

Table des matières

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

Chapitre I : Cadre de l'étude	7
--------------------------------------	----------

I Généralités	10
I.1.Les capteurs chimiques	10
I.2.Connaissances de l'interaction gaz/oxyde métallique	18

II Conception utilisation et voies de recherche des capteurs de gaz à oxyde métallique	37
II.1.Conception	37
II.2.Utilisation	41
II.3.Voies de recherche autour des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique	48

III Problématique de l'étude	67
III.1.Le capteur utilisé	67
III.2.Problématique	70

Conclusions du Chapitre I	73
----------------------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE	74
----------------------	-----------

Chapitre II : Caractérisation	85
--------------------------------------	-----------

I Mise en place d'un nouveau banc de test	88
I.1.Rappels sur les besoins existants	88
I.2.Mise en place du banc de test	92

II Protocole de mesure	101
II.1.Etude isotherme	101
II.2.Transition entre mode isotherme et mode dynamique	104
II.3.Choix d'un profil dynamique pour les capteurs du LAAS	107

III Caractérisation des capteurs avec le profil optimisé	118
III.1.Temps de stabilisation et de recouvrement	118
III.2.Reproductibilité sous gaz « à moyen terme »	120
III.3.Comparaison des performances en fonction de la morphologie des couches sensibles	121

Conclusions du Chapitre II	125
-----------------------------------	------------

BIBLIOGRAPHIE	126
----------------------	------------

Table des matières

<i>Chapitre III : Modélisation physique</i>	<u>127</u>
I. Présentation de la méthode	<u>130</u>
II. Calculs ab-initio	<u>132</u>
II.1. Définition de la surface	<u>133</u>
II.2. Les réactions chimiques et les énergies d'activation du modèle	<u>134</u>
II.3. Les transferts de charges	<u>138</u>
II.4. Conclusions sur les calculs ab-initio	<u>140</u>
III. Cinétique de réaction	<u>140</u>
III.1. Les constantes de vitesse	<u>141</u>
III.2. L'écriture des équations différentielles de cinétique	<u>144</u>
IV. Utilisation du modèle	<u>147</u>
IV.1. Initialisation des variables du modèle	<u>147</u>
IV.2. Cinétique d'un capteur de gaz à température constante	<u>149</u>
IV.3. Comparaisons avec des résultats expérimentaux	<u>155</u>
V. Perspectives de notre modèle physique	<u>161</u>
V.1. Amélioration du modèle	<u>161</u>
V.2. Vers un modèle comportemental	<u>164</u>
<i>Conclusions du Chapitre III</i>	<u>166</u>
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	<u>168</u>
<hr/>	
<i>Chapitre IV : Modélisation comportementale</i>	<u>169</u>
I. Interpolation des courbes de réponse	<u>172</u>
I.1. Modèles mathématiques	<u>174</u>
I.2. Modèle fractionnaire	<u>177</u>
II. Utilisation d'un système décisionnel	<u>185</u>
II.1. Généralités	<u>185</u>
II.2. Définition du descripteur	<u>188</u>
II.3. Analyse factorielle Discriminante	<u>195</u>
<i>Conclusions du Chapitre IV</i>	<u>205</u>
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	<u>206</u>
<hr/>	
<i>CONCLUSION</i>	<u>207</u>
<i>ANNEXES</i>	<u>211</u>

INTRODUCTION

Nez électronique

Détecteur

Le monoxyde de carbone
un gaz mortel

© Fédération ATMO

« [Echelle locale] » « [Echelle régionale] »

Introduction

Le développement des capteurs de gaz présente plusieurs intérêts dont le plus important est la sécurité. Pouvoir éviter le contact avec une espèce nocive ou explosive est bien le mot d'ordre des premières manifestations pour détecter les gaz. Les premières créations de l'homme pour se protéger de ce danger concernent le domaine des mines avec la lampe de Davy. Créeée en 1816 par Humphry Davy, elle servait à protéger les mineurs contre les coups de grisou et les coups de poussières.

Plus tard, le développement des bouteilles de gaz domestiques ou les réseaux de gazoducs a été à l'origine de beaucoup d'accidents (surtout explosion). Ainsi l'apparition des premiers détecteurs de gaz dans les années 1970 au Japon ont permis de faire chuter de plus de 60% le nombre d'accidents dus aux bouteilles de gaz domestiques sur 10 ans.

Depuis les années 1990, les nez électroniques [1] représentent un autre intérêt pour les capteurs de gaz. Il s'agit d'imiter le système olfactif humain en utilisant un capteur ou bien souvent un ou des réseaux de plusieurs capteurs. C'est un système « intelligent » capable de détecter et d'analyser des compositions gazeuses plus ou moins complexes et variées. Les intérêts sont multiples surtout en agro-alimentaire pour l'identification de la composition d'un produit alimentaire, cosmétique,... ou encore pour le contrôle de la qualité des aliments (viandes ou poissons).

Dans toutes ces applications, les systèmes de capteur utilisés étaient hétérogènes, donc difficilement miniaturisables. La tendance actuelle, compte-tenu des nouvelles applications qui émergent, est de miniaturiser à l'extrême les capteurs et les rendre compatibles avec les systèmes de traitement du signal afin d'obtenir des systèmes totalement intégrés.

Ainsi, parmi ces multiples applications, nous pouvons citer :

- Les industries qui ont besoin de se sécuriser contre les fuites des produits volatiles qu'elles utilisent ou encore contre les incendies.
- Le développement de systèmes de contrôle de procédés.
- Le domaine militaire ou de sécurité intérieure qui s'intéresse particulièrement à la présence ou non de gaz explosifs, d'armes chimiques comme le sarin,
- Enfin, le domaine automobile souhaite intégrer ce type de capteurs pour :
 - o Protéger l'habitacle contre les gaz extérieurs nuisibles (échappement, COV) ou simplement désagréables.
 - o Contrôler le moteur avec une optimisation du mélange gazeux dans la chambre de combustion.

Introduction

- Contrôler la qualité des carburants, soumis à des normes de plus en plus restrictives.

Il existe aussi des applications de confort comme le détecteur de mauvaise haleine ou de mauvaise odeur. Les objectifs environnementaux et la lutte contre la pollution, avec la protection de la couche d'ozone et la surveillance de l'émission des gaz à effet de serre représentent les applications les plus visées de nos jours.

Les listes des applications (sécurité, contrôle, analyse, confort, ...) et domaines d'applications (pharmacie, cosmétique, chimie, pétrochimie, environnement, sécurité, militaire, médical, automobile, domotique, ...) sont donc très longues traduisant le grand intérêt pour le développement des capteurs de gaz. Pour satisfaire ces applications, il va exister deux voies différentes :

- Le « détecteur » ; il s'agit de surveiller si la concentration d'un gaz ne dépasse pas un seuil de concentration. Il n'y a pas besoin de beaucoup de précision, ni d'un grand développement de la partie « intelligente » du système.
- L'« analyseur » ; il permet de déterminer avec précision la composition et la concentration des gaz de l'échantillon à analyser.

La Figure 1 montre quelques exemples d'applications que peuvent remplir des capteurs de gaz au quotidien. Dans une maison, les capteurs de gaz peuvent prévenir des fuites de canalisation ou de bouteille. Ils peuvent être utilisés dans les ventilations ou les climatiseurs pour contrôler la qualité de l'air. Le contrôle de la cuisson des aliments dans un four ou encore la mesure de l'humidité pour savoir si un vêtement est sec constituent d'autres applications possibles.

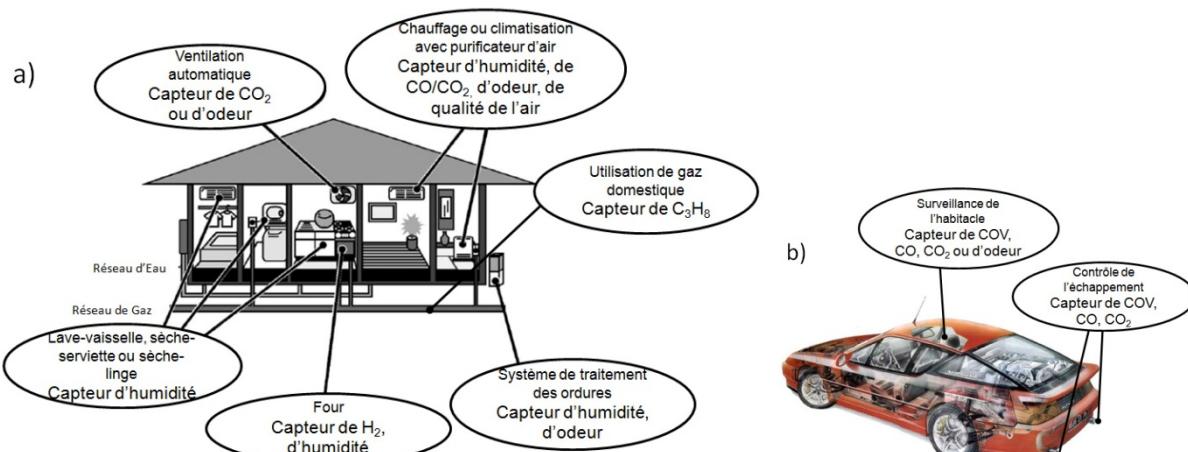


Figure 1 Exemples d'application des capteurs de gaz. a) dans la domotique. b) dans l'automobile (COV : Composé Organique Volatile)[4].

Introduction

La majorité de ces applications visées sont des applications de type détecteur. Le développement de ces systèmes comportent généralement un capteur miniature, bas coût et performant. C'est ce qui motive la recherche actuelle. En effet, la miniaturisation est importante pour pouvoir « embarquer » facilement les systèmes autonomes de plus en plus distribués en réseau. Le prix de revient est bien sur un facteur important. Il sera déterminant pour le développement « Marketing » de ces capteurs. La quête de la performance est dans le but de fiabiliser les informations obtenues par ces capteurs qui doivent rester à faible coût.

Depuis 1962, une solution a été l'utilisation des oxydes métalliques (à base de SnO_2 et WO_3 principalement) pour la détection de nombreux gaz. L'idée est d'utiliser les changements de conductivités électriques de ces matériaux induits par les gaz en présence. En 1968, Taguchi utilisa des capteurs à base d'oxyde métallique en production industrielle avec les TGS (Taguchi Gas Sensors) et fonda la première entreprise de capteur de gaz (Figaro Engineering Inc). Bien qu'industrialisés depuis des années, ces capteurs ne sont pas très performants et ne sont utilisés que pour des applications basiques. Ils sont peu sélectifs (sensible à beaucoup de gaz), très sensibles à l'humidité et à la température, ...

