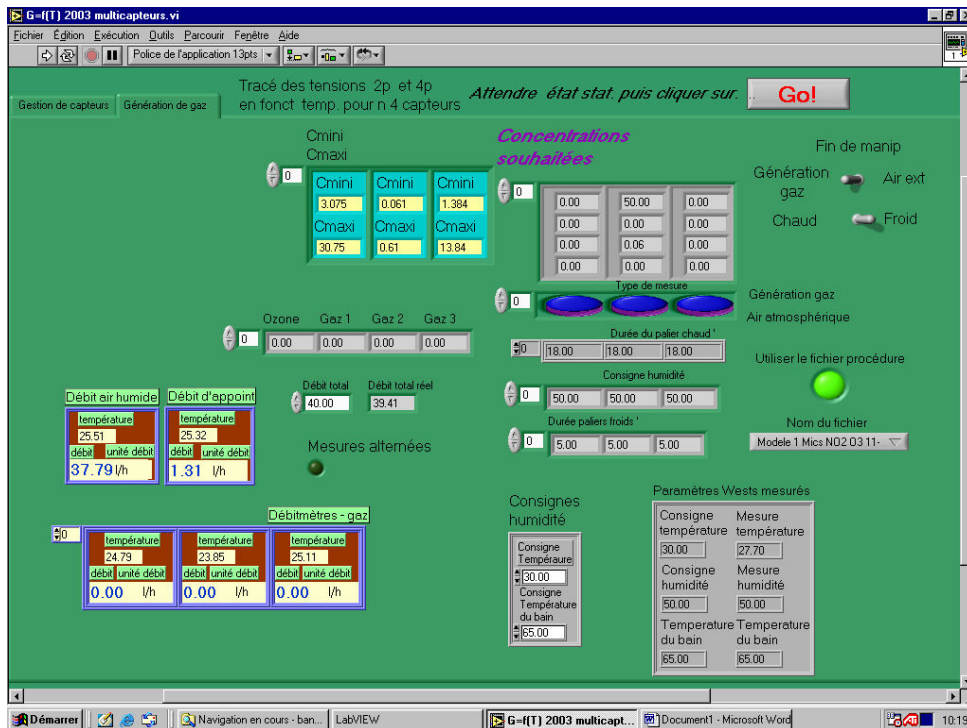


Figure 51 Schéma du banc d'acquisition automatique.

Ce banc de mesure est entièrement automatisé. On peut y distinguer deux parties ; la génération de gaz illustrée sur la Figure 51 et la gestion des capteurs pilotés par un PC grâce à un logiciel visible Figure 52 et développé sous Labview® . Une photo du banc est visible sur la Figure 53.



Contrôle des mesures sur les capteurs



Contrôle de la génération de gaz

Figure 52 Capture d'écran de l'instrument virtuel de pilotage du banc de caractérisation.



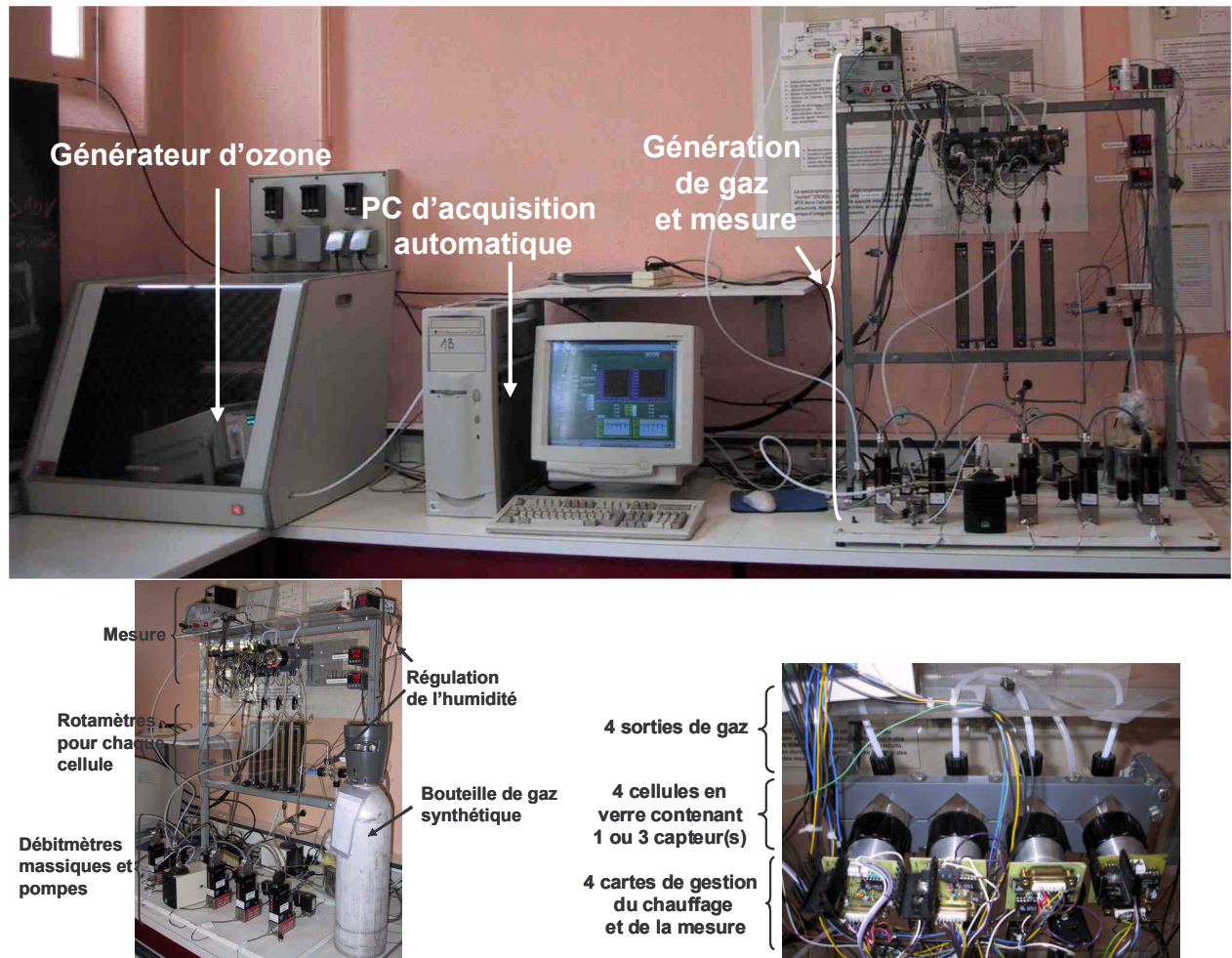


Figure 53 Photo du banc de caractérisation des capteurs.

La gestion des électrovannes et du chauffage des capteurs est réalisée à l'aide d'une carte "CIO DDA06 Computer Board" dotée de plusieurs sorties analogiques alors qu'une carte "National Instrument 6071 E" est utilisée pour la génération des courants de mesure et pour l'acquisition des signaux. Cette carte permet la génération et l'acquisition de tensions sinusoïdales pouvant aller jusqu'à des fréquences de 1 MHz.

Au cours d'un cycle de mesure, l'ordinateur stocke tous les paramètres liés à la gestion des gaz dans un dossier constitué de fichiers texte.

### C.3.1 Définition du système d'exploitation

Celui-ci est constitué de deux parties ; la gestion des gaz et la gestion de la mesure.

#### C.3.1.1 Gestion contrôlée des concentrations et débits de gaz



Avant répartition égale dans chaque cellule et avant exposition aux capteurs, les gaz sont dilués dans un flux d'air sec dont le débit est fixé par l'utilisateur. Seul l'ozone fait exception car il est directement généré dans le flux d'air principal. Par la suite, un système d'humidification dit "à sec" permet de réguler le taux d'humidité absolue.

#### *C.3.1.1.1 Alimentation en air de dilution et en Ozone*

Pour satisfaire à cette fonction, nous utilisons un générateur d'air zéro et d'ozone "Sonimix 3001" piloté par ordinateur. Son débit étant fixé à 150 l/h, une partie seulement du gaz généré est prélevée puis compressée par une pompe à membrane de téflon "KNF Neuberger Laboport type N86 KT.18" à 2.5 bars pour être envoyée à l'entrée d'un débit-mètre régulateur massique "Brooks type mass flow 0-100 l/h". L'utilisation d'une membrane en téflon garantit une bonne inertie vis-à-vis des gaz compressés et nous avons vérifié avec un analyseur d'ozone que les concentrations obtenues à l'entrée des cellules correspondent aux valeurs de consigne. La plage de concentrations générées en O<sub>3</sub> va de 50 à 500 ppb.

#### *C.3.1.1.2 Alimentation en gaz*

Les gaz concernés sont le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures. Ici nous utiliserons soit des bouteilles fournies et certifiées par la société Air Liquide, ce qui est le cas de NO<sub>2</sub>, soit des bouteilles élaborées au sein de notre laboratoire par dilution de bouteilles commerciales concentrées ou bien par vaporisation de liquides. Après analyse, les valeurs de concentration obtenues pour nos gaz sont indiquées ci-dessous :

- Monoxyde de carbone : 490 ppm ± 10 ppm
- Dioxyde d'azote : 8.1 ppm ± 0.2 ppm
- Dioxyde d'azote commercial : 11.4 ppm ± 0.3 ppm
- Essence "Super 98" vaporisée : 20.2 ppm ± 1ppm

Les débits de ces gaz sont régulés avant mélange avec le gaz diluant par des débit-mètres régulateurs massiques de type "Brooks Smart Flow 0-3 l/h".

#### *C.3.1.1.3 Système d'humidification*

Pour l'application de mesure de pollution atmosphérique, il est essentiel de faire varier le degré d'humidité des gaz testés dans une large gamme. Les systèmes classiques consistent à saturer d'humidité, par barbotage dans de l'eau, l'air initialement sec, puis à fixer la valeur d'humidité à l'aide d'un point froid. Ce système est inadapté car certains des gaz utilisés

(ozone) sont solubles dans l'eau. Nous avons alors mis au point un humidificateur dit "à sec" dont le schéma de principe est ici représenté sur la Figure 54.

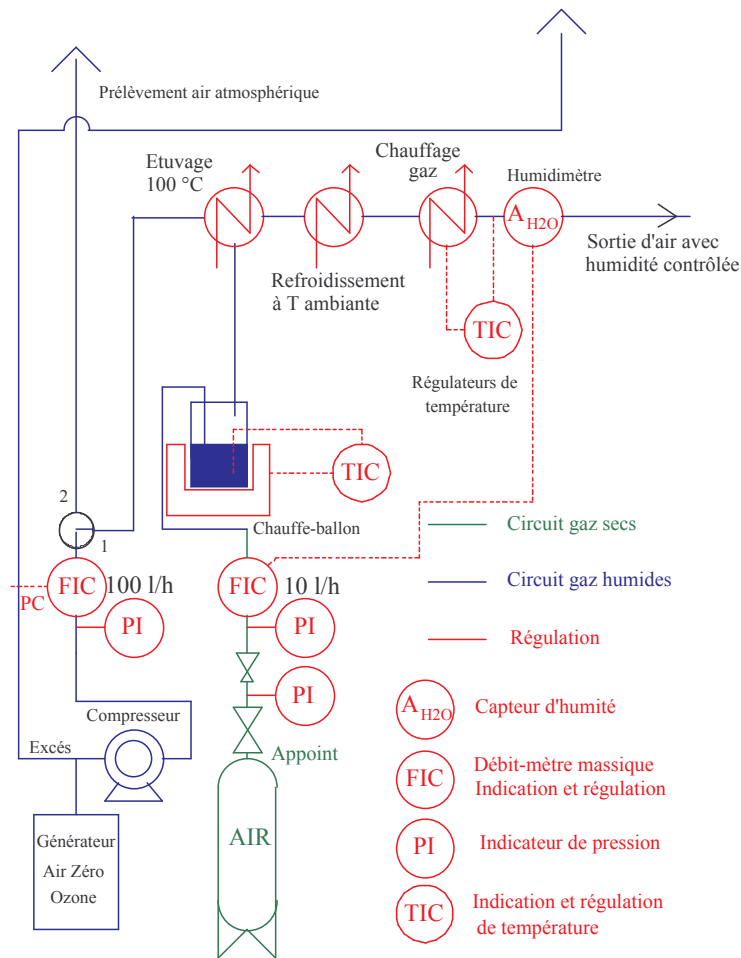


Figure 54 Schéma de principe du système d'humidification d'air.

Celui-ci est placé en amont des cellules de mesure. Un faible débit d'air, contrôlé par un débit-mètre "Brooks type Smart Flow 0-15 l/h", passe, par barbotage, dans de l'eau chauffée à environ 70°C. Il se charge alors fortement en vapeur d'eau et est ensuite mélangé au flux principal. La zone située entre le barbotage et le mélange avec le flux principal est étuvée à une température proche de 100°C. Le taux d'humidité est mesuré plus loin à l'aide d'une sonde d'humidité ( $A_{H_2O}$ ). Avant celle-ci, nous avons placé une résistance chauffante qui régule la température du gaz à environ 30°C pour réaliser la mesure d'humidité relative à une température constante. Dans ces conditions, nous pouvons alors disposer d'une mesure d'humidité absolue comme cela est indiqué sur la Figure 55.

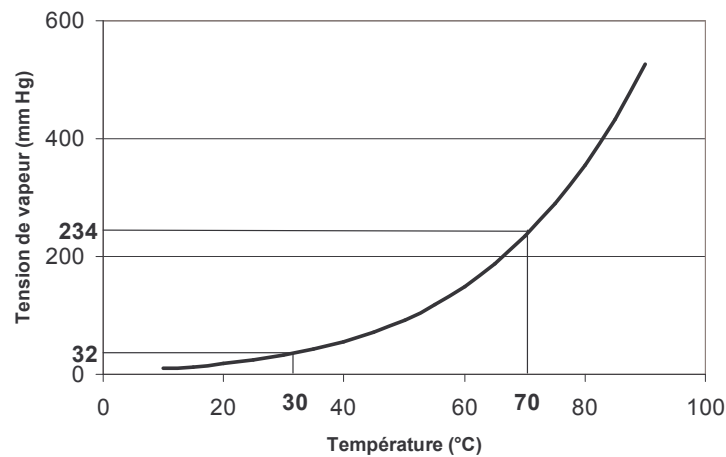


Figure 55 Tension de vapeur de l'eau en fonction de la température.

Un régulateur PID (Proportionnel Intégrale Dérivée) permet de réguler le taux d'humidité par action sur le débit d'air de barbotage. Le système est alors très réactif lors d'un changement de consigne d'humidité. Sur la Figure 55, on constate qu'à 70°C, le flux d'air peut contenir environ 7 fois plus de vapeur d'eau qu'à 30°C. Le débit d'air de barbotage sera alors très faible par rapport flux principal, d'autant plus que l'on travaillera généralement à 50% d'humidité relative pour 30°C. Il est néanmoins tenu compte de l'effet de dilution dans le calcul des concentrations.

### C.3.1.2 Système d'acquisition des températures et des conductances

Pour réaliser la gestion en simultané du chauffage et de la mesure, nous avons développé et utilisé le montage dont le schéma de principe est représenté sur la Figure 56. Chaque cellule est munie d'un support destiné au branchement d'un capteur. Le support est relié de façon étanche à une carte électronique de gestion du chauffage et de la mesure. Celle-ci est connectée à deux cartes d'acquisition destinées l'une à la gestion du chauffage et la seconde à la gestion des mesures électriques.

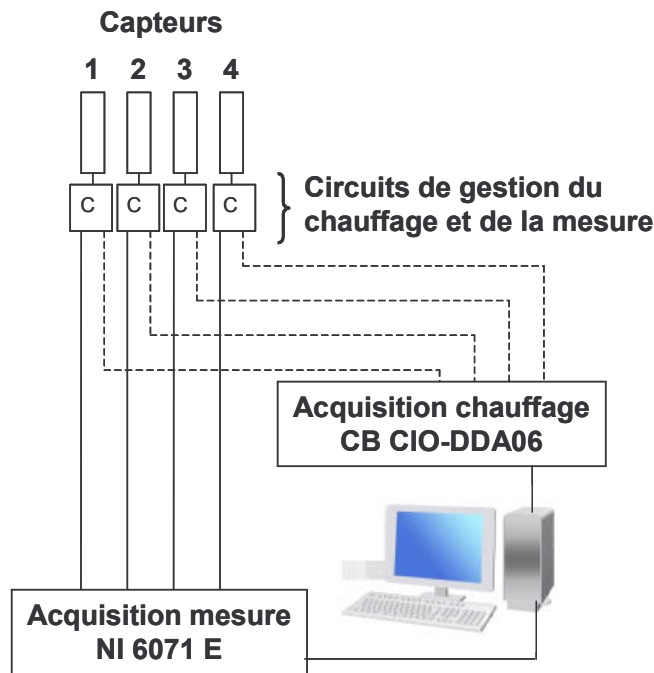


Figure 56 Schéma synoptique du montage d'acquisition du chauffage et de la mesure.

Par la suite, pour le travail avec plusieurs capteurs dans chaque cellule, nous avons séparé la partie gestion du chauffage de la partie gestion de la mesure. Dans ce cas précis, une carte pour la mesure électrique est attribuée à chaque cellule alors que la gestion du chauffage est assurée par une carte indépendante fournissant indépendamment une tension de chauffage aux différents capteurs d'une cellule. Or, dans cette configuration, nous avons travaillé avec quatre capteurs d'un même type placés dans les quatre cellules indépendantes. Ces quatre capteurs recevaient une même tension de chauffage.

#### C.3.1.2.1 La température

La gestion des températures se fait en imposant aux bornes de la résistance de platine une tension au moyen d'une carte d'acquisition "CB CIO-DDA06" munie de 6 sorties analogiques 0-10V. La température moyenne  $T$  de l'élément chauffant en platine suit une fonction dépendante de la résistance du matériau représentée par l'Équation 3 (voir § B.1.2).

$$T = \frac{UR_0}{r\alpha(V-U)} + T_0$$

Équation 3 Rappel : Température en fonction de la tension appliquée  $U$ .

avec

T : Température moyenne de l'élément chauffant

$T_0$  : Température de référence

$R_0$  : Résistance de platine à la température de référence

U : Tension mesurée aux bornes de r

V : Tension appliquée

$\alpha$  : Coefficient de température ;  $3,2 * 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  déterminé expérimentalement, considéré comme constant

r : Résistance "étalon" de  $1\Omega$

Nous avons vu, par ailleurs, que différents lots d'éléments chauffants peuvent avoir des résistances à froid  $R_0$  variant d'environ  $\pm 20\%$ . Il est alors nécessaire, par souci de reproductibilité, de calibrer en température chaque nouveau capteur.

Cette opération est faite automatiquement par mesure de  $R_0$ , puis par détermination itérative de la tension U nécessaire pour atteindre  $T=500^\circ\text{C}$  (température calculée à partir de  $R_0$  et du coefficient  $\alpha$  considéré comme constant et donc du gain statique  $\beta=U/(T-T_0)$ ). Ces deux paramètres, propres à chaque capteur, sont alors stockés dans un fichier "carte d'identité" du capteur. On peut alors, pour toute température de fonctionnement, calculer la tension à appliquer. On considère bien sûr que  $\beta$  est constant, ce qui :

- nécessite de travailler toujours dans les mêmes conditions de convection (le débit utilisé dans chaque cellule est constant et fixé à 10 l/h),
- impose de négliger les non-linéarités de la loi  $T=f(U)$ .

Dans le cadre de notre étude, les valeurs de température calculées sont indicatives. Leur précision importe peu d'autant moins que celle-ci est loin d'être homogène. Les principales propriétés recherchées sont la reproductibilité dans le temps et entre différents capteurs.

#### *C.3.1.2.2 Les mesures électriques*

Au cours de notre travail, nous utilisons deux méthodes afin de réaliser les mesures électriques. Dans tous les cas, il est nécessaire d'évaluer la conductance du capteur, sachant que celle-ci est amenée à varier lors des expériences. Ceci nous permet ensuite d'adapter le courant ou la tension de mesure et la valeur de la résistance étalon. La génération du courant

de mesure ou de la tension de mesure se fait simultanément sur les quatre capteurs, l'acquisition étant faite de manière séquentielle.

#### C.3.1.2.2.1 Mesure de résistance à courant constant

Cette méthode consiste à générer un courant constant traversant le capteur. La tension aux bornes du capteur est alors directement proportionnelle à la résistance de celui-ci comme cela est indiqué par l'Équation 4 :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{U_{\text{mesuré}}}{I}$$

Équation 4 Calcul de la conductance du capteur avec le montage type "génération d'un courant".

La régulation du courant  $I$  se fait à l'aide d'un montage classique avec 1 amplificateur opérationnel, la mesure se faisant à l'aide d'une résistance  $r$  de faible valeur. La "consigne" de courant  $V$  ( $V=R_0I$ ) est générée par une sortie analogique de la carte d'acquisition. Ce montage présenté sur la Figure 57, initialement développé, a l'avantage de pouvoir être utilisé directement pour des mesures dites "4 contacts", dont le principe est présenté dans le Chapitre I.

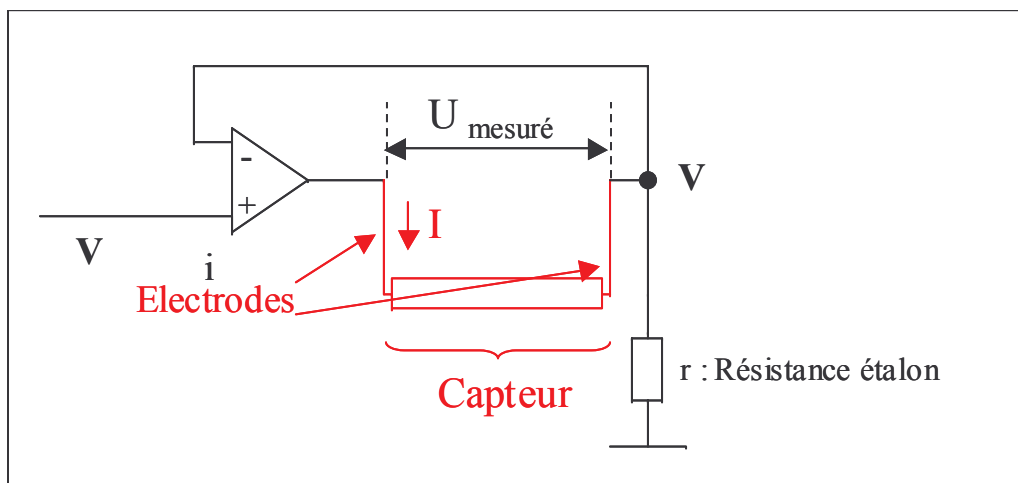


Figure 57 Schéma électrique du montage type "génération d'un courant".

#### C.3.1.2.2.2 Montage "4 contacts" et impédance complexe

Le montage "4 contacts" a pour but de réaliser des mesures permettant de s'affranchir des résistances de contact, souvent importantes avec les semi-conducteurs, notamment à basse température. Il a aussi été possible de réaliser des mesures d'impédance complexe sur nos

capteurs munis de 4 électrodes. Le schéma du système de mesure qui a été mis en place est représenté sur la Figure 58.

On retrouve ici le montage à courant constant vu précédemment. Le courant est "injecté" dans l'élément sensible par les deux électrodes externes. Les deux électrodes internes servent alors à mesurer la chute de tension à travers le capteur. Le courant circulant à travers ces deux électrodes peut être considéré comme très faible (quelques pA, grâce aux deux AO à entrée JFET ; (Junction Field Effect Transistor) AO2 et AO3 ayant de fortes impédances d'entrée) et les résistances de contact n'auront alors pas d'influence.

Cette méthode présente tout de même une limite pour les fortes résistances de contact : la tension de sortie de AO1 doit avoir une valeur inférieure à quelques V, donc quand les résistances de contact sont grandes (basses températures), le courant de mesure sera très faible et donc le signal utile, très faible aussi, sera fortement bruité, voire inexploitable.

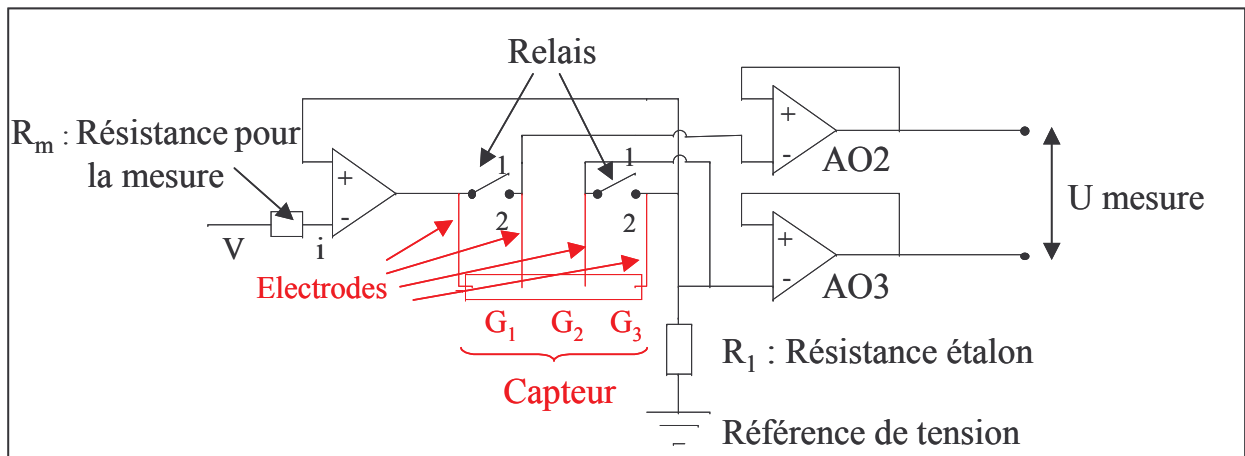


Figure 58 Schéma électrique du montage de mesure "4 contacts" et impédance complexe.

Un jeu de relais pouvant prendre deux positions et piloté par le logiciel est disposé de telle manière que :

- en position 1 (fermés) la mesure "2 contacts" est réalisée de manière classique sur  $G_2$
- en position 2 (ouverts) la mesure est réalisée avec la méthode dite "4 contacts" toujours sur  $G_2$ .

Le dispositif fonctionne aussi bien pour un courant continu que pour un courant alternatif, ce qui permet de réaliser une mesure d'impédance complexe. Grâce à un montage constitué d'amplificateurs opérationnels permettant d'obtenir une forte impédance, on mesure la tension aux bornes du matériau.

## C.3.1.2.2.3 Mesure de conductance à tension constante

Avec la méthode à courant constant, la tension aux bornes du capteur peut varier dans de grandes proportions, ce qui est incompatible avec les spécifications des capteurs commerciaux. C'est pourquoi lorsque nous avons voulu tester les capteurs MiCS par la suite, nous avons utilisé une méthode dite "à tension constante" : Figure 59.

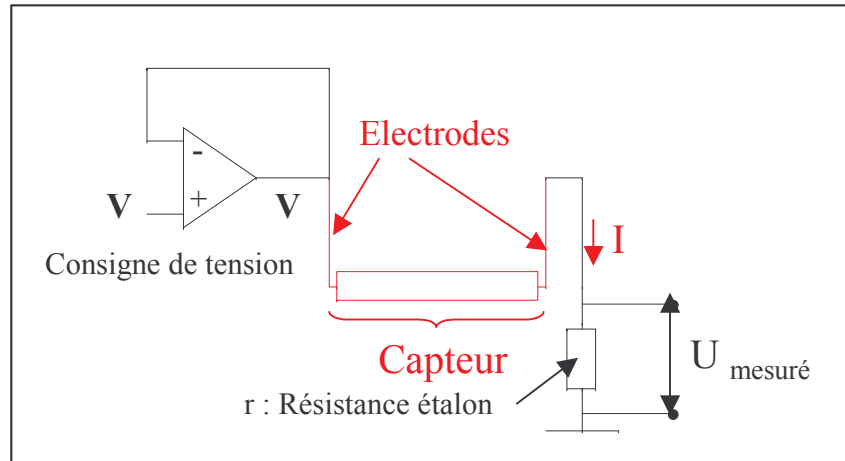


Figure 59 Schéma électrique du montage type "génération d'une tension".

Cette méthode consiste à générer une tension constante aux bornes du capteur. Un AO "suiveur" permet de maintenir la tension constante quelle que soit l'intensité du courant traversant le capteur. Afin de connaître l'intensité de ce courant, on mesure la tension aux bornes de la résistance "étalon"  $r$ . La conductance du capteur nous est alors fournie par l'Équation 5.

$$G = \frac{U}{(V - U)r}$$

Équation 5 Calcul de la conductance du capteur avec le montage type "génération d'une tension".

## C.3.1.2.2.4 Montage "multiplexeur" pour la mesure sur les multicapteurs

Pour les mesures sur des capteurs commerciaux et sur nos multicapteurs, il a été nécessaire de développer une électronique adaptée. Dans ce cas, c'est la méthode à tension constante qui a été employée. L'abandon à ce moment là de la mesure "4 contacts" nous a permis de traiter avec un même type de substrat à quatre électrodes le cas de la mesure sur les tricapteurs.



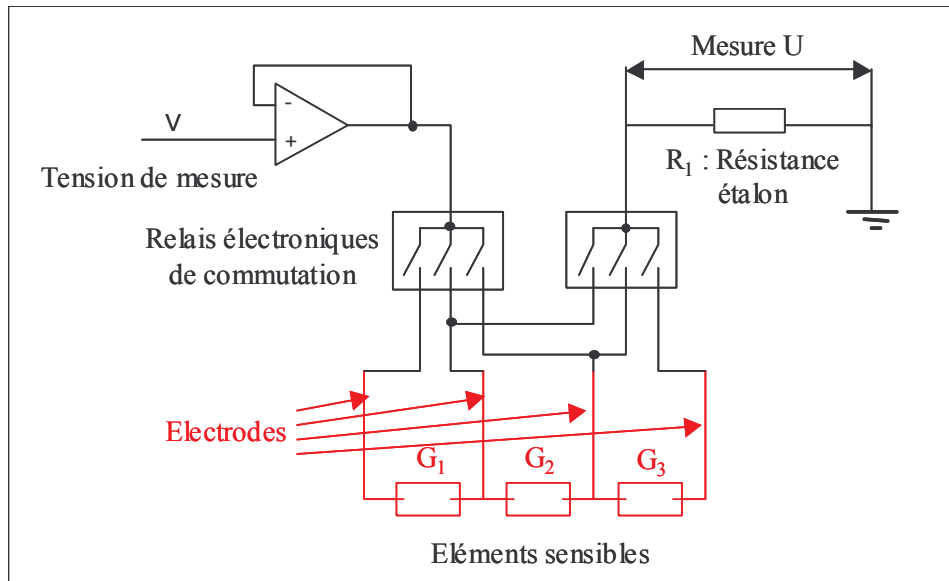


Figure 60 Schéma du montage "multiplexeur".

La commutation, successivement sur chacun des trois éléments sensibles, se fait à l'aide de 6 "relais" à semi-conducteur, voir Figure 60. Les délais de commutation étant de l'ordre de  $50 \mu\text{s}$ , ceci permet d'obtenir une mesure quasi-instantanée sur les trois éléments sensibles.

#### C.3.1.2.2.5 Choix de la résistance "étalon" et de la tension de mesure

Selon la température du capteur, la plage de valeur de résistance à mesurer varie de  $10 \text{ k}\Omega$  à  $10 \text{ M}\Omega$ . Nous aurons intérêt ici à pouvoir mesurer les plus grandes résistances possibles car nous avons observé des phénomènes intéressants à basse température avec les gaz oxydants alors que les effets des gaz réducteurs sont plutôt présents pour les hautes températures, avec des valeurs de conductance plus élevées.

Dans le but de remplir au mieux ces deux conditions simultanément, nous avons choisi d'utiliser des résistances "étalon" dont la valeur est comprise entre  $0,1$  et  $1 \text{ M}\Omega$ . Par exemple avec une résistance de  $1 \text{ M}\Omega$  et en appliquant une tension de mesure de  $0,01 \text{ V}$ , nous sommes aptes à mesurer de très faibles conductances (de l'ordre de  $1 \mu\text{S}$ ). Pour des conductances à chaud de l'ordre de  $100 \mu\text{S}$ , nous augmentons la tension (ou le courant selon la méthode utilisée) afin que la réponse en tension soit suffisamment importante pour pouvoir la distinguer du bruit de mesure et garantir ainsi sa fiabilité.

### C.3.2 Procédure d'acquisition du signal

#### C.3.2.1 Le cycle des gaz

### C.3.2.1.1 Caractérisation lors des vieillissements

Lors des tests de vieillissement des capteurs, il s'avère nécessaire de mettre au point une procédure de caractérisation des capteurs, afin de rendre comparables leurs performances d'un temps de vieillissement à un autre. Nous avons décidé de les soumettre à des cycles de gaz bien déterminés et systématiquement alternés avec un passage sous air. La nature et la concentration des gaz ont évolué au cours des travaux de thèse en fonction des besoins et des observations. Deux exemples principaux de cycles de gaz sont représentés sur la Figure 61.

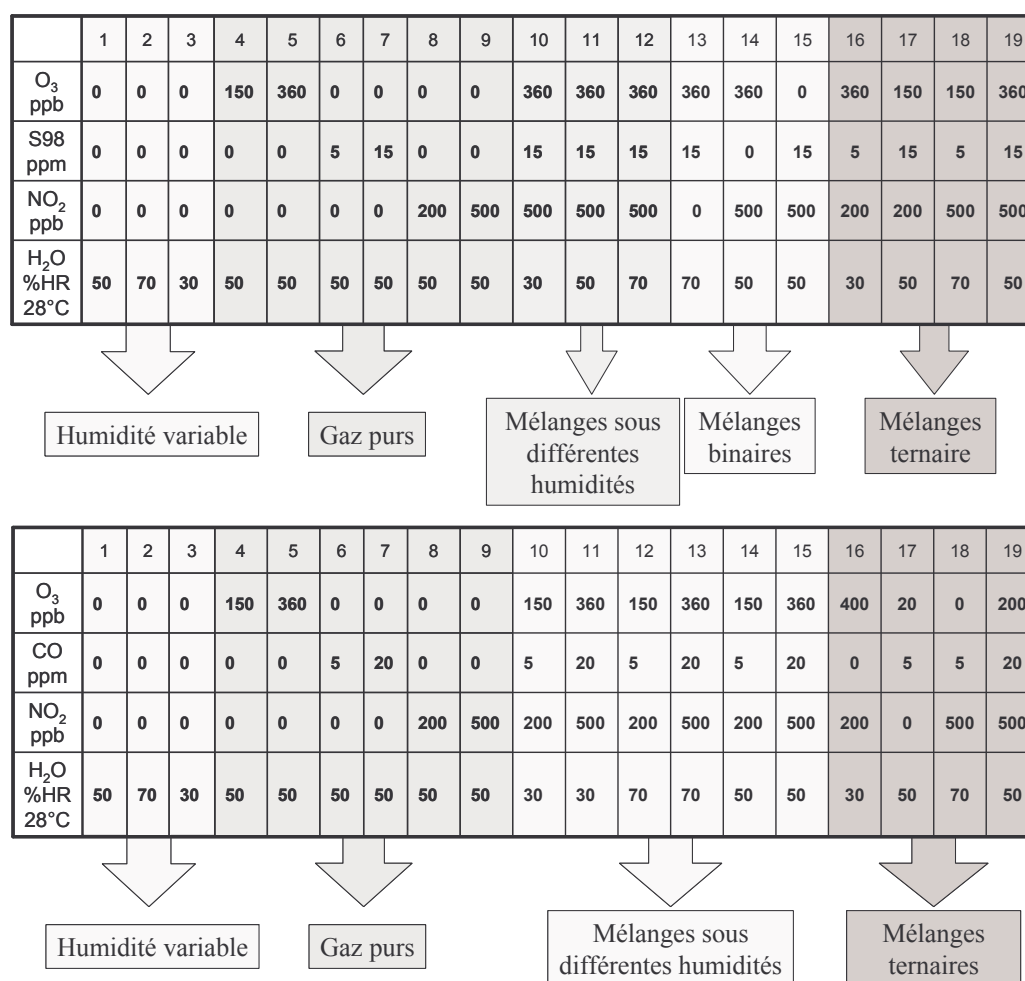


Figure 61 Deux séries de mélanges pour la caractérisation des propriétés des capteurs.

Principalement, nous avons veillé à ce que les tests aient lieu avec de l'air à humidité variable dans lequel des gaz seuls, des mélanges binaires et des mélanges ternaires ont été présentés aux capteurs.

Les consignes de concentration sont saisies par l'utilisateur. Toutefois, lors des expériences, elles sont recalculées à partir des informations fournies par les débit-mètres massiques, et sont finalement stockées dans un fichier pour exploitation.

### C.3.2.1.2 Mesures en pollution atmosphérique

Contrairement aux conditions de travail précédemment décrites, l'air ici présenté aux capteurs est prélevé à l'extérieur du laboratoire. Une partie est dirigée vers les capteurs pour les tests et la mesure de l'humidité. La deuxième partie est dirigée vers une batterie d'analyseurs environnementaux visibles sur la Figure 62 et qui fournissent les valeurs de concentration en gaz présents dans l'atmosphère. La fréquence de mesure correspond au cycle de mesure des capteurs. Les valeurs obtenues sont stockées dans un fichier informatique.



Figure 62 Photo du rack contenant les analyseurs environnementaux.

Une description du principe de fonctionnement et de la gamme de mesure des analyseurs est fournie en Annexe 2.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons été amenés à faire l'acquisition d'un PID (Photo-Ionization Detector) dont une photo est reportée sur la Figure 63.

Le principe de cet appareil est basé sur l'ionisation avec une lampe UV de 10 eV des gaz entrant dans l'appareil. Les particules ioniques ainsi produites sont attirées par des plaques porteuses de charge d'un capteur produisant alors un courant électrique. Cet appareil permet

de suivre de faibles concentrations (de l'ordre de la ppb) de nombreux gaz et notamment les Composés Organiques Volatils. L'influence de l'humidité est très faible et la réponse fournie est linéaire.

Il peut reconnaître un bon nombre de composés avec une efficacité spécifique à chacun. Par exemple, il détecte faiblement le  $\text{NO}_2$  mais absolument pas l' $\text{O}_2$ , le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CO}$ , l' $\text{O}_3$ , le  $\text{SO}_2$  et les hydrocarbures légers tels que le  $\text{CH}_4$  ou encore le  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Ce sont principalement les hydrocarbures lourds qui sont détectés.



Figure 63 Photo de l'appareil PID (Photo Ionisation Detector).

Dans le cadre de notre étude, nous l'utilisons pour obtenir une évaluation de la quantité d'hydrocarbures présents dans l'atmosphère lors d'un pic de circulation automobile. Pour s'affranchir de l'influence de la présence de  $\text{NO}_2$ , nous effectuons une petite correction consistant à soustraire sa contribution du signal du PID grâce aux informations fournies par un analyseur de  $\text{NO}_2$  indépendant.

### C.3.2.2 Le cycle de mesures

Nous cherchons ici à obtenir un maximum d'informations provenant des mesures sur capteurs. Pour cela nous étudierons les réponses des capteurs dans un domaine de températures allant de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ , domaine dans lequel les phénomènes d'adsorption et désorption des espèces gazeuses ont lieu et sont traduits par une modification des propriétés électriques.

De la même manière que cela a été réalisé pour le banc de caractérisation, il est nécessaire de chauffer les capteurs de manière à leur faire subir un palier de température. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'acquisition du signal :

- Dans le cas des capteurs MiCS, la durée d'exposition est fixée à 10 mn. Ce temps est plus court que dans le cas de nos capteurs en raison de la dynamique de ces modèles réalisés avec la technologie silicium. Nous relevons un point au bout de ces 10 mn.

Ces capteurs fonctionnent en mode isotherme. En mode de fonctionnement "pollution", le cycle de mesure sera d'un quart d'heure.

- Pour l'étude des caractéristiques de nos capteurs EMSE durant leur vieillissement, nous réalisons un palier de 25 mn à 500 °C suivi d'une descente en température pendant 5 min durant laquelle nous relevons 10 points, soit 1 point tous les 40°C. L'intervalle de mesure est alors suffisamment important pour considérer que les capteurs atteignent à chaque changement de température un régime permanent. Chaque relevé sera constitué, en mode "2 contacts" et "4 contacts", d'une mesure de conductance et éventuellement de plusieurs mesures d'impédance complexe avec des fréquences comprises entre 100 Hz et 100 kHz. Toutes les mesures seront stockées dans des fichiers.
- Pour l'exploitation de nos capteurs dans le cadre de la modélisation qui sera vue au Chapitre IV , le cycle de mesure sera constitué d'un temps de palier à 500 °C de 19,5 mn suivi d'une descente en température de 5 mn jusqu'à environ 50°C et dans un deuxième temps d'un palier de 5 mn à 50 °C suivi d'une montée jusqu'à 500 °C pendant 30 seconde. La durée du cycle de mesure est donc de 30 mn avec une acquisition effectuée durant la descente et la montée en température. Les mesures en montée de température n'ont en effet commencé à être exploitées qu'en deuxième partie du travail de thèse. Cette méthodologie de mesure est employée aussi bien pour la modélisation dans les mélanges synthétiques que lorsque nous effectuons des mesures en pollution atmosphérique réelle.

### *C.3.3 Validation du banc*

#### C.3.3.1 Evaluation de l'incertitude sur les mesures de conductance

Les mesures de tension, faites avec une carte NI 6071 E, ont une précision correcte, environ 0,1% d'après les spécifications de National Instrument, sur une large gamme de tension allant de 0,1V à 10V comme cela est indiqué sur la Figure 64.

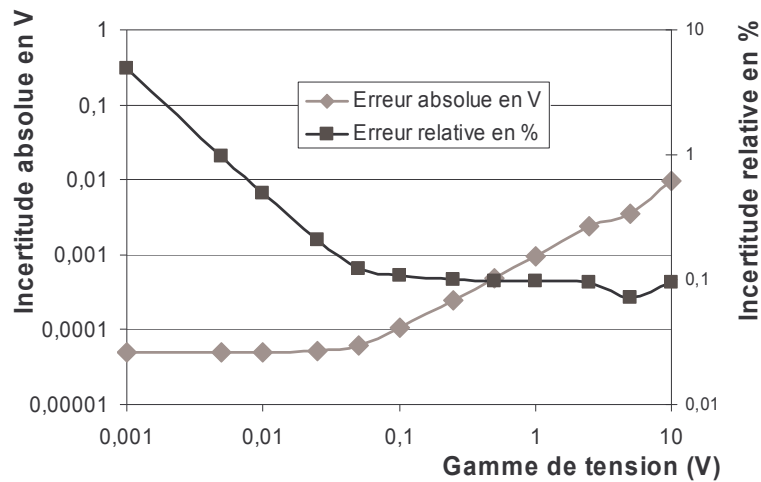


Figure 64 Précision sur la mesure de tension réalisée avec une résistance étalon.

Cette précision relativement bonne sur une large gamme de tensions vient du fait que le convertisseur analogique-numérique de la carte est précédé d'un amplificateur dont la valeur peut varier de 1 à 100 selon 8 valeurs discrètes réparties sur cette gamme. Le logiciel de mesure que nous avons développé commute automatiquement ce gain vers la valeur la plus favorable en termes de précision.

Pour la mesure de conductance à tension constante, la précision sera constante pour les mêmes raisons sur une large gamme. Toutefois, la valeur de résistance "étalon" aura une influence déterminante.

Des tests ont été réalisés avec des résistances artificielles simulant la présence d'un capteur, la résistance étalon ayant une valeur de 0,22 MOhm. Les résultats sont présentés ci-dessous sur la Figure 65.

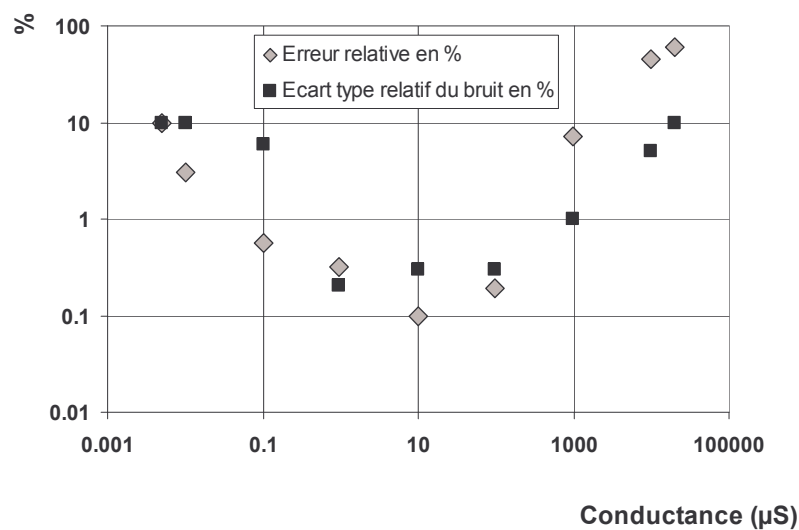


Figure 65. Erreur relative et écart type relatif au bruit en fonction de la conductance.

Ici, l'erreur relative et la différence (en %) entre la valeur réelle de la résistance et la valeur est mesurée à l'aide notre dispositif. Nous avons aussi mesuré l'écart type (en % de la mesure) du bruit de mesure. Notons que ce dernier est par la suite largement réduit en moyennant plusieurs centaines de mesures. On observe alors que, pour une valeur de résistance "étalon" donnée, on peut espérer une précision meilleure que 1 % sur au moins quatre décades.

Afin de compenser au maximum d'éventuelles erreurs de mesure et minimiser l'incertitude sur la mesure, chaque capteur d'une même série sera affecté et testé dans une même cellule.

### C.3.3.2 Evaluation des erreurs sur les concentrations

Il existe des erreurs sur les concentrations des bouteilles que nous utilisons. Pour les bouteilles commerciales, le fournisseur indique directement la valeur de l'incertitude. Pour les bouteilles fabriquées au laboratoire, nous avons calculé les incertitudes à partir des incertitudes de pesée. Dans le Tableau 6 est présenté un récapitulatif des concentrations des bouteilles utilisées ainsi que les incertitudes qui y sont associées.