Depuis, de nombreux travaux ont été menés aussi bien sur la technologie du capteur (nanostructuration des couches sensibles) que sur son utilisation (à température constante ou variable) ou encore sur le traitement du signal, toujours dans le but d'améliorer les performances de ces capteurs. Le point bloquant reste encore la faible sélectivité, la non-stabilité et un manque de reproductibilité.

Par ailleurs, les mesures montrent que la détection du CO_2 est quasi impossible avec cette technologie. Pourtant, ce gaz mérite d'être détecté voire mesuré dans un bon nombre d'applications (environnement, agroalimentaire, domotique, automobile), notamment pour le contrôle de la qualité de l'air dans une pièce ou habitacle ou la lutte contre l'effet de serre et la surveillance des rejets anthropiques.

A partir de 1000ppm¹, le CO_2 devient un des facteurs d'asthme ou du syndrome des bâtiments. C'est la valeur maximale admissible pour le dimensionnement des systèmes de conditionnement de l'air, à l'intérieur des bâtiments et des maisons d'habitation. C'est aussi la limite d'exposition continue à ce gaz fixée par l'US EPA².

¹ ppm : partie par million. 1% = 1000ppm.

² United States Environmental Protection Agency

Introduction

Au contraire le CO, le monoxyde de carbone est très réactif avec ce type de capteur. C'est un gaz très toxique produit très souvent par le mauvais réglage des chauffages et à l'origine de beaucoup d'intoxications domestiques. D'après le NIOSH³, 200ppm de CO représente une concentration maximale limite avec un temps d'exposition très court (inférieur à 15minutes). Au-delà, des intoxications mortelles peuvent être observées.

Nous nous sommes donc intéressés dans cette thèse aux capteurs de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire (développés en collaboration entre le LAAS et le LCC) et notamment à l'amélioration des connaissances sur le principe de fonctionnement et à l'amélioration de ses performances. Notre étude est divisée en quatre chapitres. Elle a pour but :

- la caractérisation en dynamique de ces nouveaux capteurs sous CO (200ppm) et CO₂ (1000ppm) souvent présents en même temps dans de nombreuses applications.
- le développement d'un modèle physique pour améliorer les connaissances sur la détection du CO et du CO₂ avec les SnO₂.
- l'utilisation d'un modèle comportemental pour optimiser l'extraction des informations sur les gaz détectés à partir des mesures.

Le premier chapitre présente un état de l'art du domaine abordé. Après une définition générale et une comparaison entre différents systèmes de détection de gaz, nous synthétiserons les mécanismes mis en jeu dans la détection des gaz avec les capteurs étudiés. L'état des connaissances sur les différentes voies de recherche pour l'amélioration de leurs performances sera ensuite dressé avant de développer notre sujet d'étude.

Le second chapitre concerne la partie expérimentale avec la mise en place d'un nouveau banc de tests adapté aux mesures dynamiques et à la caractérisation des capteurs. Une méthode de mesure en dynamique pour améliorer la sensibilité sous CO et CO₂ et la reproductibilité des réponses est explicitée.

Pour mieux interpréter les résultats expérimentaux, le troisième chapitre présente le développement d'un modèle physique. Il est basé sur des simulations à l'échelle atomiques et l'implémentation d'équations de cinétiques chimiques. Son principe, son fonctionnement et les résultats obtenus sont présentés et comparés aux mesures du chapitre précédent.

³ National Institute for Occupational Safety and Health

Introduction

Pour pouvoir utiliser les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique, la mesure n'est pas suffisante et il est nécessaire de recourir à des techniques mathématiques de reconnaissance de forme. Le dernier chapitre illustre cette approche avec l'utilisation de modèles comportementaux pour l'interpolation des courbes de réponse. L'utilisation de ces modèles dans un système décisionnel est détaillée pour vérifier si ces techniques peuvent améliorer les performances de ces capteurs notamment pour la détection du CO et CO₂.

Nous déduisons de ces travaux outre une meilleure connaissance des réactions gaz/surface, une méthode efficace pour rendre ces capteurs plus performants en définissant :

- un mode opératoire robuste.
- une méthode de modélisation comportementale adaptée à ce mode de fonctionnement.
- une technique d'analyse appropriée.

Chapitre I :

Cadre de l'étude

The diagram illustrates the greenhouse effect and various gas sensor technologies:

L'effet de serre
La chaleur du soleil passe à travers l'atmosphère mais ne peut plus s'échapper

Analyseur de gaz portable

Analyseurs de gaz

Capteurs de gaz infrarouges

Capteurs de gaz à conductivité thermique

Capteurs de gaz électrochimiques

Capteurs de gaz à semiconducteurs

Acknowledgment: Alain JOLY - Héliosine 2005

Chapitre I : Cadre de l'étude 7

I Généralités	10
I.1. Les capteurs chimiques	10
I.1.1 Définition	10
I.1.2 Les capteurs chimiques de gaz	12
I.1.3 Les capteurs chimiques de gaz à base de semi-conducteur	13
I.1.4 Les oxydes métalliques[4, 8, 9]	14
A Epaisseur et Morphologie	15
B Synthèse	16
C Cas du dioxyde d'étain : le SnO ₂ [12, 13]	17
I.2. Connaissances de l'interaction gaz/oxyde métallique	19
I.2.1 Physique des surfaces[20]	19
A Adsorption	19
A.1 La physisorption	19
A.2 La chimisorption	20
A.3 La désorption	21
B Collision d'une molécule avec la surface	21
C Les recombinaisons de surface	23
I.2.2 Les mécanismes réactionnels entre un gaz et un oxyde métallique (cas du SnO ₂)	24
A Réception	25
A.1 Sites d'adsorption[25]	25
A.2 Adsorption de O ₂ [26-29]	25
A.3 Adsorption de H ₂ O [33, 34]	27
A.4 Synthèse du mécanisme: réaction du SnO ₂ avec le CO	28
B Transduction	31
B.1 Surface d'un semi-conducteur, Théorie des bandes	31
B.2 Cas d'un matériau compact	34
B.3 Cas d'un matériau poreux	35
II Conception utilisation et voies de recherche des capteurs de gaz à oxyde métallique	39
II.1. Conception	39
II.1.1 Electrodes [51-53]	40
A Matériau pour les électrodes	40
B Géométrie des électrodes	41
II.1.2 Elément chauffant (Heater)	42
A Matériau utilisé	42
B Géométrie utilisée	43
II.2. Utilisation	43
II.2.1 Mode de fonctionnement	43
A Utilisation en mode isotherme	44
B Utilisation à température variable (mode dynamique)	45
II.2.2 Caractéristiques essentielles	47
A Sensibilité	47
B Sélectivité	48

C	Stabilité	49
D	Temps de réponse et de recouvrement	49
E	Reproductibilité	50
II.3.	Voies de recherche autour des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique	51
II.3.1	Techniques physiques	52
A	Morphologie	52
B	Température	52
C	Dopage[81]	53
D	Filtrage	56
II.3.2	Reconnaissance de forme [92]	57
A	Principe	58
B	Techniques non paramétriques	58
B.1	Analyse en Composantes Principales (ACP)	58
B.2	Analyse Factorielle Discriminante (AFD)	59
B.3	Les réseaux de neurones	59
II.3.3	Modélisation	61
A	Modélisation physique	62
A.1	Mécanismes de surface	63
A.2	Mécanismes de conduction	65
B	Modélisation comportementale	66
III	Problématique de l'étude	69
III.1.	Le capteur utilisé	69
III.1.1	Couche sensible	70
III.1.2	Résistance chauffante	71
III.1.3	Electrodes	71
III.2.	Problématique	72
III.2.1	Cadre du travail	72
III.2.2	Travail à effectuer	73
Conclusions du Chapitre I		75
BIBLIOGRAPHIE		76

Dans ce chapitre, nous allons exposer le cadre de notre étude en trois parties. Tout d'abord, nous nous intéresserons à la présentation des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique, leur fonctionnement, la physique mise en jeu et l'état de l'art des connaissances dans ce domaine. Ensuite, nous regarderons le capteur d'un point de vue pratique. La conception, l'utilisation et les voies de recherche pour son amélioration seront détaillées. A la fin, nous exposerons le sujet de cette thèse. Nous présenterons le système utilisé et les questions d'investigation auxquelles nous allons répondre dans les prochains chapitres.

I Généralités

Cette partie est destinée à la présentation des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique. Après avoir situé leurs performances par rapport à celles des autres capteurs de gaz existants, nous nous intéresserons à la connaissance des oxydes métalliques, leurs propriétés et les mécanismes mis en œuvre pour la détection d'un gaz.

I.1. Les capteurs chimiques

I.1.1 Définition

Nous constatons, en se référant à la Figure 1 qui illustre une chaîne complète d'un système de détection chimique de gaz, qu'un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

Un capteur chimique n'est pas un système autonome mais représente une composante essentielle dans un analyseur. D'autres parties comme le transport de l'échantillon analysé au capteur, le conditionnement de l'échantillon, du capteur, le traitement du signal issu du capteur, ... peuvent compléter suivant les applications le capteur chimique dans un analyseur.

Suivant les applications, certains éléments ne sont pas nécessaires comme les parties 2 et 3 de mise en forme de l'échantillon avant réception ou encore la partie 8 pour la reconnaissance de forme.

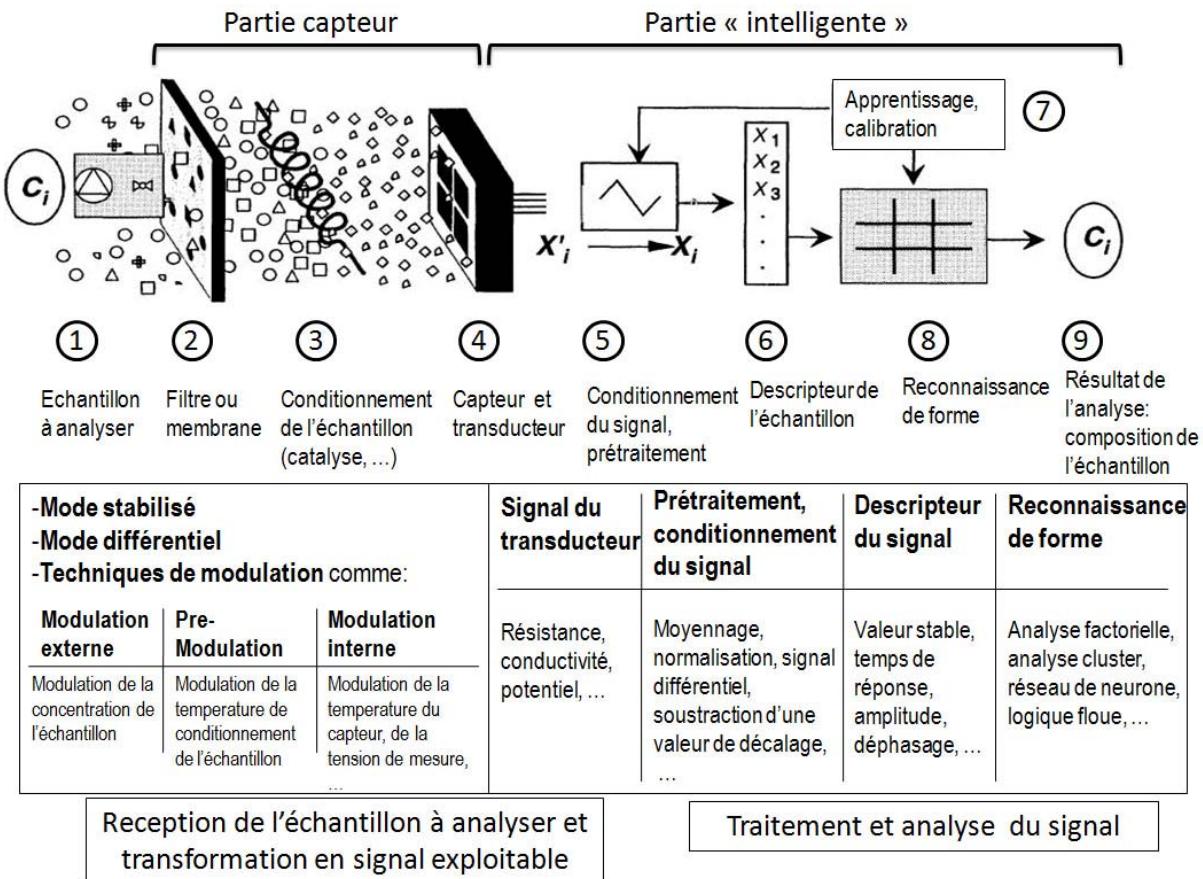


Figure 1 Rôle d'un capteur chimique dans une chaîne complète[1, 2]

Un capteur chimique en lui-même est composé de deux parties essentielles. La première concerne la réception. Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique, massique, thermoélectrique, ...[3].

I.1.2 Les capteurs chimiques de gaz

Plusieurs principes peuvent être exploités pour détecter un gaz. Par exemple, les capteurs basés sur l'adsorption infrarouge sont les plus précis et sont utilisés pour des analyseurs et des systèmes haute précision qui sont en règle générale onéreux. Les capteurs basés sur la variation de conductivité d'un semi-conducteur, pour leur faible coût et leurs performances, sont quant à eux généralement utilisés pour réaliser des détecteurs. Le Tableau 1 résume la comparaison de plusieurs caractéristiques de six familles de capteurs de gaz très répandus dans le commerce.

Tableau 1 Comparaison des performances de différents types de capteurs de gaz [4]

Paramètres	Familles de capteurs de gaz								
	Semi-conducteur	Combustion catalytique	Electrochimique	Conductivité thermique	Absorption infrarouge	PID ¹			
Sensibilité	++	+	+	--	++	++			
Précision	+	+	+	+	+++	++			
Sélectivité	-	--	+	--	++	-			
Temps de réponse	++	+	-	+	-	+			
Stabilité	+	+	--	+	+	+			
Solidité	+	+	-	+	++	+			
Entretien	++	++	+	+	-	-			
Coût	++	++	+	+	-	-			
Intégration dans un système portable	++	+	-	+	--	++			
Légende									

Malgré leur manque de sélectivité, les capteurs de gaz à semi-conducteur sont commercialisés depuis 1968 et très répandus car ils présentent beaucoup d'avantages (prix, portabilité, sensibilité, temps de réponse, ...). Ce sont surtout les applications nécessitant un système miniature, intégré et bas coût qui présentent un intérêt important pour leur développement.

¹ PID : Photolionization Detector ou Détecteur par Photoionisation

I.1.3 Les capteurs chimiques de gaz à base de semi-conducteur

Les recherches actuelles, en accord avec les besoins industriels, visent à réduire les dimensions, diminuer la puissance consommée, diminuer le prix et augmenter les performances [5, 6].

De part leur faible coût de production en masse, leur possibilité de miniaturisation et leur bonne sensibilité, les capteurs de gaz semi-conducteur font l'objet d'une attention particulière. Cependant, certains points restent problématiques (comme la sélectivité) et empêchent d'atteindre les performances souhaitées avec ces systèmes.

Le Tableau 2 référence les principales applications des capteurs de gaz à base de semi-conducteur, avec quelques constructeurs et les domaines concernés. Il y a beaucoup d'utilisations possibles, de domaines concernés et les sociétés de plus en plus nombreuses.

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique à base de semi-conducteur est basé sur la variation de conductivité d'une couche semi-conductrice de surface (« chemoresistive semiconductor sensor ») en présence de gaz. Il doit présenter :

- Une bonne sensibilité au gaz cible
- Peu de sensibilité aux interférents (humidité, espèces chimiques non ciblées, ...)
- Une bonne stabilité de ses propriétés (dans le temps, suivant la température, les espèces chimiques présentes, ...)

S'il existe plusieurs types de matériaux pour la détection de gaz (polymères, semi-conducteurs élémentaires, organiques, ...), les oxydes métalliques sont à l'heure actuelle ceux qui font l'objet de plus d'attention car ils sont très prometteurs surtout pour leur grande sensibilité gazeuse et leur faible coût. Par ailleurs, grâce aux nouvelles techniques de synthèse, il est possible d'obtenir un bon contrôle géométrique et structurel (grande porosité, nanoparticulaire, ...), ce qui permet d'avoir une grande surface d'échange avec le gaz. Ces matériaux seront détaillés dans le Tableau 3.

Ce sont ceux qui font l'objet de notre étude, il convient donc de les présenter.

Tableau 2 Principales réalisations industrielles dans le domaine des capteurs à semi-conducteur

Sociétés	Gaz détectés	Applications	Domaines
Microsens	O ₂ , CO, NO _x , H ₂ , CH ₄ , hydrocarbure, solvents De 1 à 10000ppm	Sécurité, qualité de l'air, contrôle des procédés industriels, gaz d'échappement	Automobile, industrie, environnement
Figaro	- Gaz combustibles (propane, méthane, hydrogène, de 50-500 à 10000ppm) - Gaz toxiques (CO 50-1000ppm, Ammonia 30-300ppm, H ₂ S 5-100ppm) - Composés organiques volatiles (VOC, de 50-5000ppm) - Gaz réfrigérants (R22, R113, R21, R134a, 100-3000ppm)	Ventilation, détection de fuite, qualité de l'air, cuisine, détection incendie	Automobile, domotique, industrie, environnement, agroalimentaire
Applied sensors	CH ₄ (0.01-4%) NO ₂ (0.1-2ppm) CO (0.5-500ppm) VOC (0-2000ppm)	Qualité de l'air (CO et VOC)	Automobile (CO, NO ₂) Sécurité (CO, CH ₄ , propane) Consommation (VOC)
e2v	O ₃ (0.1ppm) Ethanol (5-1000ppm) CO/HC NO ₂ (0.1-10ppm) CO (1-1000ppm) NH ₃ (0.1-10ppm)	Qualité de l'air	Sécurité, automobile, environnement
Detcon	H ₂ S (0-100ppm)	Contrôle qualité de l'air, sécurité	Sécurité, domotique, industriel
Autres sociétés : IST, UST, ...			

I.1.4 Les oxydes métalliques[4, 8, 9]

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 3). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température.

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils

sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteur de gaz).

Tableau 3 Liste des principaux oxydes métalliques.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO_2	NiO
WO_3	PdO
ZnO	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
In_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	BaTiO_3
Ga_2O_3	

Bien que peu sélectifs et très dépendants de l'humidité ambiante, les capteurs à base de SnO_2 sont reconnus comme ayant une bonne sensibilité aux gaz réducteurs (CO , hydrocarbures, hydrogène, ...) et une bonne stabilité pendant le fonctionnement en atmosphère réductrice. Ils représentent le meilleur compromis pour détecter les gaz réducteurs et oxydants (NO_x , ...). Pour toutes ces raisons, le SnO_2 est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés pour les capteurs de gaz à base de semi-conducteur. C'est le matériau de base de toute notre étude.

A. Epaisseur et Morphologie

La couche sensible d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique est définie suivant son épaisseur et sa morphologie. Elle peut être caractérisée par les termes suivants :

- **Couche épaisse** (supérieure à $1\mu\text{m}$), la conduction du matériau est régie par les effets de surface (réactions des gaz avec la surface de la couche) et le substrat (propriétés de conduction dans un semi-conducteur massif). La diffusion étant un phénomène plus long que les réactions chimiques de surface, la stabilisation de la réponse à un gaz va dépendre du temps que les modifications de surface affectent le volume du matériau.

- **Couche mince** (entre 1 et 1000nm), la conduction du matériau est affectée principalement par les effets de surface. La sensibilité de la couche est améliorée car les phénomènes de diffusion sont diminués par rapport aux effets de surface.

- **Couche compacte**. C'est une couche où le contact avec le gaz ne se fait qu'en surface. Le gaz ne peut pas pénétrer dans le volume du matériau. La zone active est déterminée par les limites géométriques de la couche.

- **Couche poreuse**. Au contraire, le gaz peut se diffuser dans les pores du matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche

sensible est augmentée. Les effets de surface sont augmentés et par là même la sensibilité. Les conséquences de l'adsorption des gaz dans les mécanismes de conduction d'une telle couche sont plus importantes que pour une couche compacte.

B. Synthèse

Les oxydes métalliques peuvent être obtenus sous forme de poudre, de film fin ou épais, de grains, de nanoparticules, ... Deux approches sont utilisées pour les méthodes de synthèse:

- Les méthodes « top-down » : des méthodes physiques (érosion mécanique, électrique ou thermique, ...) sont appliquées sur un solide massif pour le diviser.
- Les méthodes « bottom-up » : au contraire, cette méthode consiste à condenser des atomes, ions ou molécules (en phase gazeuse ou en phase liquide).