	CO	NO <sub>2</sub> laboratoire	NO <sub>2</sub> commercial	(Super 98) S98	O <sub>3</sub>
Concentration	499 ppm	15.1 ppm	11.4 ppm	199.1 ppm	Gamme Sonimix
Incertitude à 95%	10 ppm	0.5 ppm	0.3 ppm	0.1 ppm	5 ppb

Tableau 6. Concentration des bouteilles et incertitudes.

Pour quantifier l'incertitude sur la mesure lors de la dilution, nous pouvons utiliser des formules dites "de propagation de l'erreur aléatoire" [161]. La fonction qui représente l'incertitude de mesure en fonction de la concentration demandée est monotone et décroissante et est étroitement liée à l'incertitude sur les débits de gaz. En effet, la plage de débit utilisable est de 0.3-3 l/h. En dessous de 0.3 l/h le constructeur ne garantit plus une mesure correcte et l'incertitude sur la mesure peut alors dépasser les 10%, valeur se répercutant sur les concentrations.

Compte tenu des incertitudes relatives des débits, on obtient une incertitude qui dépend de la concentration souhaitée. En raison de l'incertitude sur les faibles débits des débitmètres massiques, les incertitudes relatives augmentent très fortement pour les concentrations les

moins importantes de la gamme. Nous avons donc fait en sorte dans nos expériences d'utiliser des débits permettant d'avoir une incertitude de mesure relative inférieure à 5%. Sur la Figure 66, nous avons représenté les incertitudes relatives obtenues pour quelques unes des concentrations de gaz que nous avons utilisées.

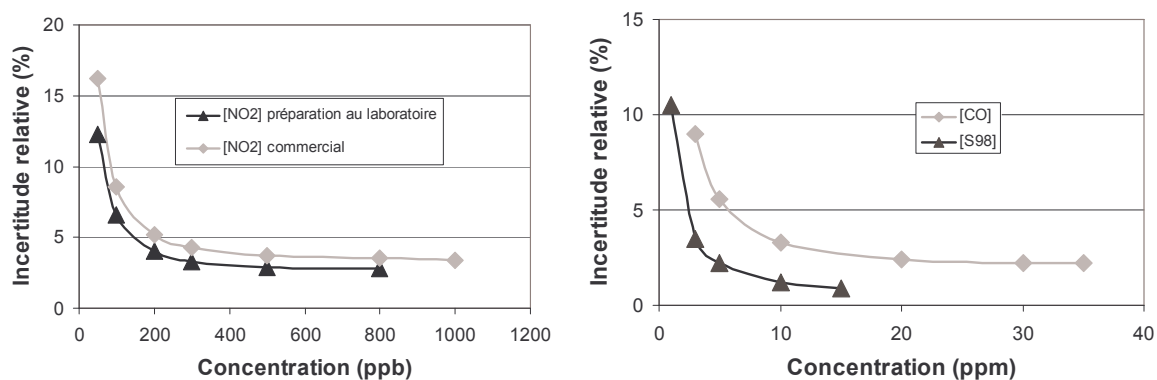


Figure 66 Incertitude relative sur les concentrations en gaz obtenues avec les bouteilles du Tableau 6.

En Annexe 3, nous avons reporté les concentrations générées par le banc et nous les avons comparées avec les concentrations fournies par des analyseurs placés en sortie du banc. Nous obtenons une bonne corrélation entre les deux valeurs dans les cas de  $O_3$  et  $NO_2$  ici représentés en tant qu'exemples.





## **Chapitre III Performances des capteurs dans les atmosphères synthétiques**

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances des capteurs dans le but de sélectionner les plus appropriés pour la mesure de pollution atmosphérique. Par la même occasion, nous testons différentes méthodes de mesures pouvant être exploitées pour cette même application. Cette étape a pour but d'augmenter et diversifier les d'informations pouvant être obtenues dans le cadre de l'utilisation d'un multicapteur.

Dans un premier temps, nous cherchons à évaluer si les effets d'électrodes ou les effets capacitifs sont susceptibles d'apporter des informations supplémentaires.

Le deuxième objectif de ce chapitre est d'obtenir, après définition des critères de performance, des capteurs présentant des qualités de détection adaptées aux gaz polluants synthétiques qui seront le monoxyde de carbone, les vapeurs d'hydrocarbures, l'ozone et le dioxyde d'azote. Les critères de performance visés sont notamment la sensibilité, la différence de réponse spécifique au gaz présenté (sélectivité) et l'évolution de ces dernières performances au cours du vieillissement des capteurs (stabilité).

Au terme de ce chapitre, nous réalisons une synthèse où nous précisons les capteurs et les méthodes de mesure retenues pour une utilisation en mesure dans des mélanges synthétiques de gaz et en pollution réelle.

## A. GENERALITES SUR LES CRITERES DE PERFORMANCE DES CAPTEURS

### A.1 Critère de performance des capteurs en monovariable

La grandeur mesurée est ici une grandeur électrique, à savoir  $G$ , conductance électrique du capteur. Sous gaz de référence, pour nous de l'air à 50% d'humidité relative à 30°C, la conductance  $G$  n'est pas nulle et prend la valeur  $G_0$ .

Le rapport entre la conductance  $G$ , grandeur extensive caractérisant le capteur, et la conductivité  $\sigma$  grandeur intensive caractérisant le matériau, est un facteur géométrique constant pour un capteur donné.

#### A.1.1 Cas des gaz réducteurs

Lorsque l'on injecte un gaz réducteur seul dans l'air ( $G > G_0$ ), on obtient généralement une réponse obéissant à la loi indiquée par l'Équation 6 :

$$G = G_0 + k * C^\alpha \text{ donc } G - G_0 = K * C^\alpha$$

Équation 6. Loi décrivant la réponse d'un capteur.

Le passage de la conductance, grandeur extensive, à la réponse relative, grandeur intensive, se fait en divisant par  $G_0$ , ce qui conduit à l'élimination du facteur géométrique. On peut donc définir la Réponse Relative en Conductance (ou en conductivité) par l'Équation 7.

$$RRC = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{G - G_0}{G_0} = \frac{K * C^\alpha}{G_0} = k * C^\alpha$$

Équation 7. Définition de la RRC.

L'intérêt de cette grandeur est qu'elle est nulle quand la concentration  $C$  est nulle et augmente de façon monotone quand  $C$  augmente.

#### Remarques :

- 1- Pour cette expression, notons que nous n'avons pas utilisé l'appellation "sensibilité". Ce terme n'est pas correct, il serait plutôt applicable au coefficient  $K$ .
- 2- La loi  $RRC = f(C)$  est rarement linéaire ( $\alpha \neq 1$ ).

- 3- La RRC n'est valable que pour une valeur de concentration donnée qui sera systématiquement précisée.

### A.1.2 Cas des gaz oxydants

Dans ce cas  $G < G_0$ , nous raisonnons en termes de résistivité,  $\rho = \frac{1}{\sigma}$ . On a alors une loi obéissant alors à l'Équation 8.

$$\rho = \rho_0 + k' * C^\alpha$$

Équation 8. Loi décrivant la réponse d'un capteur.

L'expression RRC définie par l'Équation 7 n'est alors plus appropriée.

En effet, le terme  $\frac{G-G_0}{G_0}$  devient alors négatif ou nul et tend vers  $-1$  quand C devient grand. Il devient alors difficile de comparer les performances entre gaz réducteurs et gaz oxydants.

Dans le cas des gaz oxydants, on préférera caractériser la "sensibilité" par la Réponse Relative en Résistance (RRR) définie ici par l'Équation 9.

$$RRR = \frac{R-R_0}{R_0}$$

Équation 9. Définition de la RRR.

Ce terme a alors le même comportement que le RRC dans le cas des réducteurs. Il est nul quand C est nul et augmente de façon monotone avec C.

Remarques :

$$RRR = \frac{R-R_0}{R_0} = \frac{\frac{1}{G} - \frac{1}{G_0}}{\frac{1}{G_0}} = \frac{G_0 - G}{G} \quad \text{de manière analogue à la RRC}$$

### A.1.3 Conclusion

Il peut paraître surprenant d'avoir deux critères différents suivant la nature oxydante ou réductrice du gaz mais cela est nécessaire si l'on veut pouvoir comparer les réponses relatives à un oxydant et à un gaz réducteur tant en valeur qu'en allure.

D'autres définitions de critères auraient pu être possibles :

Exemple :  $\left| \text{Log} \frac{G}{G_0} \right| = \left| \text{Log} \frac{R}{R_0} \right|$  Cette expression est nulle quand C est nul et augmente quand C augmente, que le gaz soit de nature oxydante ou réductrice.

## A.2 Incertitudes sur la mesure

Pour les résultats qui suivent, les différents types de capteurs sont systématiquement testés par lots de quatre échantillons à priori identiques. Afin, d'une part, d'écartier les capteurs au comportement aberrant et, d'autre part, d'évaluer la reproductibilité des résultats, nous calculons la moyenne sur les échantillons testés avec succès et nous associons à cette valeur moyenne un terme d'incertitude  $I_{\bar{G}}$ . Cette incertitude [161] est calculée classiquement à partir de l'écart type  $\sigma_G$  de la moyenne  $\bar{G}$  de la mesure sur les n (généralement n=4) échantillons, voir Équation 10.

$$I_{\bar{G}} = \frac{k * \sigma_G}{\sqrt{n}} \text{ avec } \sigma_G = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (X_i - \bar{X})^2}$$

Équation 10 Définition de l'incertitude sur la moyenne des n mesures.

$I_{\bar{G}}$  : Incertitude sur la moyenne des n mesures

k : Coefficient d'élargissement

$\sigma_G$  : Ecart type sur la mesure individuelle

$[\bar{G} - I_{\bar{G}}, \bar{G} + I_{\bar{G}}]$  représente l'intervalle dans lequel la valeur réelle de  $\bar{G}$  a une probabilité de 90% de se trouver. Le coefficient k qui est de l'ordre de 1,7 pour un grand nombre d'échantillons est plus grand dans notre cas car le nombre d'échantillons est faible (3 ou 4). Il est déterminé à l'aide d'une table de Student dont un extrait est représenté dans le Tableau 7.

Nombre d'échantillons	Coefficient de Student
2	6,71 : très peu significatif
3	2,92
4	2,35
...	...
50	1,68

Tableau 7. Coefficients de Student pour une probabilité de 90%.

## B. RECHERCHE DE NOUVEAUX PARAMETRES POUR LA DETECTION DES GAZ

En vue d'une exploitation par analyse multivariable, un des buts de cette thèse est de multiplier les informations susceptibles d'être apportées par les capteurs. En plus des mesures de conductances réelles à différentes températures, sur un ou plusieurs capteurs, nous avons essayé d'exploiter les résistances de contact d'une part et la composante complexe de la conductance d'autre part.

### B.1 Effets au niveau du contact entre les pistes d'or et le matériau

Ici nous cherchons, à l'aide de la méthode des quatre contacts, soit à nous affranchir d'éventuels problèmes de contact entre le matériau sensible et les électrodes, soit à exploiter un phénomène au niveau des contacts qui se traduirait par une différence entre les mesures 2 et 4 électrodes.

#### B.1.1 Mise en évidence de l'existence des résistances de contact

Des expériences prospectives réalisées avec des capteurs munis de quatre électrodes ont permis de dégager l'importance de contacts de bonne qualité pour l'obtention de signatures  $G=f(T)$  caractéristiques des gaz présentés. Ainsi l'éthanol est utilisé au laboratoire pour caractériser les capteurs  $\text{SnO}_2$  en raison de sa forte réponse se présentant sous la forme d'un pic vers 350 °C. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 67.

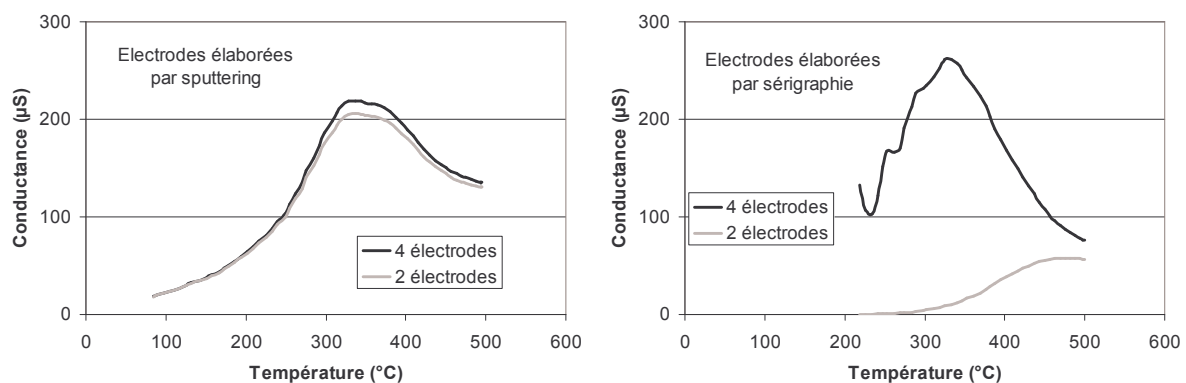


Figure 67 Caractéristiques  $G=f(T)$  de capteurs " $\text{SnO}_2$  standard 20  $\mu\text{m}$ " sous 20 ppm d'alcool.

On peut remarquer qu'avec les capteurs dont les électrodes sont des couches minces d'or, la courbe  $G=f(T)$  des capteurs est identique avec les deux méthodes de mesure et se caractérise par un pic de conductance situé aux alentours de 350 °C. Lorsqu'on réalise l'expérience avec un capteur dont les électrodes sont élaborées par sérigraphie, on observe une chute de la conductance pour les basses températures qui a pour conséquence la disparition du pic caractéristique de la présence d'éthanol. Par contre, ce dernier est toujours visible lorsqu'on utilise la méthode des quatre électrodes. Cette expérience prouve qu'il existe des problèmes de contact avec l'utilisation d'électrodes élaborées par sérigraphie, sources de résistances de contact importantes à l'interface électrode-matériau. Ces problèmes peuvent donc être évités soit par l'utilisation d'électrodes d'or en couche mince soit par une mesure à 4 électrodes. Mais cette méthode peut présenter des inconvénients :

Si l'on observe le signal obtenu avec la méthode des quatre contacts dans le cas des électrodes élaborées par sérigraphie, on voit une rapide dégradation à partir de 300 °C et l'apparition d'un bruit de mesure. Ce phénomène est dû à d'importantes impédances visibles avec la méthode des 2 électrodes. On peut alors supposer que la tension imposée aux deux électrodes extérieures est dissipée pour majeure partie dans les résistances de contact et la tension que l'on peut alors mesurer avec les électrodes internes est très faible, ce qui entraîne une dégradation du rapport signal/bruit. Ce phénomène se présente alors comme une limite de notre système de mesure.

### *B.1.2 Allure des signatures $G=f(T)$ sous ozone*

Dans le cadre des objectifs de notre application, nous avons systématiquement réalisé des mesures à l'aide de la méthode des quatre électrodes lors de la caractérisation des capteurs, ainsi que des mesures dites "classiques" avec deux électrodes. Voici présenté sur la Figure 68 un exemple de caractéristiques  $G=f(T)$  effectuées sous 350 ppb d'ozone.

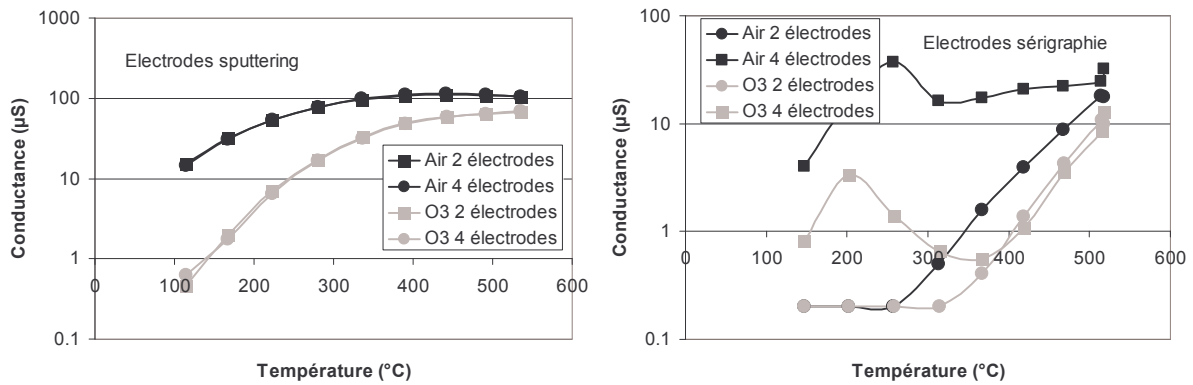


Figure 68 Caractéristiques  $G=f(T)$  de deux capteurs " $\text{SnO}_2$  20  $\mu\text{m}$ " munis de deux types d'électrodes différents sous 350 ppb d'ozone.

Pour ce qui concerne la réaction des capteurs vis-à-vis de l'ozone, on constate une baisse de la conductance et ce pour n'importe quelle température. Ce point ne nous intéresse ici que partiellement et sera approfondi un peu plus loin. De manière générale, la conductance du capteur "sérigraphie" est plus faible sous air comme sous ozone que celle du capteur équipé d'électrodes en couches minces d'or.

Dans le cas du capteur équipé d'électrodes élaborées en couches minces, on peut remarquer que les signatures  $G=f(T)$  sont identiques quelle que soit la méthode de mesure employée. On ne constate aucun effet d'électrodes. En revanche, dans le cas des électrodes réalisées par sérigraphie, on constate deux comportements différents selon que l'on emploie l'une ou l'autre méthode.

Dans le cas de la méthode "2 contacts",  $G$  décroît de manière monotone pour finalement saturer à une valeur correspondant au seuil de mesure de notre système. Lorsqu'on utilise la méthode des "4 contacts", le comportement du capteur est analogue à celui des capteurs "sputtering" entre 300°C et 500°C. Par contre, au-dessous de 300 °C, on assiste à l'apparition d'un pic de conductance présent sous air et sous n'importe quel gaz. Ce phénomène n'est pas porteur d'informations supplémentaires par rapport aux capteurs élaborés avec des électrodes "sputtering".

### *B.1.3 Evolution des sensibilités au cours du temps*

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence du type de mesure (2 ou 4 électrodes) sur le vieillissement des capteurs. L'étude exhaustive du vieillissement est effectuée plus loin dans ce chapitre. Ces mesures ont été conduites systématiquement lors des caractérisations succédant à chaque période de vieillissement. Tous les types de capteurs ont été testés.



On observe que pour tout type de capteur dont les électrodes sont des couches minces d'or, les mesures "4 électrodes" et les mesures "2 électrodes" sont identiques quelle que soit la durée de vieillissement. Pour ce qui concerne les tests avec des capteurs dont les électrodes sont réalisées avec de la pâte d'or de sérigraphie, les résultats sont reportés sur la Figure 69.

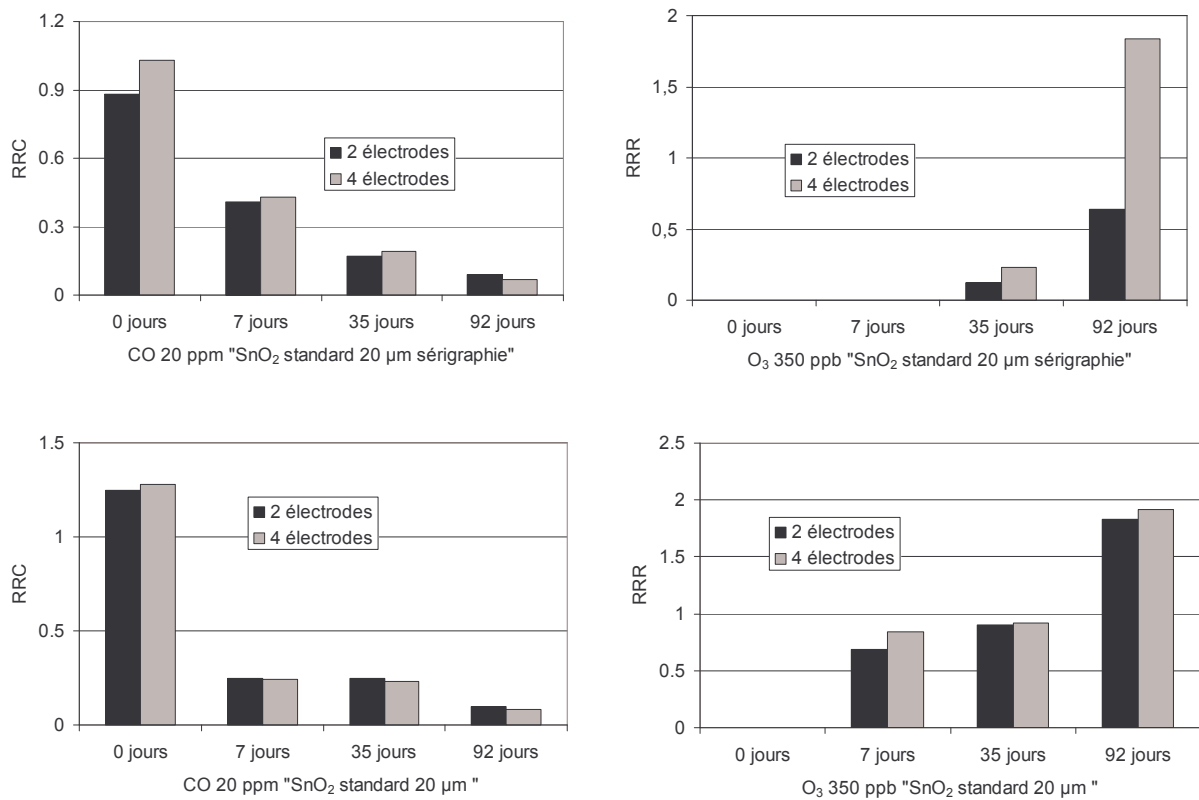


Figure 69 Réponses relatives à 500 °C des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm sérigraphie" et "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" pour plusieurs temps de vieillissement.

Dans le cas du CO, les réponses relatives sont identiques entre les deux méthodes et elles le restent au long du vieillissement.

Dans le cas de l'ozone, la réaction des capteurs est différente selon la nature du capteur. Pour les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm sérigraphie", la réponse est meilleure avec quatre électrodes et cette tendance se confirme avec le vieillissement. En revanche, on ne constate aucune différence de réponse lorsque les électrodes sont élaborées par sputtering.

### B.1.4 Conclusion

En premier lieu, nous avons constaté l'existence de résistances de contact matériau sensible-électrode avec les capteurs dont les électrodes sont élaborées par la méthode de la sérigraphie. Cette constatation est valable sous air comme sous gaz. Nous avons pu constater que ces

effets de contact apparaissent à une température inférieure à 380 °C que dans le cas des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm sérigraphie" et ne sont pas porteurs d'informations supplémentaires en matière de détection des gaz. En revanche, lorsqu'on utilise des capteurs munis d'électrodes d'or en couches minces, il n'apparaît pas de phénomènes de contact et ce pour n'importe quel matériau sensible comme pour n'importe quel temps de vieillissement. Par souci de simplicité, nous utiliserons donc ce type d'électrodes dans la suite de nos travaux.

## B.2 Effets Capacitifs

L'objectif consiste ici à évaluer les effets capacitifs pouvant avoir lieu sur nos couches sensibles dans le but de pouvoir les exploiter dans la détection des gaz. Pour cela, nous avons réalisé des mesures d'impédance complexe, en soumettant les capteurs à différents gaz.

Pour rappel, cette méthode consiste à acquérir le signal de tension aux bornes d'un capteur traversé par un courant alternatif comme le décrit la Figure 70.

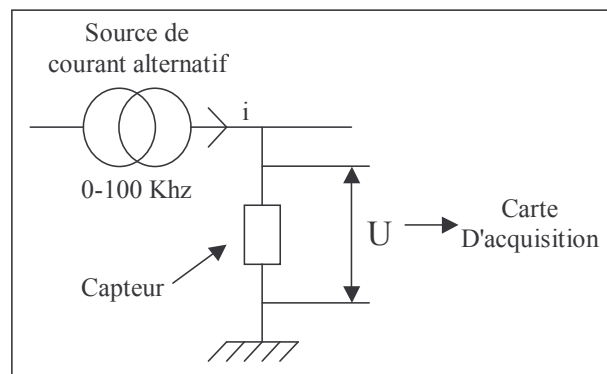


Figure 70. Schéma de principe de la méthode employée pour la mesure d'impédance complexe sur un capteur.

L'impédance complexe est constituée de deux composantes. La première correspond à l'amplitude de la tension mesurée alors que la seconde correspond au déphasage du signal mesuré par rapport au signal émis. Ces deux valeurs sont alors respectivement la partie réelle et la partie imaginaire d'un nombre complexe ayant pour nom "impédance complexe". Par calcul, il est alors possible de déterminer son module et son argument.

Ces mesures sont effectuées pour plusieurs fréquences lors des caractérisations de capteurs. Cette démarche a été en partie inspirée des résultats en matière de détection de NO<sub>2</sub> des travaux de W.Gopel [30]. Il y est montré qu'il est possible, avec une fréquence appropriée, d'augmenter la sensibilité d'un capteur SnO<sub>2</sub> élaboré avec une méthode "couche mince" vis-à-vis de NO<sub>2</sub> en utilisant la réponse fournie soit par la partie imaginaire, soit la partie réelle de

l'impédance complexe. Par ailleurs, de nombreux modèles physico-chimiques expliquent de tels effets.

### B.2.1 Comportement du module de l'impédance complexe

Dans un premier temps, observons l'influence que peut avoir la fréquence de mesure sur le module de l'impédance complexe. Les résultats sont indiqués sur la Figure 71.

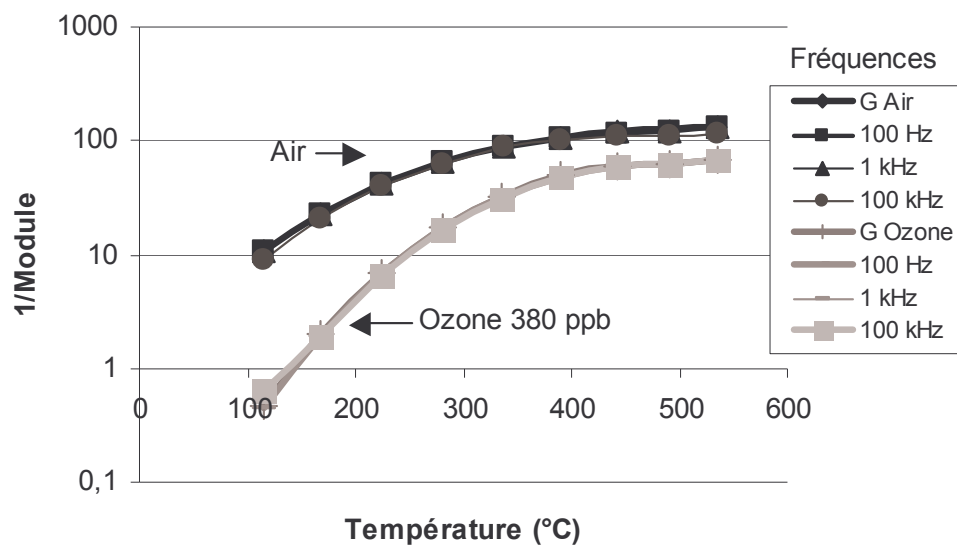


Figure 71. Signatures  $|Z|=f(T)$  pour un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm" sous air et sous ozone vieilli 3 mois pour différentes fréquences de mesure.

Dans les résultats qui précèdent, on ne s'attardera pas sur les caractéristiques des réponses des gaz mais plutôt sur l'effet de la fréquence. Sous ozone comme sous air, on constate que le changement de fréquence de mesure n'a pas d'influence sur la valeur du module de l'impédance complexe qui est alors égal à la valeur de la résistance de notre matériau.

### B.2.2 Comportement du déphasage de l'impédance complexe

Nous allons maintenant observer l'effet de la présence de gaz sur l'argument de l'impédance complexe afin de déterminer si ce paramètre présente un intérêt dans le cas de notre application de détection de gaz. Nous avons dans un premier temps observé des variations "intéressantes" de l'argument de l'impédance complexe, notamment dans le cas de l'ozone à

basse température. Voici présentés sur la Figure 72 quelques résultats que nous analysons par la suite.

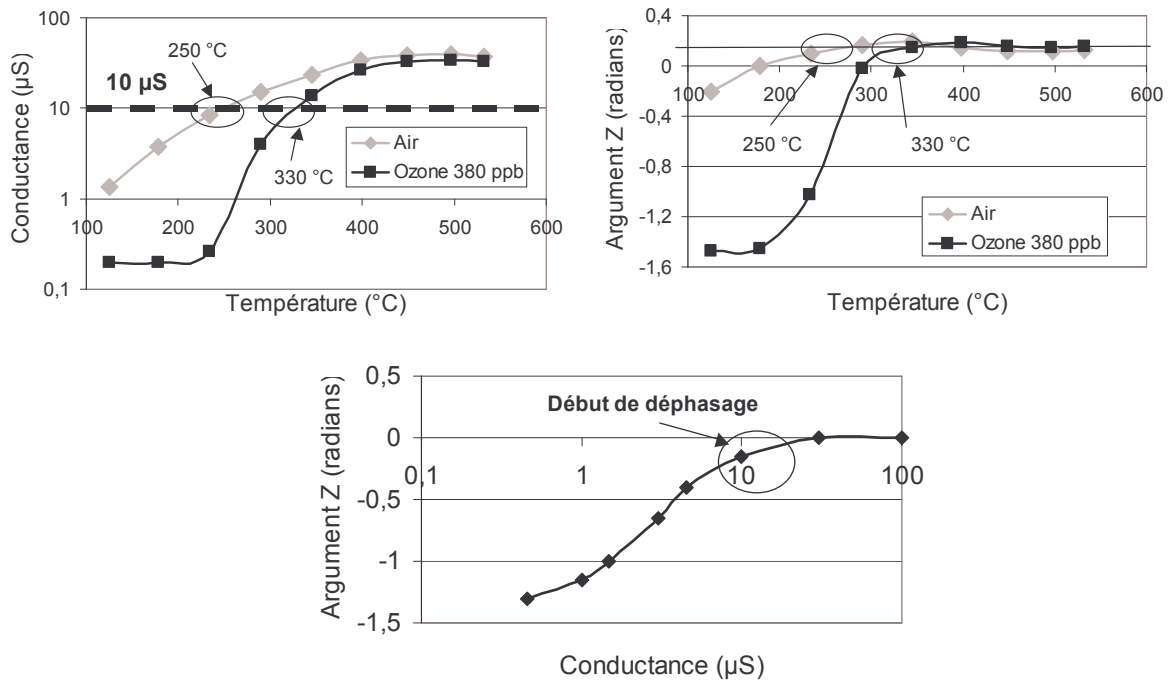


Figure 72. Conductance et déphasage (100 kHz) de la tension en fonction de la température pour un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" sous air et sous 380 ppb d'O<sub>3</sub> et déphasage en fonction de résistances étalon.

Sur la Figure 72, sur le premier graphique, on observe une diminution de la conductance lorsque l'on injecte de l'ozone. Dans le cas de l'air comme dans celui de l'ozone, la valeur de conductance atteint des valeurs inférieures à 10 μS pour des températures inférieures à 330 °C et 250 °C respectivement, comme reporté sur la Figure 72. En observant maintenant les courbes de déphasage en fonction de la température, on constate des variations spectaculaires du déphasage à basse température en présence d'O<sub>3</sub> mais aussi des variations moins importantes dans le cas de l'air. En effet, aux alentours de 200 °C, la présence de 380 ppb d'ozone conduit à faire passer le déphasage de 0 à  $-\frac{\pi}{2}$ . On peut remarquer que le début du déphasage de la tension s'effectue pour environ 250 °C dans le cas de la courbe sous air et environ 330 °C dans le cas de celle sous ozone. Dans les deux cas le commencement du déphasage correspond à une conductance de l'ordre de 10 μS.

Il semblerait alors que le déphasage corresponde à une impédance très forte, dans ce cas 10 μS, et peut-être pas à un phénomène intrinsèque au capteur lié à la présence de gaz mais plutôt à une limite de notre système de mesure.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons alors effectué des mesures de déphasage avec des résistances étalons. Les résultats sont représentés dans le dernier graphique de la Figure 72.

Comme dans le cas des capteurs, on assiste à un déphasage important lorsque la résistance mesurée augmente. Ce déphasage débute pour des conductances de l'ordre de  $10 \mu\text{S}$  et tend vers  $-\frac{\pi}{2}$  lorsque le système mesure de fortes impédances. Cette expérience montre bien que les observations de déphasage sont indépendantes du capteur et liées au système de mesure.

En fait, nous avons constaté que notre circuit de mesure comporte une capacité d'entrée parasite  $C_0$  dont la faible valeur devient non négligeable à haute fréquence et qui se comporte comme un filtre passe bas dont la fréquence de coupure est :

$$f = \frac{1}{2\pi RC_0}$$

Dans notre cas  $f = 100 \text{ kHz}$  :

$$C_0 = \frac{1}{2\pi f \times R} = \frac{1}{2\pi \times 10^5 \times 10^5} \approx 10 \text{ pF}$$

D'après ce qui précède, notre système de mesure se présente sous la forme d'un circuit  $RC_0$  dont la capacité parasite est de l'ordre de  $10 \text{ pF}$ . Selon ses spécifications, l'amplificateur opérationnel que nous utilisons présente une capacité d'entrée du même ordre de grandeur, il pourrait être à l'origine de ce phénomène capacitif parasite. Par conséquent, la mesure sera en impédance complexe d'autant plus limitée que le capteur aura une forte impédance, ce qui est le cas à basse température.

Cet effet, bien que spectaculaire est uniquement lié à notre système de mesure et n'apporte donc aucune information supplémentaire par rapport à la mesure d'impédance réelle.

### *B.2.3 Conclusion*

Finalement, nous n'avons pu mettre en évidence aucun effet capacitif exploitable avec les capteurs que nous avons testés et les concentrations de gaz choisis. En revanche, cette étude a révélé l'existence d'une faible capacité parasite de notre système de mesure suffisante pour limiter la possibilité de travail dans les hautes fréquences.

Nous avons donc, par soucis de simplicité du système, abandonné aussi la mesure d'impédance complexe.

### **B.3 Exploitation des montées en température**

Traditionnellement, l'acquisition de la conductance en fonction de la température est réalisée pendant une descente en température afin de se rapprocher de l'état stationnaire. En effet, les réponses en montée de température dépendent en général de "l'histoire du capteur". Toutefois, les courbes  $G=f(T)$  peuvent, si elles sont exploitées de façon répétable, apporter des informations supplémentaires.

#### *B.3.1 Justification de l'utilisation des montées en température*

Comme cela a été déjà mentionné lors du Chapitre I, de nombreux auteurs exploitent la modulation de température des couches sensibles. Ceci inclut l'utilisation non seulement des descentes en température mais aussi l'exploitation des montées en température. A ce titre, P.Breuil [12] s'est intéressé aux phénomènes électriques apparaissant lors de montées en température du capteur. Ces phénomènes électriques pourraient être intimement liés à des processus de désorption opérant sur le matériau après adsorption à basse température. Les processus électriques observés sont alors directement liés à l'environnement gazeux du capteur et peuvent constituer une source d'informations supplémentaires en matière de détection de gaz. Il faut noter que le temps de palier à basse température peut aussi avoir une influence sur la courbe de montée en température.

De plus, d'un point de vue technique, cette opération est largement envisageable dans notre cas où nous réalisons déjà des descentes en température.

#### *B.3.2 Définition des paramètres de montée*

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude préliminaire pour l'optimisation des paramètres de montée. Cette étude a été réalisée sous différents gaz auxquels nous nous intéressons tout au long de ce manuscrit, notamment l'ozone et les vapeurs de S98. Après avoir effectué différents tests, nous avons déterminé comme paramètres optimaux, une

montée en température d'une durée de 2 mn précédée d'un palier "froid" d'une durée de 1 mn. Ce dernier présente l'avantage d'être court, cela nous permet d'avoir pour fréquence de mesure 1 descente et 1 montée toutes les demi-heures.

### *B.3.3 Comportement des capteurs en montée de température*

En se préoccupant uniquement de l'information susceptible d'être obtenue en montée de température, observons les "sensibilités" obtenues sous S98 et O<sub>3</sub>.

Sur la Figure 73 de la page suivante, on constate que sous S98, l'apport d'information obtenu en montée de température est minime en comparaison de l'information obtenue en descente de température. En revanche, on constate que sous O<sub>3</sub>, on obtient des informations nouvelles notamment à basse température dans les cas de "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" et "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt" alors qu'il semblerait y avoir un apport d'informations plutôt dans les hautes températures dans le cas de "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>".

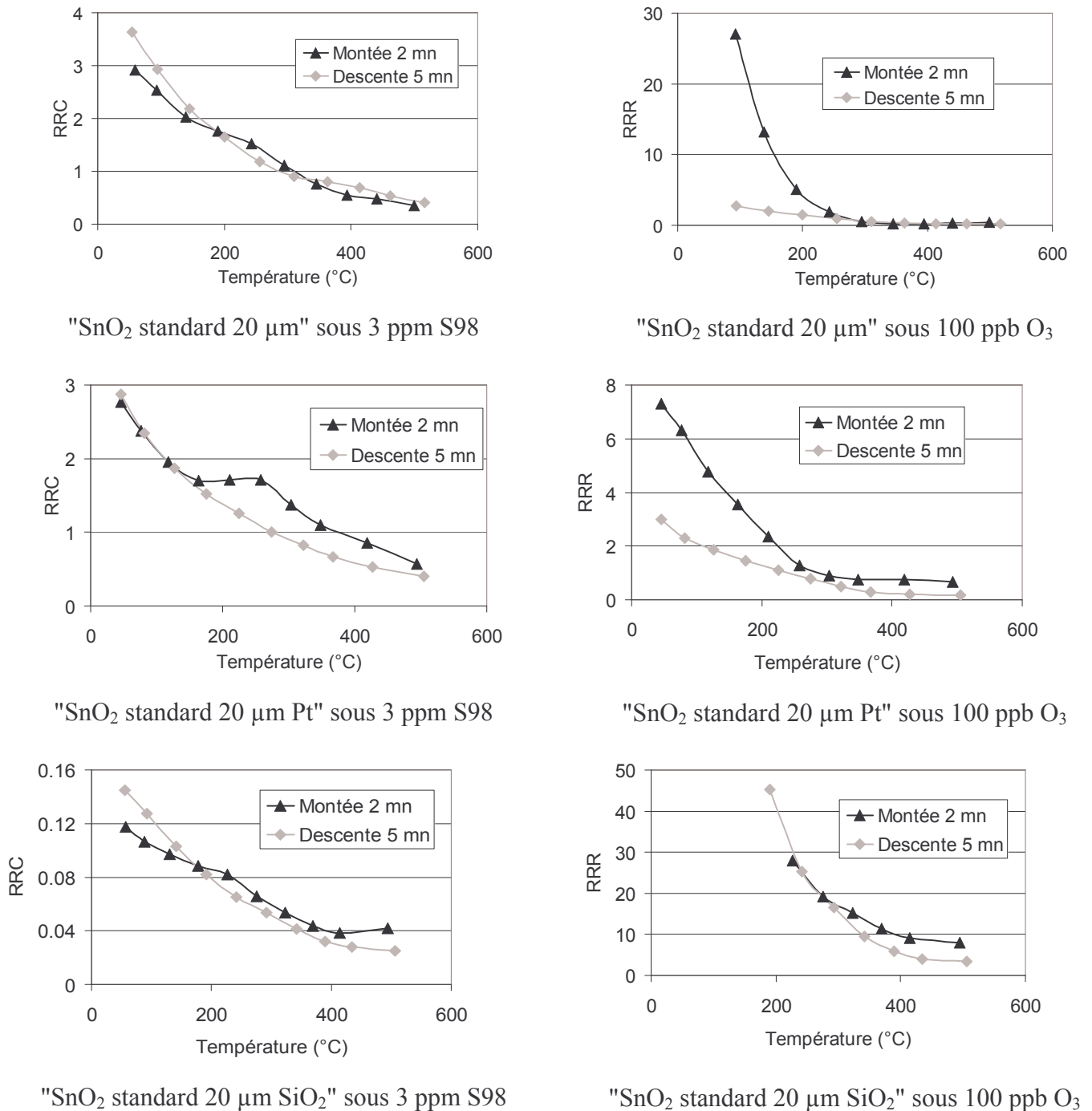


Figure 73 RRC et RRR respectivement sous 3 ppm de S98 et 100 ppb de O<sub>3</sub> lors de montées et descentes en température pour trois capteurs.

### B.3.4 Conclusion

Il semble donc intéressant d'envisager l'utilisation des montées en température dans le but d'améliorer les performances de nos modélisations. Cette étude étant intervenue qu'en dernière partie des travaux de thèse, nous n'avons pas réalisé d'étude exhaustive des propriétés des



capteurs dans les gaz purs. Toutefois ce paramètre susceptible d'apporter des informations indépendantes sera utilisé dans le Chapitre IV consacré à la modélisation.

## **C. PERFORMANCES ET ROBUSTESSE DES CAPTEURS**

Pour les études qui suivent, la méthode de mesure est classique c'est à dire que l'on utilise deux électrodes pour la mesure d'impédance réelle. Les capteurs sont testés dans des conditions de maîtrise des débits, des concentrations en gaz et du taux de vapeur d'eau sous différents polluants gazeux générés de manière synthétique.

L'originalité de ce travail est de réaliser les tests systématiquement sur quatre capteurs de même type, de manière à étudier la reproductibilité de nos échantillons et éliminer les éventuels échantillons défaillants. Ces tests seront reproduits à l'identique à différents moments de la vie des capteurs afin d'évaluer l'influence du vieillissement sur les performances. De plus, l'étude porte sur des concentrations en gaz de l'ordre de la ppm, correspondant aux valeurs réelles que l'on peut rencontrer dans l'environnement.

### **C.1 Gaz réducteurs**

Dans cette partie, où nous étudions le comportement des capteurs vis-à-vis de deux gaz réducteurs, la réponse relative correspond à la définition de type RRC, Réponse Relative en Conductance.

#### *C.1.1 Effet du monoxyde de carbone*

Ici, nous évaluons les performances des capteurs élaborés au laboratoire vis-à-vis du CO. Après avoir testé 10 types de capteurs différents vieillis durant 3 mois, nous abordons aussi l'évolution de leurs performances au cours du vieillissement. Les tests ont été réalisées avec deux concentrations sensiblement supérieures à celles observées en environnement afin de garantir l'obtention de réponses significatives.

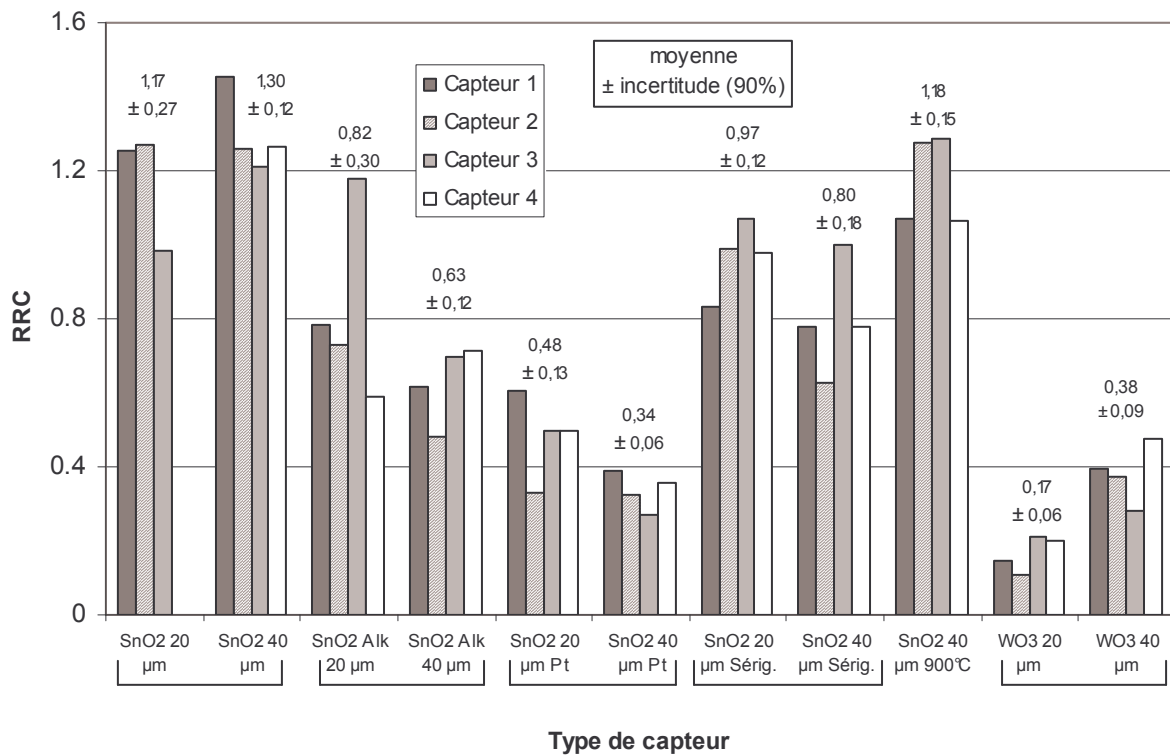


Figure 74. RRC des capteurs en présence de 20 ppm de CO à 470°C dans le cas de SnO<sub>2</sub> et à 400°C dans le cas de WO<sub>3</sub> lors d'une descente en température allant de 500°C à 100°C.

#### C.1.1.1 RRC des capteurs en début de vie, influence des paramètres d'élaboration

Dans un premier temps, nous avons réalisé un test sur chacun des types de capteurs élaborés afin d'évaluer leurs performances vis-à-vis de 20 ppm de CO, teneur élevée par rapport à celles rencontrées dans l'environnement. Pour chaque type de capteur, plusieurs prototypes ont été testés afin de se rendre compte de la reproductibilité des capteurs. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 74. Les valeurs de moyennes et d'incertitudes à 90% sont indiquées dans les histogrammes. La répétabilité entre capteurs de même type est correcte, et vu le nombre d'échantillons considéré l'incertitude sur la mesure reste acceptable.

##### C.1.1.1.1 Epaisseur de la couche sensible

D'une manière générale on peut voir que dans nos conditions de mesure il n'est pas possible de formuler des conclusions définitives concernant l'influence de l'épaisseur de la couche sensible sur la RRC des capteurs.

##### C.1.1.1.2 Capteurs "SnO<sub>2</sub> standard"

Les meilleures RRC sont obtenues avec les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard", la valeur moyenne est de 1,2 dans le cas d'une épaisseur de 20 µm et de 1,30 dans le cas d'une épaisseur de 40 µm.

#### *C.1.1.1.3 Utilisation d'une pâte élaborée à partir d'un précurseur alkoxyde*

Les capteurs "SnO<sub>2</sub> alkoxydes" semblent moins performants avec une RRC de l'ordre de 0,8 et 0,6 pour 20 et 40 µm d'épaisseur.

#### *C.1.1.1.4 Influence d'une membrane de platine de 5 nm d'épaisseur*

On constate, conformément aux résultats obtenus par P.Montméat [15], que le dépôt d'une membrane de platine semble diminuer la RRC du capteur SnO<sub>2</sub>, la valeur obtenue ici étant de l'ordre de 0,5 et 0,3 respectivement pour des épaisseurs de 20 et 40 µm.

#### *C.1.1.1.5 Utilisation d'électrodes sérigraphiées*

Lorsque l'on utilise ce type d'électrode, les performances des capteurs sont relativement proches des capteurs dits "standards". En effet, la moyenne des RRC obtenues est de l'ordre de 0,85.

#### *C.1.1.1.6 Influence de la température de recuit.*

Ici, le capteur est proche d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard" à la différence que l'élément sensible est recuit à 900°C pendant 20h au lieu de 700°C, température habituelle de recuit. On notera ici que les performances sont proches bien que légèrement inférieures ; on obtient 1,2 en réponse relative pour 1,3 dans le procédé classique. La température de recuit n'influence pas la RRC des capteurs. Il sera intéressant de se pencher par la suite sur le vieillissement de ces capteurs.

#### *C.1.1.1.7 Capteurs WO<sub>3</sub>*

On peut constater dans ce cas que les performances sont nettement moins bonnes que dans le cas du SnO<sub>2</sub>. En effet ce matériau est connu pour donner de bonnes réponses vis-à-vis des gaz oxydants [95] mais ne présente à priori aucune propriété intéressante vis-à-vis de la détection des gaz réducteurs. Les réponses relatives obtenues sont en moyenne de 0,17 dans le cas d'une épaisseur de 20 µm et de 0,38 dans le cas d'une épaisseur de 40 µm. Ceci constitue un bon résultat en termes de sélectivité du capteur WO<sub>3</sub> en vue de la détection de l'ozone.

### C.1.1.2 Evolution de la RRC des capteurs, influence des paramètres d'élaboration

Dans notre démarche nous avons fait vieillir les capteurs à 500°C au contact de l'atmosphère du laboratoire, simulant les conditions réelles de fonctionnement d'un capteur en isotherme afin d'évaluer l'évolution de leurs performances au cours du temps.

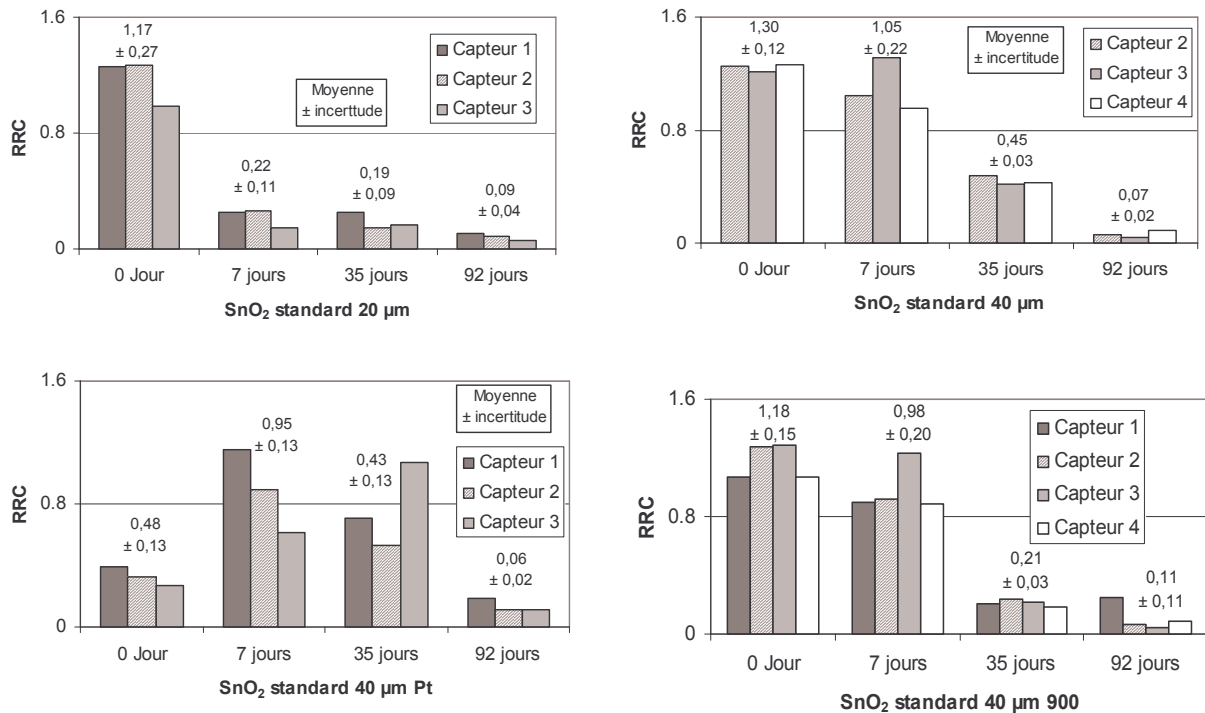


Figure 75. RRC de capteurs à 20 ppm de CO à 480°C pour différents temps de vieillissement.

Systématiquement, le temps de vieillissement entraîne la diminution de la RRC des capteurs vis-à-vis de CO, ceci pour l'intégralité des capteurs que nous avons étudiés. Sur la Figure 75, nous pouvons observer quelques résultats représentatifs. D'une manière générale, on constate que les capteurs ont des réponses relatives très réduites au bout de 92 jours de vieillissement. Ce résultat est valable pour tous les capteurs testés.

#### C.1.1.2.1 Capteurs SnO<sub>2</sub>

Dans le cas des capteurs "SnO<sub>2</sub> standards 20 µm", la RRC atteint 0,3 seulement 7 jours après leur mise en chauffe et continue à diminuer au cours du temps pour atteindre une valeur quasiment nulle correspondant à un vieillissement de 92 jours.

#### C.1.1.2.2 Influence de l'épaisseur de la couche sensible

En passant de 20 µm à 40 µm, on constate que la baisse de performances est plus lente. La RRC est encore de 0,4 après 35 jours. Malgré tout, au bout de 92 jours, la RRC à 20 ppm de CO devient quasi-nulle. De manière générale, on constate que cette influence de l'épaisseur sur le vieillissement est valable pour les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard", les capteurs "SnO<sub>2</sub>

standard sérigraphie", les capteurs "SnO<sub>2</sub> alkoxyde" et les capteur "WO<sub>3</sub>". Les résultats détaillés sont reportés dans l'Annexe 4.

#### *C.1.1.2.3 Influence d'une membrane de platine*

Les tests ont été effectués avec des capteurs aux épaisseurs de couche sensible différentes et surmontées de membranes de platine de 5 nm d'épaisseur. Pour les deux épaisseurs, la RRC passe par un maximum au bout de 7 jours pour finalement diminuer de la même manière que les capteurs standards. L'effet de la membrane de platine n'est que temporaire.

#### *C.1.1.2.4 Influence de la température de recuit*

Pour tester ce paramètre, nous avons employé des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40 μm". Comme on peut le voir sur les graphiques de la Figure 75, la sensibilité des capteurs évolue de la même manière, qu'ils soient recuits à 700 °C ou à 900 °C. La température de recuit n'a donc pas d'influence sur l'évolution de la sensibilité des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40 μm".

#### *C.1.1.2.5 Capteurs WO<sub>3</sub>*

Les capteurs "WO<sub>3</sub>" subissent les mêmes effets liés au vieillissement que ceux constatés au cours de l'étude du SnO<sub>2</sub>. La RRC au CO diminue au cours du vieillissement du capteur pour devenir quasi-nulle au bout de 92 jours.

### C.1.1.3 Comportement et évolution des courbes $G=f(T)$

L'objectif est ici de montrer ce qui, dans l'évolution des courbes  $G=f(T)$ , permettrait d'expliquer les évolutions de la RRC des capteurs. On a représenté, sur la Figure 76, les courbes  $G=f(T)$  d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40 μm" pour plusieurs temps de vieillissement. On constate que l'évolution des courbes  $G=f(T)$  se traduit par une augmentation globale de la conductance sous air et sous 20 ppm de CO. L'augmentation de la conductance sous CO ne se faisant pas dans les mêmes proportions que l'augmentation de la conductance sous air, la RRC tend donc vers 0 en fonction du temps.

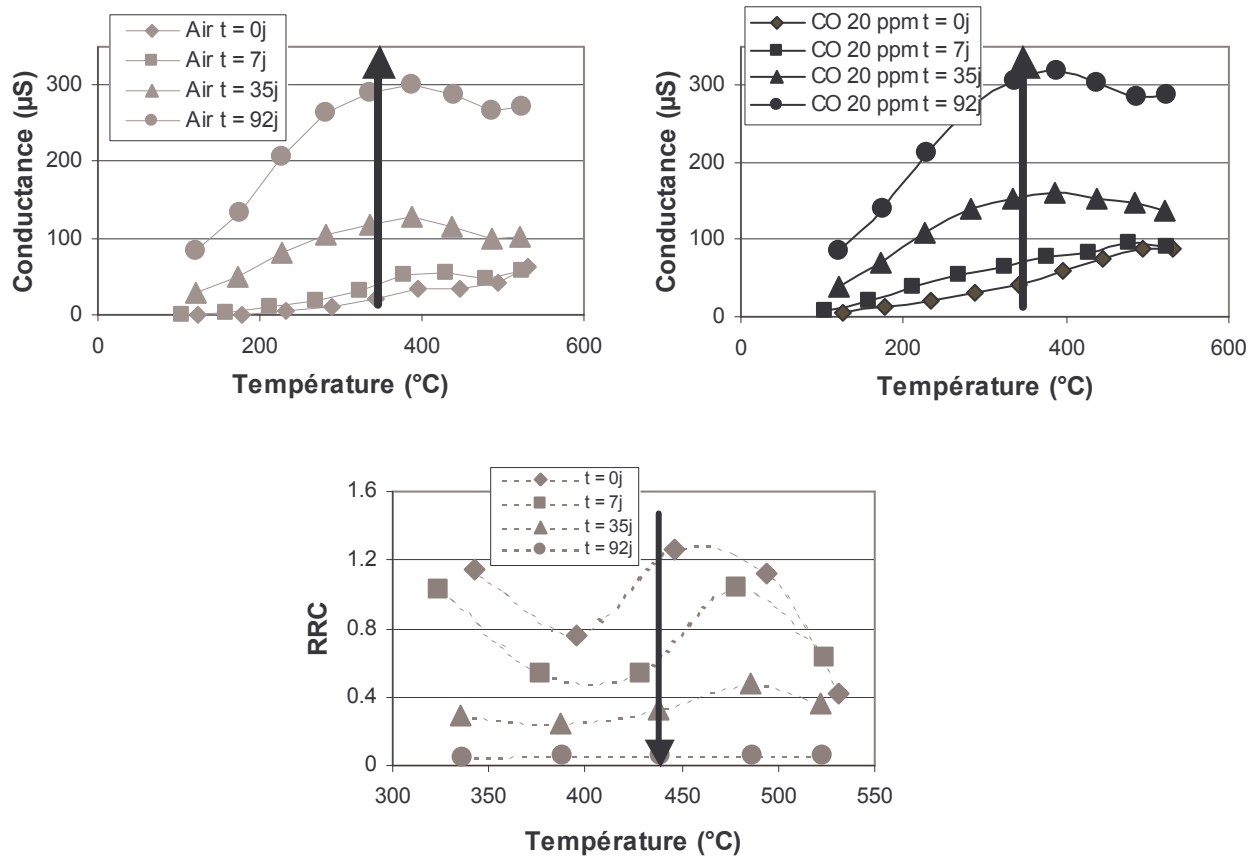


Figure 76. Evolution des courbes  $G=f(T)$  et  $RRC=f(T)$  sous CO 20 ppm au cours du vieillissement d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm".

#### C.1.1.4 Conclusion

En début de vie, la plupart des capteurs présente une réponse significative au CO. Après quelques jours de fonctionnement à 500 °C, cette réponse s'estompe pour finalement être insignifiante pour chaque famille de capteurs au bout de trois mois. Ce phénomène s'explique en partie par l'augmentation progressive de la conductance sous air. Une explication précise des phénomènes responsables de cet effet ne rentre pas dans le cadre du sujet de thèse mais les résultats ici présentés nous permettent toutefois d'estimer qu'il sera difficile d'exploiter les capteurs étudiés dans le cadre d'une exploitation environnementale où le CO est présent à de faibles concentrations.

#### C.1.2 Effet d'hydrocarbures vaporisés

Cette étude a pour but d'étudier les performances de nos capteurs vis-à-vis des hydrocarbures. Nous avons testé une dizaine de types de capteurs différents vieillis durant 3 mois. Nous

abordons ici l'étude de l'évolution des performances des capteurs au cours de leur vieillissement ainsi que leur faculté à être exploités dans des systèmes de détection du type "multicapteur".

### C.1.2.1 Justification des tests avec les hydrocarbures

Lorsque les capteurs sont soumis à du  $\text{NO}_2$  élaboré de manière synthétique, leur conductance diminue lorsque la concentration en gaz augmente comme l'indique la Figure 77. Ce test est représentatif du type de réponse obtenue pour chaque type de capteurs testé.

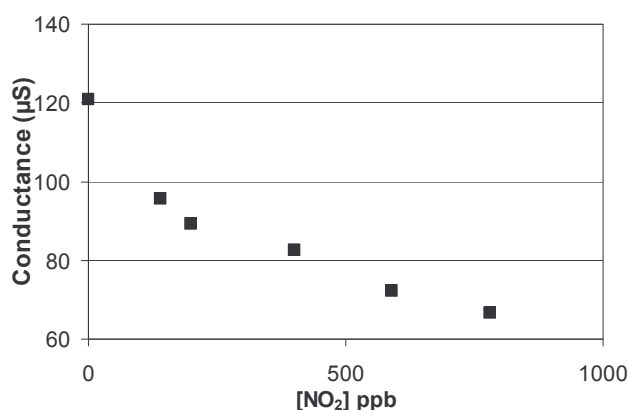


Figure 77. Conductance d'un capteur " $\text{SnO}_2$  alkoxyde  $20\mu\text{m}$ " en fonction de la concentration en  $\text{NO}_2$  à  $370^\circ\text{C}$ .

L'idée d'étudier les hydrocarbures dilués dans l'air est venue après avoir effectué des essais avec de l'air prélevé en milieu urbain et donc représentatif d'une pollution urbaine. Le principe de l'expérience est de soumettre les capteurs à cet air et de suivre l'évolution de la conductance de ces derniers au cours du temps alors qu'on mesure en parallèle les concentrations en polluants qui nous intéressent, dont notamment celle de  $\text{NO}_2$ , à l'aide d'analyseurs.

Sur la Figure 78, on remarque des corrélations entre la conductance du capteur et la concentration en  $\text{NO}_2$  de l'atmosphère. On peut notamment observer que lorsqu'il apparaît un pic de pollution qui se traduit par une augmentation de la concentration en  $\text{NO}_2$ , la conductance du capteur augmente. Ce résultat est en totale contradiction avec ce qui a pu être observé sur la Figure 77.

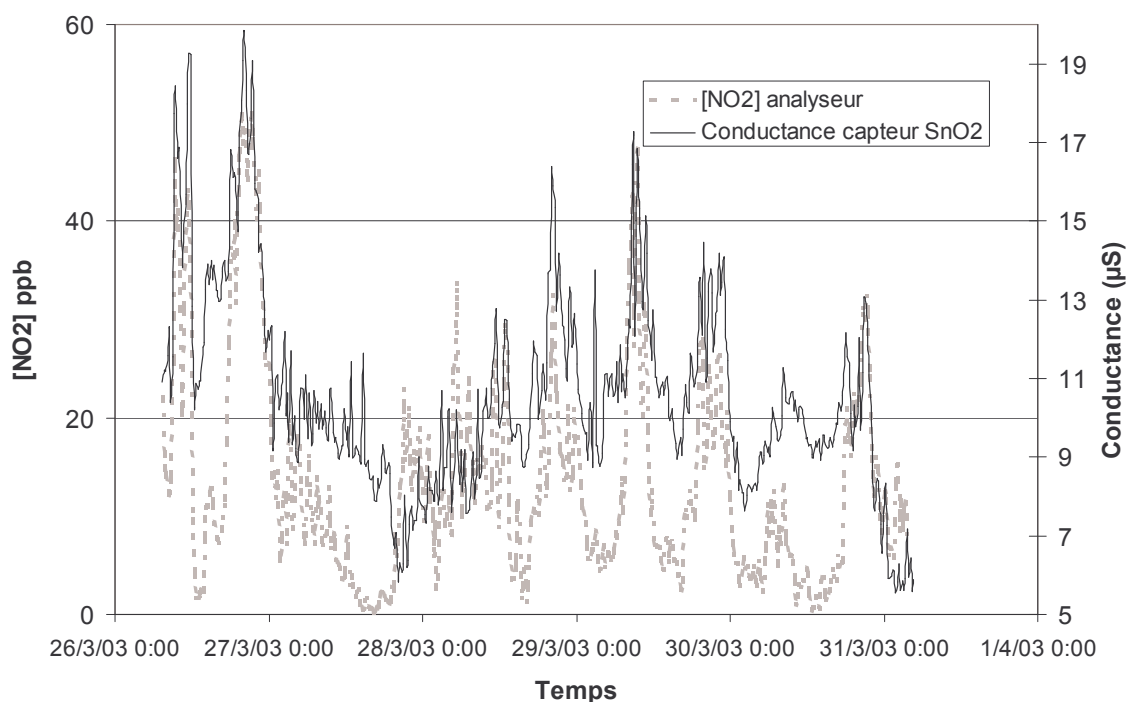


Figure 78. Evolution en fonction du temps de la conductance du capteur "SnO<sub>2</sub> alkoxyde 20 µm" n°2 et de la concentration en NO<sub>2</sub> dans l'air atmosphérique prélevé en milieu urbain sur une semaine.

Pour expliquer cet effet notons que les pics de pollution, représentés ici par l'augmentation de la concentration en NO<sub>2</sub>, sont issus du trafic automobile. En effet, ils apparaissent systématiquement le matin aux alentours de 8h et le soir aux environs de 17h. Ils sont donc probablement composés pour l'essentiel d'hydrocarbures "imbrûlés", dont les concentrations sont hélas non mesurés ni par notre laboratoire ni par les stations de surveillance réglementaires, et de NO<sub>2</sub>. Par conséquent, nous soupçonnons ces hydrocarbures d'être à l'origine de l'augmentation de la conductance des capteurs et d'avoir une influence plus importante que celle de NO<sub>2</sub> qui, lui, tendrait à diminuer la conductance de ces derniers.

#### C.1.2.2 Comportement des capteurs avec S98.

Au vu de ce qui précède, nous avons décidé d'étudier le comportement des capteurs vis-à-vis des hydrocarbures. Par soucis de simplification, nous avons choisi des vapeurs de carburant de type "Super 98". Ces vapeurs, de faible concentration, sont issues d'une bouteille d'air comprimé dans laquelle nous avons injecté une masse précise de liquide. Cette observation n'étant survenue que tard au cours de nos travaux, les capteurs testés avec ce type de vapeurs avaient déjà subi une période de vieillissement de plusieurs mois.



D'autre part, nous avons cherché à estimer les concentrations en hydrocarbures contenus dans l'air atmosphérique. Pour cela nous avons relevé l'amplitude maximale pouvant être atteinte par la conductance d'un capteur soumis à un pic de pollution et nous avons reproduit cette amplitude en présentant au même capteur une certaine concentration d'hydrocarbures vaporisés élaborés dans notre laboratoire. A l'issue de ces expériences, il a été déterminé que la concentration d'hydrocarbures pouvait varier entre 0 et 10 ppm.

#### C.1.2.2.1 RRC des capteurs en fonction de la température

Sur la Figure 79, nous avons représenté les performances de plusieurs capteurs soumis à des vapeurs de "Super 98" lors d'une descente en température.

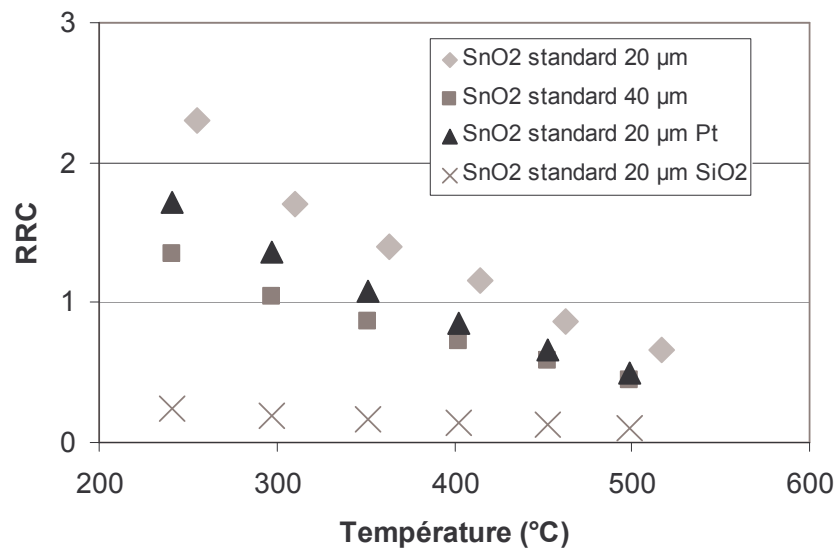


Figure 79. RRC de quatre capteurs en fonction de la température pour 4 ppm de "Super 98".

Pour les trois premiers types, la RRC est du même ordre pour chacun des capteurs avec une réponse toutefois plus forte pour le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" qui atteint une valeur de 2,3 pour une température de 250 °C. La RRC des capteurs est décroissante lorsque la température augmente. Ceci s'explique du fait que la conductance sous air diminue lorsque la température diminue pendant que la réponse sous S98 diminue, mais moins vite.

En revanche, le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" présente une réponse très faible vis-à-vis des hydrocarbures vaporisés et ce pour toutes les températures considérées. Ceci est très intéressant en termes de sélectivité du capteur car, comme on le verra plus loin, ce capteur présente des réponses correctes pour l'ozone.

#### C.1.2.2.2 RRC des capteurs en fonction de la concentration en "Super 98"

Les capteurs sont soumis à différentes concentrations de "Super 98". Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 80. D'après celle-ci, on constate que quelle que soit la concentration considérée, la RRC des capteurs est plus élevée à 250 °C que pour 500 °C. Cela recoupe le résultat précédemment établi, le généralisant pour la gamme de concentrations 0-10 ppm. On peut constater que la RRC des capteurs augmente de manière quasi-linéaire lorsque la concentration en hydrocarbures augmente.

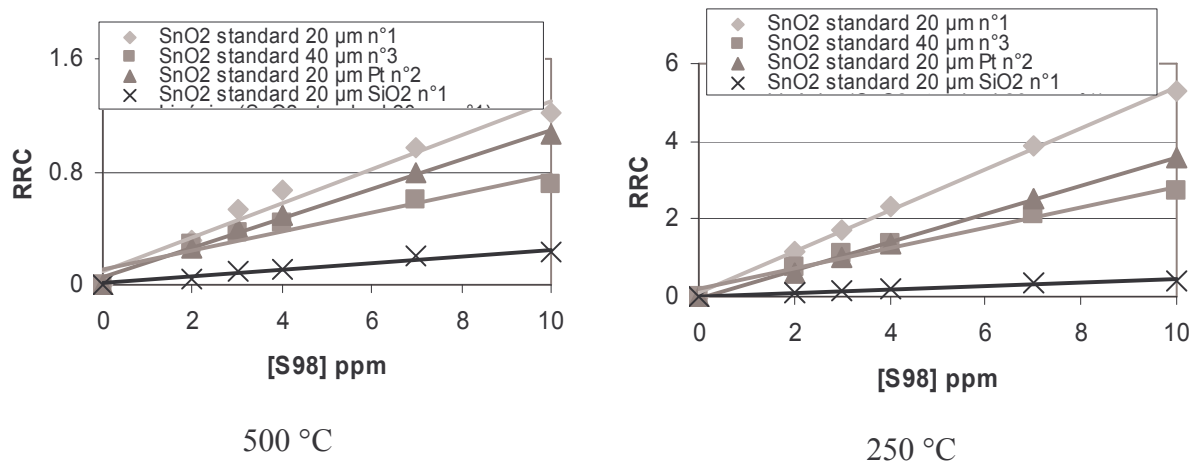


Figure 80. RRC des capteurs en fonction de la concentration en "Super 98" vaporisé dans l'air pour 500°C et 250°C.

## C.2 Gaz oxydants

Pour ce travail, où nous nous intéressons à deux gaz oxydants présents dans la pollution atmosphérique, la sensibilité sera caractérisée par la Réponse Relative en Résistance (RRR) (voir § A.1.2).

### C.2.1 Effet de l'ozone

Cette étude a pour but d'étudier l'effet de ce gaz oxydant surveillé dans le domaine de l'environnement sur différents capteurs élaborés au laboratoire. L'évolution de ces performances sera suivie au cours du vieillissement des capteurs.

D'après les premières expériences, il s'est avéré que les gaz oxydant exercent une influence importante sur le matériau sensible. Toutefois, notre matériel de mesure limite le travail aux basses températures où les conductances sous gaz oxydants peuvent devenir très faibles. L'acquisition de la conductance a donc été faite systématiquement aux alentours de 300 °C.

Cette température permet de travailler avec des valeurs de conductance sous air suffisamment élevées pour que la valeur de cette dernière, lors de l'exposition à un gaz oxydant, n'atteigne pas des valeurs proches du seuil de mesure de notre système.

### C.2.1.1 RRR des capteurs en début de vie

Au cours des procédures de caractérisation, une injection de  $O_3$  a systématiquement été réalisée avec une concentration de 350 ppb.

Dans les premières heures de fonctionnement, nous avons constaté que les RRR présentent une forte instabilité. Il est possible d'attribuer ce phénomène au fait que les capteurs ne sont pas encore stabilisés.

Sur la Figure 81, on peut observer les RRR des capteurs après 7 jours de vieillissement. Le signal s'est alors stabilisé, on considèrera ces résultats comme représentatifs des performances des capteurs vis-à-vis de  $O_3$  en début de vie.

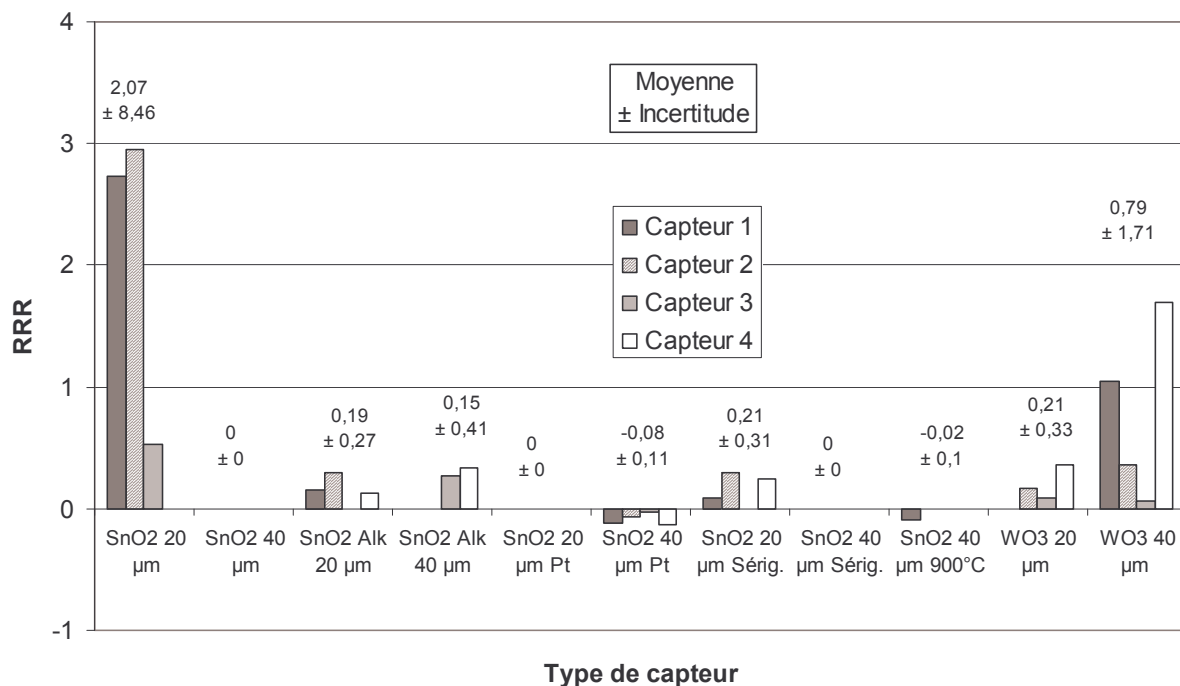


Figure 81. RRR des capteurs mesurée à 300 °C après sept jours de fonctionnement en présence de 380 ppb de  $O_3$  lors d'une descente en température allant de 500°C à 100°C.

D'après la Figure 81, seuls les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" et "WO<sub>3</sub>" présentent une RRR conséquente vis-à-vis de l'ozone ainsi que les capteurs WO<sub>3</sub>. Cependant ces résultats sont très peu reproductibles entre capteurs de même type et toute étude quantitative serait vaine.

### C.2.1.2 Evolution de la RRR des capteurs

De la même manière que pour les tests vis-à-vis de CO, les capteurs ont été soumis, durant leur vieillissement à 500°C et à intervalles réguliers, à 350 ppb d'O<sub>3</sub>. Cette opération a eu pour but d'évaluer l'évolution des performances des capteurs par rapport à ce gaz.

D'une manière générale, comme cela est présenté sur la Figure 82, malgré quelques problèmes liés à la répétabilité des expériences, on constate que la réponse relative à O<sub>3</sub> des capteurs augmente au cours du temps. Cette observation est valable pour tous les types de capteurs que nous avons testés. Cette augmentation est probablement liée à l'augmentation de la conductance sous air.

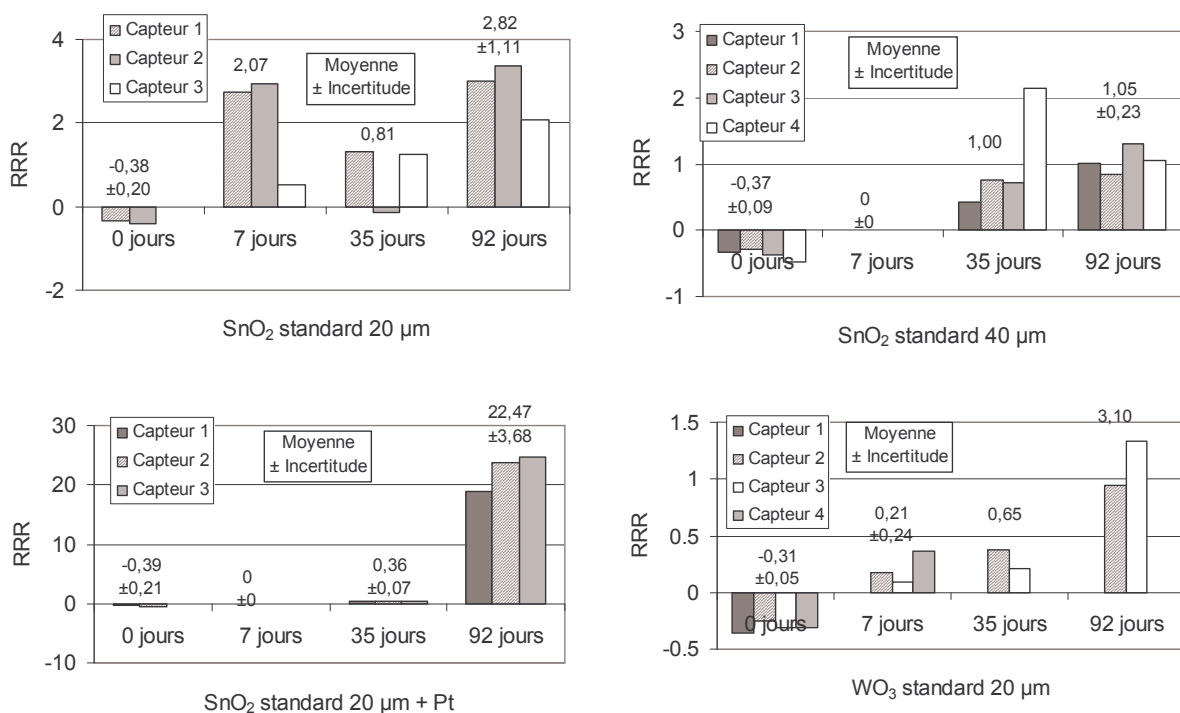


Figure 82. RRR des capteurs à 300 °C dans les premières heures de fonctionnement en présence de 380 ppb de O<sub>3</sub> lors d'une descente en température allant de 500°C à 100°C.

#### C.2.1.2.1 Capteurs SnO<sub>2</sub>

Dans le cas des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm", on s'aperçoit que la RRR vis-à-vis de O<sub>3</sub> évolue de manière aléatoire. Cependant, on constate que la tendance générale est à l'augmentation. En effet, pour un vieillissement de 92 jours, on observe les réponses relatives les plus importantes de tout le vieillissement, elles sont alors de l'ordre de 2,6.

##### C.2.1.2.1.1 Influence de l'épaisseur de la couche

Lorsque l'on passe d'une épaisseur de couche sensible de 20  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$ , on constate que la RRR évolue de la même manière que pour les autres capteurs, elle augmente au cours du vieillissement du capteur. Cependant, pour une température identique, la RRR vis-à-vis de  $\text{O}_3$  est plus faible lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche.

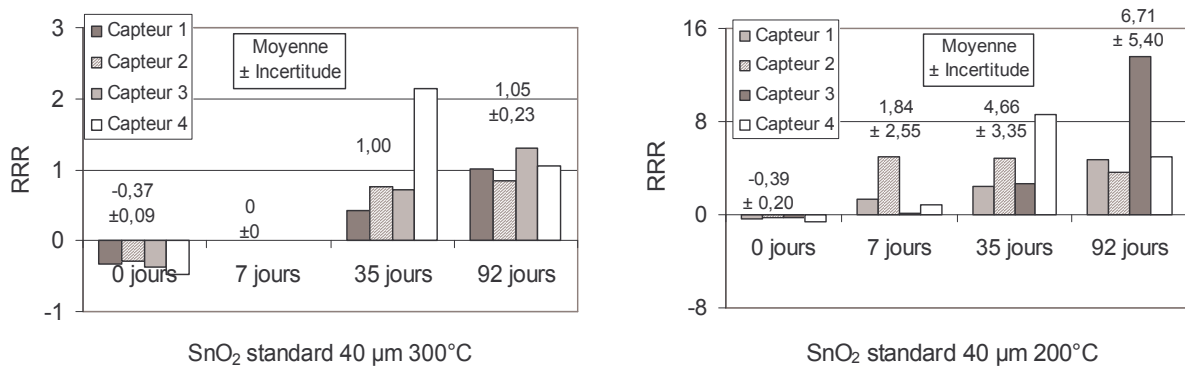


Figure 83. Sensibilités de capteurs à 380 ppb de  $\text{O}_3$  en fonction du temps de vieillissement.

Sur la Figure 83, on peut observer que pour une température inférieure, ici de l'ordre de 200  $^{\circ}\text{C}$ , la tendance à l'augmentation de la RRR en fonction du temps de vieillissement est conservée. L'avantage d'effectuer ce type de mesures réside dans le fait que la valeur de RRR est augmentée. Pour  $t = 92$  jours, la RRR moyenne est de 1,0 pour une température de 300  $^{\circ}\text{C}$  et de 6,7 à 200  $^{\circ}\text{C}$ .

#### C.2.1.2.1.2 Influence de la présence d'une membrane de platine.

De la même manière que pour des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20  $\mu\text{m}$ ", la tendance est à l'augmentation de la RRR à  $\text{O}_3$  au cours du vieillissement. D'après les valeurs de RRR observées, le vieillissement du capteur muni d'une membrane de platine est très bénéfique en ce qui concerne les performances vis-à-vis de  $\text{O}_3$ . Ceci est valable pour une température de 300 $^{\circ}\text{C}$  dans un délai de trois mois de vieillissement.

Sur la Figure 84, nous avons représenté l'évolution des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20  $\mu\text{m}$ " et "SnO<sub>2</sub> standard 20  $\mu\text{m}$  Pt" pendant une période de dix mois pour deux températures qui sont 300 $^{\circ}\text{C}$  et 500 $^{\circ}\text{C}$ .

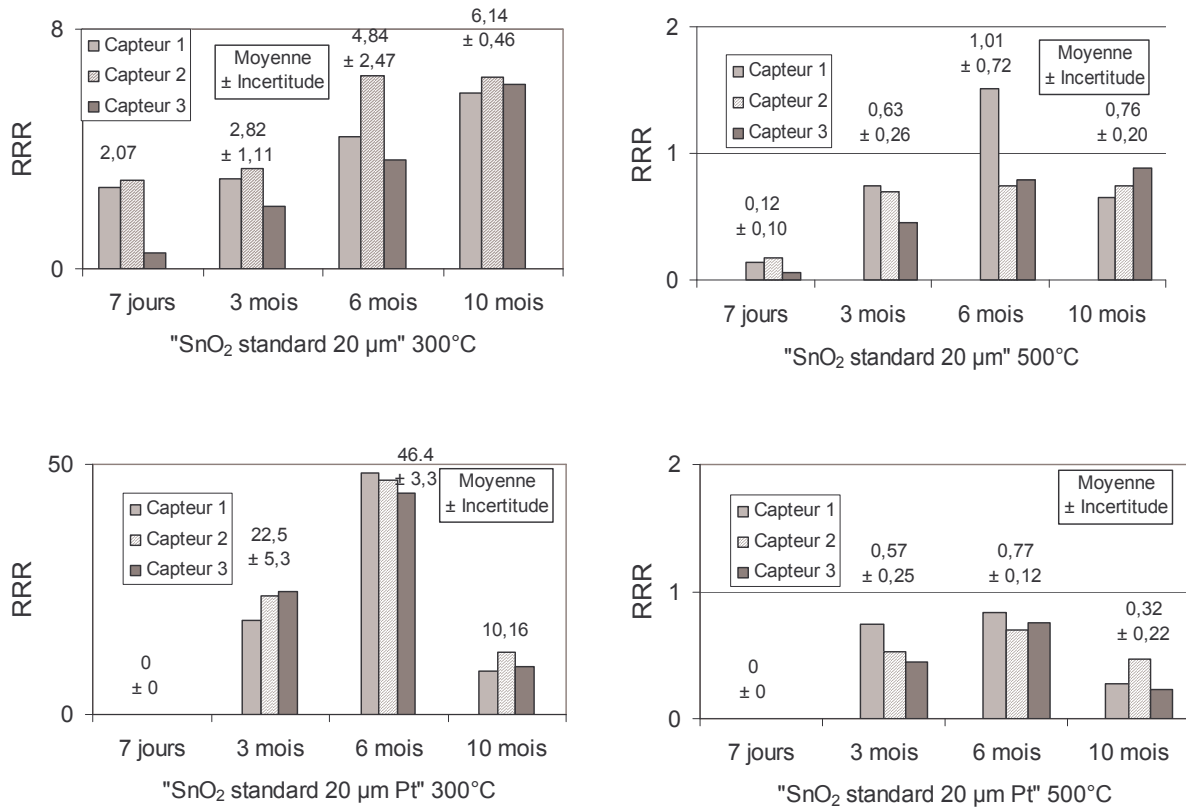


Figure 84 RRR de capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" et "SnO<sub>2</sub> standard 40 μm" à 380 ppb de O<sub>3</sub> en fonction du temps de vieillissement à 300°C et 500°C.

Dans le cas du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" on constate qu'à 300°C l'augmentation de RRR est confirmée. En revanche, pour 500°C, on constate une augmentation de RRR jusqu'à 6 mois alors qu'une légère baisse apparaît au bout de 10 mois. Cette même observation peut être faite pour les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt" à 300°C, où la baisse de RRR est très importante, et 500°C. Cependant, en comparant les valeurs de RRR, nous pouvons constater qu'à 300°C les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt" sont plus sensibles à l'ozone que les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm". Pour la température 500°C, nous constatons que cette propriété est inversée. L'ajout d'une membrane de platine a donc permis d'obtenir un capteur "sensibilisé" à l'ozone à 300°C et "désensibilisé" à 500°C.

#### C.2.1.2.2 Capteurs WO<sub>3</sub>

Comme pour les capteurs SnO<sub>2</sub>, la RRR vis-à-vis de O<sub>3</sub> est croissante au cours du vieillissement du capteur. On peut aussi constater sur la Figure 82 que la RRR vis-à-vis de O<sub>3</sub> obtenue avec "WO<sub>3</sub> 20μm", 3,6 environ, est du même ordre de grandeur que pour "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm", soit 2,6. Les capteurs WO<sub>3</sub> présentent donc une bonne sensibilité à O<sub>3</sub> après 92 jours de fonctionnement.

### C.2.1.3 Comportement et évolution des courbes $G=f(T)$

L'objectif est ici d'étudier les signatures  $G=f(T)$  au cours du temps afin de comprendre l'évolution des réponses relatives à  $O_3$  des capteurs. Sur la Figure 85, on a présenté l'évolution des signatures d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40  $\mu$ m".

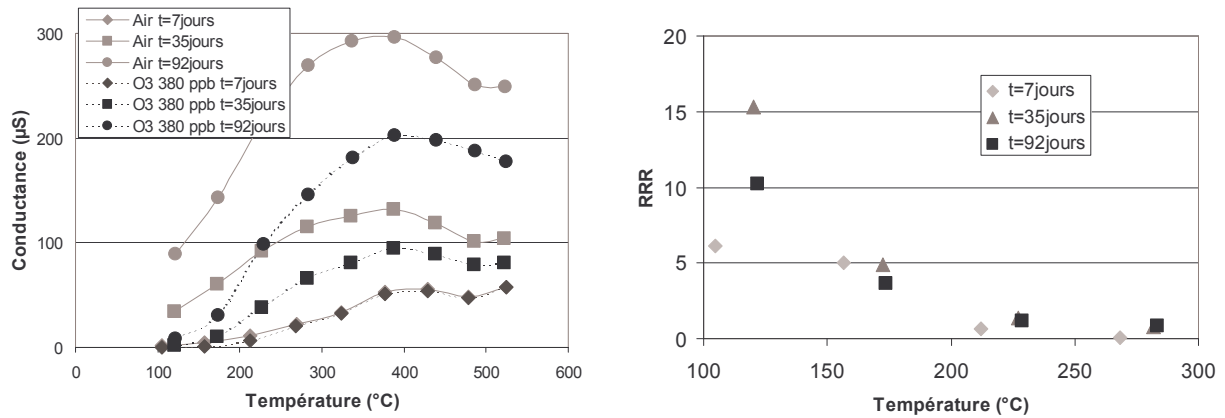


Figure 85. Evolution des courbes  $G=f(T)$  et  $RRR=f(T)$  sous air et sous  $O_3$  380 ppb au cours du vieillissement d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard de 40  $\mu$ m"

Comme cela avait déjà été montré dans le cas de l'étude du CO, on constate que la conductance sous air augmente au cours du vieillissement du capteur. De la même manière, les conductances sous  $O_3$  ont une valeur qui augmente avec la durée de fonctionnement. Cette particularité contribue à assurer la validité des mesures, défavorisée dans les basses conductances. Dans le cas particulier des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40  $\mu$ m" et comme indiqué au paragraphe 1.2.1.1, la conductance sous air de ce type de capteurs est suffisamment importante pour que la mesure soit alors réalisée pour des températures de l'ordre de 200 °C.

### C.2.1.4 Réponse des capteurs en fonction de la concentration en $O_3$

#### C.2.1.4.1 Capteurs "SnO<sub>2</sub> 20 $\mu$ m, 40 $\mu$ m et 20 $\mu$ m Pt"

Suite aux précédents résultats, nous présentons sur la Figure 90 la réponse de trois types de capteurs à diverses concentrations d'ozone.

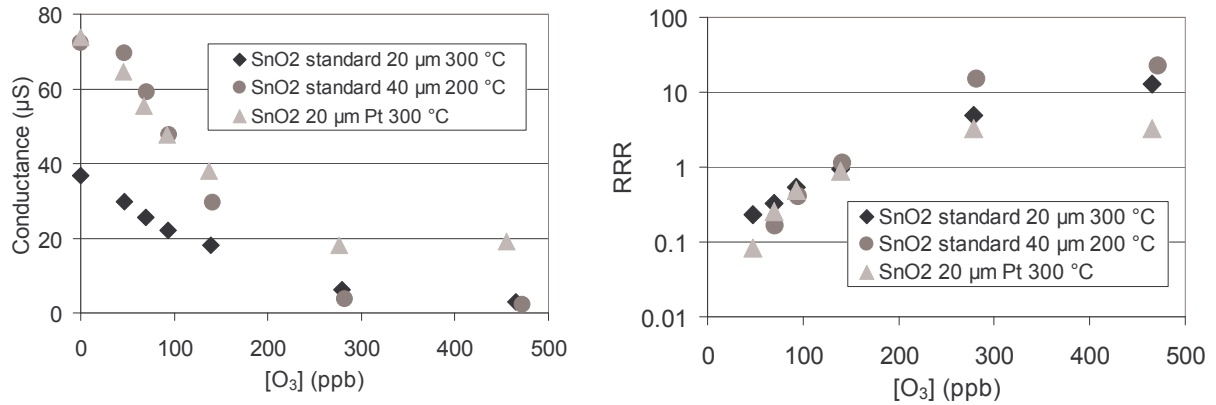


Figure 86. Conductances RRR de trois types de capteurs vieillis pendant 14 mois en fonction de la concentration en ozone.