L'oxyde métallique peut être synthétisé puis déposé sur le capteur ou fabriqué pendant son dépôt (dépôt chimique). Trois grandes familles de techniques de dépôts (associées aux méthodes de synthèse) sont retenus [10]:

- Collage (slurry deposition)
 - o Screen-printing
 - o Drop deposition
 - o Dip coating
 - o Spray deposition
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
 - o Thermal CVD
 - o Plasma activated CVD
 - o Laser induced CVD
 - o Electroless plating
- Physical Vapor Deposition (PVD)
 - o Sputtering
 - o Evaporation

Le choix de la méthode de synthèse et de la technique de dépôt définit la morphologie du matériau et les propriétés de détection. La Figure 2 résume les principales techniques utilisées pour la synthèse des couches minces et épaisses.

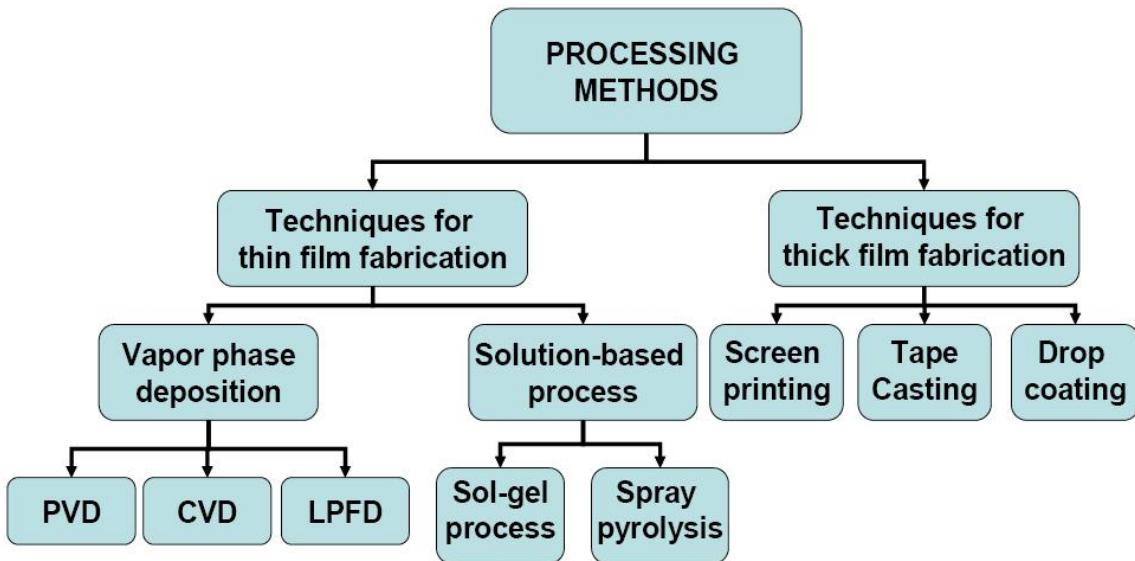


Figure 2 Les principales techniques pour fabriquer des couches minces ou épaisses [11].

C. Cas du dioxyde d'étain : le SnO₂[12, 13]

Si le SnO₂ peut cristalliser exceptionnellement sous forme orthorhombique, dans certaines conditions spéciales de pressions élevées, il est sous forme rutile (appelée communément cassitérite) dans la grande majorité des cas. C'est la maille cristalline avec laquelle nous travaillerons pour le reste de nos travaux, comme le montre la Figure 3.

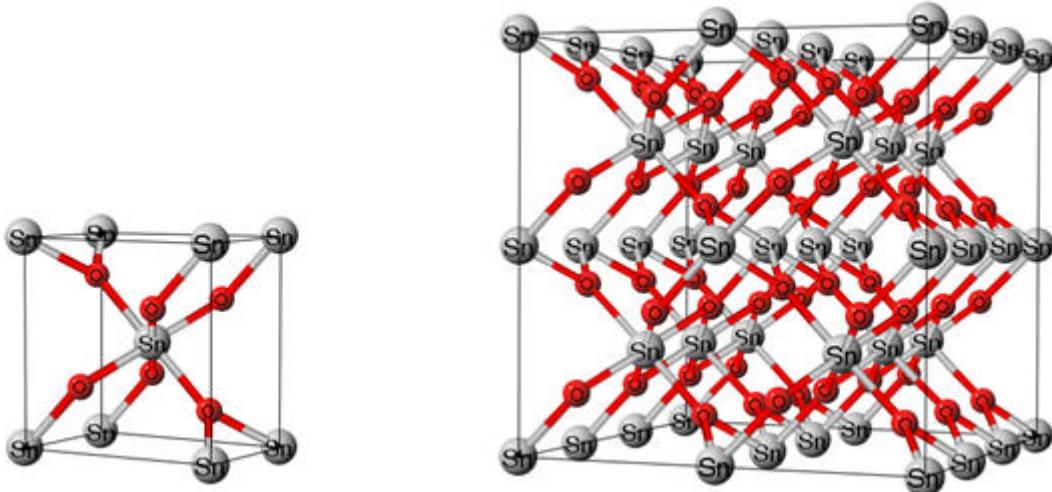


Figure 3 Maille cristalline du SnO₂ sous sa forme la plus répandue (cassiterite)

Les propriétés électriques relevées dans la bibliographie sont très variables. Les caractérisations sont en général faites sur un cristal de SnO₂. Quelques

ordres de grandeur pour les caractéristiques électriques principales sont donnés dans le Tableau 4, où nous constatons que ces propriétés le classent dans les semi-conducteurs de type N.

Tableau 4 Propriétés électriques principales d'un cristal de SnO₂

Propriétés	Valeur	Référence bibliographique
Bande interdite (eV)	En général 3.6	[13, 14]
Mobilité de Hall (μ_H en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Entre 1 et 300 à 300°K	[13, 15-17]
Concentration de porteurs (n en at. cm^{-3})	entre 10^{16} et 10^{20}	[13-17]

Pour avoir de bonnes propriétés dans l'application capteur de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres. Il doit donc être sous stœchiométrique en Oxygène (SnO_{2-x}). Son caractère de conduction provient de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteurs (lacunes d'oxygène, impuretés, ...). Il ne pourra être conducteur que si ce n'est pas un cristal parfait.

Le nombre de ces défauts est difficile à contrôler ou reproduire. Ces propriétés présentées dépendent de la température mais aussi des conditions expérimentales de fabrication des échantillons.

Une étude de H.Ogawa et al en 1981 nous donne une idée de l'influence de la morphologie (liée à la méthode de dépôt) sur les propriétés électriques [18]. Il apparaît que plus le matériau est poreux, plus la mobilité et la concentration de ses porteurs diminuent. Ainsi entre une couche compacte (déposée par sputtering) et une poreuse (déposée par évaporation gazeuse) μ_H est divisée par 50 et « n » est affecté d'un facteur 100.

Pour le SnO₂ nanoparticulaire, les caractéristiques dépendent de la taille des grains [19]. La conduction d'un tel matériau est principalement dictée par les joints entre ces nanoparticules. Plus les grains sont grands, plus les porteurs peuvent se déplacer facilement et meilleure est la mobilité.

Le SnO₂, pour avoir une bonne mobilité doit être compact ou avoir des grains les plus grands possibles dans le cas d'un matériau nanoparticulaire. Comme nous le verrons plus tard, ces caractéristiques ne vont pas dans le même sens que celles exigées pour une bonne sensibilité.

I.2. Connaissances de l'interaction gaz/oxyde métallique

Pour la bonne compréhension de nos travaux, nous allons faire quelques rappels sur les notions physiques nécessaires à la compréhension du fonctionnement des capteurs étudiés. Le vocabulaire indispensable ainsi que les mécanismes fondamentaux issus de la bibliographie sont exposés.

I.2.1 Physique des surfaces[20]

A. Adsorption

L'adsorption est la fixation superficielle d'une molécule (gazeuse dans notre cas) à la surface d'un solide (la couche sensible d'oxyde métallique). En présence d'un gaz, la surface va se recouvrir d'espèces adsorbées différentes. Suivant les papiers et les auteurs, le vocabulaire peut changer pour définir ces mêmes molécules de surface. Les différents termes sont :

- Espèce faiblement chimisorbée ou fortement chimisorbée (fonction de l'énergie de liaison).
- Espèce ionosorbée, chimisorbée ou physisorbée.
- Espèce adsorbée neutre ou chargée.

Ces déclinaisons désignent les mêmes phénomènes. Aussi, en vue de synthétiser, nous définissons deux sortes d'adsorption :

- La physisorption, n'ayant pas d'influence électrique, donc neutre.
- La chimisorption, ayant une influence électrique (échange d'électrons entre l'espèce et le matériau).

La distinction est faite suivant les niveaux d'énergie mis en jeu (influence de la température de l'expérience).

A.1 La physisorption

Lors d'une physisorption, la molécule se lie à la surface avec des forces de type Van Der Waals [21] ou des interactions électrostatiques de polarisation principalement (énergie de liaison inférieure à 25KJ/mol). Il n'y a pas de modification électronique de la surface comme le montre la Figure 4.

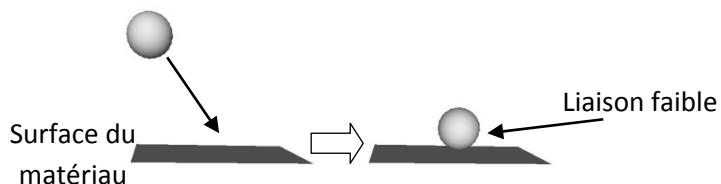


Figure 4 Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface.

A.2 La chimisorption

Le second type d'adsorption est la chimisorption. Le principe est illustré sur la Figure 5. La molécule gazeuse se lie à la surface du matériau chimiquement. Il y a un échange d'électrons entre la molécule et le matériau. Cela se traduit par une modification du nombre d'électrons et un changement de conductivité mesurable du matériau.

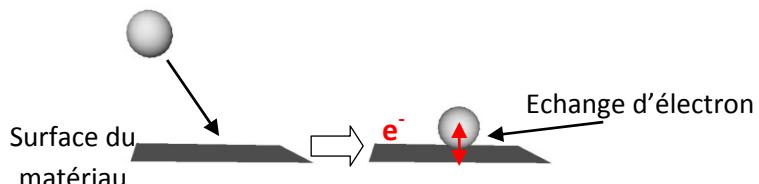


Figure 5 Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface.

Ces énergies de liaisons sont relativement élevées ($\approx 60 \text{ kJ/mol}$), c'est pourquoi la chimisorption ne peut avoir lieu que pour des températures élevées ($> 200^\circ\text{C}$ pour le CO sur le SnO_2). Elle nécessite le passage d'une barrière d'énergie importante (Modèle de Lennard-Jones) [20, 22].