Sur la Figure 86, on constate que la conductance des capteurs est fonction décroissante de la concentration en ozone. La réponse des capteurs est non-linéaire en fonction de la concentration. Les capteurs peuvent détecter 50 ppb d'ozone, excepté dans le cas des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm" où le changement de conductance en présence de 50 ppb d'ozone est faible et ne devient significatif qu'à partir de 80 ppb.

En ce qui concerne les RRR, on observe que l'on a deux décades entre la réponse à 50 ppb et celle à 300 ppb, ce qui est caractéristique d'un capteur performant vis-à-vis du gaz considéré. On notera que le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" donne les valeurs de RRR les plus faibles vis-à-vis de l'ozone. Cette baisse est dans la continuité de ce qui a été observé au cours de l'étude des performances de ce type de capteur pendant son vieillissement. En revanche, on obtient de bonnes RRR avec les deux autres types de capteurs.

#### C.2.1.4.2 Cas du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>"

Un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" qui n'a pas été sujet à une étude de performances pendant son vieillissement a été testé au bout de 14 mois de vieillissement.

##### C.2.1.4.2.1 Performances du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20µm SiO<sub>2</sub>"

Sur la Figure 87, nous avons présenté les résultats obtenus avec un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>", pour lequel nous avons tracé le profil de conductance et de RRR en fonction de la concentration en O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus ci-dessous sont représentatifs des quatre capteurs testés dans les mêmes conditions expérimentales.



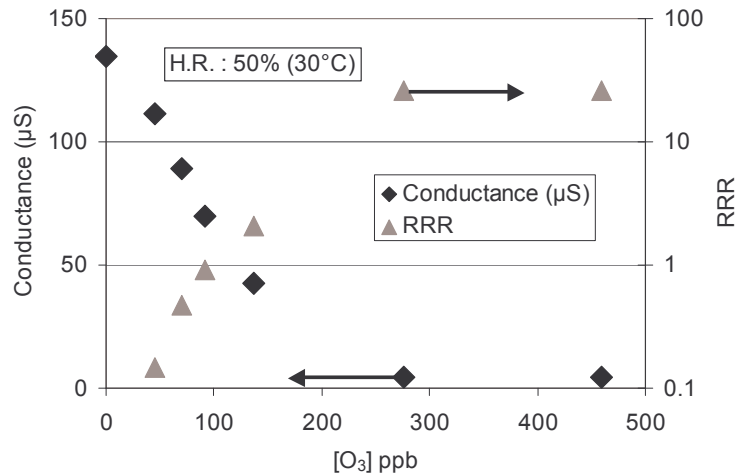


Figure 87. Conductance et RRR d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" à 300°C vieilli pendant 14 mois en fonction de la concentration en ozone.

On constate sur cette Figure 87 que la conductance sous air est très forte si on la compare au "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm". En effet, on passe de 38 à 140 µS. Une telle augmentation offre la possibilité aux capteurs de réagir par une très forte baisse de conductance à la présence d'O<sub>3</sub> et c'est le cas ici ; sur la gamme de concentrations allant de 0 à 300 ppb d'ozone, on assiste à une variation de RRR couvrant trois décades. Le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" est très sensible à l'ozone.

### C.2.1.5 Conclusion

En début de vie et après une petite période de stabilisation, on constate que la majorité des capteurs ne réagit que très peu en présence d'O<sub>3</sub>, hormis les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm". En revanche, la conductance sous O<sub>3</sub> augmente pour tous les capteurs avec le vieillissement pour donner à partir de 35 jours, des performances très intéressantes. Les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" donnent de bons résultats au bout de 14 mois de vieillissement alors qu'une baisse de la sensibilité conduit les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" à être moins sensibles, notamment pour les hautes températures. Par ailleurs, l'ajout d'une membrane de silice amplifie fortement la sensibilité à O<sub>3</sub>, rendant alors les capteurs très performants.

### C.2.2 Effet du dioxyde d'azote

Cette étude a pour but d'étudier les performances de nos capteurs vis-à-vis de  $\text{NO}_2$ . Nous avons testé 10 types de capteurs différents vieillis durant 3 mois. Nous abordons ici l'étude de l'évolution des performances des capteurs au cours de leur vieillissement.

#### C.2.2.1 Propriétés des capteurs en début de vie.

Au cours des procédures de caractérisation, une injection de  $\text{NO}_2$  a systématiquement été réalisée avec une concentration de 500 ppb. La Figure 88 représente les sensibilités obtenues vis-à-vis de ce gaz pour chacun des types de capteurs testés.

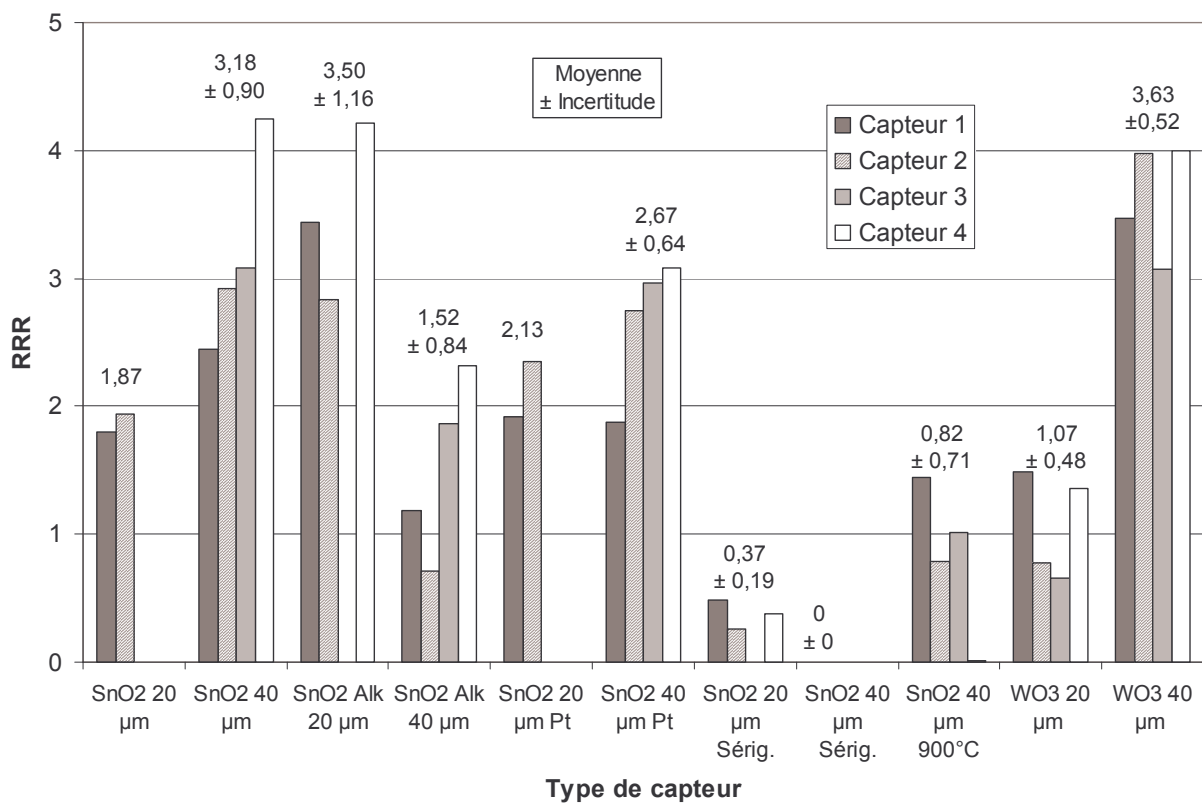


Figure 88. RRR des capteurs dans les premières heures de fonctionnement en présence de 500 ppb de  $\text{NO}_2$  prise pour une température de  $300^\circ\text{C}$  lors d'une descente en température de  $500^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

Sur la Figure 88, on remarque que, en début de vie, tous les capteurs présentent une RRR à 500 ppb de  $\text{NO}_2$  d'amplitude pouvant varier entre 1 et 4. Seuls les capteurs dont les électrodes ont été élaborées par sérigraphie ne répondent presque pas à ce gaz, nous supposons que ce phénomène est lié à des problèmes de contact aux électrodes. La répétabilité est encore moyenne, ce qui explique les fortes incertitudes.

### C.2.2.1.1 Influence de l'épaisseur de la couche.

L'influence de l'épaisseur sur les réponses des capteurs à 500 ppb de NO<sub>2</sub> dépend de la nature de ces derniers, elle est représentée sur le Tableau 8. Globalement, pour une température de mesure de 300 °C, une épaisseur plus importante entraîne une augmentation de la RRR des capteurs à 500 ppb de NO<sub>2</sub>. Seul le capteur dont la couche sensible est élaborée à l'aide d'un précurseur de SnO<sub>2</sub> présente une tendance contraire.

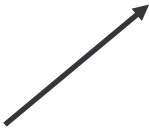


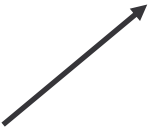
Capteur	"SnO <sub>2</sub> standard 20 µm"	"SnO <sub>2</sub> alkoxyde 20 µm"	"SnO <sub>2</sub> standard 20 µm Pt"	"WO <sub>3</sub> "
Effet				

Tableau 8. Variation de la RRR à 300°C pour 500 ppb de NO<sub>2</sub> (50% H.R.) si l'épaisseur de la couche sensible passe de 20 µm à 40 µm.

### C.2.2.1.2 Capteurs SnO<sub>2</sub>

#### C.2.2.1.2.1 SnO<sub>2</sub> standard

La pâte standard est celle qui fournit les résultats les plus intéressants vis-à-vis de la détection de NO<sub>2</sub>. Comme nous l'avons vu précédemment, avec le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm", on obtient une réponse d'environ 1,9 à 500 ppb de NO<sub>2</sub> alors qu'elle est de 3,2 dans le cas d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm".

#### C.2.2.1.2.2 Utilisation d'une pâte élaborée à partir d'un précurseur alkoxyde

Contrairement à ce qui a été constaté précédemment, les RRR sont de 3,50 dans le cas d'une épaisseur de 20 µm et 1,52 dans le cas d'une épaisseur de 40 µm. Les RRR restent cependant du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la pâte standard.

#### C.2.2.1.2.3 Influence d'une membrane de platine de 5 nm

L'ajout d'une membrane de platine sur un capteur réalisé avec une pâte standard ne modifie que très peu la réponse de ce dernier. Les valeurs obtenues sont presque identiques à celles obtenues avec le capteur standard.

#### C.2.2.1.2.4 Influence de l'utilisation d'électrodes élaborées par sérigraphie

Ce type de capteurs ne fournit presque aucune réponse significative lorsque on l'expose à 500 ppb de NO<sub>2</sub>.

#### C.2.2.1.2.5 Influence de la température de recuit

Un recuit à température de 900 °C au lieu de 700°C des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm" conduit à un abaissement de la RRR vis-à-vis de 500 ppb de NO<sub>2</sub>.

#### C.2.2.1.3 Capteurs WO<sub>3</sub>

On peut constater que les performances de ce type de capteur sont similaires à celles obtenues avec le capteur "SnO<sub>2</sub> standard". La RRR est de l'ordre de 1 pour une épaisseur de couche de 20 µm alors qu'elle est de l'ordre de 3,5 pour une épaisseur plus importante de 40 µm.

#### C.2.2.2 Evolution des propriétés du capteur au cours du vieillissement

De la même manière que pour les tests vis-à-vis de O<sub>3</sub>, les capteurs ont été soumis, durant leur vieillissement à 500°C et à intervalles réguliers, à 500 ppb de NO<sub>2</sub>. Cette opération a eu pour but d'évaluer l'évolution des performances des capteurs par rapport à ce gaz.

D'une manière générale, comme cela est présenté sur la Figure 89, on constate que la réponse au dioxyde d'azote augmente durant le début de vie du capteur pour diminuer par la suite, mais cet effet n'est pas spectaculaire, la stabilité de la réponse vis-à-vis de ce gaz reste tout à fait correcte. Cette observation est valable pour chacun des types de capteurs que nous avons testés. Nous avons présentés sur la Figure 89 quelques résultats de vieillissement représentatifs de ceux obtenus pour l'ensemble de nos capteurs.

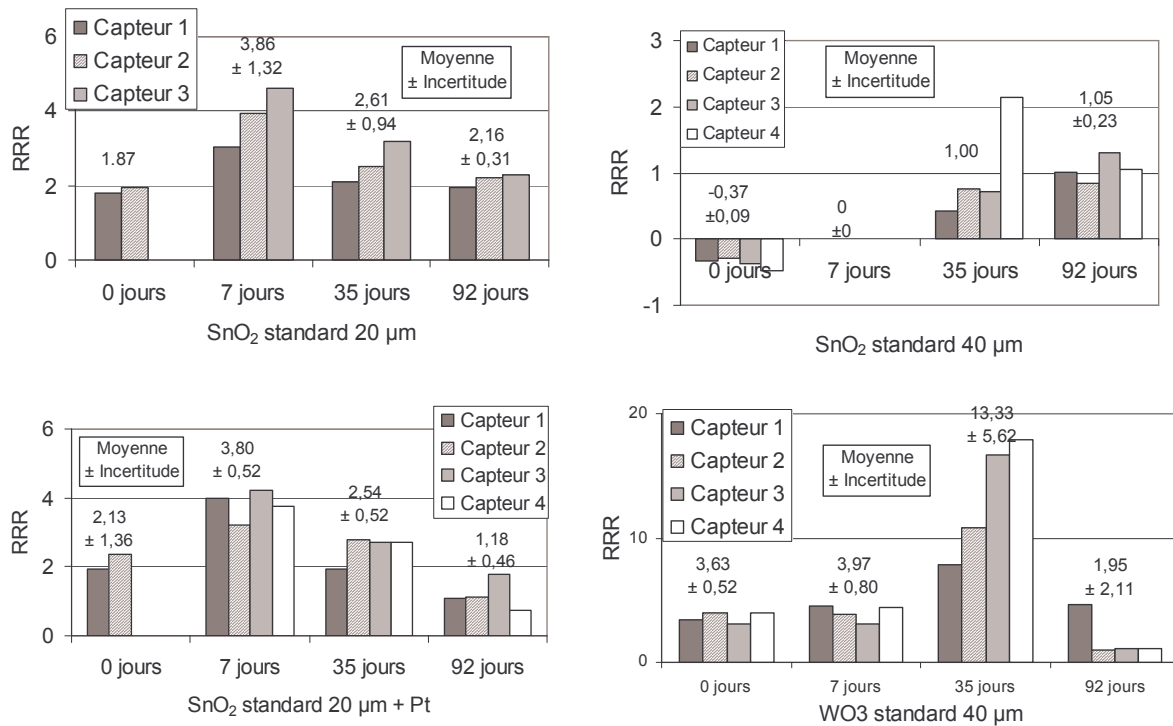


Figure 89. Sensibilités à 300°C de capteurs à 500 ppb de NO<sub>2</sub> en fonction du temps de vieillissement

### C.2.2.2.1 Capteurs SnO<sub>2</sub>

Dans un premier temps, on observe une bonne homogénéité des RRR pour les trois capteurs de type SnO<sub>2</sub>. En début de vie du capteur, la RRR à 500 ppb de NO<sub>2</sub> est de 2, elle passe ensuite par un maximum pour t = 7 jours et diminue ensuite jusqu'à t = 92 jours pour revenir à une valeur proche de 2. Vu les gammes de concentration considérées, ce résultat est intéressant en matière de détection du NO<sub>2</sub>.

#### C.2.2.2.1.1 Influence de l'épaisseur de la couche

Lorsqu'on passe d'une épaisseur de couche sensible de 20 μm à 40 μm, on constate que la RRR, en valeur moyenne, n'est que très peu modifiée. L'évolution des performances vis-à-vis de NO<sub>2</sub> est similaire pour les deux couches. En revanche, comme dans le cas de O<sub>3</sub>, les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40 μm" ont une conductance sous air suffisamment élevée pour que la mesure soit réalisée à une température inférieure à 300 °C. Dans la Figure 90, nous faisons une comparaison entre les RRR à 200 °C et celles à 300 °C. On peut observer que pour une température inférieure, ici de l'ordre de 200 °C, il y a une tendance à l'augmentation de la RRR vis-à-vis de NO<sub>2</sub> en fonction du temps. De plus, la RRR est plus importante en valeur absolue pour des températures plus basses. Pour un temps de vieillissement de 92 jours, la RRR moyenne est d'environ 2 pour une température de 300 °C alors que l'on a 10 à 200 °C.

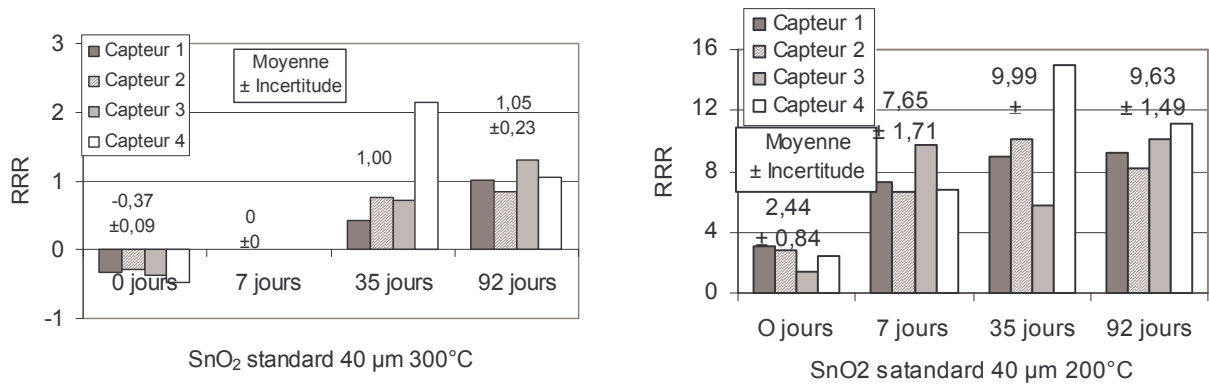


Figure 90. RRR d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40 µm" à 500 ppb de NO<sub>2</sub> en fonction du temps de vieillissement.

De la même manière, cette mesure à 200 °C est d'autant plus valable que les valeurs de conductance sous gaz oxydant ont une valeur suffisamment importante, de l'ordre de 30 µS après un fonctionnement de 92 jours, pour ne pas atteindre les limites de notre système de mesure, ce qui n'est pas le cas des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" pour cette même température où l'on se situe plutôt aux alentours de 2µS.

#### C.2.2.2.1.2 Influence de la présence d'une membrane de platine.

La RRR de ces capteurs évolue de la même manière que celle des capteurs 20 µm et les RRR sont relativement proches. L'effet de la membrane de platine n'est que très peu perceptible. Ceci constitue un résultat important si l'on considère les comportements obtenus sous CO où l'influence de la membrane était visible, notamment en début de vie des capteurs.

#### C.2.2.2.1.3 Capteurs WO<sub>3</sub>

Pour ce type de capteurs, on observe que la réponse relative à 500 ppb de NO<sub>2</sub> n'évolue que très peu dans les sept premiers jours de vieillissement. Elle s'élève au bout d'un vieillissement de 35 jours pour diminuer de nouveau à t=92 jours. De plus, il n'est pas possible de réaliser les mesures pour des températures plus faibles du fait que l'on atteint les seuils de mesure de notre appareillage. La RRR des capteurs est alors de l'ordre de 1.

#### C.2.2.3 Comportement et évolution des courbes G=f(T)

Nous avons vu dans la partie consacrée à O<sub>3</sub> que la conductance sous air des capteurs augmente au cours du vieillissement. De la même manière, cela confère au capteur la possibilité de voir sa conductance s'abaisser plus fortement dans la gamme de mesure de notre appareillage lorsqu'on lui présente un gaz de nature oxydante. En termes d'amplitude de

réponse, l'effet de  $\text{NO}_2$  est d'une manière générale moins important que celui de  $\text{O}_3$ . Comme pour  $\text{O}_3$ , au cours du vieillissement, l'augmentation de la conductance sous air prend le pas sur l'amplitude de la réponse au gaz et il en résulte une baisse de la RRR des capteurs. Avec un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 40  $\mu\text{m}$ ", on peut effectuer les mesures à plus basse température et ainsi augmenter les valeurs de réponse relative des capteurs SnO<sub>2</sub>.

#### C.2.2.4 Réponse des capteurs en fonction de la concentration en $\text{NO}_2$ .

##### C.2.2.4.1 Capteurs "SnO<sub>2</sub> 20 $\mu\text{m}$ , 40 $\mu\text{m}$ et 20 $\mu\text{m}$ Pt".

Suite aux précédents résultats nous présentons sur la Figure 91 la réponse de trois types de capteurs différents à diverses concentrations d'ozone. Les résultats présentés ci-dessous sont représentatifs de l'ensemble des résultats obtenus et jugés intéressants du point de vue des performances de détection recherchées.

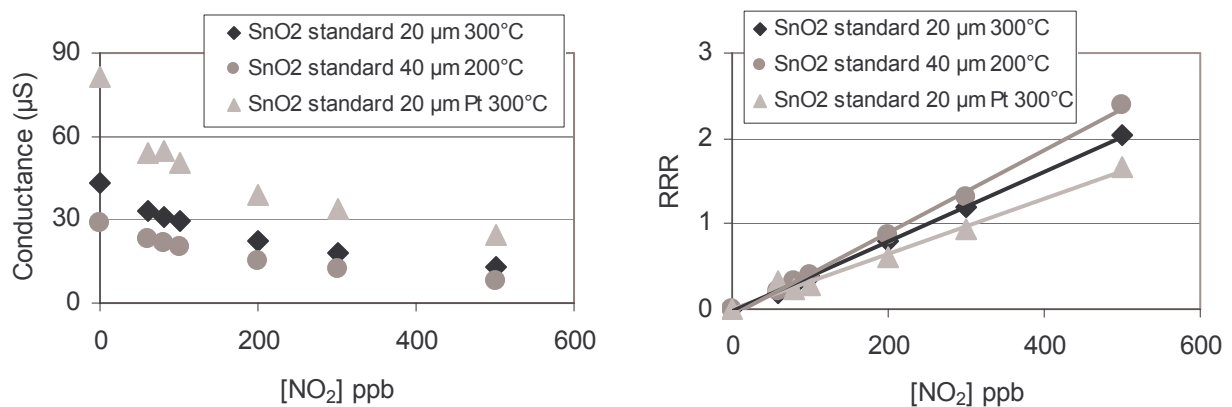


Figure 91. Conductances et RRR de trois capteurs de types différents en fonction de la concentration en ozone.

Sur la Figure 91, on constate que la conductance des capteurs est fonction décroissante de la concentration en  $\text{NO}_2$ . Les capteurs SnO<sub>2</sub> répondent de manière similaire à la présence de  $\text{NO}_2$ . En ce qui concerne les RRR, on constate que la réponse est linéaire en fonction de la concentration et que les amplitudes identiques que ce soit pour les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20  $\mu\text{m}$ " ou pour les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 40  $\mu\text{m}$ " ou encore le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20  $\mu\text{m}$  Pt".

##### C.2.2.4.2 Cas du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 $\mu\text{m}$ SiO<sub>2</sub>"

###### C.2.2.4.2.1 Réponse relative du capteur à la présence de $\text{NO}_2$ .

Sur la Figure 92, nous avons présenté les résultats obtenus avec un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" pour lequel nous avons tracé le profil de conductance et RRR en fonction de la concentration en NO<sub>2</sub>.

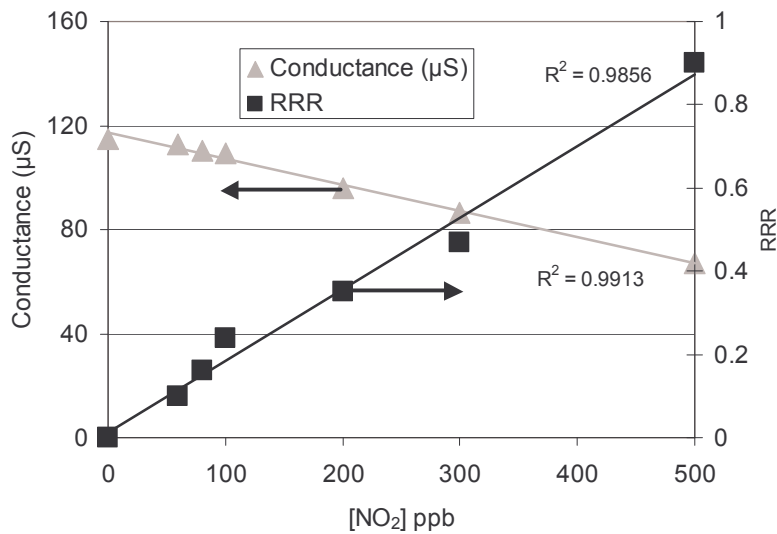


Figure 92. Conductance et sensibilité d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" à 250 °c vieilli pendant 14 mois en fonction de la concentration en NO<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus ci-dessus pour un capteur sont représentatifs des quatre capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" testés dans des conditions expérimentales identiques.

On peut constater ici que la réponse à la présence de NO<sub>2</sub> est très faible. Cette réponse est cependant une fonction linéaire de la concentration en NO<sub>2</sub>, contrairement à ce que nous avons constaté dans le cas de O<sub>3</sub>. Pour 500 ppb de gaz, l'amplitude de la réponse est proche de 1, le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>", ne réagit que très faiblement à la présence de NO<sub>2</sub> si on compare la réponse obtenue en présence de O<sub>3</sub>, qui est dans ce cas de l'ordre de 25.

#### C.2.2.4.2.2 Evolution de la conductance sous air au cours des injections de dioxyde d'azote.

Sur la Figure 93, nous avons représenté la conductance sous NO<sub>2</sub> et celle sous air obtenue après injection de la concentration en NO<sub>2</sub> indiquée par l'abscisse correspondante.



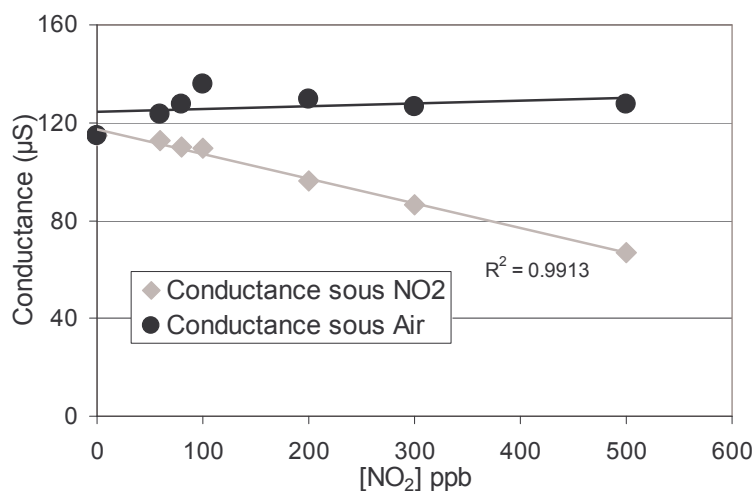


Figure 93. Conductances sous air et sous NO<sub>2</sub> d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20µm SiO<sub>2</sub>" à 430 °C vieilli de 14 mois en fonction de la concentration en NO<sub>2</sub> injectée.

Contrairement à ce qui avait été constaté dans le cas de l'ozone, ici la conductance du capteur retrouve sa valeur initiale entre les différentes injections de NO<sub>2</sub>. L'effet de NO<sub>2</sub>, négligeable en comparaison de celui de O<sub>3</sub>, est parfaitement réversible.

#### C.2.2.5 Conclusion

La majeure partie des capteurs testés vis-à-vis de NO<sub>2</sub> fournissent une réponse. On notera, en règle générale, que cette réponse est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche sensible est grande. Lorsqu'on fait vieillir les capteurs, la réponse vis-à-vis de NO<sub>2</sub> évolue, suite à l'augmentation de la conductance sous air. Cependant, nous obtenons des capteurs aux performances variables, plus ou moins réactifs pour NO<sub>2</sub>. Etant donné que le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" est très réactif à O<sub>3</sub> et l'est beaucoup moins en présence de NO<sub>2</sub>, on peut dire qu'il présente une sélectivité à O<sub>3</sub> en présence de NO<sub>2</sub>.

### C.3 Comportement des capteurs dans les mélanges de gaz

Cette partie du travail a pour objectif de reprendre ce qui a été fait précédemment mais cette fois-ci, nous nous intéressons au signal des capteurs dans des mélanges de gaz. La définition de la réponse relative correspondra ici à la Réponse Relative en Conductance (RRC) pour un mélange donné.

### C.3.1 Comportement des capteurs vis-à-vis de CO en présence de gaz oxydants

L'expérience consiste à ajouter aux 20 ppm de CO un mélange de gaz oxydant composé de 145 ppb d'O<sub>3</sub> et de 500 ppb de NO<sub>2</sub> afin d'évaluer l'importance de l'effet de ces derniers en comparaison de l'effet du gaz réducteur. Voici quelques résultats importants représentés sur la Figure 94.

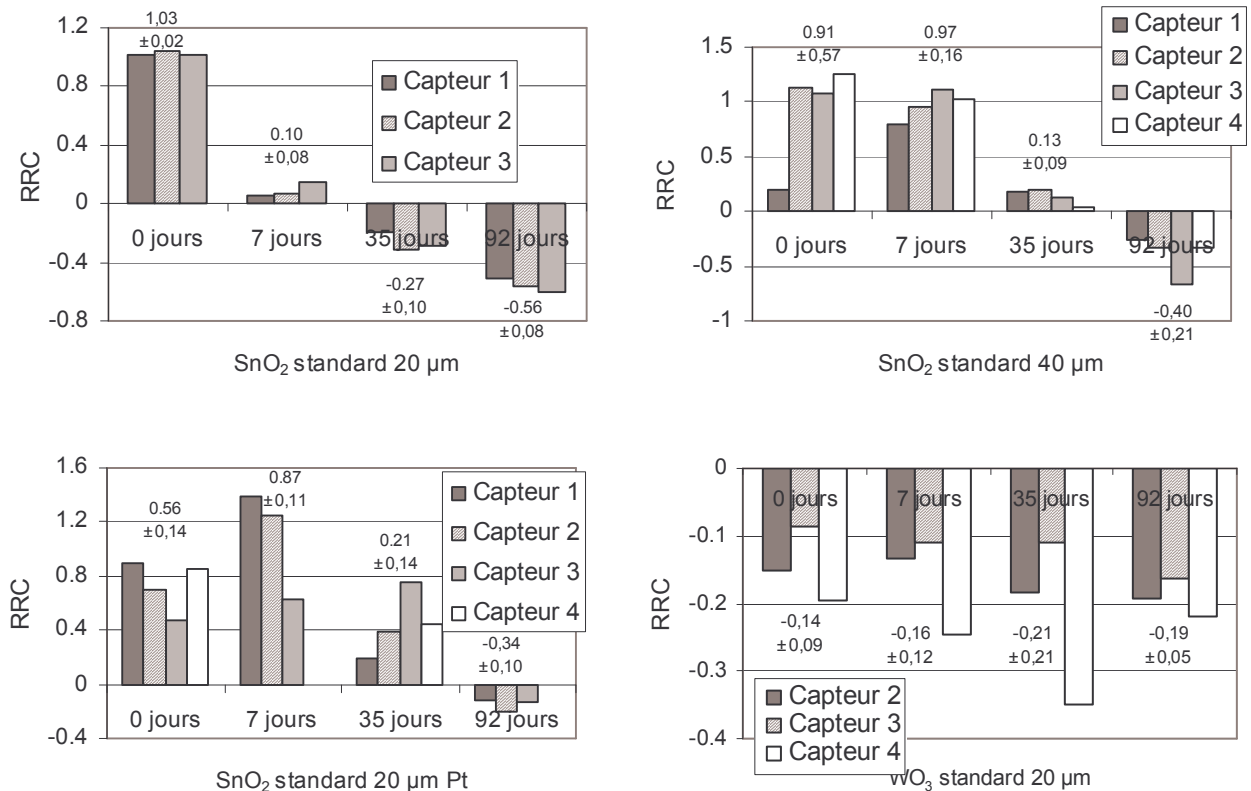


Figure 94 Effet de la présence de gaz oxydants en présence de 20 ppm de CO à 480 °C.

Concernant le capteur "SnO<sub>2</sub> standard", on remarque que rapidement au cours du vieillissement du capteur, la réponse relative au CO diminue et l'effet des gaz oxydants devient prépondérant. En comparant respectivement les résultats obtenus à la Figure 75 et à la Figure 94, on constate que la prépondérance de l'effet des oxydants intervient lorsque la réponse relative au CO 20 ppm pur est devenue très faible.

Pour exemple, on voit que dans le cas du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm", l'effet des gaz oxydants devient prépondérant dès le septième jour de vieillissement alors que dans le cas d'une couche de 40 μm, l'effet des gaz oxydants n'est visible qu'à partir d'un vieillissement de 92 jours. En effet, on a constaté que pour ce type de capteur, la RRC au CO 20 ppm diminue plus lentement en fonction du temps. Pour les capteurs "WO<sub>3</sub>", on constate que la RRC au CO est complètement masquée par la présence des gaz oxydants et ce, dès le début de

vie des capteurs. Finalement, on se rend compte que les capteurs vieilliss, lorsqu'ils sont soumis à un mélange oxydant-CO, réagissent par une baisse de la conductance, traduisant ainsi le fait que l'effet produit par la présence de CO est négligeable en comparaison de celui des gaz oxydants.

### C.3.2 Réponse des capteurs à l'ozone en présence de gaz réducteurs

Cette partie concerne le fonctionnement des capteurs en présence d'ozone mais aussi de gaz réducteurs tels que les hydrocarbures volatils présents dans l'air. Les capteurs testés ici ont été vieilliss pendant huit mois, et font partie d'une série différente des capteurs testés sous CO. Cette série comporte un type supplémentaire de capteurs : "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>".

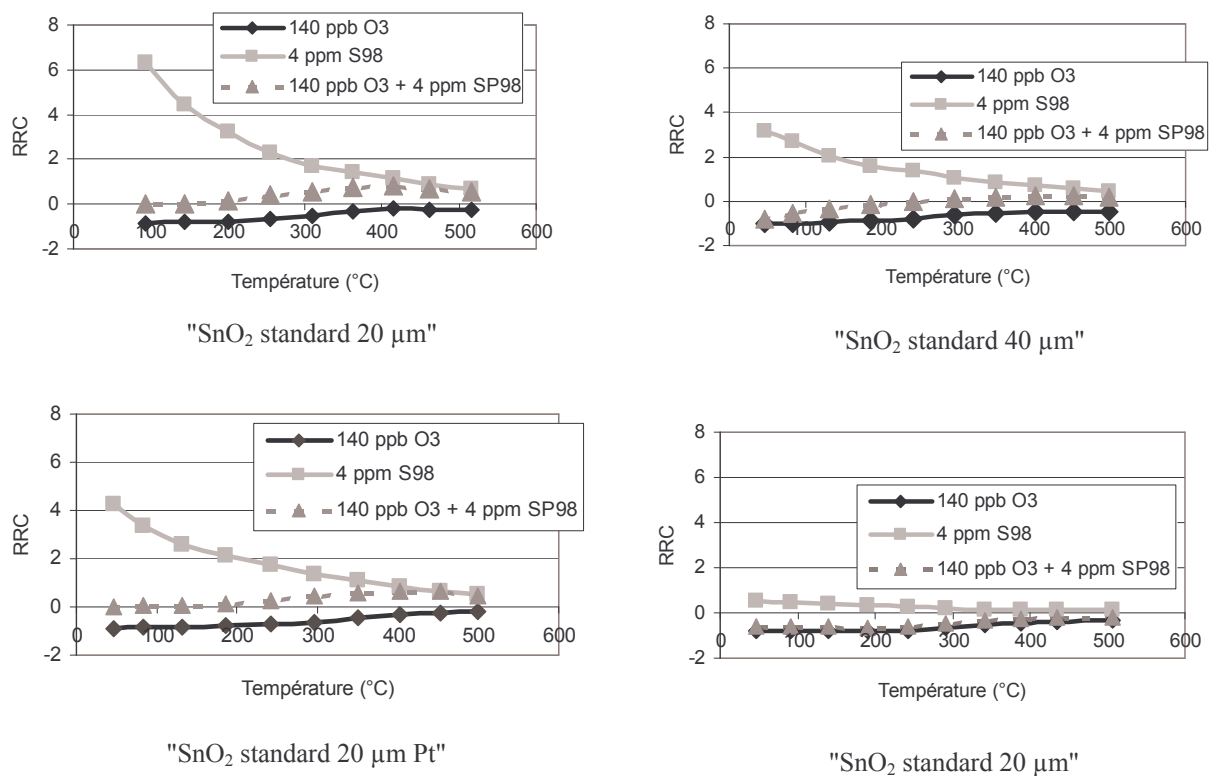


Figure 95 Sensibilité en fonction de la température après 8 mois de vieillissement sous O<sub>3</sub> et S98.

Sur la Figure 95, on peut observer que les capteurs SnO<sub>2</sub> répondent positivement à S98 avec une amplitude variable selon le type de capteur. De la même manière, leur réponse est négative à O<sub>3</sub> avec une amplitude dépendant du type de capteur.

Lorsque la mesure est effectuée dans un mélange de gaz représentatif des concentrations rencontrées dans l'environnement, on constate que la présence du gaz réducteur entraîne une baisse de la sensibilité à O<sub>3</sub>, et dans certains cas la réponse du capteur peut devenir positive,

l'effet du gaz réducteur est alors plus important que celui de l'oxydant, on notera que les deux effets s'annulent pour une température seuil d'inversion de la RRC. Il est important de souligner que l'effet de l'ozone sur la réponse des capteurs est plus important aux températures inférieures à 300°C. Il supplante, à basse température, l'effet du à la présence d'hydrocarbures alors que la réponse à celles-ci est tout de même visible à des températures plus importantes.

Dans les résultats que nous venons d'observer, on se rend compte que les capteurs peuvent être individuellement sélectifs à l'ozone selon la température à laquelle est réalisée la mesure dans les mélanges contenant des gaz réducteurs. Le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" présente une sélectivité et une sensibilité très performantes pour O<sub>3</sub>. Son association avec des capteurs aux propriétés différentes, tels que "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" ou "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt", devrait en principe permettre de détecter simultanément O<sub>3</sub> et les hydrocarbures.

### *C.3.3 Réponse des capteurs à NO<sub>2</sub> en présence de gaz réducteurs*

Il s'agit ici d'étudier le fonctionnement des capteurs en présence de dioxyde d'azote et de gaz réducteurs tels que le CO ou bien les hydrocarbures volatiles présents dans l'air.

Sur la Figure 96, de la même façon que pour l'ozone, sont présentées les RRR de quatre capteurs de natures différentes. Le comportement de ces derniers vis-à-vis de NO<sub>2</sub> est comparable à celui observé précédemment en présence de O<sub>3</sub>.

En effet, NO<sub>2</sub> entraîne une diminution de la RRR et ce quelle que soit la température considérée. L'ajout d'un gaz réducteur entraîne l'inversion de ce résultat, et la courbe RRC=f(T) résultant de cette expérience est positive dans les mélanges représentatifs de la pollution atmosphérique. En présence de NO<sub>2</sub>, la "capacité" de détection d'un gaz réducteur est plus importante que dans le cas de O<sub>3</sub>, bien que la concentration en NO<sub>2</sub> soit plus élevée (200 ppb) que celle utilisée pour O<sub>3</sub> (140 ppb). Par conséquent, la température seuil d'inversion de la réponse relative précédemment mentionnée dans la partie concernant O<sub>3</sub> est repoussée vers les basses températures et, par exemple, inexistante dans le cas du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm".

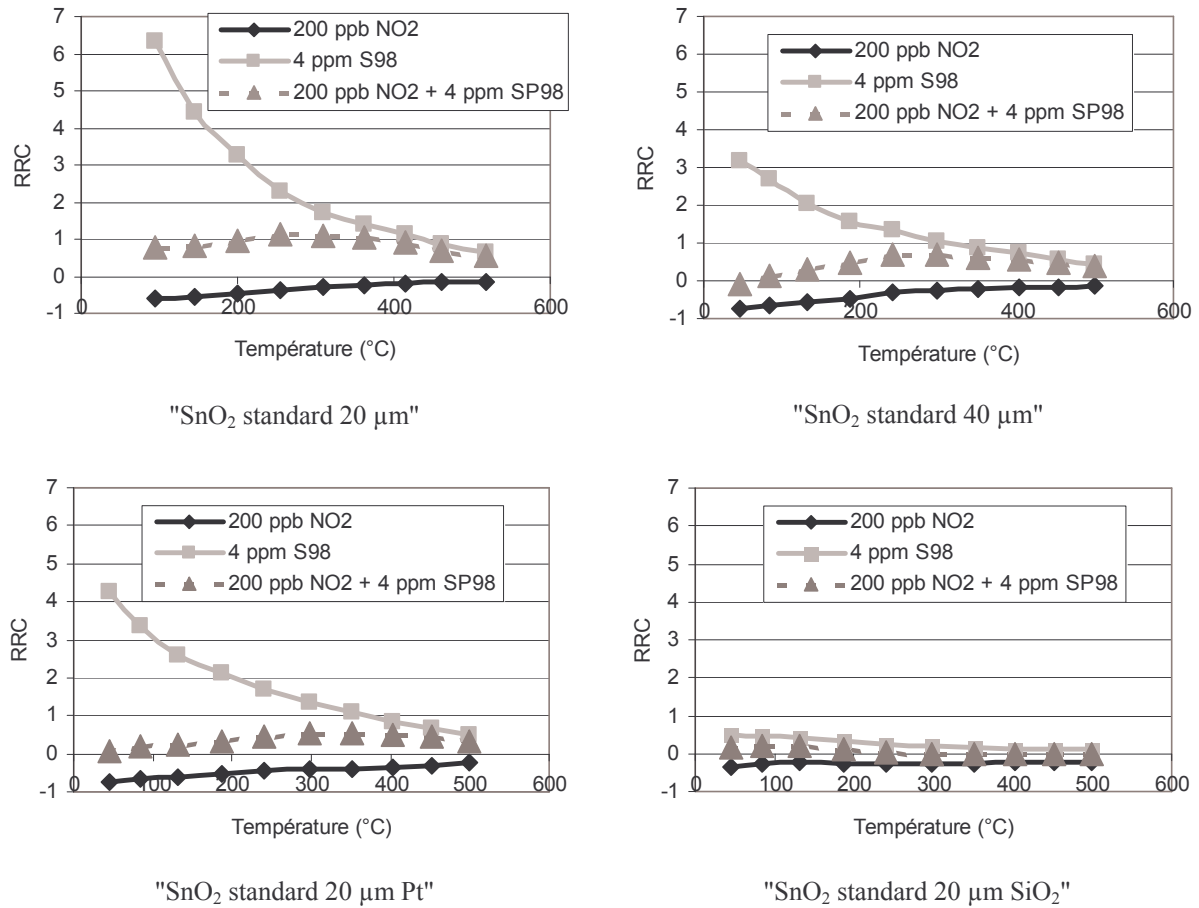


Figure 96. Sensibilité en fonction de la température après 8 mois de vieillissement sous O<sub>3</sub> et S98.

D'après les observations précédentes, on constate que l'effet de NO<sub>2</sub> se traduit par une diminution de la conductance des capteurs et de la même manière que pour l'ozone, il est prépondérant pour les basses températures. Cependant il est moins important que celui de O<sub>3</sub>, ce qui sera favorable à la détection de ce dernier. Cette remarque concerne les quatre capteurs précédemment mentionnés mais plus particulièrement le cas des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>" dont la réponse à NO<sub>2</sub> en comparaison de celle de O<sub>3</sub> est négligeable.

### C.3.4 Conclusion

Lorsque l'on expose en plus de O<sub>3</sub> un gaz réducteur au capteur, l'effet de O<sub>3</sub> reste visible surtout pour les faibles températures, ceci confère au capteur une bonne sélectivité vis-à-vis de O<sub>3</sub>. Cette particularité est très marquée dans le cas du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>", le signal de ce dernier étant très peu influencé par les gaz réducteurs.

## D. CONCLUSION

Dans un premier temps, nous avons défini les critères de performances des capteurs liés à leur sensibilité. En effet, une particularité majeure des capteurs à base d'oxyde semi-conducteur est de donner une réponse positive ou négative en conductance selon que le gaz présenté est de nature réductrice ou oxydante. De plus, nous avons introduit des notions d'incertitudes afin de rendre compte de la reproductibilité des capteurs fabriqués, qui ont systématiquement été fabriqués et testés en plusieurs exemplaires.

Malgré des résultats prometteurs sous l'éthanol avec des capteurs comportant des électrodes réalisées par sérigraphie, la recherche de nouveaux paramètres de mesure liés à des phénomènes de contact n'a pas révélé de propriétés exploitables dans le cadre de la mesure de pollution. Toutefois, elle a révélé que l'utilisation d'électrodes déposées par couches minces permet de travailler simplement avec deux électrodes.

L'étude des phénomènes capacitifs grâce à la méthode de l'impédance complexe n'a révélé aucun paramètre majeur susceptible d'être exploité dans le cadre des mesures de pollution.

Quelques tests ont été réalisés pour vérifier si l'exploitation des montée en température était susceptible d'apporter des informations pertinentes dans le cadre de la mesure de pollution. Ces essais préliminaires ont révélé notamment une augmentation de la sensibilité des capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" et "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" à basse température vis-à-vis de l'ozone. Par conséquent, la méthode de montée en température a été retenue dans le cadre de l'exploitation ultérieure de nos capteurs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié le comportement des capteurs vis-à-vis du CO, gaz surveillé en matière d'environnement. Malgré un signal intéressant en début de vie, les capteurs ne répondent plus après trois mois de vieillissement lorsqu'ils sont soumis à ce gaz, pourtant présenté à des teneurs supérieures à celle visée dans notre application. Donc, dans le cadre de la mesure de pollution, où les concentrations sont de l'ordre de la ppm, nous avons renoncé à mesurer ce gaz.