La chimisorption est déclinée en 2 mécanismes différents : avec ou sans la dissociation de la molécule chimisorbée (Figure 6). Pour une température assez importante, une molécule chimisorbée peut se dissocier à la surface du matériau. Elle se trouve alors sous forme ionique en surface. C'est la chimisorption dissociative (ou Ionosorption).



Figure 6 Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative.

Dans le cas de l'Oxygène sur une surface de SnO_2 , l'adsorption d' O_2 peut se faire sous ces deux formes :

- chimisorption moléculaire d' O_2 en O_2^-

- chimisorption dissociative d' O_2 en deux ions O^- .

A.3 La désorption

Une molécule adsorbée peut se libérer de la surface s'il y a un apport d'énergie assez important : c'est la désorption (Figure 7).

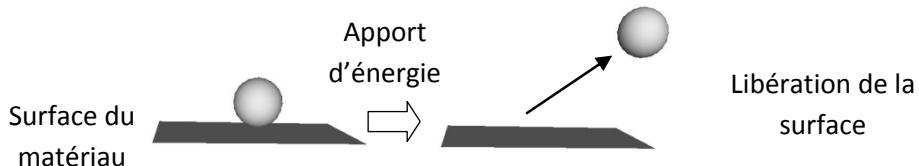


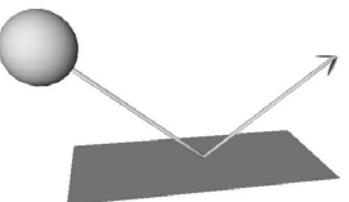
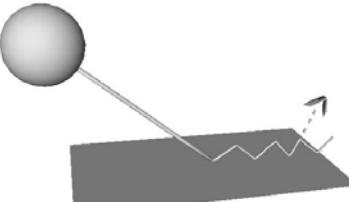
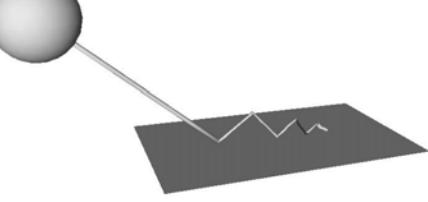
Figure 7 Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface.

Pour une molécule physisorbée, une faible énergie suffit à sa désorption. On dit que la physisorption est parfaitement réversible car la molécule peut très facilement briser sa liaison avec la surface. Une molécule chimisorbée, fortement liée à la surface, va nécessiter une énergie importante pour se libérer. Suivant la température de fonctionnement du système, la chimisorption de certaines molécules peut être irréversible car l'énergie de désorption ne peut pas être atteinte : c'est l'empoisonnement de surface. C'est le cas des sulfures ou des carbonates sur les oxydes métalliques. Par exemple, l'exposition du SnO_2 à des composés de type solvants comme l'hexamethyldisiloxane (HMDS) qui empoisonnent la surface par formation de produits siliceux. Cela entraîne une nette diminution de la sensibilité aux gaz réducteurs [23]. Le capteur n'est alors plus réversible.

B. Collision d'une molécule avec la surface

L'adsorption est un processus où une molécule entre en collision avec une surface et se « colle ». Il y a une phase préalable où les deux entités doivent se mettre en configuration favorable pour permettre la fixation de la molécule de gaz. La dynamique de cette collision est particulièrement importante dans le processus d'adsorption. Il existe trois cas distincts répertoriés dans le Tableau 5.

Tableau 5 Les dynamiques de collision d'une molécule avec une surface.

Collision Molécule/Surface	Descriptif
<u>1^{er} cas :</u> 	La molécule rebondit sur la surface. Lors de la collision, la molécule ne perd pas d'énergie ou très peu. On parle de « Scattering » (dispersion).
<u>2^e cas :</u> 	La molécule perd assez d'énergie lors de la collision pour l'empêcher de quitter la surface directement. Elle est mobile et faiblement liée à la surface. Un petit apport d'énergie (thermique ou autre) lui permettra d'être désorbée. La molécule reste mobile en surface jusqu'au départ. On parle de « Trapping » (piégeage).
<u>3^e cas :</u> 	La molécule perd assez d'énergie pour rester immobile en surface. Cette configuration permet une réaction donc une transformation de la molécule. C'est le cas d'une chimisorption. On parle de « Sticking » (collage).

Suivant l'énergie perdue par la molécule lors de sa collision avec la surface, une adsorption sera possible ou non. Toutes les molécules qui heurtent la surface ne s'accrocheront pas systématiquement. Il s'agit d'un évènement que nous décrirons en détails dans la partie 3.

L'adsorption de la molécule ne dépend pas que de la température de surface. Elle est liée à cette dynamique de collision qui est elle même liée entre autres à la vitesse des molécules de gaz (débit), l'angle de collision, la pression partielle (liée à la concentration du gaz) et la rugosité de matériau.

C. Les recombinaisons de surface

A la surface d'un matériau, une molécule peut s'adsorber mais aussi réagir avec une autre molécule de gaz. Deux types de recombinaison entre deux molécules de gaz sur un matériau peuvent avoir lieu :

- La première recombinaison est appelée « recombinaison de Langmuir-Hinshelwood » (Figure 8).

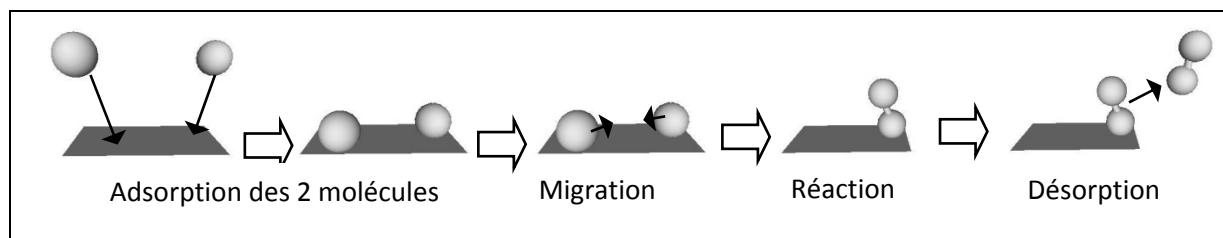


Figure 8 Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood

Deux molécules s'adsorbent sur une surface. Elles migrent jusqu'à être assez proche pour pouvoir réagir entre elles. Une réaction entre elles est possible. Un produit de surface sera formé et pourra se désorber avec l'apport d'une certaine énergie d'activation.

- Le deuxième schéma réactionnel est appelée « recombinaison de Eley-Rideal », illustré sur la Figure 9.

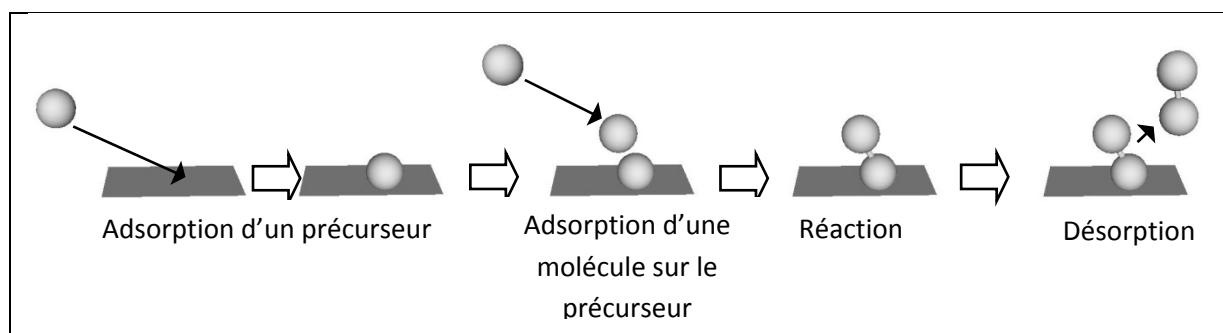


Figure 9 Recombinaison de Eley-Rideal

Une première molécule s'adsorbe sur la surface du matériau, c'est le précurseur de la réaction. Une seconde molécule en phase gazeuse vient s'adsorber sur la première. Elles forment un produit qui peut se libérer de la surface avec l'apport d'une énergie d'activation. Cette réaction suit le principe de la catalyse hétérogène (catalyseur solide et réactif gazeux dans notre cas).

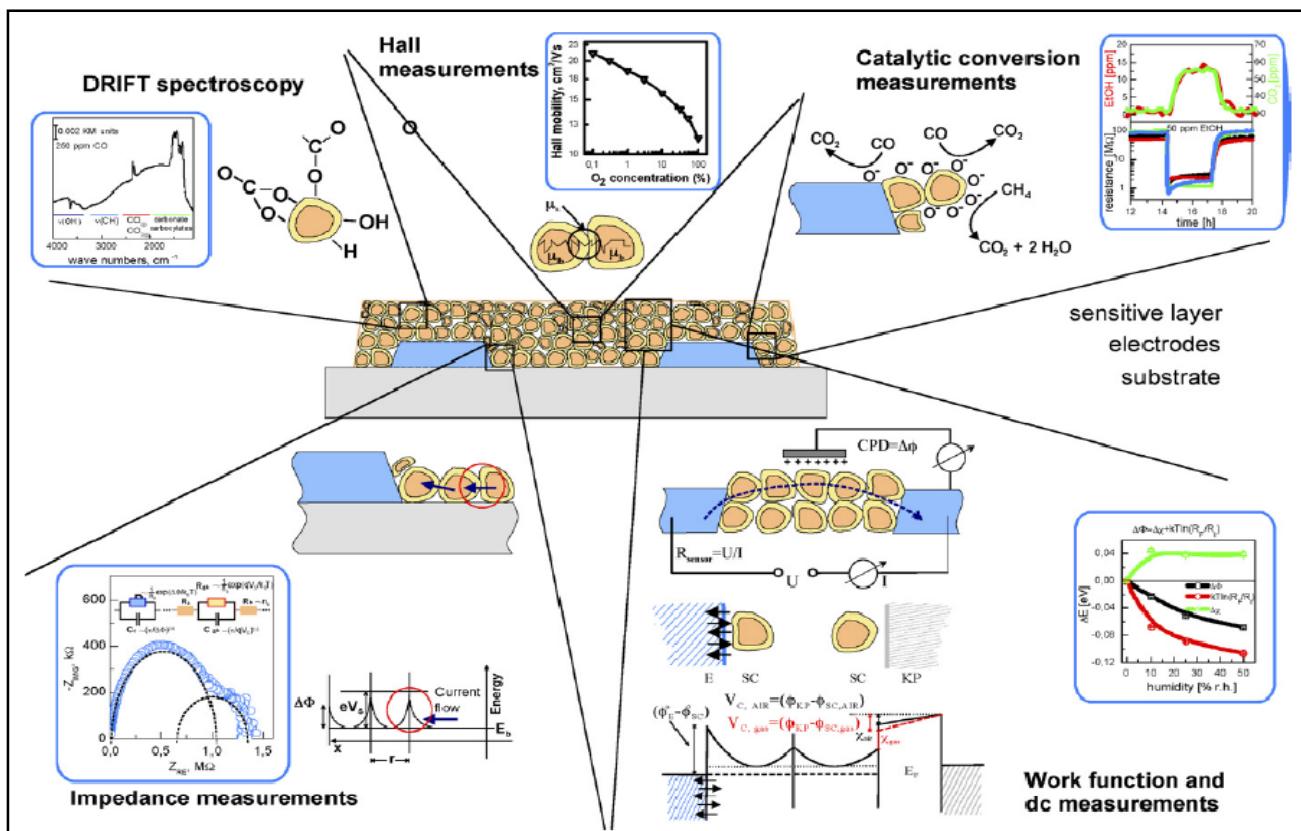
I.2.2 Les mécanismes réactionnels entre un gaz et un oxyde métallique (cas du SnO₂)

Nous venons de voir comment une molécule se fixe ou se libère de la surface d'un matériau et comment elle peut réagir avec une autre molécule par recombinaison de surface. Nous allons appliquer cette théorie aux interactions entre un gaz et un oxyde métallique. Le SnO₂, oxyde métallique de base de notre étude, sera le support de nos exemples. Les connaissances bibliographiques sur les réactions mises en jeu dans les capteurs utilisés pour cette thèse seront ainsi fixées.

Le mécanisme de détection d'un gaz se résume en 2 contributions :

- La réception du gaz en surface (adsorption)
- La transduction de la chimie de surface en variation d'électrons dans le matériau.

Pour approfondir les connaissances sur ces points là, plusieurs méthodes de caractérisations existent comme le montre la Figure 10.



- Figure 10 Vue des techniques de caractérisations disponibles pour la compréhension du fonctionnement d'une couche d'oxyde métallique (d'après [24]).

Il est ainsi possible d'obtenir plusieurs informations sur les mécanismes de conduction (effet Hall), de transduction (spectroscopie d'impédance) ou de surface (spectroscopie DRIFT², mesure catalytique). Nous allons présenter les principales conclusions obtenues à partir de ces données bibliographiques.

A. Réception

La première composante d'un capteur chimique est la partie « Réception ». Il s'agit de savoir comment le matériau utilisé « capte » le gaz environnant.

A.1 Sites d'adsorption[25]

La réception d'une molécule de gaz en surface se fait par les mécanismes d'adsorption expliqués précédemment. La chimisorption peut avoir lieu sur des endroits précis de la surface appelés « sites d'adsorptions ». Ce sont des points de la surface où une molécule peut se « fixer » dans les conditions thermodynamiques favorables. Ces sites correspondent aux atomes présents dans le plan de la surface.

Pour la surface du SnO₂, les sites d'adsorptions sont des atomes soit d'étain, soit d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène (présentes pour la conductivité du matériau).

Suivant la molécule gazeuse et le site d'adsorption, les mécanismes et les probabilités de réaction seront différents. Par exemple, d'après la littérature, une molécule de CO réagira préférentiellement avec une molécule d'oxygène adsorbée. Le dioxygène adsorbé viendra prioritairement combler les lacunes de surface.

A.2 Adsorption de O₂ [26-29]

Dans le cas des oxydes métalliques, la présence d'oxygène est obligatoire pour que le gaz cible puisse réagir. Le mécanisme principal des capteurs de gaz basés sur ces matériaux tient dans l'influence des gaz cibles sur les espèces oxygénées en surface. Les gaz cibles réagissent avec les oxygènes chimisorbés et non avec le matériau directement [9, 30]. Nous verrons par la suite que les sites Sn sont des intermédiaires de réactions avec les Oxygènes.

² DRIFT : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform.

L'oxygène est le précurseur de la réaction de détection. Il peut exister sous plusieurs formes (et différentes réactivités) à la surface de la couche sensible, suivant la température de fonctionnement. Pour le cas du SnO_2 [28], nous trouvons:

- Température ambiante ($<150^\circ\text{C}$) l'oxygène existe en surface sous sa forme physisorbée $\text{O}_{2,\text{phys}}$. Cette espèce est neutre et ne participe pas aux mécanismes de détection.
- Basses températures ($150\text{-}200^\circ\text{C}$), l'oxygène est chimisorbé. Il ne se dissocie pas et s'adsorbe sous la forme $\text{O}_{2\text{-}}^{\text{ads}}$
- Températures élevées ($200\text{-}500^\circ\text{C}$), l'oxygène se dissocie et s'adsorbe sous forme atomique $\text{O}^{-\text{ads}}$.
- Très hautes températures ($>500^\circ\text{C}$), l'oxygène existe sous forme O^{2-} , une forme instable en surface qui se stabilisera si l'énergie est suffisante pour que l'espèce puisse se lier au réseau. Cette espèce ne joue pas de rôle dans la détection. Au-delà, les oxygènes du réseau migrent vers la surface et peuvent se désorber[31].

La Figure 11 résume le recouvrement de ces espèces en surface du SnO_2 suivant la température.

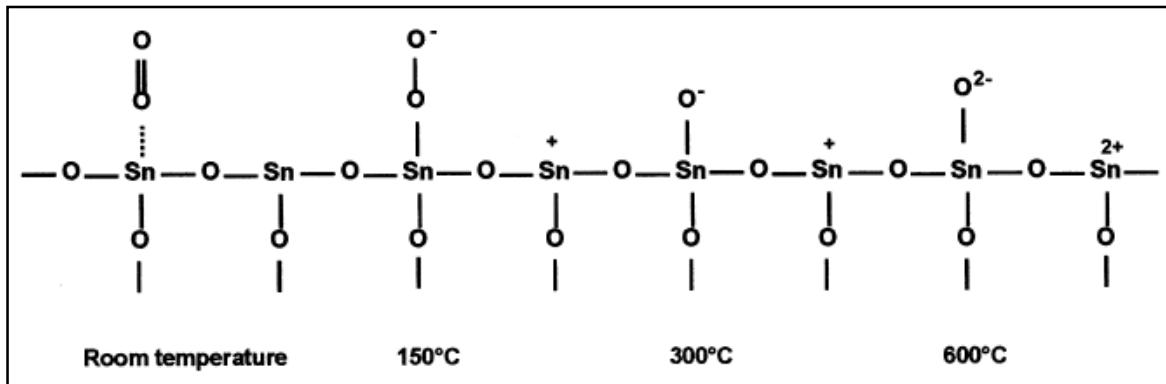


Figure 11 Espèces oxygénées en surface d'une couche de SnO_2 en fonction de la température[32].

Cette répartition des espèces oxygénées est dans une configuration stable. Lors de changements de température, il y a des effets dus à la cinétique chimique des réactions de surface. La Figure 12 présente les détails énergétiques des espèces ainsi que les équations chimiques associées. Le schéma énergétique montre que moins une espèce est énergétique, plus elle est liée à la couche sensible. L'espèce la plus stable est donc O^{2-} , associée aux oxygènes du réseau.

Le système d'équations chimiques présenté Figure 12 souligne les possibilités d'évolution de chaque espèce. Dans le cas du dioxyde d'étain, pour une température autour de 150°C , la surface est majoritairement recouverte de $\text{O}_{2\text{-}}^{\text{ads}}$. Si la température augmente, les espèces présentes en

surface vont se désorber ou se dissocier pour former deux ions O_{ads}^- et les espèces gazeuses s'adsorberont principalement sous la forme ionique O_{ads}^- . Si la température diminue, l'oxygène chimisorbé O_{ads}^- ne pourra pas se désorber (nécessité d'un apport d'énergie) et l'adsorption de l'espèce O_{ads}^{2-} , moins énergétique redevient plus probable. Il y aura alors une cohabitation des deux formes oxygénées en surface.

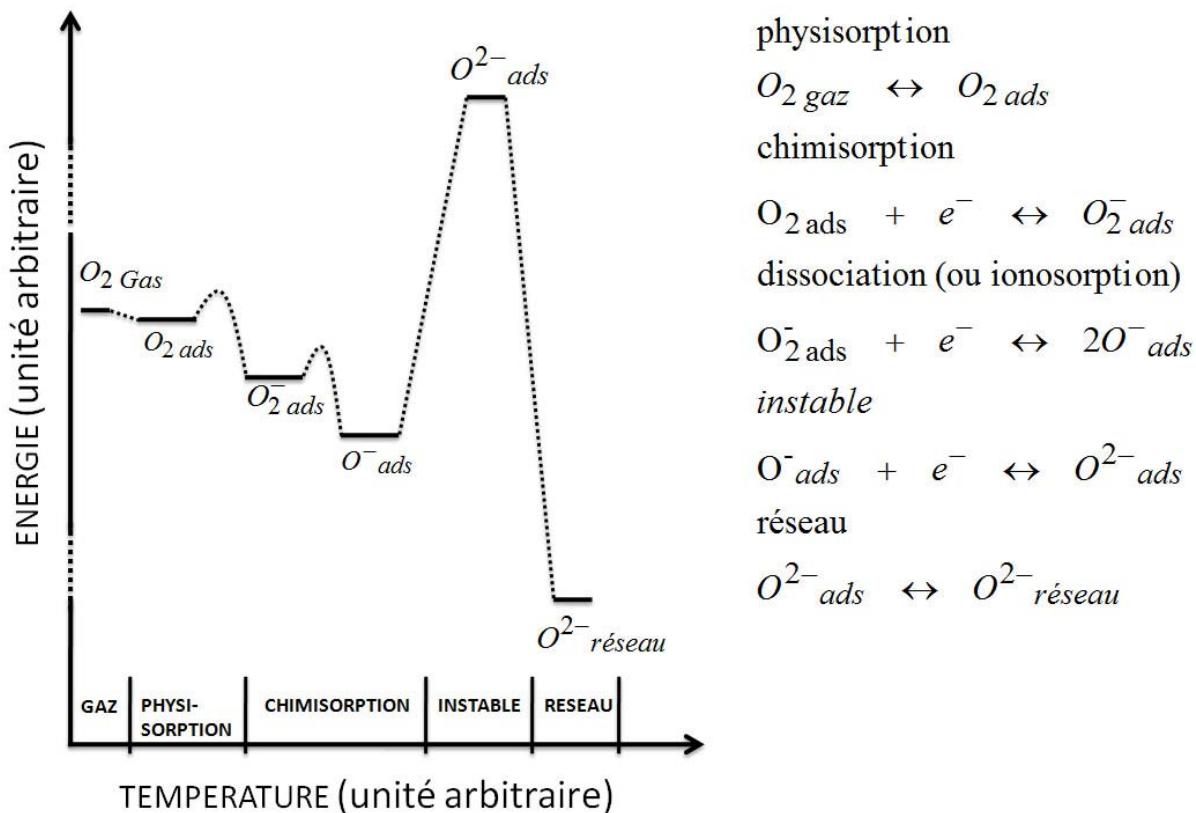


Figure 12 Schéma énergétique et équations chimiques des différentes espèces d'Oxygène adsorbée à la surface du SnO_2 [28]

L'existence d'une espèce oxygénée en surface de la couche sensible dépend fortement de l'énergie fournie (et des changements de températures).