Lors de mesures prospectives de pollution, nous avons observé une réponse positive des capteurs lorsque la concentration en NO<sub>2</sub> augmente, en contradiction des effets constatés lors des mesures avec des mélanges étalons. Nous avons soupçonné la présence d'un interférent

systématiquement associé à la présence de  $\text{NO}_2$ . Ce dernier gaz étant issu de la circulation automobile, nous en avons déduit que les hydrocarbures imbrûlés issus des gaz de combustion pouvaient être responsables du phénomène étudié. Nous avons alors entrepris une étude avec un mélange d'hydrocarbures (Super 98) vaporisés dans l'air. Cette étude a révélé, que même vieillis, la plupart des capteurs répondent avec une amplitude conséquente à des concentrations que l'on soupçonne être proches de celles de l'environnement. On notera par la même occasion que le capteur  $\text{SnO}_2$  avec membrane de  $\text{SiO}_2$  ne répond que très peu à ce type de vapeurs comparé aux autres capteurs étudiés.

La troisième partie de notre étude a consisté à étudier les différents capteurs exposés à deux gaz oxydants, composants majeurs en matière de surveillance atmosphérique. Nous avons pu observer que les capteurs répondent très peu à l'ozone en début de vie, mais que la RRR augmente au fur et à mesure du vieillissement des capteurs. Ainsi, certains capteurs tels que " $\text{SnO}_2$  standard 20  $\mu\text{m}$ ", " $\text{SnO}_2$  standard 40  $\mu\text{m}$ " et " $\text{SnO}_2$  standard 20  $\mu\text{m}$  Pt" fournissent, au bout de 8 mois de vieillissement, des réponses relatives intéressantes. D'autre part, l'effet de l'ozone est très fort dans le cas du capteur avec membrane de  $\text{SiO}_2$ . Nous noterons que les capteurs présentent une saturation vis-à-vis de l'ozone, au delà d'une concentration de l'ordre de 300 ppb. En revanche, le comportement des capteurs sous dioxyde d'azote est proche de celui que l'on a pu observer sous ozone, mais l'intensité de la réponse est moins élevée.

En observant le comportement des capteurs dans différents mélanges, nous nous sommes rendu compte dans un premier temps, et comme on pouvait s'y attendre au vu des résultats obtenus dans les gaz purs, que l'action du CO pour tout type de capteur vieilli était masquée par la réaction vis-à-vis des gaz oxydants. Cette action n'est pas aussi évidente dans le cas des hydrocarbures vaporisés, dont l'effet reste visible dans les hautes températures. Lorsqu'on effectue une descente en température, la RRC, positive pour les fortes températures, s'annule pour une température dite "seuil d'inversion" et devient négative, ce qui signifie que, pour les plus basses températures, l'action du gaz oxydant devient alors prépondérante. La valeur de cette température, pour un mélange d'hydrocarbures et de gaz oxydants, est dépendante de la nature du gaz. Cette propriété signifie que pour un capteur donné, il sera possible d'acquérir simultanément des informations concernant les hydrocarbures et les oxydants présents dans le mélange.

Au cours des expériences concernant les mélanges, nous avons pu observer les qualités du capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>". Celui-ci est très sensible à l'ozone à basse température et ceci est très intéressant pour la mesure de ce gaz, surtout que ce capteur est peu sensible aux hydrocarbures. Notons par la même occasion que les capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm", "SnO<sub>2</sub> standard 40 μm", "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt", ayant des températures "seuil d'inversion" du signal différentes, pourront être utilisés en modulation de température, pour fournir des informations à la fois propres aux hydrocarbures (températures élevées) mais aussi à propos de l'ozone seul (températures faibles).

En conséquence il est possible d'envisager l'utilisation de trois types de capteurs. Le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>" sera porteur d'informations concernant essentiellement l'ozone et deux autres capteurs, par exemple "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" et "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt", pourront servir à l'apport d'informations concernant les hydrocarbures, et à un complément de renseignements au niveau de l'ozone. Afin de vérifier ces propriétés ici observées dans des mélanges étalons, nous testerons par la suite chaque type de capteur que nous avons réalisé en application de pollution réelle.

Notons que, en règle générale, nous observons des incertitudes parfois élevées liée à la difficulté d'obtenir des capteurs répétables. Ceci peut être attribué à l'utilisation d'un masquage approximatif lors de la réalisation des électrodes d'or en couches minces. Ce défaut dû au procédé de fabrication est actuellement en cours d'étude en vue d'être amélioré. Toutefois, cette tendance s'estompe au cours du vieillissement des capteurs, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans le cadre de multicapteurs.

Pour la suite, notre objectif consiste donc à mesurer deux composantes essentielles de pollution ; L'ozone et les "pics de pollution", attribuables aux hydrocarbures, liés à la circulation automobile. Pour ce faire, nous effectuerons les mesures à l'aide de systèmes multicapteurs, composés notamment avec les capteurs précédemment cités, associés à des méthodes d'analyse multivariable. C'est tout l'objet du travail décrit dans le prochain chapitre.





## **Chapitre IV Systèmes multicapteurs dans les mélanges de gaz**

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les capteurs et les moyens mis en place pour l'acquisition des données. Etant donné que l'analyse quantitative de la pollution atmosphérique est assez récente au sein du laboratoire, nous avons effectué une étude des propriétés de sensibilité et de stabilité de nos capteurs vis-à-vis des principaux gaz polluants. Les résultats ont été présentés dans le chapitre III.

La détermination des concentrations de gaz dans un mélange est difficile avec un seul capteur. Pour remédier à ce problème, il va être nécessaire d'utiliser plusieurs capteurs de gaz présentant des propriétés de sélectivité différentes.

Au cours de ce chapitre IV, des tests sont effectués afin de déterminer la méthode d'analyse multivariable, outil indispensable pour le traitement du signal, la plus appropriée à nos multicapteurs parmi PLS et les réseaux de neurones.

Trois types de multicapteurs ont été développés et testés. Ils sont constitués soit de capteurs commerciaux soit des capteurs précédemment choisis pour leurs performances vis-à-vis de la pollution atmosphérique.

Deux approches sont testées dans le cadre de ce chapitre pour la modélisation de la pollution atmosphérique. La première, cas le plus facile, est réalisée dans des conditions de pollution atmosphérique artificielle générée à l'aide de notre banc. La deuxième, cas le plus difficile en raison de la complexité des mélanges de gaz de l'atmosphère, est effectuée dans des conditions réelles avec de l'air prélevé en milieu urbain.

## A. PARTICULARITES ET MISE EN FORME DU PROBLEME

Rappelons que le problème consiste à créer un modèle de comportement permettant de prédire les concentrations de polluants à l'aide de mesures issues de capteurs. Avant de s'intéresser à la modélisation en elle-même, nous décrivons dans cette partie les caractéristiques de nos données et abordons les opérations simples visant à améliorer les résultats de modélisation.

Lors de notre travail, nous avons effectué les tests vis-à-vis de certains polluants atmosphériques tels que le monoxyde de carbone (0-20 ppm), les hydrocarbures (0-10 ppm), l'ozone (0-500 ppb) et le dioxyde d'azote (0-500 ppb). Les résultats obtenus ont été en grande partie décrits dans le Chapitre III où l'on a montré l'allure des courbes  $G=f(T)$  et les non linéarités liées à la réponse des capteurs vis-à-vis des gaz seuls et en mélanges. Des rappels ou quelques précisions sont effectués à chaque fois que cela s'avère nécessaire.

### A.1 L'humidité comme paramètre exploitable

Tout au long de nos travaux, nous nous plaçons dans le cas où nous avons à disposition pour chaque expérience une mesure d'humidité. Notre banc nous permet de mesurer en continu l'humidité relative ainsi que la température du gaz, nous pourrions donc avoir à l'aide des relations liant la température et la pression de vapeur saturante de l'eau une mesure d'humidité absolue, équivalente à une concentration en gaz. En effet, la présence d'un capteur d'humidité et d'un capteur de température, composants fiables et de faible coût, dans un système multicapteur est tout à fait envisageable d'un point de vue technique.

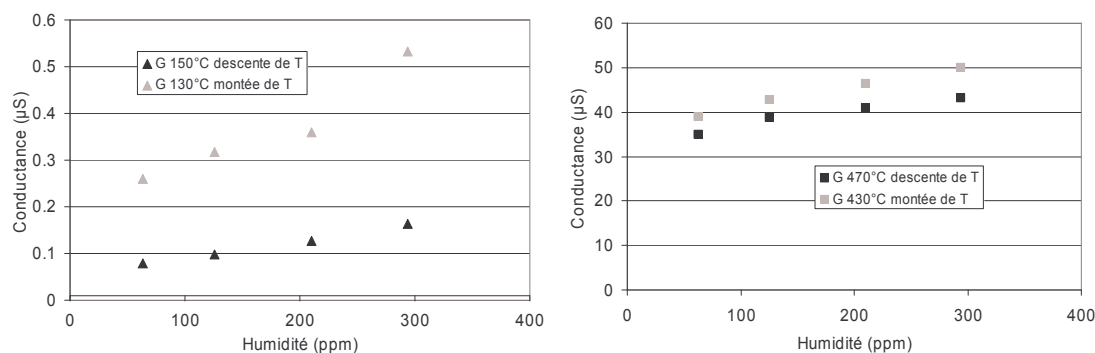


Figure 97 Influence de l'humidité sur la conductance d'un capteur  $\text{SnO}_2$  vieilli 6 mois en cycles de température pour deux températures différentes en montée et descente de température.

Sur l'exemple de la Figure 98, on peut voir que la présence d'humidité engendre une augmentation de la conductance, dépendante de la température. On peut noter que cette augmentation est moins importante que celle habituellement constatée avec des capteurs neufs. Il est néanmoins nécessaire d'en tenir compte lors de la modélisation. Les méthodes utilisées (PLS et Réseaux de Neurones) sont dites "capables de modéliser les perturbations" c'est à dire qu'elles peuvent prendre en compte des événements influençant tels que l'humidité sans qu'il soit nécessaire de les quantifier. Ceci est valable à la condition que l'influence de la perturbation soit indépendante des influences des Y-variables mesurées par ailleurs (gaz polluants) et à la deuxième condition que les échantillons d'étalonnage aient des variations représentatives de la perturbation, c'est-à-dire qu'ils présentent une humidité variable.

La deuxième condition peut être dans notre cas facilement remplie. Pour ce qui concerne la première, le comportement des capteurs en présence d'humidité ressemble à celui qu'ils ont lorsqu'ils sont exposés à un gaz réducteur. C'est pourquoi nous avons préféré quantifier la teneur en vapeur d'eau et l'introduire dans le modèle sous forme d' Xvariable au même titre que les mesures électriques. Notre système multicapteur doit alors être associé à un capteur d'humidité absolue.

## **A.2 Choix des gaz ; particularités de la pollution atmosphérique**

La législation environnementale rend obligatoire la surveillance d'un certain nombre de composés potentiellement dangereux pour l'homme lorsqu'ils atteignent notamment un seuil limite de concentration. Dans ce cas, les autorités locales déclenchent des alertes afin que soient mises en place un certain nombre de mesures visant à diminuer les concentrations afin d'écartier le danger. D'autres polluants sont mesurés à titre indicatif mais ne font généralement pas l'objet de telles précautions.

Dans la partie qui suit, nous montrons en quoi la matrice atmosphérique est un mélange de gaz particulièrement complexe. Nous décrivons les principaux phénomènes qui y ont lieu et montrons, après quelques expérimentations, quels sont les composés aptes à être détectés par les systèmes multicapteurs que nous avons décrits.

### *A.2.1 Les gaz environnementaux non pris en compte dans la modélisation*

Comme nous avons pu le constater au cours du Chapitre III , nos capteurs ne présentent pas les propriétés de sensibilité requises pour envisager leur utilisation dans la détection du **CO**. Pour nos expériences, nous n'en tiendrons donc pas compte.

Le **SO<sub>2</sub>** fait aussi partie des gaz potentiellement dangereux pour l'homme et donc étroitement surveillé en pollution atmosphérique. Toutefois, ces dernières années, l'industrie, principale source de rejet de ce composé a nettement réduit sa production de **SO<sub>2</sub>**. Il n'est donc plus présent qu'à de très faibles teneurs, dont les variations sont très faibles. Il ne sera pas pris en compte dans notre travail.

La surveillance est aussi portée sur les **particules en suspension** présentes dans l'air ambiant. Evidemment, nos capteurs ne réagissant pas à ce type de particules, nous ne nous y intéresserons pas non plus.

Les **NO<sub>x</sub>** sont étroitement surveillés. Le **NO** qui n'apparaît que lors des forts pics de pollution urbaine est instable dans l'air ambiant et finit par être oxydé en **NO<sub>2</sub>**. Le **NO** a été abandonné pour cette étude. En effet, il est très délicat de l'utiliser dans des conditions synthétiques car c'est un composé instable dans l'air et qui est en équilibre avec **NO<sub>2</sub>**.

En revanche, comme l'indique la Figure 78 du Chapitre III , il apparaît très clairement que le signal de nos capteurs suit avec une très bonne fidélité l'évolution de la concentration en **NO<sub>2</sub>**. Une augmentation de la conductance des capteurs correspond à une augmentation de la concentration en **NO<sub>2</sub>**. Or, du fait de la nature oxydante de **NO<sub>2</sub>** et comme l'indiquent les résultats de la Figure 99, les capteurs subissent une baisse de conductance lorsqu'il sont soumis à **NO<sub>2</sub>**. Par conséquent, nous pouvons faire l'hypothèse que les capteurs réagissent à un composé autre que **NO<sub>2</sub>**, plutôt réducteur, et qui est présent en quantité proportionnelle à **NO<sub>2</sub>**. La principale source de **NO<sub>2</sub>** étant les gaz d'échappement des moteurs à combustion des véhicules, on peut légitimement porter nos soupçons sur les hydrocarbures imbrûlés.

Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes équipés d'un PID (Photo-Ionization Detector), voir description au Chapitre II , sensible aux hydrocarbures lourds ( $n > 3$ ) et avons suivi un épisode de pollution en mesurant en parallèle les signaux de l'analyseur **NO<sub>2</sub>** et du PID. Ce dernier présentant une légère sensibilité aux **NO<sub>x</sub>**, son signal sera systématiquement

corrigé à l'aide de mesures de  $\text{NO}_2$  faites par un analyseur (cette correction n'excède jamais 10 à 15% du signal).

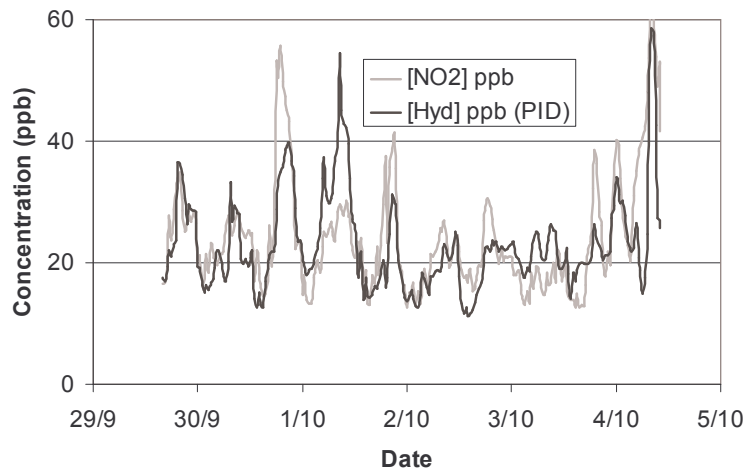


Figure 99 Suivi de pollution du 29/09/2004 au 5/10/2004 avec un analyseur  $\text{NO}_2$  et un PID.

Sur la Figure 99, il apparaît une nette corrélation entre la concentration en  $\text{NO}_2$  et le signal du PID. Notre hypothèse semble donc être bien vérifiée, le signal des capteurs apparaît corrélé avec la concentration en gaz réducteurs, probablement des hydrocarbures.

Nous avons décidé d'inclure  $\text{NO}_2$  dans les mélanges ternaires car c'est un composé effectivement présent en pollution réelle mais, par contre, sa concentration ne sera pas calculée lors des essais de modélisation, du fait qu'il semble masqué par d'autres composés plus influents sur le signal des capteurs.

### *A.2.2 Les gaz retenus pour notre étude*

En matière d'environnement, les hydrocarbures ne sont pas soumis à une obligation de surveillance, mais certaines stations effectuent toutefois la mesure du benzène et du toluène. Pour notre cas, il semblerait, d'après ce qui précède, que les capteurs soient capables de fournir des informations sur les "pics de circulation" représentés par la concentration totale en **hydrocarbures**. Nous étudions donc cette composante de pollution, essentiellement issue de la pollution automobile, et les concentrations réelles en hydrocarbures sont mesurées à l'aide du PID. Etant donné que nous nous sommes équipés du PID qu'au cours de la thèse, dans certains cas, nous utilisons les concentrations fournies par l'analyseur  $\text{NO}_2$  comme représentatives des pollutions dites "pics de circulation" et donc de la concentration en hydrocarbures.

L'**ozone**, polluant majeur en été, est largement surveillé dans la pollution atmosphérique. De fortes augmentations de sa concentration apparaissent à la saison chaude lors des combinaisons de pics de circulation et de journées fortement ensoleillées. Après quelques expériences de pollution réelle, nous avons constaté une forte sensibilité de nos capteurs vis-à-vis de ce gaz dans les concentrations environnementales. Le seuil d'alerte est fixé à environ 200 ppb, la concentration varie généralement entre 0 et 100 ppb. Les concentrations de ce gaz nous seront fournies par un analyseur de type "UV-visible".

Suites aux premières expériences menées en pollution réelle et aux observations du Chapitre III liées à la sensibilité des capteurs à basse concentration, nous avons décidé d'étudier la possibilité de mesurer en simultanément les deux composantes principales de pollution urbaine que sont l'**ozone** et les "**pics de circulation**", issus du trafic routier, et représentés par des mélanges d'hydrocarbures et de  $\text{NO}_x$ .

On peut remarquer que ces deux types de composantes sont souvent anti-corrélées comme on peut le voir sur le graphique de la Figure 100, la période représentée ici étant d'environ 3 jours. Cette propriété est une conséquence directe des réactions chimiques et photo-chimiques de l'atmosphère, comme cela a été évoqué dans le Chapitre I B. Afin de palier à ce phénomène entretenant un doute sur la validité de nos modèles, nous avons décidé de générer des pics artificiels d' $\text{O}_3$  visibles sur le deuxième graphique de la Figure 100, la période d'essai étant cette fois-ci d'une durée de 5 jours. Avec ce procédé, nous pourrions séparer l'information "ozone" de l'information "hydrocarbures".

Pour générer ces pics d'ozone dans le cadre des mesures en air urbain, nous avons placé à proximité de l'aspiration d'air extérieur une lampe Ultra-Violet dont nous avons programmé l'allumage la nuit, période faible en événements de pollution. On distingue alors très nettement les pics d' $\text{O}_3$  dont la valeur est de l'ordre de 80 ppb.

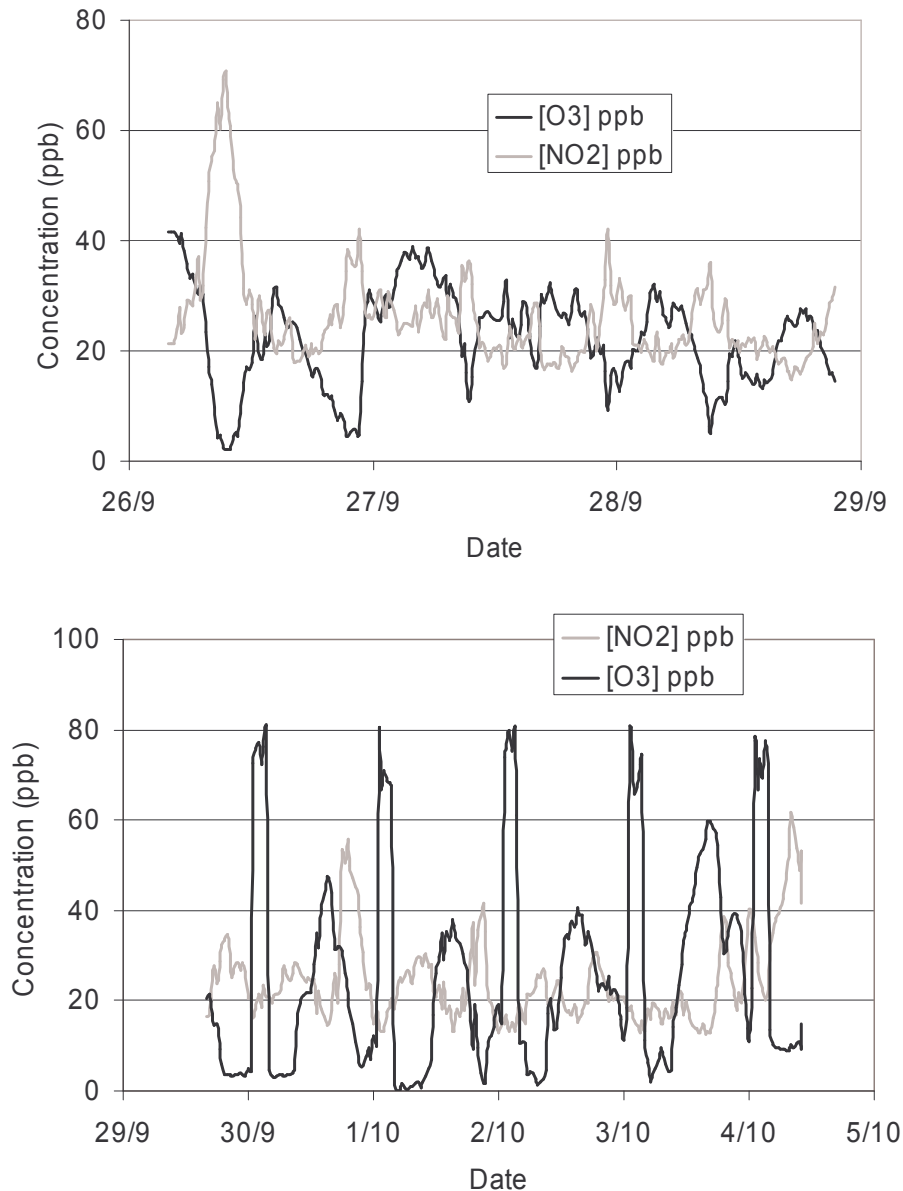


Figure 100 Evolution des concentrations en ozone et dioxyde d'azote avec et sans pics artificiels d'ozone sur une durée de plusieurs jours.

## B. CONDITIONS DE MODELISATION

Pour construire les modèles de comportement des capteurs, il est nécessaire de définir le problème du point de vue de l'analyse multivariable et d'apporter quelques informations sur la nature des données qui vont être utilisées. Par ailleurs, nous détaillons les deux approches utilisées pour la modélisation et précisons la nature des tests permettant d'évaluer les performances des modèles réalisés.



## B.1 Mise en forme des données

Comme nous avons pu le voir au cours du Chapitre I , il existe deux types de variables utilisées en analyse multivariable. Les Xvariables, facilement mesurables et porteuses d'informations sur les Yvariables, difficilement mesurables, que l'on désire connaître. Voyons comment nous pouvons mettre sous forme mathématique notre problème de nature physique.

### *B.1.1 Xvariables*

Les Xvariables sont définies comme étant les valeurs susceptibles d'être utilisées afin de fournir des informations dans le cadre de la création d'un modèle à l'aide de méthodes d'analyse multivariées. Dans notre cas, les RRC des capteurs ainsi que l'humidité seront les Xvariables.

#### B.1.1.1 Différentes configurations

Le cas le plus classique consiste à utiliser un capteur unique fournissant une réponse pour une température donnée : c'est l'approche "**monocapteur monovarié**". On travaille ici avec une Xvariable unique.

Dans le but d'augmenter la quantité d'informations que peut fournir un seul capteur, on peut envisager son utilisation pour plusieurs températures. Dans ce cas, c'est un système de type "**monocapteur multivarié**". C'est la configuration qui a notamment été étudiée par N.Perdreau [17].

Cette quantité d'informations peut aussi être réalisée en multipliant le nombre de capteurs utilisés. Si ces capteurs ne travaillent qu'avec une seule température on est dans une configuration de type "**multicapteur monovarié**". Si ces capteurs travaillent pour plusieurs températures le système est alors dit "**multicapteur multivarié**".

#### B.1.1.2 Cas de nos systèmes "multicapteurs"

Pour notre travail, le système "**tri-monocapteur**" MiCS, voir Chapitre II B.3, est de type "multicapteur monovarié" et constitue ainsi une référence de fonctionnement en mode isotherme. Il fournit simultanément **3 Xvariables** de réponse aux gaz.

En ce qui concerne les deux systèmes "**tri-monocapteur**" et "**tricapteur**" EMSE, voir Chapitre II B.3, nous ajoutons un paramètre supplémentaire qui est la température de descente ou de montée. Le nombre de Xvariables pour un mélange donné est donc de 3 multiplié par le nombre de températures, 20 en général. Nous aurons donc environ **60 Xvariables** par mélange de gaz.

A ces valeurs, on rajoute une Xvariable supplémentaire qui est la concentration absolue de l'humidité comme indiqué dans le paragraphe précédent.

### *B.1.2 Echantillons : Etude selon deux approches*

Pour rappel, un **échantillon** représente une expérience à laquelle correspond un mélange donné de gaz avec des concentrations déterminées et pour lequel ont été relevées les RRC à une ou plusieurs températures d'un capteur (monocapteur) ou, ce sera notre cas, plusieurs capteurs (multicapteur). De plus, nous avons envisagé deux types d'approches en vue de la modélisation de la pollution atmosphérique.

#### B.1.2.1 Approche "mélanges synthétiques"

Dans ce cas nous utilisons des mélanges synthétiques de gaz réalisés à l'aide de bouteilles de gaz commerciales ou préparées au laboratoire. A partir des concentrations des bouteilles et pour un débit total de gaz choisi par l'utilisateur, l'ordinateur calcule chaque débit afin de générer les concentrations en gaz souhaitées par l'utilisateur. Par ailleurs, nous ne nous contenterons pas d'utiliser pour nos modélisations les concentrations de consigne mais plutôt les concentration calculées à partir des mesures de débit pour une meilleure précision et/ou pour prévenir d'un dysfonctionnement de la génération de gaz. Par ailleurs, le mélange est humidifié avec des taux d'humidité absolue variables.

#### B.1.2.2 Approche "pollution réelle"

Ici, les mesures portent directement sur de l'air prélevé dans le parking de l'Ecole des Mines. Les concentrations sont fournies par des analyseurs et stockées dans un fichier pour être ensuite fusionnées avec les fichiers contenant les mesures de conductance et d'humidité. Les

échantillons correspondent ici à un **épisode de mesure de pollution** ayant lieu pendant une période de durée déterminée.

### B.1.3 Aspect final des données

Finalement, en mode "mélanges synthétiques" comme en mode "pollution réelle" les données se présentent sous la forme pouvant être observée sur la Figure 101.

Nature des données	Y variables : Concentrations			X variables : Humidité et conductances						
	1	2: YV1	3: YV2	4: YV3	5: XV1	6	7	8: XV2	9: XV	
	etiq.	Expérience	Ozone(ppb)	NO2(ppb)	S98(ppb)	HAppm	f	HR%	527.3	482.1
Echantillons	2: Groupe mo	1	0	0	0	206.77882	3159596800	49.8	18.42369	6.42
	3: Groupe mo	2	44.94305	61	2027.03	209.63409	3159598848	50.2	24.47822	10.8
	4: Groupe mo	3	0	0	0	211.61523	3159600640	50.1	18.50105	6.49
	5: Groupe mo	4	48.56078	101.45	3409.54	60.62191	3159602432	14.6	26.97804	12.4
	6: Groupe mo	5	0	0	0	57.86684	3159604224	13.7	17.11914	5.89
	7: Groupe mo	6	40.71793	199.65	6723.66	296.93069	3159606016	70.7	39.28489	19.6
	8: Groupe mo	7	0	0	0	297.35068	3159607808	70.8	19.64331	6.92
	9: Groupe mo	8	41.12121	304.53	10181.12	208.02448	3159609600	50.1	49.08634	24.4
	10: Groupe m	9	0	0	0	211.19284	3159611392	50	19.78568	6.76
	11: Groupe m	10	92.76791	61.54	2042.88	211.19284	3159613184	30.3	28.90557	12.8
	12: Groupe m	11	0	0	0	126.58871	3159615332	29.8	18.73368	6.29
	13: Groupe m	12	95.00256	100.8	3351.45	51.36453	3159617024	12.3	30.82044	14.0

Figure 101 Fichier type avant utilisation avec des méthodes d'analyse multivariable

## B.2 Modélisation

Dans un premier temps, on construit un modèle au cours d'une phase appelée **étalonnage** dans le cas de PLS et **apprentissage** dans le cas des Réseaux de Neurones. Le modèle est ensuite testé pendant une phase de **prédiction** sur des échantillons de validation.

Pour le cas des "mélanges synthétiques", les résultats sont présentés sous la forme [Composé] calculée = f ([Composé] réelle) alors que dans le cas de la "pollution réelle" et pour une meilleure lecture des résultats de prédiction nous présentons l'évolution de [composé] réel et [composé] calculé en fonction du temps.

Plusieurs approches peuvent être envisagée pour les essais de modélisation.

### B.2.1 Choix des échantillons

Le nombre d'échantillons utilisés pour la phase d'étalonnage ou d'apprentissage est systématiquement précisé dans la partie où nous exposons les résultats.

Lors de la phase d'étalonnage, plus le nombre d'échantillons est important, plus le modèle sera performant. Pour une prédiction efficace, il est nécessaire de travailler dans des gammes de concentrations identiques dans la phase d'étalonnage ou apprentissage et la phase de prédiction. Cette condition sera systématiquement respectée pour l'approche "mélanges synthétiques" et l'approche "pollution réelle".

### *B.2.2 Modélisation avec un multicapteur seul*

Ici, la démarche consiste à réaliser un modèle avec des données provenant d'un multicapteur et d'utiliser ce modèle en phase de prédiction sur le même multicapteur avec des échantillons différents.

### *B.2.3 Portabilité des modèles*

Le but ici est de "**porter**" ou appliquer un modèle construit à partir des données fournies par un ou plusieurs multicapteurs et de l'utiliser en phase de prédiction sur un multicapteur de même type indépendant de ceux utilisés pour la phase d'étalonnage ou apprentissage.

Notre objectif final étant de modéliser la concentration de certains polluants atmosphériques. Nous essaierons donc aussi de "porter" les modèles construits selon l'approche "mélanges synthétiques" à des échantillons de "pollution réelle".

## **B.3 PLS et Réseaux de Neurones**

Une fois les données mises en forme, elles ont été majoritairement traitées avec la méthode des Réseaux de Neurones. Nous avons aussi réalisé quelques tests avec la méthode PLS.

Dans le Chapitre I C, nous avons évoqué les particularités de ces deux méthodes d'analyse multivariable. Selon N.Perdreau [17], la méthode PLS précédée d'un traitement des données approprié fournit des résultats satisfaisants. Concernant les Réseaux de Neurones, certains problèmes subsistaient. Nous allons montrer dans cette partie les améliorations apportées et les choix que nous avons effectués.

### *B.3.1 Conditions de modélisation*

Pour rappel, une condition essentielle pour obtenir un modèle de qualité est le réglage optimal de la complexité de ce dernier. En effet, si l'information utile n'est pas entièrement exploitée, on tombe dans le cas de la **sous-modélisation** alors que si la complexité du modèle devient si importante que l'on modélise le bruit de mesure, on est dans le cas de la **sur-modélisation**. Dans le cas de PLS, ce réglage passe par l'optimisation du nombre de facteurs et nous allons montrer dans la suite de ce chapitre comment l'optimisation des modèles de Réseaux de Neurones a été réalisée.

Dans tous les cas, les Xvariables subissent un pré-traitement de centrage. Celui-ci permet de s'affranchir du fait que la conductance est non nulle en l'absence de gaz polluants.

Un pré-traitement de normage est appliqué aux Xvariables et Yvariables. C'est une opération d'adimensionnement permettant d'utiliser des variables dont les ordres de grandeur, voire même les unités, sont différents. Ainsi, on peut traiter ensemble des conductances et l'humidité, ou, dans le cas des multicapteurs, des matériaux de valeurs de conductances éloignées.

#### B.3.1.1 Méthode PLS

Nous avons utilisé ici des paramètres identiques à ceux utilisés par N.Perdreau [17]. La méthode utilisée est PLS 2. Elle a déjà donné la garantie de pouvoir résoudre des problèmes faiblement non-linéaires et permet de traiter les Yvariables de manière simultanée.

Le nombre de facteurs permet de régler la complexité du modèle, il correspond au nombre de paramètres linéairement indépendants et augmente donc en présence de non-linéarités. Cependant, la présence d'erreurs aléatoires impose de le limiter afin d'éviter la sur-modélisation.

Pendant la phase d'étalonnage, on utilise la méthode dite de "full cross validation". Des échantillons de validation choisis par l'utilisateur et différents de ceux employés pour l'étalonnage permettent de tester à intervalles réguliers la qualité du modèle. On retient alors le modèle pour lequel l'erreur de validation est la plus faible.

#### B.3.1.2 Méthode des Réseaux de Neurones

Nous travaillons avec une architecture de type MLP (Multi-Layer Perceptron). Le nombre de neurones d'entrées est égal au nombre de Xvariables mesurées alors que le nombre de neurones de sorties est égal au nombre de concentrations à déterminer. Ces deux couches utilisent une fonction de transfert linéaire. Le réseau est muni d'une couche intermédiaire (Hidden Layer) de 10 neurones, voir Chapitre I C. Ici, les neurones utilisent comme fonction de transfert le logarithme sigmoïde. Cette fonction permet de modéliser les non-linéarités sans nécessité de pré-traitement comme c'est le cas pour PLS. Une telle configuration permet d'apporter une complexité suffisante à notre problème sans risque trop important de sur-modélisation. La méthode d'apprentissage est la rétropropagation.

L'initialisation des poids et des offsets sera réalisée avec la méthode de Nguyen et Widrow [116]. Après quelques expériences prospectives, nous avons décidé de fixer le nombre d'itérations maximum à 1000.

### B.3.1.3 Améliorations apportées à la méthode des Réseaux de Neurones

➤ Nous avons remarqué, lors des premiers essais de modélisation, des problèmes de non-convergence probablement liés au caractère aléatoire des paramètres d'initialisation. La solution apportée consiste à rapidement détecter le problème et à relancer l'apprentissage automatiquement pour obtenir la convergence. Si après plusieurs opérations de ce type, la difficulté persiste, il faut alors remettre en cause les données d'apprentissage. Le nombre maximum de fois où l'algorithme est relancé est fixé par l'utilisateur.

➤ Non déterminisme de l'algorithme : avant l'apprentissage, les variables du Réseau de Neurones sont initialisées selon la méthode de Nguyen et Widrow [116]. Cette méthode comporte un caractère aléatoire qui introduit, comme l'avait signalé N.Perdreau [17], des difficultés à obtenir une bonne reproductibilité du modèle pour un jeu d'échantillons donné. Ceci entraîne par conséquent une difficulté à réaliser des comparaisons entre différents capteurs ou différentes méthodes. Nous effectuons alors automatiquement 20 apprentissages et sélectionnons parmi les 20 modèles celui dont la fonction d'erreur sur les échantillons de validation est minimale.

L'efficacité de cette méthode est montrée expérimentalement sur l'exemple de la Figure 102. Pour un même jeu de données, une soixantaine d'apprentissages a été réalisée et nous montrons la répartition par classes de tous les RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) obtenus et la répartition des RMSEP minimaux de 9 modèles consécutifs.

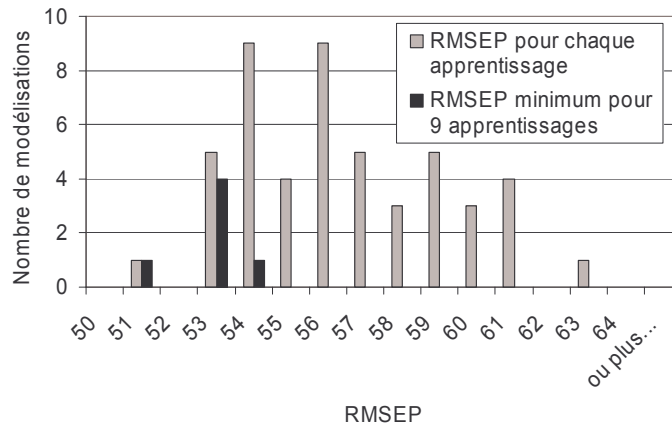


Figure 102 Avantage de la minimisation de la RMSEP.

On se rend compte que lorsque l'on retient le minimum de RMSEP pour 9 modélisations consécutives, on diminue la valeur moyenne de celui-ci ainsi que sa dispersion.

### B.3.2 Logiciels choisis

Dans le cas de **PLS**, nous avons utilisé le logiciel "The UNSCRAMBLER<sup>®</sup>" [162].

Pour ce qui concerne les **Réseaux de Neurones**, nous avons écrit un logiciel sous Delphi<sup>®</sup> afin de présenter une interface utilisateur conviviale représentée sur la Figure 103. Les améliorations liées à la méthode ci-dessus ont été ajoutées lors du développement du logiciel.

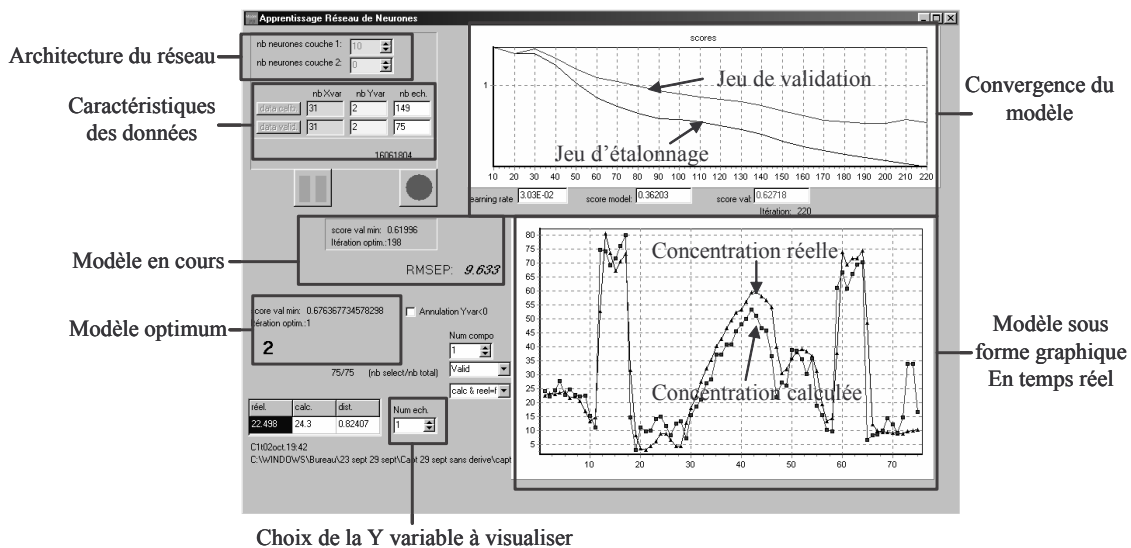


Figure 103 Interface du logiciel de réseaux de neurones développé à l'EMSE.

L'interface qui a été développée permet un choix facile des données de modélisation, de l'architecture du Réseau de Neurones et présente en temps réel l'évolution de la construction du modèle et l'évolution des paramètres le caractérisant. Ce logiciel a été validé grâce à des

essais avec la "toolbox" "Neural Network" de Matlab qui donne des résultats identiques mais manque de fonctionnalité et de convivialité. Nous utilisons systématiquement ce logiciel pour toutes nos modélisations avec la méthode des réseaux de neurones.

### B.3.3 Comparaison des deux algorithmes

N.Perdreau [17] a montré durant ses travaux l'intérêt de l'utilisation de PLS précédée d'un pré-traitement de linéarisation pour construire des modèles capables d'établir des relations entre la réponse des capteurs et les concentrations de gaz. Après amélioration de la méthode des Réseaux de Neurones, nous avons comparé les deux méthodes entre elles. Ce test a été effectué selon une approche "mélanges synthétiques". Plusieurs mélanges comprenant de l'ozone (0-200 ppb) et de l'essence "Super sans plomb 98" (S98) (0-10 ppm) avec un taux d'humidité variable (70-300 ppm) ont été utilisés. 92 échantillons ont été réalisés dont 34 servant pour l'étalonnage et 58 pour l'étape de prédiction.

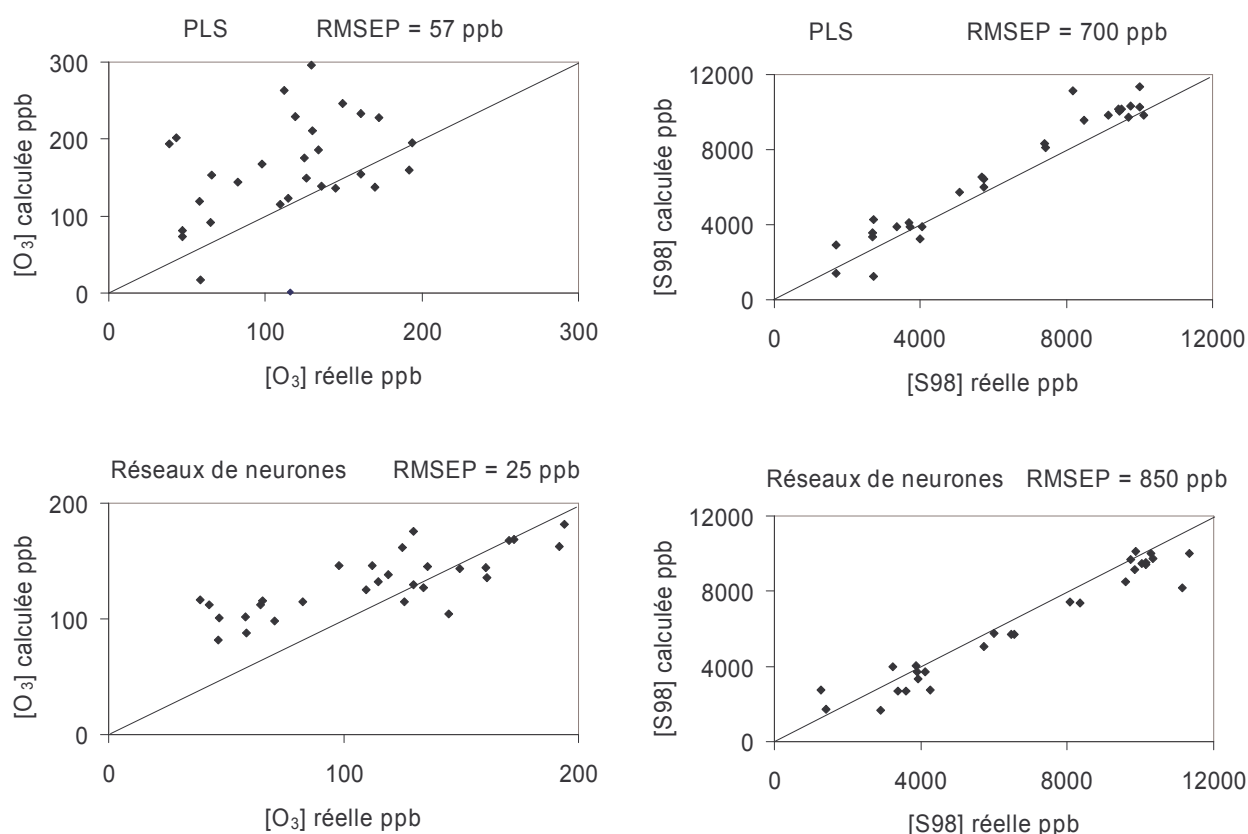


Figure 104 Comparaison des résultats de prédiction obtenus avec PLS et les Réseaux de Neurones avec un jeu d'étalonnage et de validation issus d'un capteurs "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" dans des mélanges d'air à humidité variable, d'ozone, de S98 et de NO<sub>2</sub> et vieillis depuis 6 mois. Prédiction : 26 échantillons et Validation : 54 échantillons.



On constate sur la Figure 104 que les Réseaux de Neurones permettent une modélisation correcte de  $O_3$  et de S98. PLS permet une modélisation de bonne qualité des concentrations en S98 mais en revanche, la modélisation de  $O_3$  (RMSEP = 57 ppb) est moins bonne en comparaison de celle obtenue avec le Réseau de Neurones (RMSEP = 26 ppb) probablement à cause de la non linéarité plus prononcée en présence d' $O_3$ .

Au vu de ces résultats, nous pouvons considérer que la méthode des Réseaux de Neurones permet effectivement d'obtenir de meilleures performances de modélisation en comparaison de PLS. Nous avons donc décidé d'utiliser cette méthode systématiquement au cours de nos travaux.

### C. RESULTATS DE MODELISATION

Dans cette partie sont présentés les résultats de modélisation avec la méthode des Réseaux de Neurones d'une part selon l'approche "mélanges synthétiques" et d'autre part selon l'approche "pollution réelle". Ces résultats sont obtenus avec les systèmes "tri-monocapteur" MiCS, "tri-monocapteur" EMSE et le système "tricapteur" EMSE précédemment décrit et dont on peut voir une photo sur la Figure 105.



Figure 105 Photos des systèmes multicapteurs utilisés pour la modélisation. De gauche à droite, un "tri-monocapteur" MiCS, un "tri-monocapteur" EMSE et un "tricapteur" EMSE.

## C.1 Modélisation avec des "mélanges synthétiques"

D'une part, comme cela a été vu dans le Chapitre III , la réalisation de tests en présence de mélanges synthétiques de gaz nous a permis de caractériser le comportement électrique de nos capteurs. Nous avons ainsi pu évaluer leurs propriétés de détection pour certains composés surveillés en matière d'environnement.

D'autre part, nous nous sommes aussi servis de ces expériences pour construire des modèles de comportement des capteurs dans des mélanges ternaires de gaz synthétiques avec des concentrations équivalentes à celles rencontrées en pollution atmosphérique.

Rappelons que nous nous sommes fixés pour objectif de réaliser une mesure en simultané de deux composantes principales de pollution qui sont d'une part l'ozone et d'autre part les "pics de circulation" représentés ici par les hydrocarbures de "Super 98" (S98).

### *C.1.1 Modélisation avec un système "tri-monocapteur" de la société MiCS*

Afin de valider la méthode avec un multicapteur simple, nous avons utilisé trois capteurs fournis par la société MiCS. Nous mettons de côté les résultats des capteurs "NO<sub>2</sub>" annoncés comme étant des prototypes nécessitant encore une mise au point. Ils seront utilisés dans un rôle informatif. Néanmoins, dans la plupart des expériences, les mélanges de gaz contiendront du NO<sub>2</sub>, comme il peut s'en présenter dans une situation réelle de pollution.

#### C.1.1.1 Propriétés et comportement des capteurs MiCS

Avant d'étudier le comportement des capteurs dans les mélanges synthétiques et avant d'entamer les essais de modélisation, observons le comportement des capteurs qui nous ont été fournis. Rappelons qu'ils fonctionnent en mode isotherme et leur chauffage est contrôlé en appliquant une tension spécifique dont la valeur est donnée par les spécifications du fabricant, voir Chapitre II B.3.3. Sur la Figure 106, on peut observer les effets de la présence d'humidité, d'ozone, de dioxyde d'azote et de S98 sur le comportement de chacun des trois capteurs étudiés.

La présence de vapeur d'eau entraîne une augmentation de la conductance de chaque capteur étudié de la même manière que peut le faire un gaz. Cela confirme donc la nécessité d'introduire la mesure de l'humidité absolue en tant que Xvariable dans les modélisations.

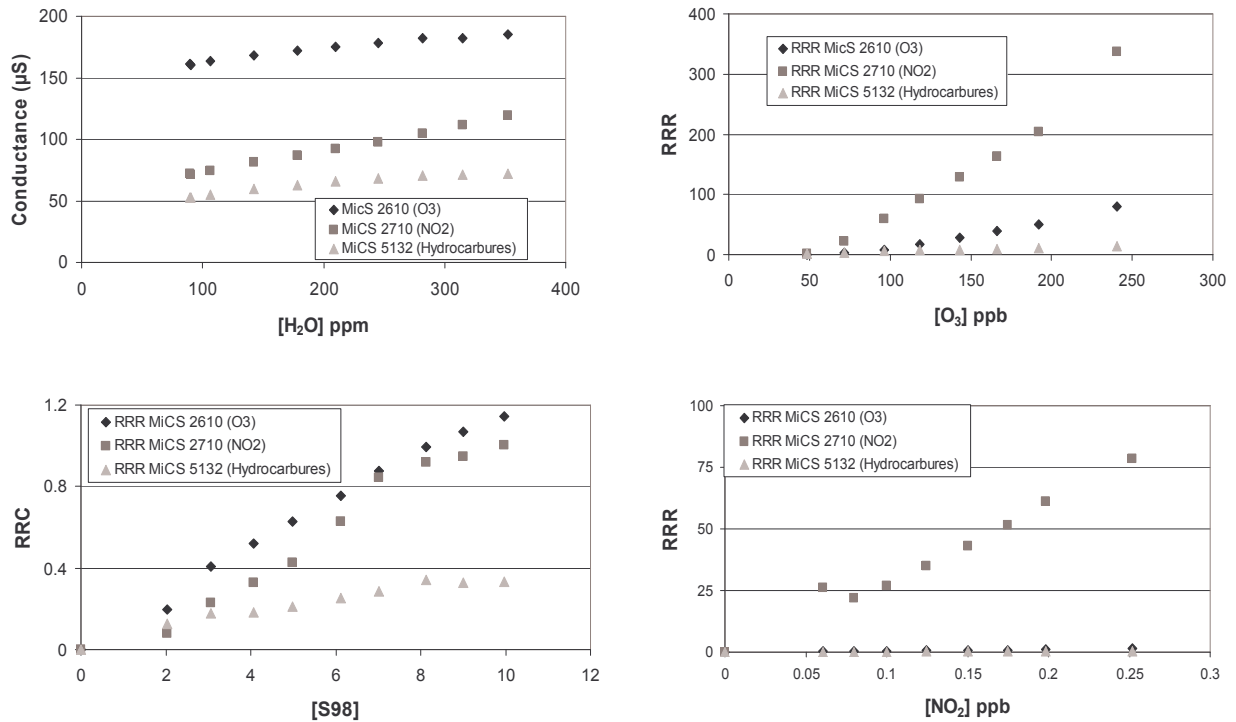


Figure 106 Effet de différents composés sur les trois capteurs MiCS composant les "multi-monocapteur".

En revanche, les trois capteurs donnent une réponse en présence de S98 avec toutefois une sensibilité plus faible pour le capteur 5132 qui est d'environ 0,4 alors qu'elle est de 1 pour les deux autres capteurs. Bien que le capteur MiCS 2710 soit plus sensible à l'ozone que le capteur MiCS 2610, il a une sensibilité au dioxyde d'azote bien plus importante encore que les deux autres capteurs.

### C.1.1.2 Modélisation de mélanges de gaz avec un seul "tri-monocapteur" MiCS

Dans ce cas, nous effectuons 327 injections de gaz, chacune nécessitant un cycle de mesure de 30 mn, pouvant être soit des gaz purs à diverses concentrations, soit des mélanges binaires, soit des mélanges ternaires d'O<sub>3</sub> (0-200 ppb), de NO<sub>2</sub> (0-250 ppb) et de S98 (0-10 ppm). Dans tous les cas, le taux d'humidité est fixé de manière aléatoire. Les valeurs obtenues à partir de 212 de ces injections ont servi à réaliser l'étalonnage du modèle alors que les 115 restantes ont permis de réaliser la validation du modèle.

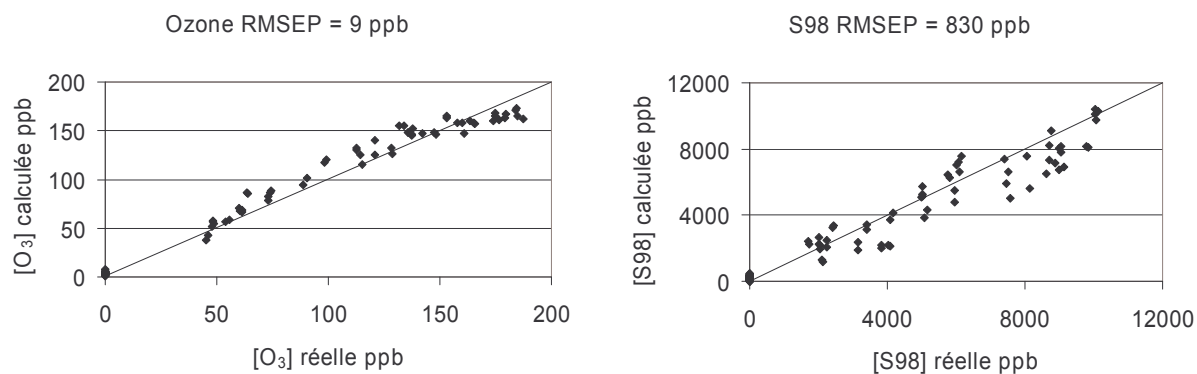


Figure 107 Résultats de modélisation avec l'ozone et S98 pour un "tri-monocapteur" MiCS. Apprentissage : T1 et Validation (ici présentée) : T2.

Nous voyons sur la Figure 107 qu'il est possible d'obtenir de bons résultats de modélisation avec ce type de capteurs. La modélisation réalisée pour l'ozone fournit des résultats très fiables alors que les résultats obtenus pour S98 sont plus dispersés mais cependant encore très intéressants.

### C.1.1.3 Etude de la portabilité du modèle

Le principe de ce test est de vérifier si un modèle construit avec les données issues d'un capteur est applicable en prédiction à un autre capteur, voir § B.2.3.

Dans ce cas, nous avons utilisé un jeu de mélanges ternaires d'O<sub>3</sub> (0-200 ppb), de NO<sub>2</sub> (0-250 ppb) et de S98 (0-10 ppm) constitué de 210 échantillons. Nous les avons séparés en deux parties couvrant un même domaine de concentrations. La première partie T1 est constituée de 95 échantillons alors que la deuxième T2 en comporte 114.

Pour la modélisation, nous avons utilisé les données collectées à partir de 2 "tri-monocapteurs" MiCS testés simultanément avec les mêmes mélanges de gaz puis nous avons validé le modèle sur un 3<sup>ème</sup> "tri-monocapteur".

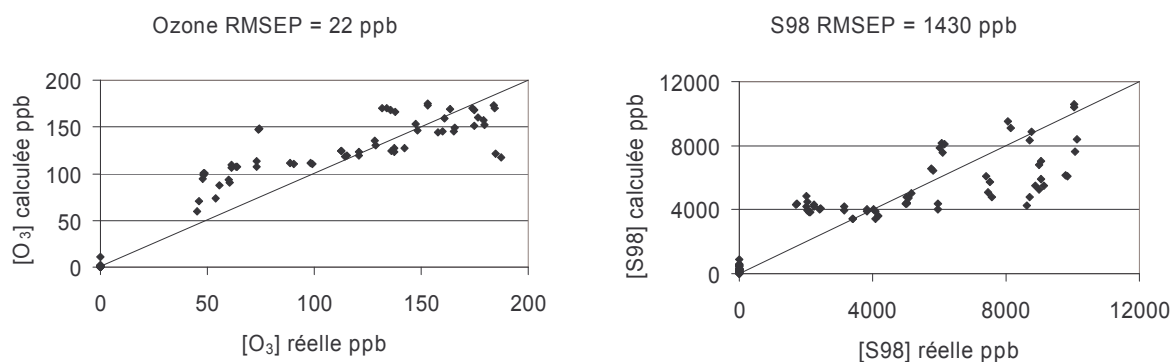


Figure 108 Portabilité. Résultats de modélisation avec l'ozone et S98. Apprentissage avec deux "tri-monocapteurs" MiCS T1 et Validation (ici présentée) : un troisième "tri-monocapteur" MiCS T2.

Sur la Figure 108, on constate de manière attendue que la qualité de modélisation est dégradée en comparaison des résultats obtenus avec un modèle spécifique à un "tri-monocapteur". Les résultats sont relativement dispersés et il sera alors difficile d'envisager l'utilisation de manière fiable de ce modèle sur un "tri-monocapteur" quelconque.

#### C.1.1.4 Conclusion sur l'étude des capteurs MiCS

L'utilisation d'un modèle par capteur fournit des résultats intéressants dans les mélanges synthétiques simulant des conditions de pollution. Il est possible de quantifier deux composantes principales de pollution qui sont l'ozone et les hydrocarbures. Cette méthode serait cependant coûteuse dans le cadre d'une utilisation industrielle dans la mesure où il est nécessaire de construire un modèle de comportement pour chaque multi-monocapteur.

Les essais de portabilité montrent que les concentrations calculées par le modèle sont encore approximatives et l'utilisation semble difficilement envisageable dans le cadre de mesures précises de concentrations de gaz.

#### C.1.2 Modélisation avec un système "tri-monocapteur" EMSE

Comme précédemment avec les capteurs MiCS, nous essayons de déterminer les concentrations de deux composantes principales de pollution qui sont l'ozone et S98 dans les mêmes conditions de gaz que précédemment. Les réponses caractéristiques sous gaz purs des capteurs avant la modélisation sont jointes en Annexe 5. Rappelons que les capteurs ici utilisés sont issus du Chapitre III. Trois types de capteurs ayant subi un vieillissement de 14

mois dans l'atmosphère du laboratoire seront utilisés pour constituer le "tri-monocapteur" comme cela a été précisé au Chapitre II B.3.2 :

- "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm"
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>"
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt"

### C.1.2.1 Modélisation de mélanges de gaz avec un seul "tri-monocapteur"

Dans ce cas, nous avons effectué 212 injections de mélanges ternaires d'O<sub>3</sub> (0-200 ppb), de NO<sub>2</sub> (0-250 ppb) et de S98 (0-10 ppm). Parmi toutes ces injections, la première partie faite de 95 échantillons (T1) a été utilisée pour l'étalonnage des modèles alors que les 115 échantillons (T2) suivants ont servi pour l'étape de validation. Comme dans le cas des capteurs MiCS, le taux d'humidité varie d'un échantillon à l'autre de façon aléatoire.

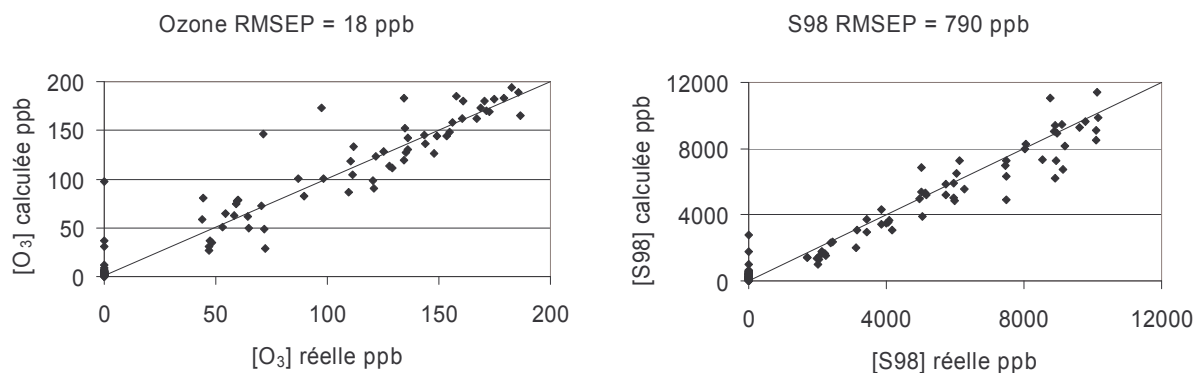


Figure 109 Résultats de modélisation avec l'ozone et S98 pour un "tri-monocapteur" EMSE. Apprentissage T1 et Validation (ici présentée) T2.

On peut voir sur la Figure 109 que les résultats de modélisation sont satisfaisants. Cependant, on peut constater l'apparition de "outliers" (ce sont les points éloignés du tracé de la droite) essentiellement dans la modélisation de O<sub>3</sub>. Dans les deux cas, l'apparition de points médiocres au niveau du zéro témoigne d'une légère instabilité des capteurs ou en tout cas d'une difficulté à revenir à un signal sous air systématiquement identique.

Avec un tel système, il est donc envisageable dans le cas des étalons d'utiliser un modèle étalonné spécialement pour un tri-monocapteur donné.

### C.1.2.2 Portabilité des modèles

Nous vérifions, dans cette partie, la possibilité d'appliquer à un "tri-monocapteur" un modèle construit avec un autre "tri-monocapteur". Le jeu d'échantillons utilisé pour la phase d'étalonnage est T1 alors que la validation est effectuée sur le jeu d'échantillons T2. Les capteurs utilisés sont différents entre les deux phases.

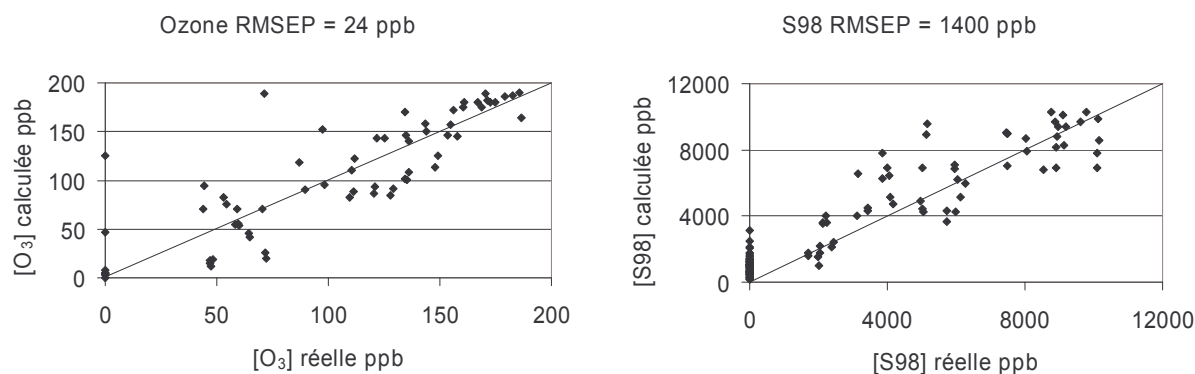


Figure 110 Portabilité. Résultats de modélisation avec l'ozone et S98. Apprentissage : un "tri-monocapteur" EMSE T1 et Validation (ici présentée) : un deuxième "tri-monocapteur" EMSE T2.

Dans ce cas, sur la Figure 110, on remarque que la modélisation est médiocre, et on constate une dispersion importante des concentrations calculées. Pour essayer d'améliorer cet aspect de la modélisation, nous avons ajouté dans la phase d'étalonnage des données obtenues avec un troisième "tri-monocapteur".

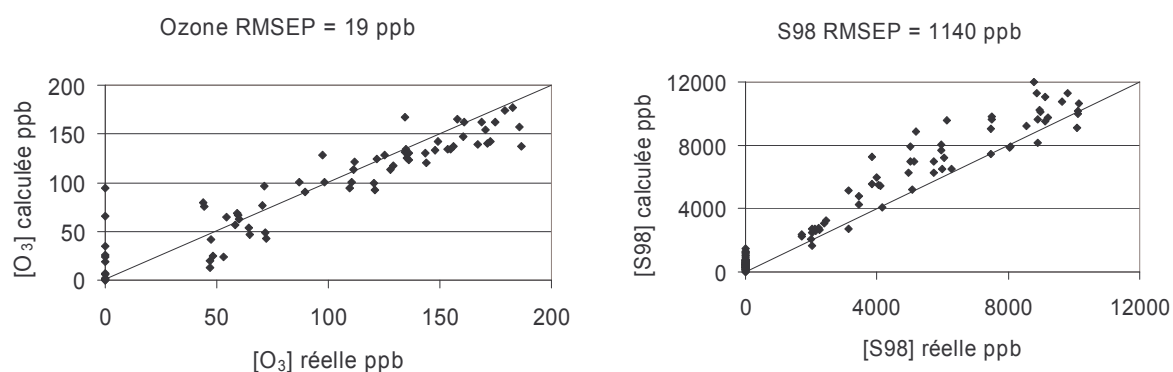


Figure 111 Portabilité. Résultats de modélisation avec l'ozone et S98. Apprentissage : deux "tri-monocapteurs" EMSE T1 et Validation (ici présentée) : un troisième "tri-monocapteur" EMSE T2.

On voit que l'ajout des expériences T1 obtenues avec le "tri-monocapteur" n°4 permet de diminuer la dispersion des concentrations. La qualité des résultats de modélisation est nettement améliorée comme en témoignent les RMSEP. Dans le cas de  $O_3$ , le RMSEP passe de 24 ppb à 19 ppb et dans le cas de S98, le RMSEP passe de 1400 ppb à 1140 ppb.

Il est donc possible, dans le cas des étalons, de construire un modèle avec, de préférence, plusieurs "tri-monocapteurs" pour un jeu d'échantillons donné et d'appliquer ce modèle à un "tri-monocapteur" différent expérimenté avec un jeu d'échantillons différents.

### C.1.2.3 Conclusion sur l'étude des "tri-monocapteurs" EMSE

Les "tri-monocapteurs" EMSE permettent l'obtention de modèles de comportement performants.

Même si les résultats de prédiction se dégradent lorsque l'on tente de "porter" le modèle, il est possible d'améliorer la modélisation en étalonnant le modèle à l'aide de données supplémentaires obtenues avec un autre "tri-monocapteur".

Toutefois, nous avons constaté un problème probablement lié à la stabilité des capteurs dont l'origine pourrait être une difficulté des gaz à se dessorber du matériau.

### *C.1.3 Modélisation avec des prototypes de "tricapteurs" EMSE*

Les gaz étudiés ainsi que les domaines de concentrations sont les mêmes que précédemment. Pour toutes les expériences, nous disposons seulement de deux "tricapteurs" en raison des difficultés de fabrication rencontrées. Bien que 3 exemplaires soit un minimum (2 "tricapteurs" pour l'étalonnage et 1 "tricapteur" pour la validation), nous présentons ici les résultats obtenus. Rappelons que les couches utilisées sont identiques à celles du "tri-monocapteur" à la différence qu'elles sont déposées sur un support unique de chauffage, comme cela a été indiqué au Chapitre II B.3.3.

#### C.1.3.1 Modélisation de mélanges de gaz avec un seul "tricapteur"

Nous utilisons nos deux prototypes de "tricapteurs" vieillis de deux mois afin de réaliser des modèles de comportement des capteurs dans des mélanges ternaires. Leurs performances juste avant la modélisation sont fournies en Annexe 6.

Dans ce cas, 166 injections de gaz ont été réalisées. Elles sont constituées soit de gaz purs à diverses concentrations, soit de mélanges binaires, soit de mélanges ternaires d'O<sub>3</sub> (0-200 ppb), de NO<sub>2</sub> (0-250 ppb) et de S98 (0-10 ppm). Dans tous les cas, on a fait varier le taux d'humidité de manière aléatoire.



Pour les essais qui suivent, 142 injections (T2) ont été utilisées pour construire le modèle. Elles comprennent des gaz purs, des mélanges binaires et des mélanges ternaires. La validation a lieu sur 24 échantillons (T1) de mélanges ternaires.

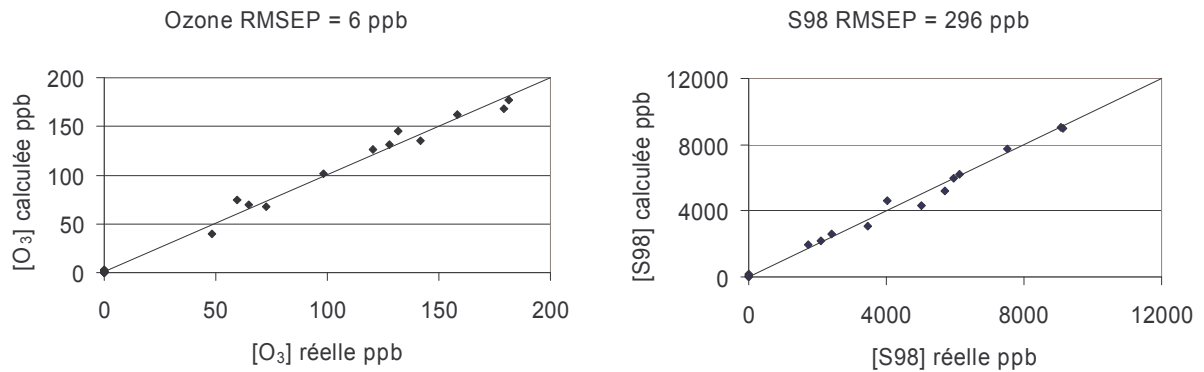


Figure 112 Résultats de modélisation avec l'ozone et S98 pour un "tricapteur" EMSE. Apprentissage T1 et Validation (ici présentée) T2.

On peut constater sur la Figure 112 que l'on obtient de très bons résultats de modélisation tant dans le cas de l'ozone que dans le cas de S98 dans le domaine de concentrations considéré. Il est donc possible d'envisager l'utilisation d'un modèle de comportement par capteur pour la mesure des concentrations de gaz polluants en mélanges synthétiques.

### C.1.3.2 Portabilité des modèles

Ici, nous utilisons un "tricapteur" avec un jeu d'échantillons donné pour l'apprentissage et un jeu d'échantillons différent pour la validation avec un deuxième "tricapteur".

Nous utilisons les données issues de 50 échantillons de mélanges ternaires d'O<sub>3</sub> (0-200 ppb), de NO<sub>2</sub> (0-250 ppb) et de S98 (0-10 ppm). Les données sont séparées en deux parties. Une première partie T1 est composée de 25 échantillons alors que la deuxième T2 en comporte 23.

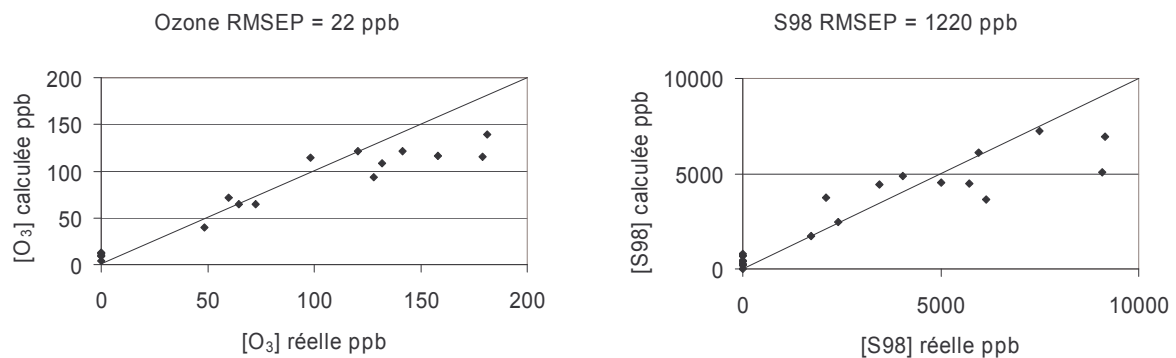


Figure 113 Portabilité. Résultats de modélisation avec l'ozone et S98. Apprentissage : un "Tricapteur" EMSE T1 et Validation : un deuxième "Tricapteur" EMSE T2.

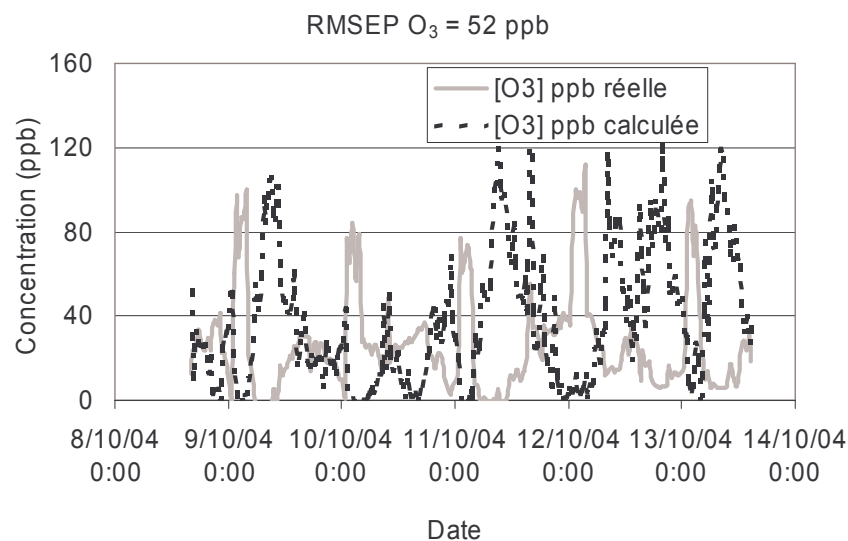
Même si on constate une dégradation des résultats en comparaison de ceux qui ont été obtenus précédemment, la portabilité du modèle reste correcte avec un RMSEP de l'ozone d'environ 22 ppb et un RMSEP pour S98 d'environ 1220 ppb, valeur encore importante.

### C.1.3.3 Conclusion sur l'étude des "tricapteurs" EMSE

Nous avons construit un modèle pour chaque "tricapteur" et son utilisation en phase de prédiction a montré de bonnes performances. Nous avons mené des essais de portabilité montrant qu'il est possible d'utiliser un modèle de comportement réalisé avec un "tricapteur" et de l'appliquer à un autre "tricapteur".

### C.1.4 Prédiction en "pollution atmosphérique réelle" en utilisant un modèle "mélanges synthétiques"

Pour rappel, l'objectif final de cette étude est de pouvoir effectuer des prédictions en pollution atmosphérique réelle. Dans ce cadre, nous avons voulu essayer d'appliquer un modèle dont l'apprentissage a été réalisé à partir de données issues de "mélanges synthétiques" directement à la pollution atmosphérique.



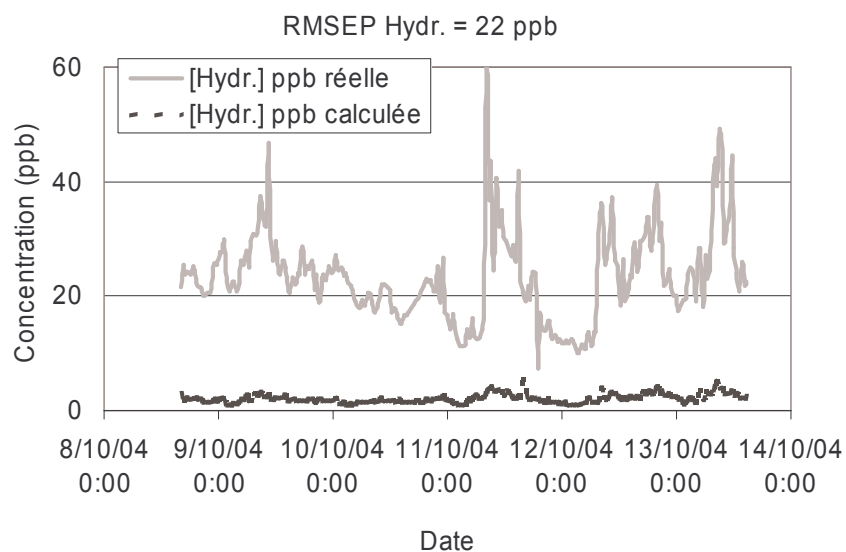


Figure 114 Portabilité d'un modèle "mélanges synthétiques" vers des données de "pollution réelle". Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures. Apprentissage : "Tri-monocapteur" EMSE n°2 et 4 et Validation : "Tri-monocapteur" EMSE n°1 et appliquée aux données de pollution du 08/10/2004 mesurées avec le "tri-monocapteur" n°1.

Nous avons pris pour exemple (Figure 114) un modèle construit avec les mesures réalisées avec les "tri-monocapteurs" EMSE n°2 et n°4. Ce modèle a été utilisé en phase de prédiction avec des mesures de pollution issues des expériences ayant eu lieu du 8/10/2004 au 14/10/2004 avec le "tri-monocapteur" n°1.

Nous pouvons constater que les résultats obtenus sont incohérents autant dans le cas de la concentration en ozone que dans le cas de la concentration en hydrocarbures. Par conséquent, il s'avère impossible d'appliquer un modèle de type "mélanges synthétiques" à des mesures effectuées directement en pollution atmosphérique.

### *C.1.5 Conclusion sur la modélisation avec des étalons*

Nous avons testé trois types de multicapteurs. Dans les trois cas nous avons obtenu une bonne modélisation avec de très faibles concentrations en ozone et hydrocarbures inclus dans des mélanges ternaires où l'on peut trouver aussi du dioxyde d'azote et de la vapeur d'eau.

Pour les trois types de systèmes utilisés, il est possible d'obtenir un modèle de comportement efficace pour la prédiction des concentrations de gaz pouvant être présentes dans un mélange ternaire de gaz. La qualité du modèle est meilleure si l'on attribue un modèle spécifiquement à un multicapteur.

La "portabilité" d'un modèle d'un capteur à un autre dégrade sérieusement la qualité de la prédiction. Cependant, il a été possible avec nos capteurs d'améliorer les performances du modèle en utilisant un étalonnage impliquant plusieurs capteurs. De plus, nous avons établi que ces bons résultats de modélisation sont transposables d'un système "tri-monocapteur" à un système "tricapteur" plus compact et technologiquement plus difficile à obtenir.

Cependant, les essais réalisés afin de "porter" un modèle construit à partir de "mélanges synthétiques" vers des mesures de type "pollution réelle" se sont avérés incohérents. Par conséquent, nous avons envisagé une approche différente pour la construction des modèles.

## **C.2 Modélisation du comportement des capteurs soumis à la pollution réelle**

Pour cette partie, nous reprenons les différentes configurations de multicapteurs vues dans la partie de modélisation des mélanges synthétiques. Nous testons dans un premier temps les "tri-monocapteurs" réalisés avec les capteurs de la société MiCS et dans un deuxième temps la configuration "tri-monocapteur" et une configuration "tricapteurs" avec les capteurs élaborés à l'EMSE.

Ces tests sont maintenant réalisés en soumettant les différents multicapteurs à de l'air prélevé en atmosphère urbaine, en l'occurrence sur le parking de l'Ecole des Mines. Une partie de l'air prélevé est envoyée vers des analyseurs de type environnemental alors qu'en parallèle, l'autre partie est envoyée vers les capteurs.

L'approche de modélisation ici envisagée, totalement originale, consiste à étalonner un modèle directement avec de l'air issu du milieu urbain (avec éventuellement un pic d'ozone généré artificiellement par une lampe UV présente à proximité de l'aspiration extérieure) et puis de le tester aussi avec de l'air atmosphérique. Ce sont les résultats obtenus avec ce type de procédure qui sont présentés dans la suite de cette partie.

### *C.2.1 Utilisation des systèmes "tri-monocapteurs" MiCS*

Dans cette partie, nous utilisons le système "tri-monocapteur" pour réaliser une modélisation directement avec un apprentissage utilisant des échantillons de pollution atmosphérique réelle.

Nous utilisons trois expériences de pollution effectuées aux dates suivantes et les échantillons ont été systématiquement divisés en deux parties qui se succèdent chronologiquement :

- Du 22/03/2004 18h00 au 25/03/2004 11h30 (T1 : 1-150 et T2 : 151-256)
- Du 31/03/2004 16h30 au 03/04/2004 11h30 (T1 : 1-140 et T2 : 141-312)
- Du 16/04/2004 11h30 au 19/04/2004 13h30 (T1 : 1-150 et T2 : 151-292)

Les concentrations utilisées pour la modélisation sont fournies par différents analyseurs contrairement à la partie précédente où les concentrations étaient calculées à l'aide des débits mesurés. La période de mesure ici utilisée est de une demi-heure.

### C.2.1.1 Modélisation avec un "tri-monocapteur" MiCS

Ici, pour une période de mesures fixée, nous utilisons une première partie des données pour la réalisation de l'apprentissage alors que la deuxième partie sert à valider le modèle. Nous précisons systématiquement quels échantillons sont utilisés. Cette expérience vise à démontrer, dans des conditions très favorables, la faisabilité d'une modélisation de la pollution atmosphérique par ce type de système.

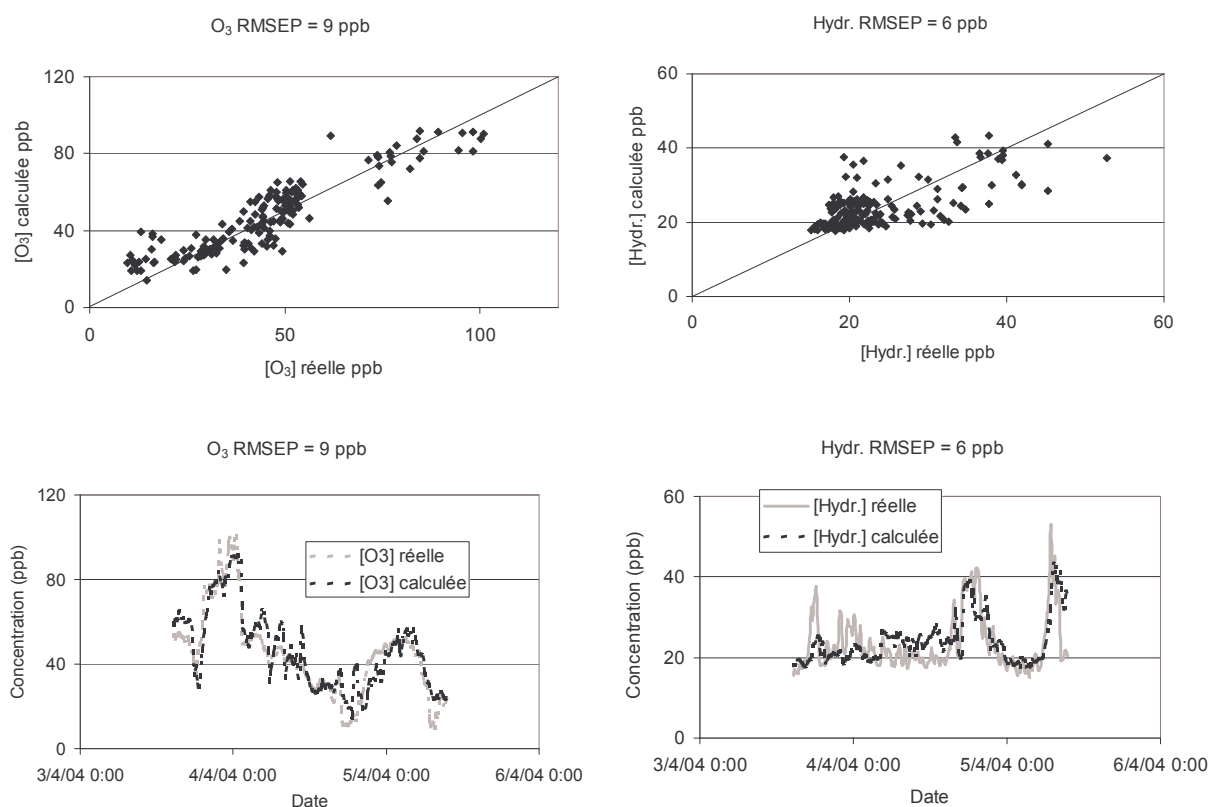


Figure 115 Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures avec un "tri-monocapteur" MiCS.

Apprentissage : T1 et Validation (ici présentée) : T2.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 115, les résultats sont présentés sous deux formes. La première est identique à celle utilisée lors du travail avec les étalons alors que la seconde présente l'évolution des concentrations en fonction du temps. Par soucis de clarté, nous utilisons celle-ci dans toute la partie qui concerne la modélisation de pollution atmosphérique. Il est important de rappeler que la concentration en hydrocarbures est représentative de la l'apparition d'un pic de pollution du à des "pics de circulation" du trafic routier. Dans ces résultats nous obtenons un modèle capable de suivre l'allure de l'évolution de la concentration d'ozone alors que l'on voit que la qualité de la modélisation des hydrocarbures est moins bonne.

### C.2.1.2 Portabilité des modèles

Dans cette partie, nous nous intéressons directement à l'utilisation de jeux d'échantillons différents pour l'apprentissage et pour la validation dans le soucis d'une application concrète de la modélisation.

#### C.2.1.2.1 Essai sur deux jeux d'échantillons proches dans le temps

Ici, nous avons pris une expérience continue de pollution et l'avons séparée en deux parties T1 et T2. Le modèle a été construit avec T1 et les réponses du tri-monocapteur 2 alors que la validation a eu lieu sur T2 en utilisant les réponses du tri-monocapteur 1.

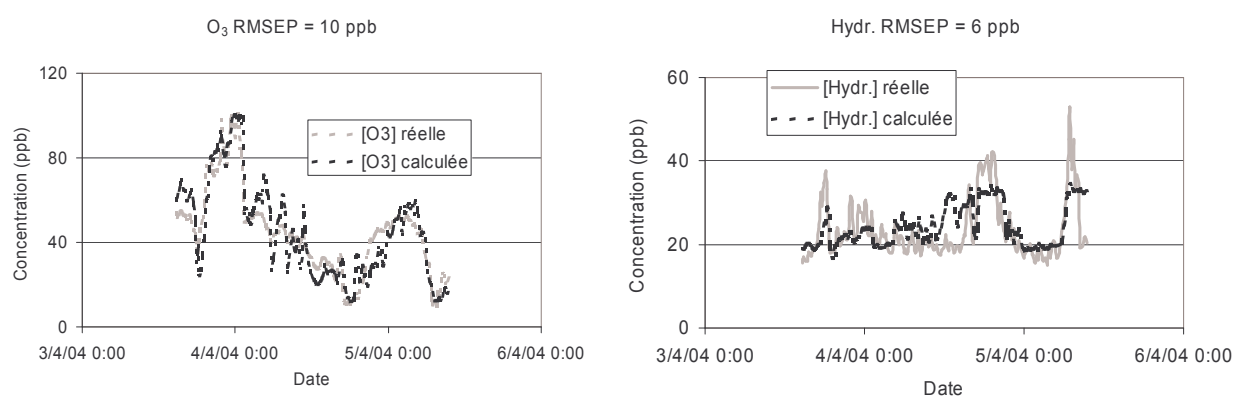


Figure 116 Portabilité. Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures. Apprentissage avec un "tri-monocapteur" MiCS (T1) et Validation (ici présentée) avec un deuxième "tri-monocapteur" MiCS (T2).

Les résultats obtenus sont similaires à ceux constatés précédemment. Ceci est essentiellement du à une très bonne reproductibilité du signal des capteurs. On peut tout de même noter la difficulté à obtenir une bonne modélisation de la concentration en hydrocarbures, rappelons le, ici représentée par l'évolution de la concentration en  $\text{NO}_2$ .

### C.2.1.2.2 Essai avec deux jeux d'échantillons éloignés dans le temps

Ici, nous utilisons les expériences du 22/03/2004 (T1+T2) pour réaliser l'étape d'apprentissage alors que nous utilisons les expériences du 31/03/2004 (T1+T2) pour l'étape de validation. De plus, pour mettre en évidence la portabilité du modèle, nous utilisons un tri-monocapteur pour l'apprentissage alors que la validation sera effectuée avec un autre tri-monocapteur. Le jeu d'échantillons utilisé ici est beaucoup plus important que précédemment.

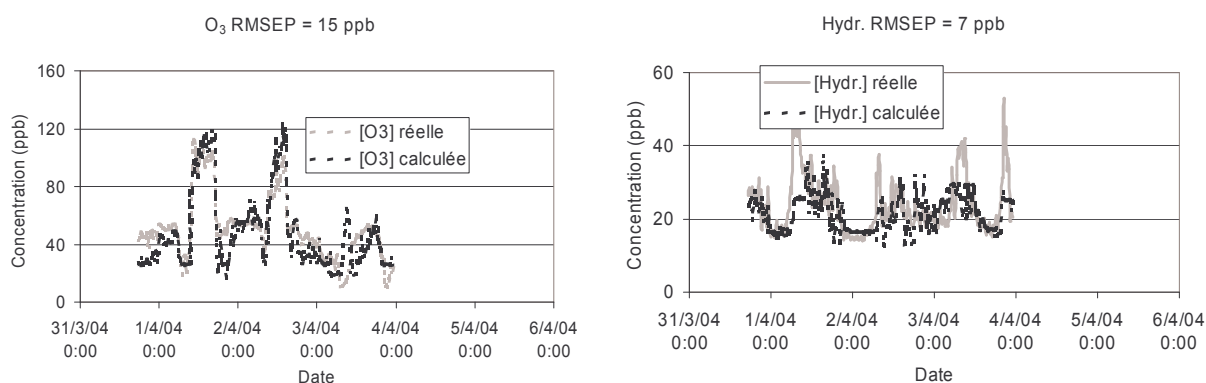


Figure 117 Portabilité. Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures. Apprentissage avec un "tri-monocapteur" MiCS (T1+T2 du 22/03/2004) et Validation (ici présentée) avec un deuxième "tri-monocapteur" MiCS (T1+T2 du 31/03/2004).

Comme dans le paragraphe précédent, la modélisation de la concentration en ozone a été possible. En revanche, la construction du modèle permettant la prédiction des concentrations en hydrocarbures pose toujours des problèmes bien que l'on ait ici un modèle plus robuste du fait d'un nombre d'échantillons plus important.

Pour pousser plus loin la validité de ce type de modèle, nous avons repris celui présenté à la Figure 117 et l'avons appliqué à des données obtenues avec le capteur 2 lors des expériences du 16/04/2004.

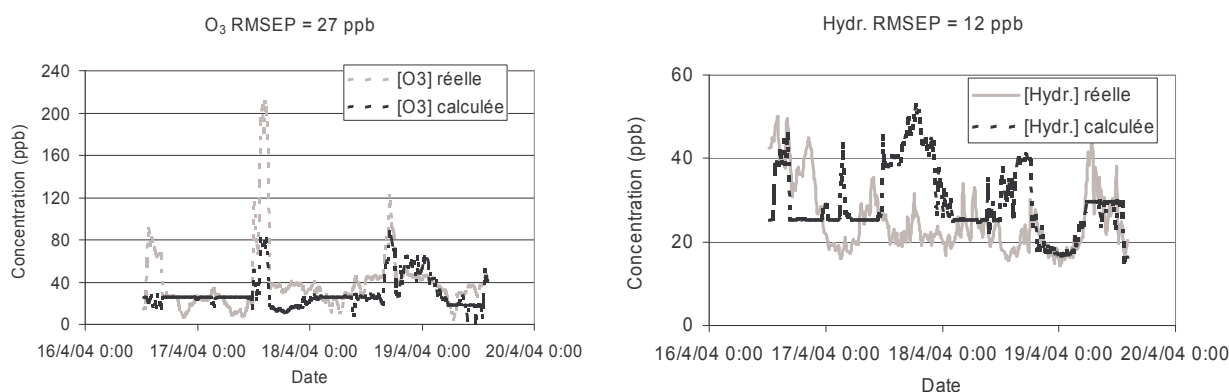


Figure 118 Portabilité. Résultats de modélisation de l'ozone et du dioxyde d'azote. Apprentissage avec un "tri-monocapteur" MiCS (T1+T2 du 22/03/2004) et Validation avec un deuxième "tri-monocapteur" MiCS (T1+T2 31/03/2004) . Les données testées proviennent du 16/04/2004 (T1+T2) avec le deuxième "tri-monocapteur" MiCS.

Comme on peut le voir sur la Figure 118, les résultats obtenus sont médiocres avec des RMSEP très élevés. Deux solutions sont alors possibles.

La première consiste à affirmer que nous atteignons les limites de notre modèle à cause d'une évolution des capteurs et de leur réponse. Après vérification, nous avons pu constater que les conductances des capteurs sont du même ordre d'une expérience à l'autre et que l'amplitude des réponses observée est du même ordre de grandeur mais cela ne permet cependant pas possible d'exclure cette hypothèse.

La seconde consisterait à dire que l'épisode de pollution diffère des deux précédents pour des causes indéterminées liée à la matrice de gaz atmosphérique et que le comportement des capteurs est alors modifié par rapport aux précédentes expériences. On peut par exemple imaginer la présence d'un nouveau gaz non pris en compte lors de la phase d'apprentissage ou inversement.

### C.2.1.3 Conclusion sur la modélisation de pollution avec les "tri-monocapteurs MiCS"

Nous avons constaté au cours de cette étude qu'il est possible de construire sous pollution réelle des modèles avec les systèmes MiCS aptes à être utilisés pour la prédiction de concentrations en ozone. Nous avons pu constater par la même occasion la difficulté à obtenir une modélisation de bonne qualité pour les hydrocarbures.

Dans ce cas, les modèles construits se sont révélés "portables" d'un "tri-monocapteur" à un autre. Cependant, il s'est avéré impossible de l'utiliser avec des résultats efficaces pour des



expériences éloignées dans le temps. Dans ce cas, il est possible que l'épisode de pollution considéré soit très différent des deux précédents et que le comportement des capteurs soit alors différent d'un épisode à l'autre.