A.3 Adsorption de H_2O [33, 34]

Il est clairement démontré que l'humidité relative influe sur la conductivité de surface [35]. L'adsorption de l'eau est un facteur dominant dans la formation des caractéristiques de surface, pour l'adsorption des autres espèces et mécanismes réactionnels. Il y a une adsorption compétitive entre O_2 et H_2O et donc un recouvrement de surface différent suivant le taux d'humidité ambiant. De plus l'hydroxylation de surface inhibe la sorption des mélanges de gaz. L'eau peut catalyser les réactions de surface et a un

effet sur les propriétés électroniques du semi-conducteur, agissant habituellement comme un donneur. Yamazoe et al [31] ont montré que la surface du SnO₂ adsorbe plus facilement l'eau que l'oxygène.

L'adsorption de l'eau à la surface du SnO₂ se fait sous 2 formes [36, 37]:

- H₂O_{ads} forme moléculaire de l'eau qui n'est plus présente en surface pour des températures supérieures à 150°C.
- HO⁻ groupe hydroxyl de surface. Cette espèce commence à se détacher de la surface aux alentours de 250°C. La température de 400°C correspond au pic de désorption mais une partie de l'eau sous cette forme reste toujours présente en surface pour des températures supérieure à 500°C [31].

L'adsorption des groupes hydroxyl produit une importante augmentation de la conductivité du SnO₂. L'autre forme n'affecte que très peu le matériau [31, 36].

A.4 Synthèse du mécanisme: réaction du SnO₂ avec le CO

A partir des résultats bibliographiques obtenus par les méthodes présentées sur la Figure 10, nous allons synthétiser les mécanismes et les espèces intermédiaires les plus reconnues pour la détection d'un gaz par un capteur de gaz à base d'oxyde métallique.

Les espèces principalement présentes en surface sont O₂^{-ads} et O^{-ads} (sous air) et HO⁻ (en présence d'humidité). Leur adsorption est le mécanisme précurseur des réactions catalytiques de surface. L'évolution de ces espèces à la surface du SnO₂ peut se résumer par la Figure 13.

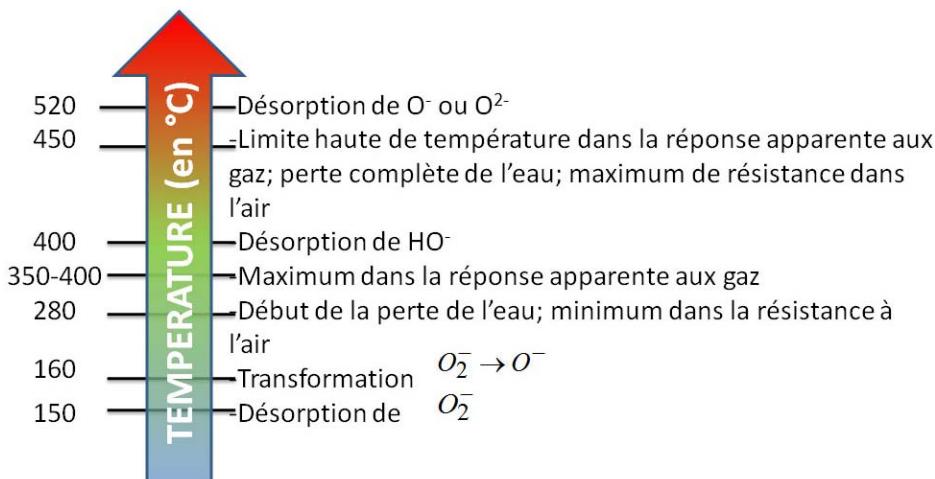


Figure 13 Températures des changements physiques dans le SnO_2 (d'après [35]).

Les principaux facteurs agissant sur la répartition de ces espèces sur la couche sensible sont la température de la surface, les concentrations de O_2 et H_2O (relatif au nombre de molécules en contact avec la surface) et le flux gazeux en surface (relatif au nombre de collisions gaz/surface).

Chacun de ces précurseurs représente une réaction potentielle avec le gaz cible. Dans le cas du SnO_2 , plusieurs mécanismes réactionnels entre le CO et la surface sont reconnus comme par exemple celui illustré Figure 14.

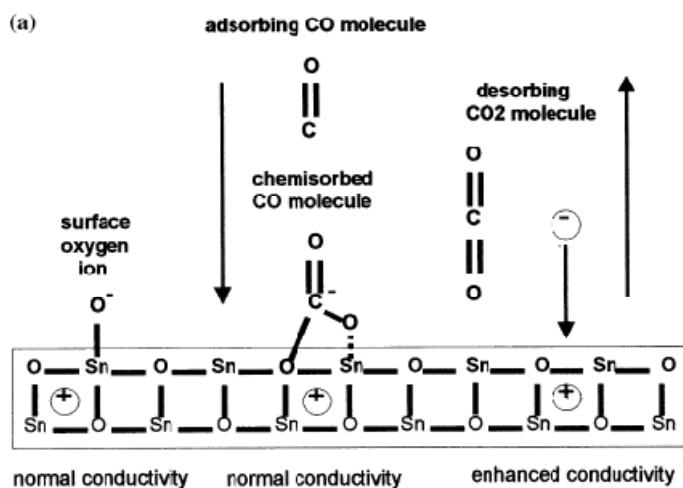


Figure 14 Mécanisme de réaction entre une molécule de CO et une surface de SnO_2 en présence seulement d'Oxygène[32].

Cette réaction produit du CO_2 et diminue la résistance du matériau (injection d'électrons), ce qui est en accord avec les observations globales faites expérimentalement.

La détermination des espèces intermédiaires de réaction souligne la difficulté de la compréhension de ces mécanismes. Par exemple, comme le montre la Figure 15, quatre espèces ont été identifiées à partir d'une spectroscopie

infrarouge [38, 39]. Il s'agit de quatre configurations différentes d'une molécule de CO à la surface d'une couche de SnO_2 avec des Oxygène adsorbés.

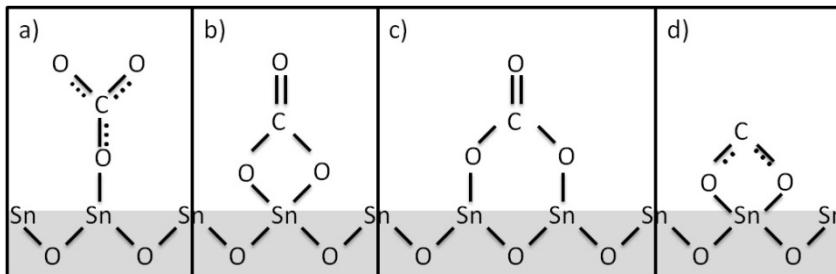
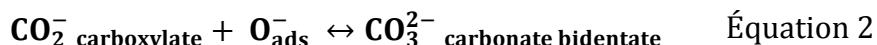


Figure 15 Espèces carbonées intermédiaires proposés pour la réaction entre le SnO_2 et le CO. a) carbone monodentate. b) carbone bidentate chélatisant. c) carbone bidentate en pont. d) carboxylate.[28, 38].

L'ensemble des espèces carbonées pouvant exister en surface est développé en annexe I. A partir de ces observations et des espèces identifiées, plusieurs postulats peuvent être proposés comme :



Malgré les différents résultats et les différentes techniques utilisées, les mécanismes de la réaction du CO avec le SnO_2 ne sont pas définis dans les détails. Les points connus au niveau de la réaction du CO avec le SnO_2 sont:

- Diminution de la résistance globale
- production de CO_2
- nécessité de l'oxygène pour la réaction avec un gaz
- réactivité meilleure avec O_{ads}^- que $\text{O}_{2\text{ ads}}^-$.

Globalement, le mécanisme de détection du CO avec le SnO_2 peut être résumé par la Figure 16. Il reprend le schéma d'une catalyse hétérogène (sur le modèle d'une recombinaison Eley-Rideal).