Pour tenter cette modélisation de la pollution, on peut envisager l'apport d'informations supplémentaires. Cela est le cas avec les capteurs EMSE travaillant en modulation de température.

### C.2.2 Utilisation des systèmes "tri-monocapteurs EMSE"

Le système multicapteur utilisé dans ce cas est identique à celui décrit dans la partie C.1.2. Comme pour les capteurs MiCS, nous utilisons trois expériences de pollution effectuées aux dates suivantes et les échantillons ont été systématiquement divisés en deux parties :

- Du 23/09/2004 17h00 au 29/09/2004 13h00 (T1 : 1-150 et T2 : 151-238)
- Du 29/09/2004 15h00 au 04/10/2004 09h00 (T1 : 1-130 et T2 : 131-225)
- Du 08/10/2004 15h00 au 13/10/2004 14h30 (T1 : 1-150 et T2 : 151-234)

#### C.2.2.1 Modélisation avec un "tri-monocapteur" EMSE

Pour un système "tri-monocapteur" donné, nous prenons une des trois expériences précédemment citées. La première partie de l'expérience choisie est utilisée pour la phase d'apprentissage alors que la seconde l'est pour la validation. Cette procédure est identique à celle qui a été employée avec les systèmes MiCS.

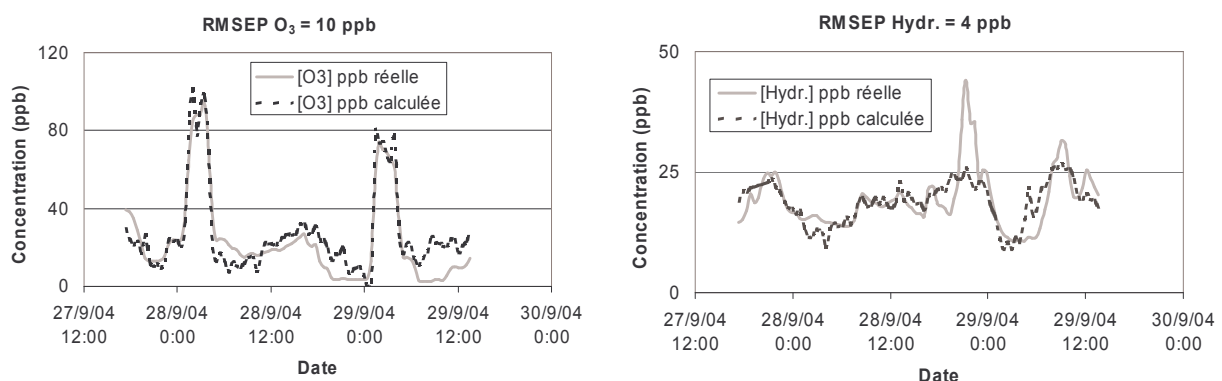


Figure 119 Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures avec un "tri-monocapteur" EMSE.

Apprentissage : T1 et Validation (ici présentée) : T2.

Selon les résultats reportés sur la Figure 119, on constate qu'il est possible avec ce type de système de construire un modèle et de l'appliquer à des expériences faites avec ce même multicapteur et proches dans le temps en obtenant des résultats de prédiction performants pour l'ozone et de qualité moyenne pour les hydrocarbures.

### C.2.2.2 Portabilité des modèles

Les tests réalisés ici sont très similaires à ceux pratiqués avec les systèmes MiCS. Deux approches différentes ont été pratiquées.

#### C.2.2.2.1 Jeux d'échantillons proches dans le temps

Ici les expériences ont consisté à prendre un jeu d'échantillons issu d'une expérience de pollution en continu. Ce jeu a été séparé en deux parties distinctes T1 et T2. La première sert à la phase d'apprentissage alors que la seconde est utilisée pour la validation du modèle. Sur la Figure 120, nous avons reporté les résultats obtenus au cours de la période allant du 11/10/2004 au 14/10/2004 avec un modèle construit avec un "tri-monocapteur" et utilisé en prédiction avec un autre "tri-monocapteur".

Les résultats obtenus sont particulièrement intéressants entre le "tri-monocapteur" n°1 et le "tri-monocapteur" n°4. Dans ce cas précis, nous obtenons une bonne corrélation avec l'ozone mais nous sommes aussi capables de prédire les concentrations mesurées par le PID. Les expériences avec le "tri-monocapteur" n°3, ici non présentées, sont nettement moins bonnes. Il est possible que les capteurs constituant chaque "tri-monocapteur" ne soient pas parfaitement reproductibles, cela étant alors suffisant pour provoquer des perturbations dans la modélisation.

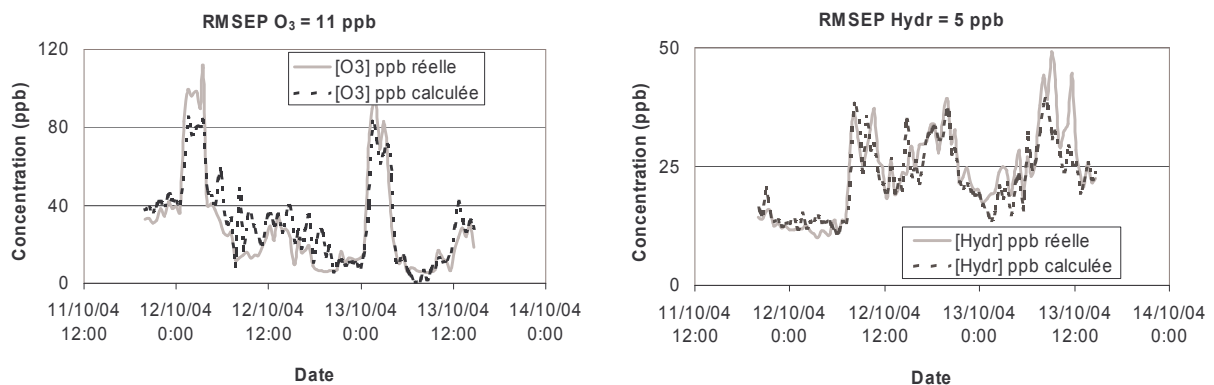


Figure 120 Portabilité. Résultats de modélisation des concentrations en ozone et en hydrocarbures.

Apprentissage : "tri-monocapteur" EMSE n°1 T1 et Validation (ici présentée) : "tri-monocapteur" EMSE n°4 T2.

### C.2.2.2.2 Jeux d'échantillons éloignés dans le temps

Dans le but de vérifier la validité de notre modélisation dans le temps, nous avons procédé à un type de test plus avancé. Nous avons utilisé toutes les données (T1 + T2) fournies par le "tri-monocapteur" n°1 tout le long de l'expérience ayant **débuté le 23/10/2004** pour la construction d'un modèle avec les Réseaux de Neurones. Ce modèle a été validé à l'aide des données obtenues du "tri-monocapteur" n°4 durant les expériences ayant **débuté le 08/10/2004**.

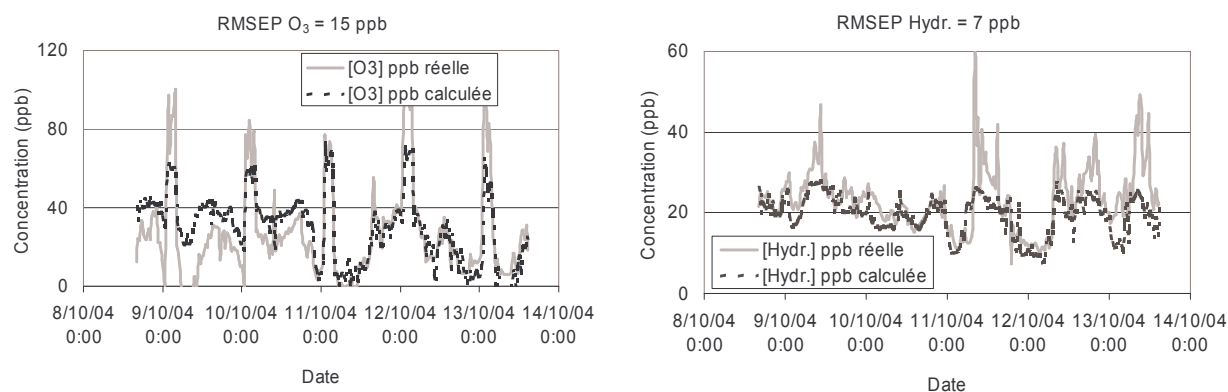


Figure 121 Portabilité. Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures. Apprentissage : "Tri-monocapteur" EMSE n°1 (T1+T2 du 23/09/2004) et Validation ici présentée : "Tri-monocapteur" EMSE n°4 (T1+T2 du 08/10/2004).

On constate que la modélisation de la concentration en ozone est correcte uniquement sur la deuxième partie des données. La première partie est moins satisfaisante.

En ce qui concerne la modélisation de la concentration en hydrocarbures, les résultats obtenus sont approximatifs et les pics intenses ne sont pas retranscrits par les multicapteurs. Le transport du modèle sur une durée de 15 jours s'avère difficile. Même s'il donne des valeurs de concentration avec une bonne approximation, la retranscription précise des événements de pollution semble compromise. Ici aussi, il est possible d'attribuer ces résultats soit à un problème de dérive des capteurs soit à l'apparition non mesurée d'un gaz perturbateur.

Afin de compléter ces résultats, nous avons appliqué le modèle précédemment réalisé aux données fournies par le "tri-monocapteur" n°4 lors des expériences ayant débuté 29/09/2004.

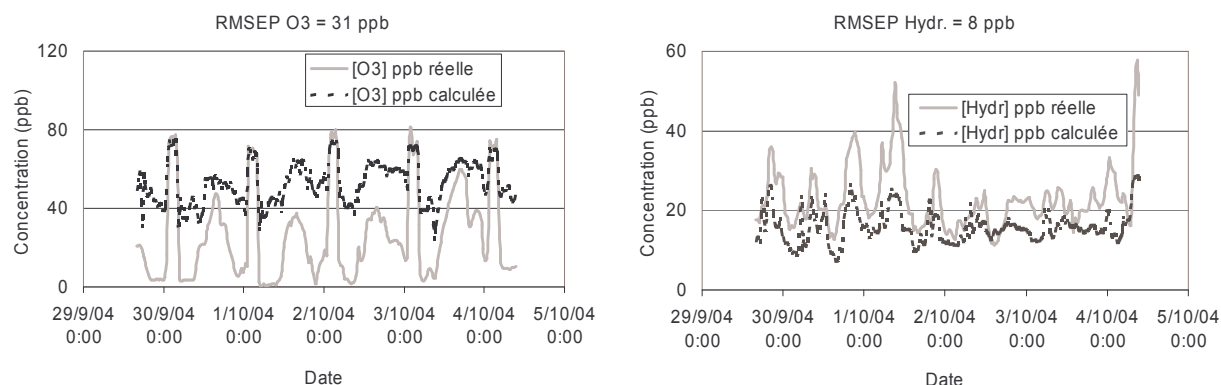


Figure 122 Portabilité. Résultats de modélisation des concentrations en ozone et en hydrocarbures (Modèle précédent appliqué aux données du "tri-monocapteur" n°4 durant les expériences ayant débuté le 29/09/2004 )

Nous obtenons là encore des corrélations médiocres notamment avec l'ozone pour lequel nous constatons un décalage évident des concentrations en ozone prédites par le modèle. Pour les hydrocarbures, on retrouve une corrélation entre les concentrations réelles et celles du modèle, mais nous sommes loin d'obtenir des résultats efficaces en matière de prédiction quantitative.

### C.2.2.3 Conclusion sur la modélisation avec les "tri-monocapteurs" EMSE

Les résultats précédents ont démontré la possibilité de construire des modèles de comportement de deux composantes principales de pollution que sont l'ozone et les hydrocarbures.

La modélisation s'est avérée performante dans le cas où l'on utilise un modèle par "tri-monocapteur". Nous avons constaté qu'il est envisageable de "porter" le modèle vers un autre "tri-monocapteur" et que cette propriété peut rester valable pendant environ 20 jours.

Cependant, ce modèle n'est pas systématiquement efficace. Il semblerait, comme cela a été précédemment évoqué avec les expériences des capteurs MiCS, que les épisodes de pollution soient différents les uns des autres.

### C.2.3 Utilisation des systèmes "tricapteurs" EMSE

Nous utilisons ici le même système que celui décrit dans la partie C.1.3. Deux tricapteurs ont été utilisés seulement en raison des pertes occasionnées à l'occasion des nombreuses étapes de fabrication. Nous avons réalisé plusieurs expériences durant lesquelles les systèmes étaient soumis à la pollution atmosphérique :

- Du 04/05/2004 12h00 au 10/05/2004 9h30 (T1 : 1-140 et T2 : 141-282)
- Du 10/05/2004 10h30 au 14/05/2004 15h00 (T1 : 1-85 et T2 : 120-199)
- Du 14/05/2004 16h00 au 17/05/2004 16h00 (T1 : 1-70 et T2 : 71-141)

### C.2.3.1 Modélisation avec un "tricapteur" EMSE seul

Nous cherchons à vérifier si, avec un tricapteur, il est possible de construire un modèle utilisable par la suite en prédiction avec les mesures issues de ce même tricapteur.

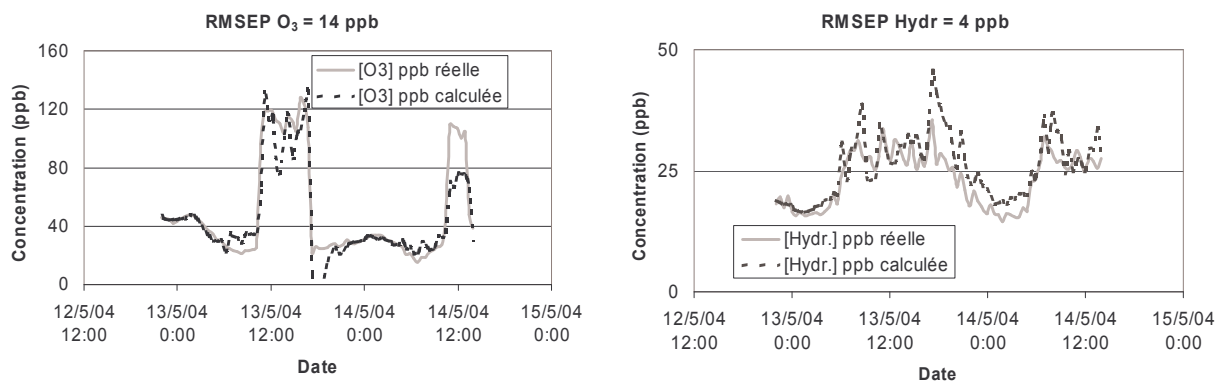


Figure 123 Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures avec un "tricapteur". Apprentissage : T1 et Validation (ici présentée) : T2.

Comme le montrent les résultats présentés sur la Figure 123, nous sommes capables de construire un modèle avec un "tricapteur" et d'utiliser ce modèle dans des expériences proches dans le temps avec une qualité de modélisation correcte au vu des concentrations que l'on cherche à mesurer. Nous avons ensuite essayé d'appliquer ce modèle à ce même "tricapteur" mais cette fois avec des expériences plus éloignées dans le temps.

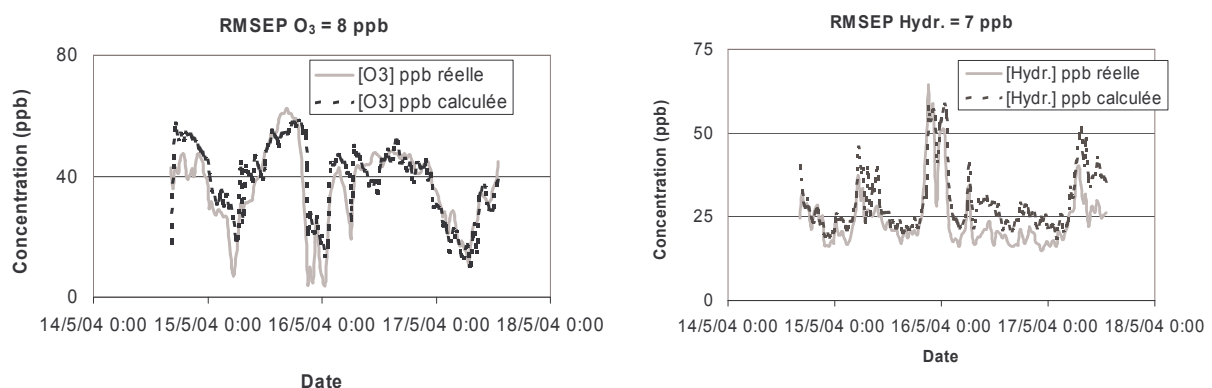


Figure 124 Portabilité. Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures avec le "tricapteur" EMSE n°1 (Modèle présenté à la Figure 123 appliqué aux données du 14/05/2004).

On peut voir sur la Figure 124 que les résultats de modélisation sont valables pour une durée de temps d'environ 7 jours. On peut constater quelques légères différences mais la qualité de la modélisation est cependant correcte au vu des concentrations mesurées qui sont de l'ordre de la ppb.

### C.2.3.2 Portabilité du modèle

Ici nous utilisons l'ensemble des échantillons obtenus lors de la première série d'expériences et nous construisons un modèle avec les valeurs de RRC du "tricapteur" n°2. Ce modèle est validé par les expériences réalisées à partir du 14/05/2004 en utilisant le "tricapteur" n°1. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 125.

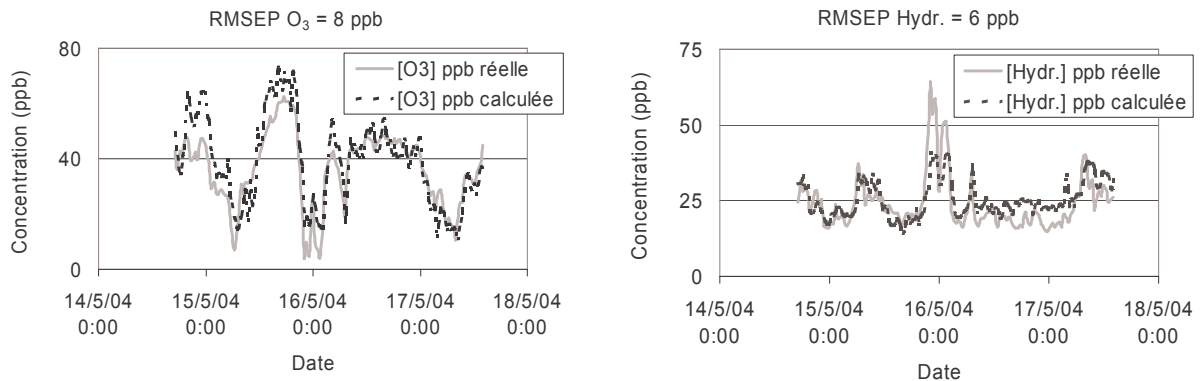


Figure 125 Portabilité. Résultats de modélisation de l'ozone et des hydrocarbures. Apprentissage : "Tricapteur" EMSE n°2 (T1+T2 04/05/2004) et Validation ici présentée : "Tricapteur" EMSE n°1 (T1+T2 14/05/2004).

La modélisation est correcte mais on peut toutefois noter quelques imperfections en ce qui concerne la modélisation des hydrocarbures. Nous avons ensuite utilisé ce modèle pour l'appliquer aux données récoltées avec le "tricapteur" n°2 lors de l'expérience du 10/05/2004.

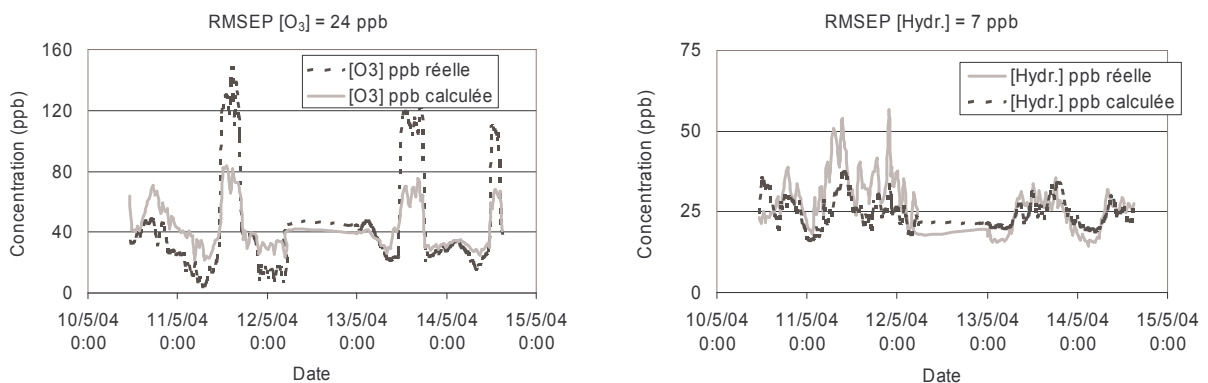


Figure 126 Portabilité. Résultats de modélisation des concentrations en ozone et en hydrocarbures (Modèle de la Figure 125 appliqué aux données du "tricapteur" EMSE n°2 durant les expériences ayant débuté le 10/05/2004 )

Les résultats obtenus sont médiocres en ce qui concerne les pics artificiels d'O<sub>3</sub> en comparaison des résultats obtenus avec les données de validation notamment. En dehors des pics, la modélisation donne une approximation de qualité moyenne des concentrations mesurées.

#### *C.2.4 Conclusion sur la modélisation avec les "tricapteurs" EMSE*

Il a donc été montré qu'avec des prototypes de tricapteurs issus du laboratoire EMSE, nous sommes aptes dans certaines conditions à construire des modèles de comportement.

Une modélisation de type "un modèle pour un tricapteur" fournit des résultats très satisfaisants avec de très bonnes approximations des concentrations réelles. En revanche, la portabilité du modèle est moyenne entre les deux tricapteurs à notre disposition.

A priori, les performances observées avec les "tri-monocapteurs" EMSE ont pu être transférées ici aux "tricapteurs" EMSE. Il est important de mentionner la difficulté à établir une comparaison étant donné que les expériences de pollution ont été réalisées pour des épisodes de pollution différents.

Il serait probablement intéressant de fabriquer un nombre plus important de "tricapteurs" pour s'assurer la fiabilité des résultats. De plus, l'utilisation de méthodes "industrielles" permettrait d'assurer une bien meilleure reproductibilité des capteurs que des prototypes de laboratoire.

#### *C.2.5 Problèmes intrinsèques à la pollution*

Au cours des expériences menées, nous avons parfois rencontré des difficultés. Deux explications ont alors été envisagées.

- La première consiste à dire qu'il pourrait exister une dérive de la sensibilité des capteurs au cours du temps.
- La seconde possibilité a été formulée à la suite de l'observation minutieuse des pics de pollution. Pour exemple, nous avons pris un épisode de pollution sur lequel sont représentées quelques concentrations en polluants et les conductances de quelques capteurs (Figure 127).

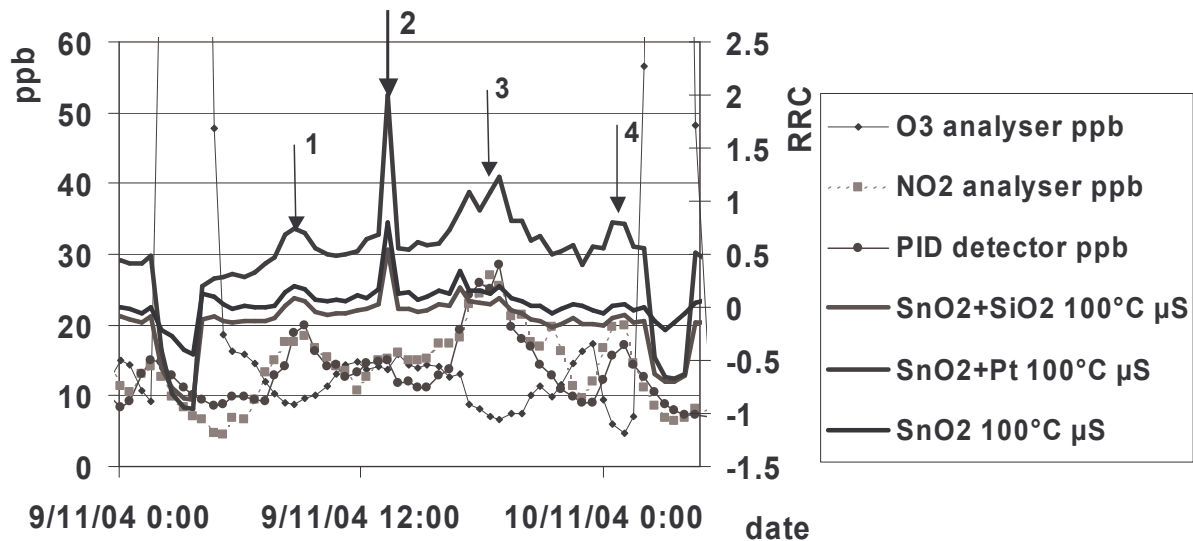


Figure 127 Conductance des capteurs et concentration de certains polluants atmosphériques au cours d'un épisode de pollution

Les pics de pollution n°1, 3 et 4 (PID et NO<sub>2</sub>) sont parfaitement corrélés avec la réponse des capteurs alors que le pic n°2 visible sur les capteurs n'a pas d'équivalent au niveau des analyseurs. Il est alors fort probable que nos capteurs détectent un composé pour lequel nous ne disposons pas d'analyseur.

## D. CONCLUSION

A partir de premiers tests prospectifs, nous avons pu déterminer que les propriétés de sensibilité des capteurs sont adaptées à la détection de deux composantes principales de pollution : l'ozone et les "pics de circulation" représentés par la concentration en hydrocarbures ou la concentration en dioxyde d'azote. L'humidité absolue est intégrée par précaution comme paramètre utile pour la modélisation des systèmes multicapteurs.

Trois configurations de systèmes de mesure ont alors été envisagées. La première dénommée "tri-monocapteur" a été réalisée par association de trois capteurs commerciaux fournis par la société MiCS et fonctionnant en mode isotherme. Elle a permis d'estimer la possibilité de réaliser des mesures avec un système "multicapteur" fournissant seulement 3 Xvariables.



Les deux autres configurations sont issues du laboratoire EMSE. L'une est constituées de trois capteurs indépendants associés dans un système "tri-monocapteur" alors que la deuxième est réalisée avec des "tricapteurs" composés de trois couches sensibles différentes déposées sur un même substrat. Dans les deux cas, il y a 60 ( $3 \times 20$ ) Xvariables grâce à un fonctionnement en modulation de température plus une Xvariable supplémentaire fournie par un capteur d'humidité .

Deux tests avec PLS et les Réseaux de Neurones, méthode à laquelle ont été apportées quelques améliorations au cours de ce travail de thèse, ont révélé l'inefficacité de PLS. Les Réseaux de Neurones semblent mieux adaptés pour notre problématique présentant des non linéarités.

Finalement, pour la modélisation du comportement des capteurs, deux approches ont été employées. La première consiste à étalonner un modèle à partir de mélanges synthétiques. Même si ce type de modèle se révèle être très performant en prédiction des concentrations dans les mélanges synthétiques, les résultats ont été incohérents lorsque nous avons essayé de le transposer à des mesures issues de la pollution atmosphérique.

Par conséquent, un étalonnage direct en pollution atmosphérique a été envisagé. Les résultats avec les capteurs MiCS permettent une bonne prédiction des concentrations en ozone mais celle des hydrocarbures reste tout de même moins performante.

L'utilisation de nos capteurs en modulation de température a permis d'améliorer ces performances tout en conservant de bons résultats en modélisation de la concentration en ozone. Les résultats de prédiction les plus intéressants ont été fournis par les multicapteurs dont le modèle a été étalonné sur ce même multicapteur. Avec une qualité de prédiction amoindrie, la portabilité des modèles d'un capteur à l'autre a toutefois été démontrée. Par ailleurs, l'utilisation de tels modèle est envisageable pour une durée d'environ deux semaines. Même si notre travail a été limité à un petit nombre d'exemplaires, il a été montré que les performances obtenues avec un "trimonocapteur" sont applicables à un système "tricapteur".

Finalement, les problèmes rencontrés lors de la modélisation peuvent être attribués d'une part à la dérive des capteur et d'autre part, comme cela a été montré, à la singularité des épisodes de pollution entraînant des pics inexplicables dans le signal des capteurs. Ces phénomènes sont probablement attribuables à la présence de composés non détectés par les analyseurs.

## Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier les possibilités de réaliser des mesures de pollution atmosphérique à l'aide de systèmes composés de capteurs à base de dioxyde d'étain.

Dans le cadre de cette application, le  $\text{SnO}_2$  présente une sensibilité suffisamment importante pour travailler avec de faibles concentrations de gaz. Les gaz étudiés sont le monoxyde de carbone (0-20 ppm), les hydrocarbures (0-15 ppm), l'ozone (0-500 ppb) et le dioxyde d'azote (0-500 ppb) dilués dans de l'air humide dans le cas des mélanges synthétiques. Une originalité de notre étude a été de travailler directement avec de l'air prélevé dans une zone soumise à une forte circulation automobile. A ce titre, nous avons souligné l'importance des anti-corrélations existant entre les différents constituants de la pollution urbaine.

Cependant, le  $\text{SnO}_2$  souffre d'un manque de sélectivité. Pour palier à cet inconvénient, la voie choisie a été d'intégrer plusieurs capteurs ayant des sélectivités différentes dans des systèmes multicapteurs dont le signal est traité par des méthodes d'analyse multivariées.

Nous avons fabriqué plusieurs types de capteurs sur la base de technologies préalablement développées au laboratoire, en particulier avec des dépôts en couches épaisses élaborés par sérigraphie. Nous avons réalisé un banc automatique pour tester les capteurs dans le cadre particulier de notre application environnementale, récente au niveau du laboratoire.

Dans un premier temps, nous avons défini les critères de réponse des capteurs liés à la dualité du comportement sous gaz réducteurs et oxydants. Ensuite, la recherche de nouveaux paramètres de mesure liés à l'environnement gazeux a révélé que les effets de contact ou la mesure d'impédance complexe n'étaient pas exploitables directement avec nos capteurs et qu'en l'état de nos dispositifs de mesure, ils n'apportent pas d'informations nouvelles. En revanche, l'utilisation des montées en température a été retenue et incluse dans le mode de fonctionnement des capteurs.

L'étude des performances de sensibilité des capteurs au cours de leurs vieillissements a révélé plusieurs particularités :

- Au bout de trois mois de vieillissement, les capteurs ne sont plus sensibles à 20 ppm de CO.
- Des essais avec de faibles teneurs d'hydrocarbures provenant de carburant dit "Super 98" ont révélé une bonne sensibilité des capteurs à ce type de composé, notamment "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm" et "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt". "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>" est insensible à ce type de mélange.
- Néanmoins, ce dernier capteur présente une très forte réponse vis-à-vis de O<sub>3</sub>, à des teneurs de l'ordre de la centaine de ppb. Une bonne réponse est aussi observée pour les deux précédents capteurs mais seulement à basse température. Ces propriétés se confirment au cours du vieillissement des capteurs.
- De la même manière, des comportements similaires sont observés pour NO<sub>2</sub> mais leur intensité est beaucoup plus faible que dans le cas de O<sub>3</sub>.
- L'étude des capteurs dans les mélanges de gaz a révélé la prédominance de la réponse aux gaz oxydants à basse température alors que les gaz réducteurs sont essentiellement révélés à haute température. Seul le capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>" s'est révélé sélectif uniquement pour l'ozone.

En définitive, nous avons retenu trois types de capteurs aux propriétés adaptées à une intégration dans des systèmes multicapteurs destinés à la mesure de deux des composantes majeures de pollution que sont l'ozone et les hydrocarbures issus du trafic routier :

- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm", c'est à dire des couches épaisses de SnO<sub>2</sub> pur
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm Pt", identique au précédent mais muni d'une couche superficielle de platine de 5 nm
- "SnO<sub>2</sub> standard 20 μm SiO<sub>2</sub>", identique au premier type mais muni d'une fine couche superficielle de silice

Par ailleurs, les mesures d'incertitudes ont révélé l'atténuation de la dispersion des réponses entre capteurs du même type au cours du vieillissement, rendant envisageable des tests de portabilité des modèles de comportement.

Trois systèmes multicapteurs ont été conçus pour les tests de modélisation. Le premier est composé de trois capteurs commerciaux fonctionnant en isotherme et fournis par la société MiCS. Le deuxième, un "trimonocapteur" est constitué des trois capteurs EMSE précédemment mentionnés fonctionnant en montée et descente de température. Le troisième

est un "tricapteur" EMSE où trois couches sensibles ont été déposées sur un substrat unique. La mesure d'humidité a systématiquement été réalisée pendant tous les tests.

Pour traiter le signal de tels systèmes, nous avons envisagé l'utilisation de deux méthodes d'analyse multivariable différentes. La méthode des Réseaux de Neurones, que nous avons améliorée par introduction de jeux d'échantillons de validation et répétition de la modélisation jusqu'à minimisation de l'erreur quadratique moyenne (RMSEP), s'est révélée être plus efficace pour la prédiction des concentrations en ozone dans les mélanges.

En utilisant les Réseaux de Neurones, deux approches ont été utilisées pour la mesure de pollution :

- La première, classique, a consisté à utiliser des mélanges synthétiques de gaz. Pour les trois systèmes considérés, les résultats ont été très satisfaisants. De plus, la portabilité des modèles a été démontrée. Néanmoins, leur application à des mesures réelles de pollution a été un échec.
- La seconde, plus originale, a consisté à réaliser un étalonnage directement à partir de données réelles de pollution fournies par des analyseurs.

Les résultats obtenus avec le système MiCS sont satisfaisants avec l'ozone mais moins bons avec les hydrocarbures. Le capteur utilisé fonctionne sur sa limite inférieure de gamme de concentrations.

Par contre, le système EMSE s'est révélé être efficace dans la mesure des deux constituants. La validité et la portabilité des modèles réalisés ont pu être vérifiées sur une durée de deux semaines.

Ces propriétés se sont révélées être transposables à un système "tricapteur" présentant une technologie plus évoluée mais délicate à mettre en œuvre.

Cependant, ces essais ont révélé d'une part un problème de dérive de la sensibilité des capteurs EMSE, dont la stabilisation n'a pas été totalement accomplie même après 14 mois de vieillissement, et d'autre part des phénomènes de pollution certainement liés à un ou des composants gazeux non mis en évidence avec nos moyens d'analyse.

Il est important de noter que même si l'analyse multivariable est un outil qui permet d'exploiter et d'optimiser les signaux fournis par plusieurs capteurs, elle ne fait que transformer l'information initialement présente. Ainsi, la qualité des capteurs utilisés conditionne les performances des systèmes multicapteurs.

La faisabilité du suivi de la pollution atmosphérique par des systèmes de mesure à base d'oxydes métalliques a été démontrée, notamment grâce à l'utilisation de modèles directement étalonnés en pollution atmosphérique. Afin d'améliorer les performances, plusieurs voies peuvent être envisagée :

- On peut envisager l'utilisation de microréacteurs en tant que pré-concentrateurs placés en amont des microcapteurs lorsque l'on se heurte à des problèmes de sensibilité trop faible.
- Pour les  $\text{NO}_x$ , on peut envisager l'intégration, dans les systèmes, de capteurs potentiométriques spécifiques à ces constituants de la pollution. On peut citer à titre d'exemple les capteurs à base d'alumine  $\beta$  développés au laboratoire.
- Il est évident que pour assurer la "portabilité" des modèles, il est essentiel de disposer d'une grande reproductibilité entre capteurs. Pour cela, on pourra envisager un travail avec des industriels accoutumés à intégrer des capteurs commerciaux dans des systèmes.
- Nous utilisons dans le cas des systèmes EMSE un nombre important de variables. Une solution pour optimiser cette quantité d'informations consisterait à identifier les données les plus pertinentes. Ceci implique des calculs d'optimisation délicats à mettre en œuvre à cause du caractère aléatoire des Réseaux de Neurones.
- Afin de pouvoir établir des indices de fiabilité des mesures, il serait aussi intéressant de pouvoir détecter des événements inconnus ou anormaux. Ceci pourrait être réalisé par la modification de la structure des Réseaux de Neurones.
- Afin d'expliquer certains événements de pollution dont la compréhension nous échappe encore, il semble nécessaire d'améliorer la connaissance des gaz présents lors des pics de pollution par l'ajout d'analyseurs. A ce même titre, la connaissance des paramètres météorologiques tels que la pluie, la température ou encore le vent représente une voie dans l'explication de certains épisodes de pollution et pourrait alors être directement intégrée dans la modélisation.

## Références Bibliographiques

1. W.B.Johnson, F.L.Ludwig, W.F.Dabberdt, R.J.Allen. *An urban diffusion simulation model of carbon monoxide*. Journal of Air Pollution Controlling Association. Vol 23, 1973, 490-498.
2. L.J.Hunter, G.T.Johnson, I.D.Watson. *An investigation of three-dimensional characteristics of flow regimes within the urban canyon*. Atmospheric Environment Part B : Urban Atmosphere. Vol 26 B, 1992, 425-432.
3. G.Wiegleb, J.Hietbaum. *Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic*. Sensors and Actuators B. Vol 17, 1994, 93-99.
4. J.Saul Garcia Dos Santos-Alves, R.Fernandez. *The environmental control of atmospheric pollution. The Framework directive and its development. The new European approach*. Sensors and Actuators B. Vol 59, 1999, 69-74.
5. T.Seiyama, H.Kato, K.Fujiishi, M.Nagatani. *A new detector for gaseous components using semiconductive thin films*. Analytical Chemistry. Vol 34, 1962, 1502f.
6. N.Taguchi. *"Japan Patent n° 45-38200"*, 1962.
7. T.Seiyama, N.Yamazoe, S.Yamauchi. *"Chemical Sensor Technology"* Vol 1, 2, 3 et 4. Elsevier Science Ltd, 1988.
8. P.Moseley, B.Tofield. *"Solid State Gas Sensor"*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987.
9. E.M.Logothetis. *ZrO<sub>2</sub> oxygen sensors in automotive applications*. Advanced Ceramics. Vol 3, 1981, 388-405.
10. R.Lalauze, C.Pijolat, and J.P.Couput. *"Procédé, capteur et dispositif de détection de traces de gaz dans un milieu gazeux"*, Brevet Français n° 8119536, 1981.
11. C.Pijolat. *"Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz"*. Thèse, USM et INP Grenoble, 1986.
12. P.Breuil. *"Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels."*. Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 1989.
13. L.Bruno. *"Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relation entre les propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz"*. Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 1994.

14. M.Sauvan. *"Modification de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain par l'ajout de couches superficielles, en vue de la réalisation de microcapteurs de gaz"*. Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 1999.
15. P.Montméat. *"Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine"*. Thèse, ENSM Saint-Etienne, 2002.
16. B.Rivière. *"Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique."*. Thèse, ENSM Saint-Etienne, 2004.
17. N.Perdreau. *"Application des méthodes d'analyse multivariées à la détection quantitative de gaz par microcapteurs à base de dioxyde d'étain"*. Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 2000.
18. T.Becker, L.Tomasi, C.B.Braunmuhl, G.Muller, G.Sberveglieri, G.Fagli, E.Comini. *Ozone detection using low-power-consumption metal-oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 74, 1999, 229-232.
19. P.K.Clifford, D.T.Tuma. *Characteristics of semi-conductor gas sensors*. Sensors and Actuators. Vol 3, 1983, 233-281.
20. G.Martinelli, M.C.Carotta, L.Passari, L.Tracchi. *A study of the moisture effects on SnO<sub>2</sub> thick films by sensitivity and permittivity measurements*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 53-55.
21. P.Van Geloven, M.Honore, J.Roggen, S.Leppavuori, T.Rantala. *The influence of relative humidity on the response of tin oxide gas sensors to carbon monoxide*. Sensors and Actuators B. Vol 4, 1991, 185-188.
22. N.Barsan, R.Ionescu. *The mechanism of the interaction between CO and an SnO<sub>2</sub> surface*. Sensors and Actuators B. Vol 12, 1993, 71-75.
23. D.S.Vlachos, P.D.Skafidas, J.N.Avaritsiotis. *The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensor in the presence of reducing and combustible gases*. Sensors and Actuators B. Vol 24-25, 1995, 491-494.
24. J.Gutierrez, F.Cebollade, C.Elvira, E.Millan. *Mechanism of detection on tin oxide gas sensors*. Materials Chemistry and Physics. Vol 18, 1987, 265-275.
25. C.Xu, J.Tamaki, N.Miura, N.Yamazoe. *Relationship between gas sensitivity and crystallite size in porous SnO<sub>2</sub>-based sensors*. Journal of Electrochemical Society of Japan. Vol 58, 1990, 1143-1148.
26. C.Xu, J.Tamaki, N.Miura, N.Yamazoe. *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements*. Sensors and Actuators B. Vol 3, 1991, 147-155.
27. N.Yamazoe. *New approaches for improving semiconductor gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 5, 1991, 7-19.



28. U.Hoefer, K.Steiner, E.Wagner. *Contact and sheet resistances of SnO<sub>2</sub> thin films from transmission-line model measurements*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 59-63.
29. P.Montméat, J.C.Marchand, R.Lalauze, J.P.Viricelle, G.Tournier, C.Pijolat. *Physical-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 95, 2003, 83-89.
30. U.Weimar, W.Gopel. *A.c measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 13-18.
31. O.K.Varghese, L.K.Malhotra. *Electrode-sample capacitance effect on ethanol sensitivity of nano-grained SnO<sub>2</sub> thin films*. Sensors and Actuators B. Vol 53, 1998, 19-23.
32. M.Prudenziati. *Thick-film technology*. Sensors and Actuators A. Vol 25-27, 2005, 227-234.
33. F.Menil, C.Lucat, H.Debéda. *The thick-film route to selective gas sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 24-25, 1995, 415-420.
34. G.Tournier and C.Pijolat. *Selective filter for SnO<sub>2</sub>-based gas sensor : application to hydrogen trace detection*. Sensors and Actuators B, 2004, en cours d'impression.
35. C.Pijolat, C.Pupier, M.Sauvan, G.Tournier, R.Lalauze. *Gas detection for automotive pollution control*. Sensors and Actuators B. Vol 59, 1999, 195-202.
36. M.C.Carotta, G.Martinelli, L.Crema, C.Malagu, M.Merli, G.Ghiotti, E.Traversa. *Nanostructured thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring: quantitative analysis on field tests*. Sensors and Actuators B. Vol 76, 2001, 336-342.
37. T.K.H.Starke, G.S.V.Coles, H.Ferkel. *High sensitivity NO<sub>2</sub> sensors for environmental monitoring produced using laser ablated nanocrystalline metal oxides*. Sensors and Actuators B. Vol 85, 2002, 239-245.
38. Y.Matsuura, K.Takahata, K.Ihokura. *Mechanism of gas sensitivity change with time of SnO<sub>2</sub> gas sensors*. Sensors and Actuators. Vol 14, 1988, 223-232.
39. N.Yamazoe, J.Fuchigami, M.Kishikawa. *Interactions of oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>*. Surface Science. Vol 86, 1995, 335-344.
40. W.Gopel, K.D.Schierbaum. *SnO<sub>2</sub> sensors : current status and future prospects*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 1-12.
41. I.Sayago, J.Gutierrez, L.Ares, J.I.Robla, M.C.Horillo, J.Getino, J.Rino, J.A.Agapito. *Long-term reliability of sensors for detection of nitrogen oxides*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 56-58.
42. J.H.Park, K.H.Kim. *Improvement of long-term stability in SnO<sub>2</sub>-based gas sensor for monitoring offensive odor*. Sensors and Actuators B. Vol 56, 1999, 50-58.



43. N.Barsan, J.R.Stetter, M.Findlay, W.Gopel. *High performance gas sensing of CO: comparative tests for (SnO<sub>2</sub>-based) semiconducting and for electrochemical sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 66, 2000, 31-33.
44. R.Lalauze, J.C.Le Thiesse, C.Pijolat, M.Soustelle. *SnO<sub>2</sub> gas sensor - effects of SO<sub>2</sub> treatment on electrical property of SnO<sub>2</sub>*. Solid State Ionics. Vol 12, 1984, 453.
45. K.D.Schierbaum, J.Geiger, U.Weimar, W.Gopel. *Specific palladium and platinum doping for SnO<sub>2</sub>-based thin film sensor arrays*. Sensors and Actuators B. Vol 13-14, 1993, 143-147.
46. A.V.Tadeev, G.Delabouglise, M.Labeau. *Influence of Pd and Pt additives on the microstructural and electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based sensors*. Materials Science and Engineering : B. Vol 57, 1998, 76-83.
47. G.Tournier, C.Pijolat, R.Lalauze, B.Patissier. *Selective detection of CO and CH<sub>4</sub> with gas sensors using SnO<sub>2</sub> doped with palladium*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 24-28.
48. A.Katsuki, K.Fukui. *H<sub>2</sub> selective gas sensor based on SnO<sub>2</sub>*. Sensors and Actuators B. Vol 52, 1998, 30-37.
49. G.Korotcenkov. *Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide film : state of the art and approaches*. Sensors and Actuators B, 2005, en cours d'impression.
50. M.Fleisher, H.Meixner. *Selectivity in high temperature operated semi-conductor gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 52, 1998, 179-187.
51. M.Frietsch, F.Zudock, J.Goshnick, M.Bruns. *CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 65, 2000, 379-381.
52. M.Sauvan, C.Pijolat. *Selectivity improvement of SnO<sub>2</sub> films by superficial metallic films*. Sensors and Actuators B. Vol 58, 1999, 295-301.
53. J.Wöllenstein, H.Böttner, M.Jaegle, W.J.Becker, E.Wagner. *Material properties and the influence of metallic catalysts on the surface of highly dense SnO<sub>2</sub> films*. Sensors and Actuators B. Vol 70, 2000, 196-202.
54. M.J.Fuller, M.E.Warwick. *The catalytic oxydation of carbon monoxide on tin(IV) oxide*. Journal of Catalysis. 1973, 441.
55. A.P.Lee, B.J.Reedy. *Temperature modulation in semiconductor gas sensing*. Sensors and Actuators B. Vol 60, 1999, 35-42.
56. T.Amamoto, T.Yamaguchi, Y.Matsuura, Y.Kajiyima. *Development of pulse-drive semi-conductor gas-sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 13-14, 1993, 587-588.
57. Y.Kato, K.Yoshikawa, M.Kitora. *Temperature-dependant dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 40, 1997, 33-37.

58. W.M.Sears, K.Colbow, F.Cansadori. *General characteristics of thermally cycled tin oxide gas sensors*. Semiconductor Science Technology. Vol 4, 1989, 351-359.
59. A.Heilig, N.Barsan, U.Weimar, M.Schweizer-Berberich, J.W.Gardner, W.Gopel. *Gas identification by modulating temperatures of SnO<sub>2</sub> based thick film sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 43, 1997, 45-51.
60. S.Wlodeck, K.Colbow, F.Consadori. *Signal-shape analysis of a thermally cycled tin oxide gas sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 3, 1991, 63-68.
61. D.Yoo, J.Tamaki, S.Park, N.Miur, N.Yamazoe. *Effect of thickness and calcination temperature on tin dioxide sol-derived thin film sensor*. Journal of Electrochemical Society. Vol 142, N7, 1995.
62. G.Williams, G.Coles. *The influence of deposition parameter on the performance of tin dioxide NO<sub>2</sub> sensors prepared by radio-frequency magnetron sputtering*. Sensors and Actuators B. Vol 24-25, 1995, 239-247.
63. P.Montméat, R.Lalauze, J.P.Viricelle, G.Tournier, C.Pijolat. *Model of the thickness effect of SnO<sub>2</sub> thick film on the detection properties*. Sensors and Actuators B. Vol 103, 2004, 84-90.
64. R.Lalauze, C.Pijolat, G.Tournier, P.Breuil. *Tin dioxide sensor a very complex device : physico-chemical and technological approach*. Electron Technology. Vol 33, 1999, 31-39.
65. J.E.Bauerle. *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol 30, 1969, 26-57.
66. N.Guillet. **"Etude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique"**. Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 2001.
67. K.D.schierbaum, H.D.Wiemhofer, W.Gopel. *Defect structure and sensing mechanism of SnO<sub>2</sub> gas sensors : comparative electrical and spectroscopic studies*. Solid State Ionics. Vol 28-30, 1988, 1631-1636.
68. J.Gutierrez, L.Ares, M.C.Horillo, I.Sayago, J.Agapito, L.Lopez. *Use of complex impedance spectroscopy in chemical sensor characterization*. Sensors and Actuators B. Vol 4, 1991, 359-363.
69. B.Gautheron, M.Labeau, G.Delabouglise, U.Schmatz. *Undoped and Pd-doped SnO<sub>2</sub> thin films for gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 15-16, 1993, 357-362.
70. M.Labeau, U.Schmatz, G.Delabouglise, J.Roman, M.Vallet-Regi, A.Gaskov. *Capacitance effects and gaseous adsorption on pure and doped polycrystalline tin oxide*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 49-52.
71. J.W.Gardner, P.N.Barlett. *A brief history of electronic noses*. Sensors and Actuators B. Vol 18-19, 1994, 221-230.

72. W.Gopel. *Chemical imaging : I. Concepts and visions for electronic and bio electronic noses*. Sensors and Actuators B. Vol 52, 1998, 125-142.
73. U.Weimar, W.Gopel. *Chemical Imaging : II. Trends in practical multiparameter sensor systems*. Sensors and Actuators B. Vol 52, 1998, 143-161.
74. *Loi 96-1236 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, article 2*. Journal Officiel de la République Française du 1er Janvier 1997. 30-12-1996.
75. J.Brunet. *"Elaboration, étude et optimisation de capteurs de gaz à phtalocyanines pour la pollution atmosphérique"*. Thèse, UBP Clermont-Ferrand, 2004.
76. Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France. *"L'ozone, indicateur majeur de la pollution photochimique en France : évaluation et gestion du risque sur la santé"*. Lavoisier, Paris, 1996.
77. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. *"La qualité de l'air en France 1996-2000 ; bilan et perspectives"*. Rapport, 2000.
78. P.Wiederkehr. *"La lutte contre les polluants atmosphériques dangereux dans les pays de l'OCDE"*. OCDE, Paris, 1995.
79. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. *Décret 2002-213, 15 février 2002*. Journal Officiel de la République Française. 2002, 3198-3200.
80. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. *Décret 2002-1085, 12 novembre 2003*. Journal Officiel de la République Française. 2002, 19606.
81. *Loi cadre européenne : directive 96/62/CE*. Journal Officiel de de la Communauté Européenne n°L.296 du 27 septembre 1996. 1996.
82. J.H.Seinfeld, S.N.Pandis. *"Atmospheric Chemistry and Physics, from air pollution to climate change"*. A Wiley-Interscience Publication, USA, 1998.
83. F.R.Spellman. *"The science of Air"*. Lavoisier, Paris, 1999.
84. N.Yamazoe, N.Miura. *Environmental gas sensing*. Sensors and Actuators B. Vol 20, 1994, 95-102.
85. S.Yao, S.Hosohara, Y.Shimizu, N.Miura, H.Futata, N.Yamazoe. *Solid electrolyte CO<sub>2</sub> sensor using NASICON and Li-Based binary carbonate electrode*. Chemical Letters. 1991, 2069-2072.
86. C.Pijolat, B.Rivière, M.Kamionka, J.P.Viricelle, P.Breuil. *Tin dioxide gas sensor as a tool for atmospheric pollution monitoring : Problems and possibilities for improvements*. Journal of Materials Science. Vol 38, 2003, 4333-4346.
87. M.Schweizer-Berberich, J.G.Zeng, U.Weimar, W.Gopel, N.Barsan, E.Pentia, A.Tomescu. *The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO*. Sensors and Actuators B. Vol 31, 1996, 71-75.

88. S.Nicoletti, L.Dori, G.C.Cardinali, A.Parisini. *Gas sensors for air quality monitoring : realisation and characterisation of undoped and noble metal-doped SnO<sub>2</sub> thin sensing films deposited by the pulsed laser ablation*. Sensors and Actuators B. Vol 60, 1999, 90-96.
89. M.C.Carotta, G.Martinelli, L.Crema, M.Gallana, M.Merli, G.Ghiotti, E.Traversa. *Array of thick film sensors for atmospheric pollutant monitoring*. Sensors and Actuators B. Vol 68, 2000, 1-8.
90. X.Vilanova, E.Llobet, R.Alcubilla, J.E.Sueiras, J.E.Sueiras, X.Correig. *Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 31, 1996, 175-180.
91. J.Gutierrez, J.Getino, M.C.Horillo, L.Ares, J.I.Robla, C.Garcia, I.Sayago. *Electrical characterization of a tin oxide sensor array for VOCs detection*. Thin Solid Films. Vol 317, 1998, 429-431.
92. V.Demarne, B.Romanowicz, A.Grisel, J.Fournier. *Domestic gas detection system using two SnO<sub>2</sub> integrated sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 18-19, 1994, 658-660.
93. C.H.Kwon, D.H.Yun, H-K.hong, S-R.Kim, K.Lee, H.Y.Lim, K.H.Yoon. *Multi-layered thick-film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering technology*. Sensors and Actuators B. Vol 65, 2000, 327-330.
94. L.Talazac, F.Barbarin, C.Varenne, L.Mazet, S.Pellier, S.Soulier. *Gas sensing properties of pseudo-Schottky diodes on p-type indium phosphide substrates. Application to O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> monitoring in urban ambient air*. Sensors and Actuators B. Vol 83, 2002, 149-159.
95. K.Aguir, C.Lemire, D.B.B.Lollman. *Electrical properties of reactively sputtered WO<sub>3</sub> thin films as ozone gas sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 84, 2002, 1-5.
96. A.Gurlo, M.Ivanovskaya. *Detection of oxidizing gases by thin-film semi-conductor sensors based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Russian Journal Of Physical Chemistry. Vol 72, 1998, 299-302.
97. I.Zdanevitch. *"Veille technologique. Capteurs de gaz"*. Rapport INERIS du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 2000.
98. I.Zdanevitch. *"Utilisation de microcapteurs"*. Rapport INERIS du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 2001.
99. L.Talazac, J.Brunet, V.Battut, J.P.Blanc, A.Pauly, J.P.Germain, S.Pellier, C.Soulier. *Air quality evaluation by monolithic InP-based resistive sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 76, 2001, 258-264.
100. I.Zdanevitch. *"Utilisation de microcapteurs"*. Rapport INERIS du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 2002.

101. G.B.Barbi, J.Santos Blanco. *Structure of tin oxide layers and operating temperature as factors determining the sensitivity performances to NOx*. Sensors and Actuators B. Vol 15-16, 1993, 372-378.
102. J.Santos, P.Serrini, B.O'beirn, L.Manes. *A thin film SnO<sub>2</sub> gas sensor selective to ultra-low NO<sub>2</sub> concentrations in air*. Sensors and Actuators B. Vol 43, 1997, 154-160.
103. J.Tamaki, A.Hayashi, Y.Yamamoto, M.Matsuoka. *Detection of dilute nitrogen dioxide and thickness effect of tungsten oxide thin film sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 95, 2003, 111-115.
104. Y-G.Choi, G.Sakai, K.Shimano, N.Miura, N.Yamazoe. *Wet process-prepared thick films of WO<sub>3</sub> for NO<sub>2</sub> sensing*. Sensors and Actuators B. Vol 95, 2003, 258-265.
105. T.S.Kim, Y.B.Kim, K.S.Yoo, G.S.Sung, H.J.Jung. *Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO<sub>3</sub> thin films as an NOx gas sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 62, 2000, 102-108.
106. H.Martens, T.Naes. *"Multivariate Calibration"*. John Wiley & sons Chichester, 2002.
107. S.J.Haswell. *"Practical guide to Chemometrics"*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1992.
108. A.Primer, B.F.J.Manly. *"Multivariate Statistical Methods"*. Chapman & Hall London, 1988.
109. P.Breuil. *"Chimométrie"*, Chapitre 12, "Microcapteurs chimiques et biologiques" tome 2 : "Applications en milieu liquide",. Hermès Lavoisier Paris, 2003.
110. K.H.Esbensen. *"Multivariate data analysis in practice"*. Camo, Oslo, 2000.
111. M.Tennenhaus. *"La régression PLS, théorie et pratique"*. Editions Technip, 1998.
112. J.C.Principe, N.R.Euliano, W.C.Lefebvre. *"Neural and adaptative systems"*. John Wiley & sons, inc., 2000.
113. V.N.Vapnik. *"Statistical learning theory"*. John Wiley & sons, 1998.
114. A.Pélissier, A.Tête. *"Sciences cognitives : textes fondateurs"*. Presses Universitaires de France, Collection psychologie et sciences de la pensée Paris, 1995.
115. S.K.Pal, P.K.Srimani. *Neurocomputing : Motivation, models and hybridization*. Computer. Vol 29 (1996), 24-28.
116. H.Demuth, M.Beale. *"Neural Network Toolbox User's Guide (module complémentaire du logiciel Matlab)"*. The Math Works Inc, 1992.
117. J.W.Gardner, N.Bartlett. *Performance definition and standardization of electronic noses*. Sensors and Actuators B. Vol 33, 1996, 60-67.
118. C.Di Natale, F.Davide, A.D'Amico. *Pattern recognition in gas sensing : well-stated techniques and advances*. Sensors and Actuators B. Vol 23, 1995, 111-118.



119. S.Marco, A.Pardo, F.A.M.Davide, C.Di Natale, A.D'Amico, A.Hierlemann, J.Mitrovics, M.Schweizer, U.Weimar, W.Göpel. *Different strategies for the identification of gas sensing systems*. Sensors and Actuators B. Vol 34, 1996, 213-223.
120. D.S.Vlachos, D.K.Fragoulis, J.N.Avaritsiotis. *An adaptative neural network topology for degradation compensation of thin film tin oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 45, 1997, 223-228.
121. U.Hoefer, H.Bottner, A.Felske, G.Kuhner, K.Steiner, G.Sulz. *Thin-film SnO<sub>2</sub> sensor arrays controlled by variation of contact potential-a suitable tool for chemometric gas mixture analysis in the TLV range*. Sensors and Actuators B. Vol 44, 1997, 429-433.
122. M.Schweizer-Berberich, M.Zdralek, U.Weimar, W.Gopel, T.Viard, D.Martinez, A.Seube, A.Peyre-Lavigne. *Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 65, 2000, 91-93.
123. M.Negri, S.Reich. *Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array*. Sensors and Actuators B. Vol 75, 2001, 172-178.
124. V.N.Mishra, R.P.Agawal. *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. Vol 29, 1998, 861-874.
125. C.Di Natale, F.Davide, G.Faglia, P.Nelli. *Study of the effect of the sensor operating temperature on SnO<sub>2</sub>-based sensor-array performance*. Sensors and Actuators B. Vol 23, 1995, 187-191.
126. M.Aleixandre, I.Sayago, M.C.Horillo, M.J.Fernandez, L.Ares, M.Garcia, J.P.Santos, J.Gutiérrez. *Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate among pollutant gas*. Sensors and Actuators B. Vol 103, 2004, 122-128.
127. B-S.Joo, N.J.Choi, Y-S.Lee, J-W.Lim, B-H.Kang, D-D.Lee. *Pattern recognition of gas sensor array using characteristics of impedance*. Sensors and Actuators B. Vol 77, 2001, 209-214.
128. D.Sauter, U.Weimar, G.Noetzel, J.Mitrovics, W.Gopel. *Development of modular ozone sensor system for application in practical use*. Sensors and Actuators B. Vol 69, 2000, 1-9.
129. A.Heilig, N.Barsan, U.Weimar, W.Gopel. *Selectivity enhancement of SnO<sub>2</sub> gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures*. Sensors and Actuators B. Vol 58, 1999, 302-309.
130. B.Yea, T.Osaki, K.Sugahara, R.Konishi. *The concentration-estimation of inflammable gases with a semiconductor gas sensor utilizing neural networks and fuzzy inference*. Sensors and Actuators B. Vol 41, 1997, 121-129.
131. J.Getino, L.Ares, J.I.Robla, M.C.Horillo, I.Sayago, M.J.Fernandez, J.Rodrigo, J.Gutierrez. *Environmental applications of gas sensor arrays: combustion atmospheres and contaminated soils*. Sensors and Actuators B. Vol 59, 1999, 249-254.

132. C.Cane, I.Gracia, A.Gotz, L.Fonseca, E.Lora-Tamayo, M.C.Horillo, I.Sayago, J.I.Robla, J.Rodrigo, J.Gutierrez. *Detection of gases with arrays of micromachined tin oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 65, 2000, 244-246.
133. K.K.Shukla, R.R.Das, R.Dwivedi. *Adaptative resonance neural classifier for identification of gases/odours using an integrated sensor array*. Sensors and Actuators B. Vol 50, 1998, 194-203.
134. P.Breuil, N.Perdreau, C.Pijolat. *Quantitative gas detection with semiconductor micro-sensors and chemometrics*. Analisis. Vol 28-juil, 2000, 633-636.
135. J.Orts, E.Llobet, X.Vilanova, J.Brezmes, X.Correig. *Selective methane detection under varying moisture conditions using static and dynamic sensor signals*. Sensors and Actuators B. Vol 60, 1999, 106-117.
136. S.Capone, P.Siliciano, N.Barsan, U.Weimar, L.Vasanelli. *Analysis of CO and CH<sub>4</sub> gas mixtures by using a micromachined sensor array*. Sensors and Actuators B. Vol 78, 2001, 40-48.
137. P.Siliciano. *Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method*. Sensors and Actuators B. Vol 70, 2000, 153-164.
138. E.Llobet, J.Brezmes, R.Ionescu, X.Vilanova, S.Al-Khalifa, J.W.Gardner, N.Barsan, X.Correig. *Wavelet transform and fuzzy ARTMAP-based pattern recognition for fast gas identification using a micro-hotplate gas sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 83, 2002, 238-244.
139. E.Traversa, Y.Sadaoka, M.C.Carotta, G.Martinelli. *Environmental monitoring field tests using screen-printed thick-film sensors based on semiconducting oxides*. Sensors and Actuators B. Vol 65, 2000, 181-185.
140. N-J.Choi, C-H.Shim Song, K-D.Song, D-S.Lee, J-S.Huh, D-D.Lee. *Classification of workplace gases using temperature modulation of two SnO<sub>2</sub> sensing films on substrate*. Sensors and Actuators B. Vol 86, 2002, 251-258.
141. M.A.Martin, J.P.Santos, H.Vasquez, J.A.Agapito. *Study of the interferences of NO<sub>2</sub> and CO in solid state commercial sensors*. Sensors and Actuators B. Vol 58, 1999, 469-473.
142. C.Pijolat, G.Tournier, P.Breuil, D.Matarin, P.Nivet. *Hydrogen detection on a cryogenic motor with a SnO<sub>2</sub> sensors network*. Sensors and Actuators B. Vol 82, 2002, 166-175.
143. M.Tomoda, S.Okano, Y.Itagaki, H.Aono, Y.Sadaoka. *Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO<sub>3</sub> film*. Sensors and Actuators B. Vol 97, 2004, 190-197.
144. C.Delpha, M.Lumbreras, M.Siadat. *Discrimination and identification of a refrigerant gas in humidity controlled atmosphere containing or not carbon dioxide : application to the electronic nose*. Sensors and Actuators B. Vol 98, 2004, 46-53.

145. H-K.hong, C.H.Kwon, S-R.Kim, D.H.Yun, K.Lee, Y.K.Sung. *Portable electronic nose system with gas sensor array and artificial neural network*. Sensors and Actuators B. Vol 66, 2000, 49-52.
146. M.N.Abbas, G.A.Moustafa, W.Gopel. *Multicomponent analysis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors*. Analytica Chimica Acta. Vol 431, 2001, 181-194.
147. A.K.Srivastava. *Detection of organic compounds (VOCs) using SnO<sub>2</sub> gas-sensor array and artificial neural network*. Sensors and Actuators B. Vol 96, 2003, 24-37.
148. S.Zampolli, I.Elmi, F.Ahmed, M.Passini, G.C.Cardinali, S.Nicoletti, L.Dori. *An electronic nose based on solid state sensor arrays for low.cost indoor air quality monitoring applications*. Sensors and Actuators B. Vol 101, 2004, 39-46.
149. A.A.Tomchenko, G.P.Harmer, B.T.Marquis, J.W.Allen. *Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases*. Sensors and Actuators B. Vol 93, 2003, 126-134.
150. D-S.Lee, J-S.Huh, D-D.Lee. *Classifying combustible gases using micro-gas sensor array*. Sensors and Actuators B. Vol 93, 2003, 1-6.
151. H.Debéda, D.Rebière, J.Pistré, F.Ménil. *Thick film pellistor array with a neural network post-treatment*. Sensors and Actuators B. Vol 26-27, 1995, 297-300.
152. P.Mielle, F.Marquis. *One-sensor electronic olfactometer for rapid sorting of fresh fruit juices*. Sensors and Actuators B. Vol 76, 2001, 470-476.
153. A.Szczurek, M.Maciejewska. *Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier*. Talanta. Vol 64, 2005, 609-617.
154. O.Helli, M.Siadat, M.Lumbreras. *Qualitative and quantitative identification of H<sub>2</sub>S/NO<sub>2</sub> gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array*. Sensors and Actuators B. Vol 103, 2004, 403-408.
155. M.Aleixandre, I.Sayago, M.C.Horillo, M.J.Fernandez, I.Ares, M.Garcia, J.P.Santos, J.Gutiérrez. *Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate among pollutant gas*. Sensors and Actuators B. Vol 103, 2004, 122-128.
156. H-K.hong, H.W.Shin, H.S.Park, D.H.Yun, C.H.Kwon, K.Lee, S-T.Kim, T.Moriizumi. *Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition*. Sensors and Actuators B. Vol 33, 1996, 68-71.
157. R.C.Weast. **"Handbook of Chemistry and Physics"** Vol 68th edition, 1987.
158. T.Inoue, K.Ohtsuka, Y.Yoshida, Y.Matsuura, Y.Kajiyama. *Metal oxide semiconductor NO<sub>2</sub> sensor*. Sensors and Actuators B. Vol 24-25, 1995, 388-391.
159. P.Leprince. **"Réformage catalytique"** Vol 3. Procédés de transformation, Editions Technip, 1998.



160. M-S.Dutraive. ***"Etude des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Nature de défauts et influence dumode d'élaboration."***. Thèse, INP Grenoble et ENSM Saint-Etienne, 1996.
161. J.C.Miller, J.N.Miller. ***"Statistics for analytical chemistry"***. 3rd edition Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, London, 1993.
162. CAMO AS (Norway). ***"The Unscrambler (verions 6.0 et 6.1), User's guide, et son logiciel associé."***. CAMO AS (Norway), 1996.

## ***Annexes***



## **ANNEXE 1 SELECTIVITE, SENSIBILITE AU BRUIT ET COMPLEXITE**

Cette annexe vise, sur un cas particulier simplifié à l'extrême :

- à définir la sélectivité d'un système gaz + capteur
- à montrer que les performances du système diminuent lorsque la sélectivité diminue et donc que la complexité du modèle augmente.

Soient 2 capteurs de conductivités relatives  $X_1$  et  $X_2$  ( $X_1 = \frac{\sigma_1 - \sigma_{1(0)}}{\sigma_{1(0)}}$  avec  $\sigma_1$  la conductivité

sous gaz et  $\sigma_{1(0)}$  la conductivité en l'absence de ce gaz) en présence de 2 gaz de concentration  $C_1$  et  $C_2$ .

Si on fait l'hypothèse de la linéarité, on peut écrire :

$$\begin{cases} X_1 = a_{11}C_1 + a_{12}C_2 \\ X_2 = a_{22}C_1 + a_{21}C_2 \end{cases}$$

$a_{ij}$  est alors la sensibilité relative du capteur  $i$  au gaz  $j$

le calcul des concentrations donne alors :

$$\begin{cases} C_1 = \frac{a_{22}X_1 - a_{12}X_2}{D} \\ C_2 = \frac{a_{11}X_2 - a_{21}X_1}{D} \end{cases} \quad \text{avec } D = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}, \text{ déterminant du système.}$$

Pratiquement, la détermination des  $a_{ij}$  nécessitera un minimum de 2 expériences d'étalonnage, mais il en est fait généralement davantage, avec l'utilisation d'une méthode de moindres carrés.

**Cas de la sélectivité absolue :  $a_{21} = a_{12} = 0$**

$C_1 = \frac{1}{a_{11}}X_1$  et  $C_2 = \frac{1}{a_{22}}X_2$ , chaque capteur ne répond qu'à un seul gaz.

**Cas de la sélectivité relative :  $a_{12}$  et  $a_{21} \neq 0$  (« effets croisés ») :**

Il existe une solution mathématique tant que  $D \neq 0$  et  $D$  tend vers 0 quand la sélectivité diminue. Le déterminant  $D$  est nul lorsque la sélectivité est nulle.

Mais physiquement, on est obligé de tenir compte des incertitudes de mesure de  $X_1$  et  $X_2$  (incluant les éventuelles instabilités),  $Sx_1$  et  $Sx_2$  :

Faisons alors deux autres hypothèses simplificatrices :

- L'étalonnage est parfait : il n'y a pas d'incertitude sur les termes de sensibilité relative  $a_{ij}$ ,
- Les erreurs sur  $X_1$  et  $X_2$  sont aléatoires et indépendantes.

Alors, on peut appliquer les lois de propagation de l'erreur aléatoire [160] et on peut calculer l'incertitude sur la concentration  $C_1$ , notée  $Sc$ , qui s'écrit :

$$Sc^2 = \left( \frac{\partial C_1}{\partial X_1} Sx_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial C_1}{\partial X_2} Sx_2 \right)^2,$$

Faisons une dernière hypothèse simplificatrice en supposant que les incertitudes  $Sx_1$  et  $Sx_2$  sont identiques :

$Sx_1 = Sx_2 = Sx$ , et  $C_1 = \alpha_1 X_1 - \alpha_2 X_2$  avec  $\alpha_1 = \frac{a_{22}}{D}$  et  $\alpha_2 = \frac{a_{21}}{D}$ , alors :

$$Sc_1 = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \cdot Sx = \alpha \cdot Sx$$

$\alpha$  est appelé "sensibilité" au bruit du modèle et  $C_1=f(x_1,x_2)$

#### **a : Influence de la sensibilité des capteurs :**

Remarquons que la sensibilité au bruit  $\alpha = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}$ , que l'on pourrait appeler aussi "gain d'incertitude", est homogène à l'inverse d'une sensibilité relative du capteur  $a_{ij}$ . On voit donc alors que plus les sensibilités relatives diminuent, plus l'incertitude sur la concentration augmente, pour  $Sx$  donné, comme cela a été remarqué dans le paragraphe relatif à la sensibilité

#### **b : Influence de la sélectivité des capteurs :**

Lorsque la sélectivité diminue, le discriminant  $D$  tend vers zéro et donc la sensibilité au bruit  $\alpha$  augmente, donc l'incertitude sur la concentration augmente pour  $Sx$  donné.

Remarquons qu'en cas de sélectivité absolue, on a  $\alpha = \frac{1}{a_{11}} = \alpha_0$

$$\text{Dans le cas général, } \alpha^2 = \left( \frac{a_{22}}{a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}} \right)^2 + \left( \frac{a_{21}}{a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}} \right)^2 = \alpha_0^2 \left( \frac{1}{1 - \frac{a_{21}a_{12}}{a_{11}a_{22}}} \right)^2 + \left( \frac{a_{21}}{D} \right)^2$$

On peut montrer facilement que dans tous les cas (capteur de type n ou p, gaz oxydant ou réducteur), le terme  $\frac{a_{21}a_{12}}{a_{11}a_{22}}$  est positif. On peut aussi considérer aussi que le discriminant D est positif. S'il ne l'est pas, il suffit d'échanger les indices des gaz 1 et 2.

$$\text{alors } 0 \leq \frac{a_{21}a_{12}}{a_{11}a_{22}} \leq 1 \quad \text{et donc } \alpha \geq \alpha_0$$

Par conséquent, si la sélectivité du système n'est pas absolue, les performances de celui-ci (en terme d'immunité aux perturbation et donc de robustesse) seront moins bonnes dans le cas avec plusieurs gaz que dans le cas avec 1 seul gaz.

De façon générale, la sensibilité aux perturbations du modèle augmente avec sa complexité. La chose n'a apparemment pas été démontrée dans le cas général mais évoquée par V.N.Vapnik [113] qui a aussi défini la complexité d'un modèle.

**ANNEXE 2 : DESCRIPTIF DES ANALYSEURS UTILISES POUR LES MESURES DE POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET LA VALIDATION DES CONCENTRATION GENEREES PAR LE BANC**

Analyseur de CO "Hartmann et Braun : Advanced Optima"



*Principe de fonctionnement : Absorption IR*

*Gamme : 0-1000 ppm ou 0-100 ppm ; Précision : 0,5% du maximum de la gamme*

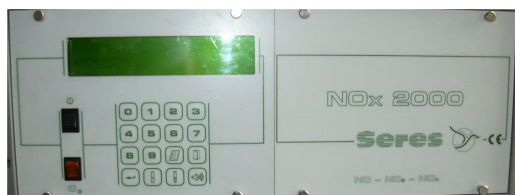
Analyseur d'ozone "Environment S.A. : 1003 AH"



*Principe de fonctionnement : Spectrophotométrie d'absorption UV*

*Gamme : 0-1 ppm ; Précision : 1% de la mesure*

Analyseur de NO<sub>x</sub> "Seres : NO<sub>x</sub> 2000"



*Principe de fonctionnement : Chimiluminescence de l'ozone (composé oxydant des NO<sub>x</sub>)*

*Gamme : 0-20 ppm commutable à 0-500 ppb ; Précision : 1% du maximum de la gamme*

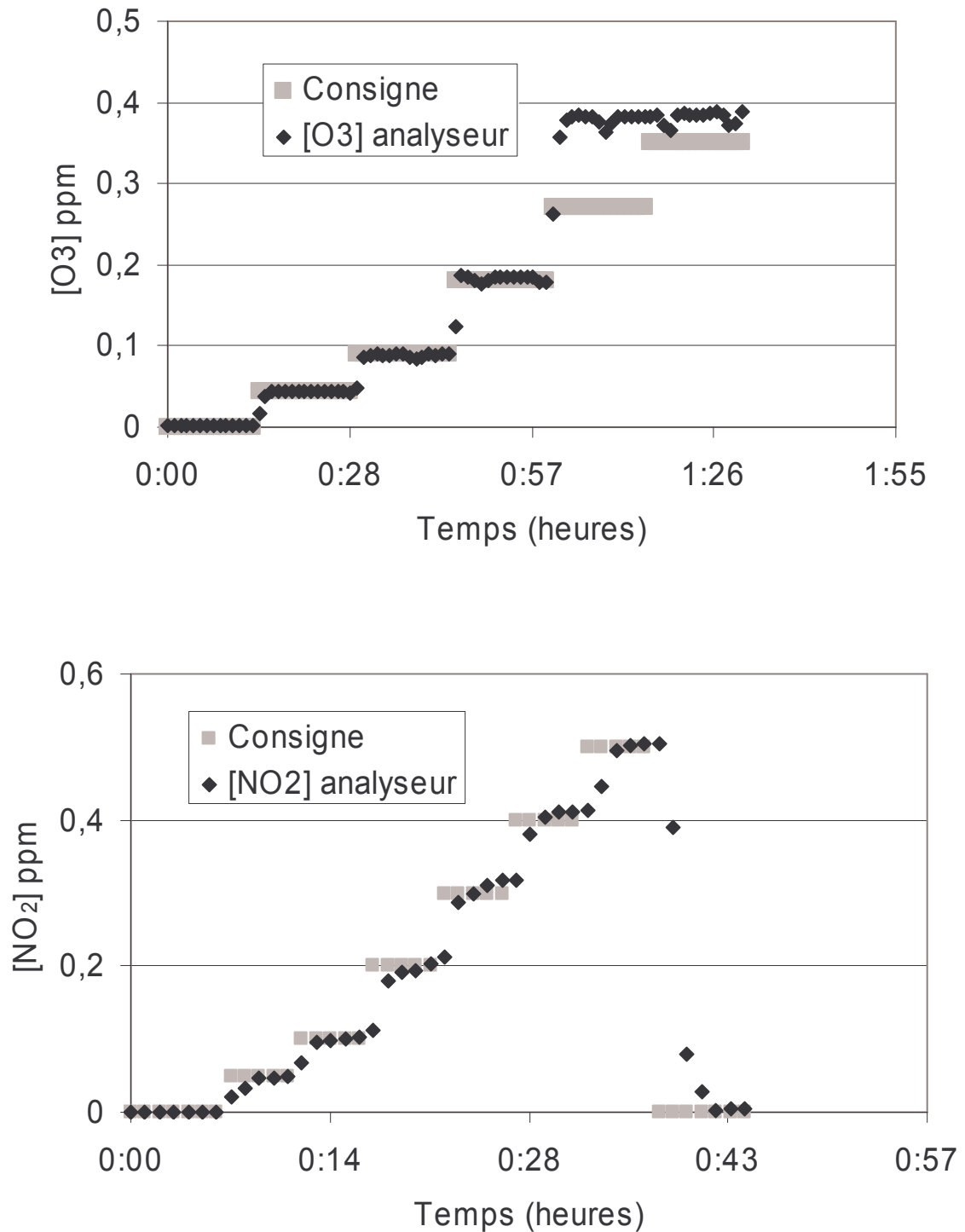
PID "RAE Systems : ppbRAE"



*Principe de fonctionnement : Photo-ionisation de flamme*

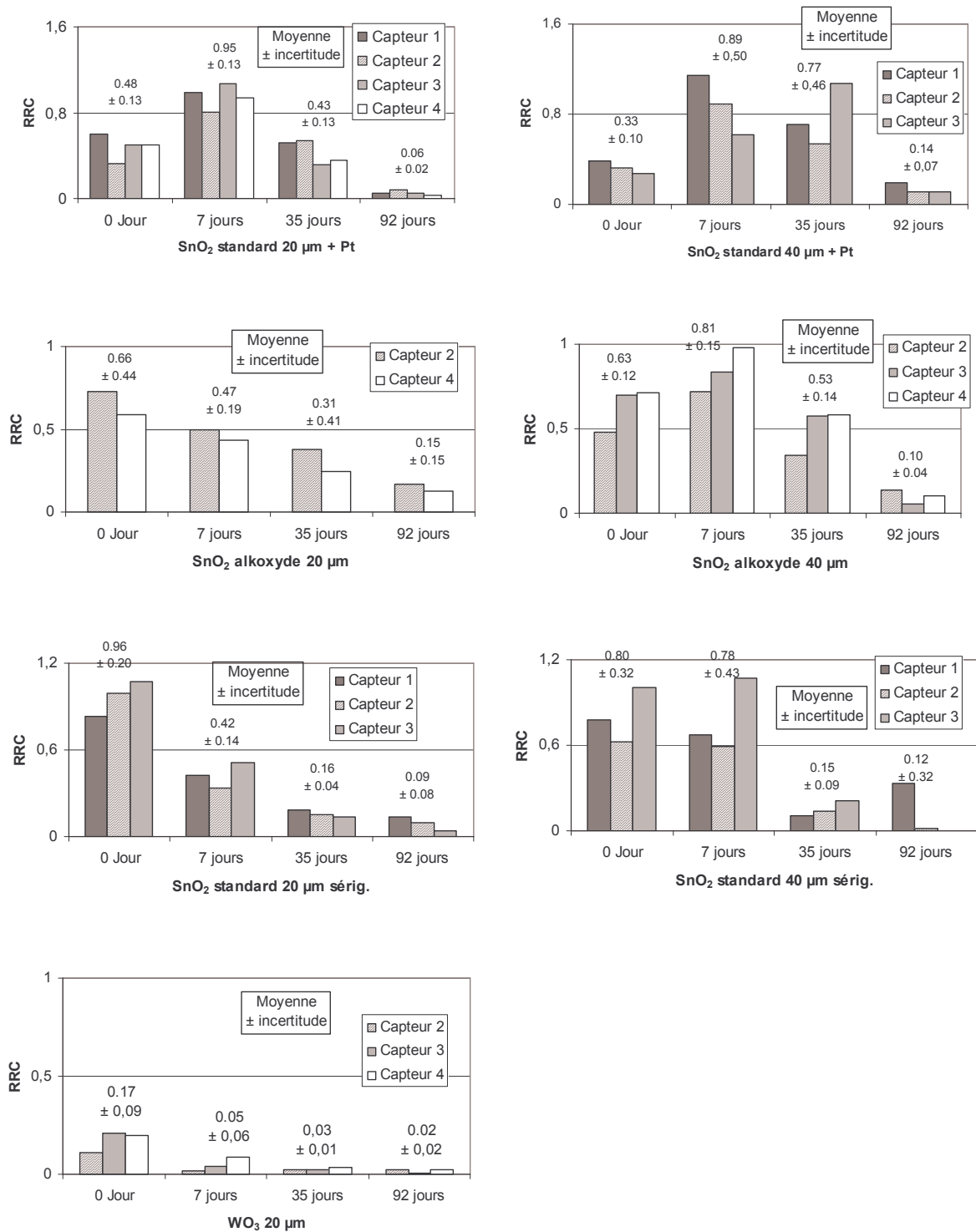
*Gamme : 0-20 ppm équivalent isobutylène ; Précision : 20 ppb ou 10% de la mesure*

**ANNEXE 3 COMPARAISON ENTRE LA VALEUR DE CONSIGNE DE LA  
CONCENTRATION EN NO<sub>2</sub> ET O<sub>3</sub> ET LES CONCENTRATIONS MESUREE PAR  
DEUX ANALYSEURS**

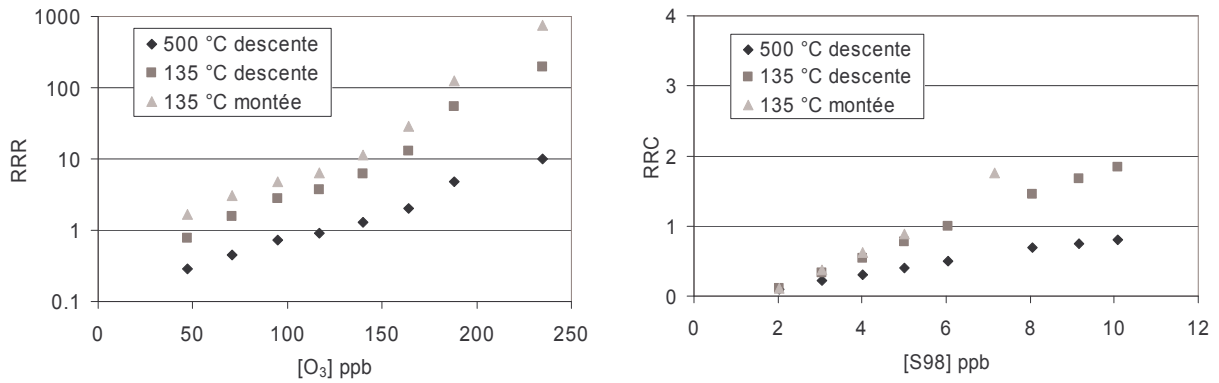




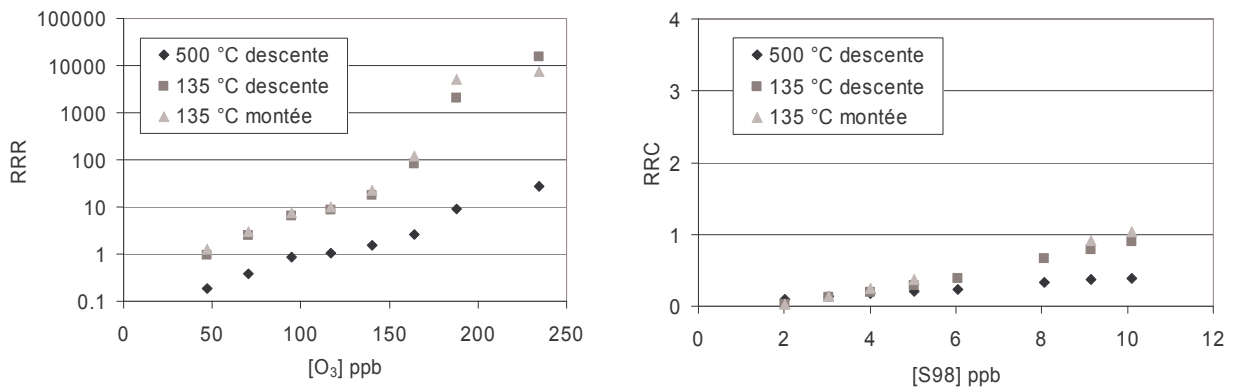
**ANNEXE 4 INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES SUR L'ÉVOLUTION DES PERFORMANCES DES CAPTEURS VIS-A-VIS DE 20 PPM DE CO**



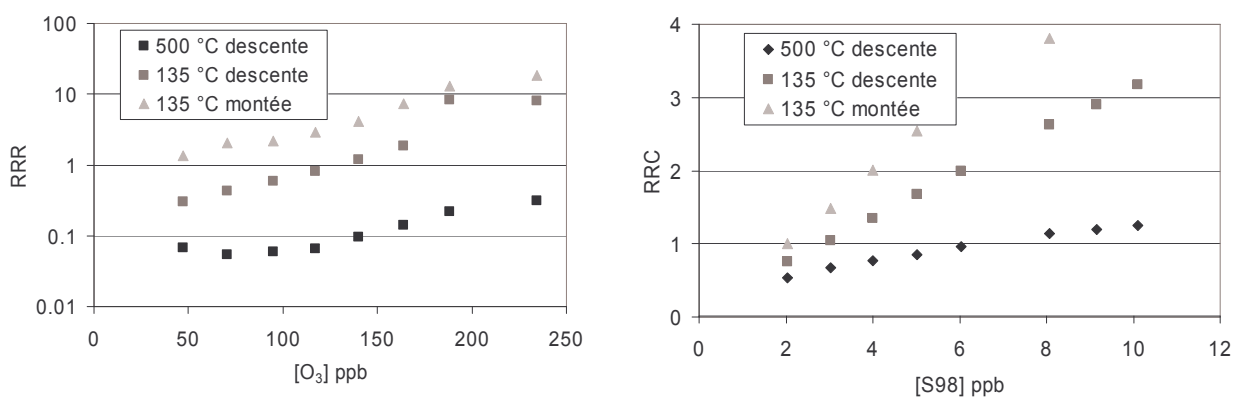
**ANNEXE 5 COMPOTEMENT DES "TRI-MONOCAPTEURS" EMSE SOUS GAZ PURS AVANT LES EXPERIENCES DE MODELISATION**



Réponses typiques d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" vieilli pendant 14 mois

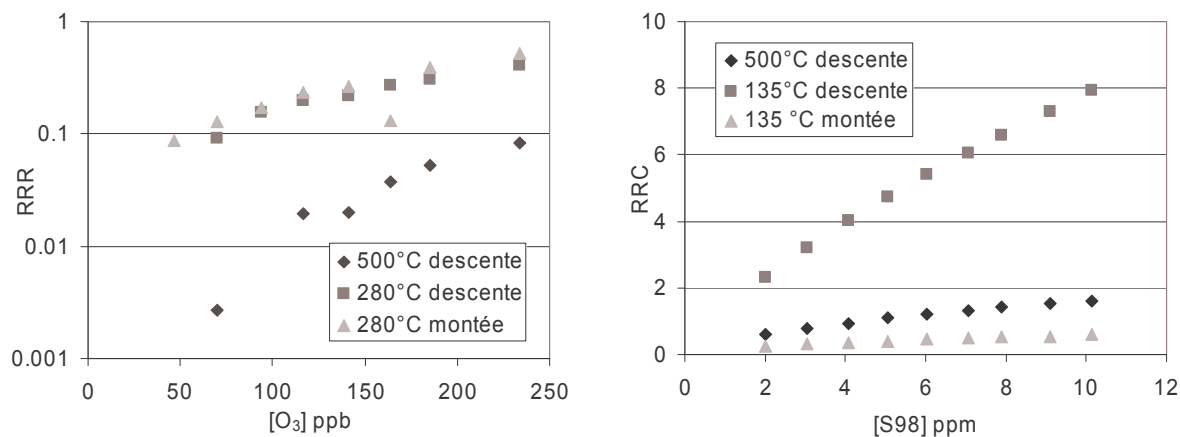


Réponses typiques d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" vieilli pendant 14 mois

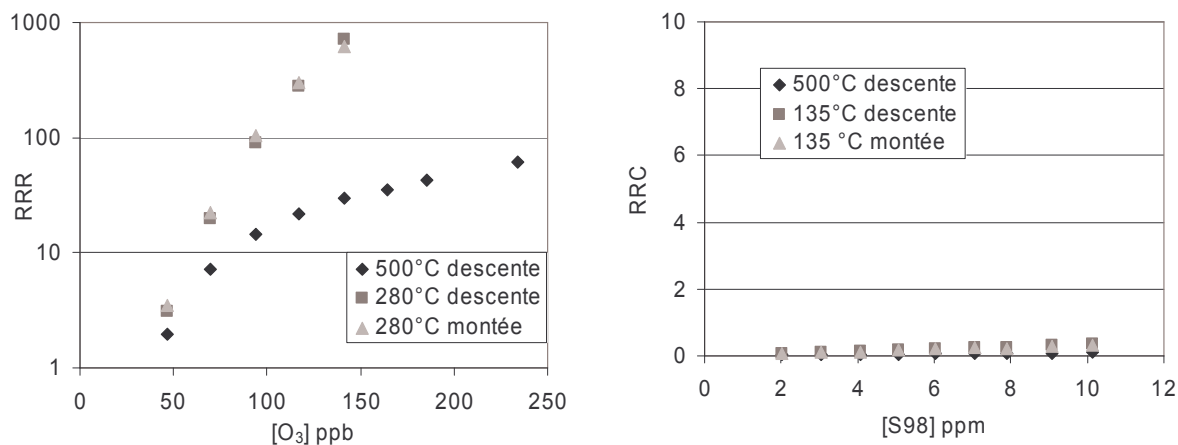


Réponses typiques d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" vieilli pendant 14 mois

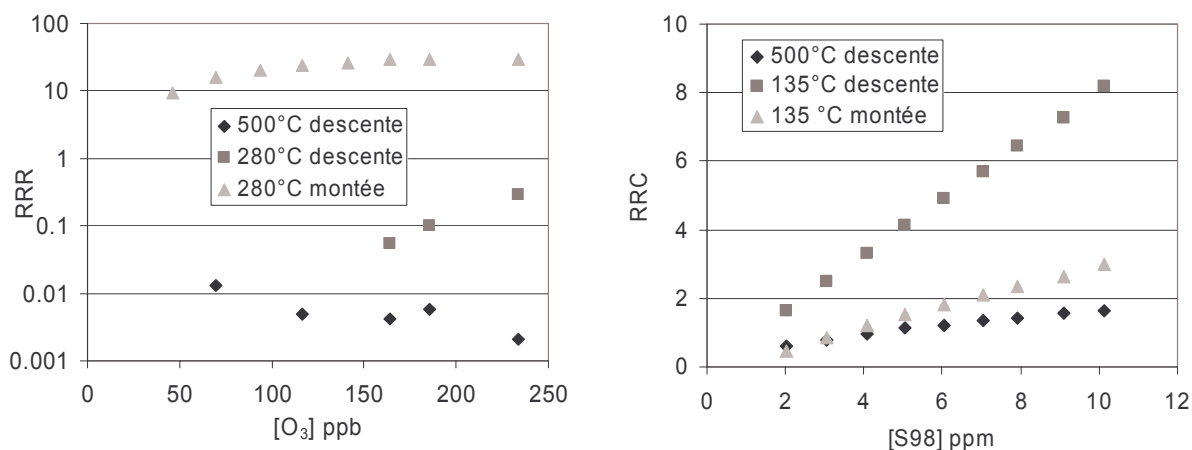
**ANNEXE 6 COMPOTEMENT DES COUCHES D'UN "TRICAPTEUR" EMSE SOUS GAZ PURS AVANT EXPERIENCES POUR LA MODELISATION**



Réponse typique d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm" vieilli pendant 2 mois



Réponse typique d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm SiO<sub>2</sub>" vieilli pendant 2 mois



Réponse typique d'un capteur "SnO<sub>2</sub> standard 20 µm Pt" vieilli pendant 2 mois