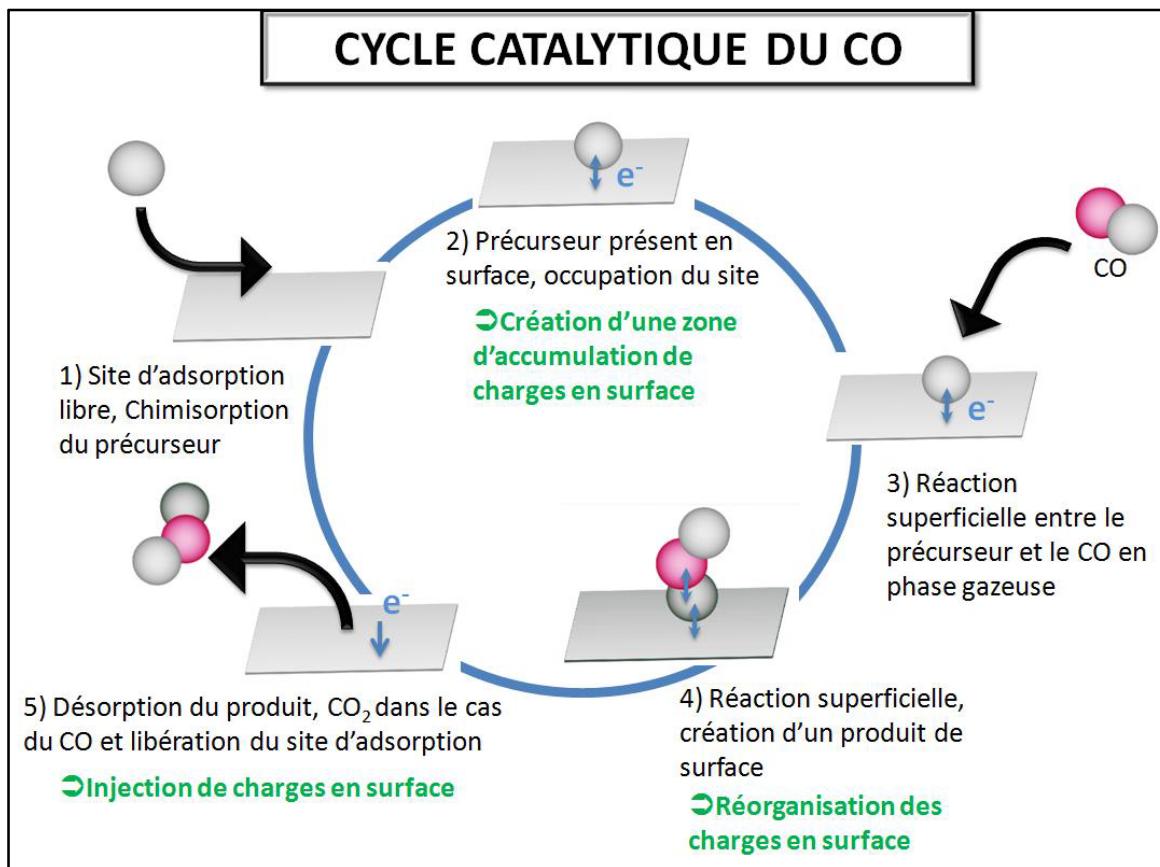


Figure 16 Principe de la réaction du CO avec une surface de SnO_2 .

En conclusion, la partie « réception » d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique est connue d'un point de vue général. Le mécanisme de détection d'un gaz est une réaction indirecte avec des précurseurs (comme l'oxygène) préalablement adsorbés. Par contre, les mécanismes intermédiaires ne sont pas clairement définis. C'est ce que nous essaierons d'élucider par un modèle physique.

B. Transduction

Dans les capteurs de gaz semi-conducteur, l'information chimique est traduite à travers la structure électronique du matériau et de ses surfaces en des caractéristiques électriques mesurables, comme le changement de conductivité.

B.1 Surface d'un semi-conducteur, Théorie des bandes

Le SnO_2 est un oxyde métallique cristallin. Cela signifie que c'est un solide, composé de métal et d'oxygène, dont les atomes sont arrangés suivant un même ordre sur la totalité du volume. Il y a une périodicité du

réseau cristallin qui engendre une répartition globale des électrons dans le matériau sous forme de bandes d'énergie, c'est-à-dire que les électrons du solide ne peuvent prendre que certaines valeurs discrètes d'énergies.

On définit ainsi le solide avec des structures de bande (Figure 17) qui nous renseignent sur la répartition de ses électrons et ses propriétés de conduction :

- E_V bande de valence, la dernière bande d'énergie complètement remplie en électrons. Les charges présentes dans cette bande participent à la cohésion locale du cristal et ne participent pas à la conduction.
- E_C bande de conduction, la bande d'énergie permise au dessus de la bande de valence. Elle contient les électrons qui participent à la conduction électronique. La différence d'énergie entre ces 2 bandes est le gap ou bande interdite (pour le SnO_2 le gap est de 3.6eV).
- E_F niveau de Fermi. Pour le SnO_2 , le niveau E_F est proche de E_C , ce qui traduit ses propriétés de semi-conducteur extrinsèque en excès d'électrons, donc de type N.

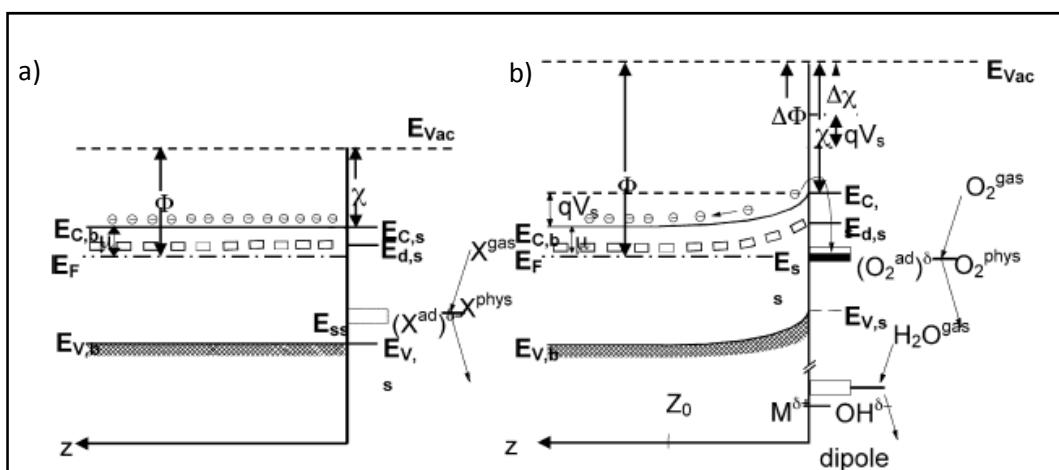


Figure 17 Représentation schématique des bandes d'énergie d'un semi-conducteur de type N. a) l'espèce adsorbée n'a pas d'influence sur le solide (physisorption) b) l'espèce adsorbée injecte des électrons ce qui crée une déplétion de surface.

La surface d'un cristal représente une zone où la périodicité dans l'organisation des atomes est rompue. Les électrons n'ont pas le même comportement dans cette région. Des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite vont apparaître en surface, appelés « états de surface intrinsèques »[40]. On reconnaît aussi des « états de surface extrinsèques », des niveaux d'énergie créés en surface par des molécules adsorbées (O_2^{ad} sur la Figure 17 b)). Pour le cas des capteurs de gaz à oxydes métalliques, ces états de surface sont très influents sur la conductivité de surface.

La surface est le siège de propriétés et de comportements locaux spéciaux. Pour expliquer l'effet des réactions de surface sur le matériau, il existe le modèle d'ionosorption développé en 1955 par Hauffe traduisant les effets de ce recouvrement superficiel. Il s'appuie sur cette citation « *due to electron affinity of oxygen, the electron can be transferred to the chemisorbing oxygen and, consequently, there will be no chemisorbed oxygen atoms, but ions, in the surface* »[41]. Il y a un transfert de charge entre les espèces chimisorbées et l'oxyde qui cause un réseau de charges de surface. Cela engendre une région de charge d'espace au niveau de la surface qui entraîne une courbure des bandes d'énergies ou un décalage du niveau de Fermi qui se traduit par une zone de déplétion ou d'accumulation.

La chimisorption crée un transfert de charges [7] entre la molécule et le solide. La molécule va s'ioniser et le solide va prendre une charge de signe opposé. Il apparaît un phénomène de double couche électrochimique, qui crée un potentiel électrique qui décroît rapidement quand on s'éloigne de la surface. Cette double couche se manifeste par une barrière supplémentaire qui a pour effet de courber, par addition d'une énergie V_s les bandes d'énergie de la même manière. On appelle longueur de Debye la profondeur typique de la perturbation de surface. Il y a des conséquences sur le transfert de charges entre le solide et la surface car une barrière d'énergie supplémentaire à franchir apparaît. Cela joue sur les cinétiques de transferts et les équilibres d'adsorptions.

Pour le SnO_2 , l'adsorption d'Oxygène ou d'eau injecte des charges. Les niveaux d'énergies des bandes de valence et de conductivité sont rehaussés à l'interface solide/gaz.

Pour des raisons thermodynamiques, seulement une petite fraction de monocouche peut être chimisorbée à la surface de l'oxyde métallique (limitation de Weisz³ [42]). La courbure de bande a une limite qui dépend des niveaux d'énergie du solide, des états de surface du solide et des conditions thermodynamiques. Le recouvrement de surface est pour l'oxygène sur le SnO_2 de l'ordre de 10^{12} 10^{13} at/cm² [43]. Cette approximation de l'ordre de grandeur du taux de couverture de la surface est basée sur une solution simple de l'équation de Poisson [44] :

$$\theta_{\text{WEISZ}} = \frac{1}{Q_0} (2V_s \epsilon n_d)^{1/2}$$

Équation 3

³ On peut trouver plusieurs orthographes dans la littérature Weitz, Veisz mais il s'agit bien de WEISZ

Avec :

- V_s , potentiel de surface
- Q_0 , densité de charge en surface
- e , charge élémentaire
- n_d , concentration de lacunes d'Oxygène

La partie Réception entraîne donc des échanges électroniques en surface qui engendrent des modifications dans la répartition électronique du solide, affectant ses propriétés de conduction et engendre l'apparition d'une barrière de surface affectant les cinétiques de transfert entre l'extérieur et l'intérieur de l'oxyde. L'adsorption et la désorption de l'oxygène à la surface du dioxyde d'étain est relativement rapide alors que l'obtention de l'équilibre du transfert des charges entre l'oxyde et les espèces adsorbées est plutôt lente car les charges doivent être transférées à travers cette barrière de potentiel.

Enfin, la morphologie du matériau joue un rôle très important sur la transduction globale ; elle définit la surface spécifique et les propriétés de transport à l'intérieur du matériau.

B.2 Cas d'un matériau compact

Comme décrit précédemment, un matériau compact est un matériau dans lequel le gaz ne peut pas pénétrer. Sans l'effet du gaz, les propriétés de conduction du matériau sont celles d'un semi-conducteur normal. L'énergie de conduction des électrons est constante et il existe une barrière de Schottky aux contacts électrodes/couche sensible. La répartition des porteurs est homogène.

Au contact d'un gaz (exemple d' O_2 sur le schéma), la surface du SnO_2 se couvre d'atomes d'oxygène chimisorbés. Comme vu précédemment, cette couche chimisorbée crée une barrière de surface et une zone de charge espace dans le matériau. Idéalement, le matériau peut être considéré avec deux zones homogènes (Figure 18 a)) : une intrinsèque sans l'influence du gaz, une directement influencée par les phénomènes de surface. La profondeur de cette dernière est liée à la longueur de Debye. On peut représenter la couche sensible au niveau électrique comme l'association de 2 résistances en parallèle, une intrinsèque et une autre relative à la zone de transition. Le niveau d'énergie de la bande de conduction se trouve augmenté (ou diminué) suivant une accumulation (ou une déplétion) des charges à la surface.

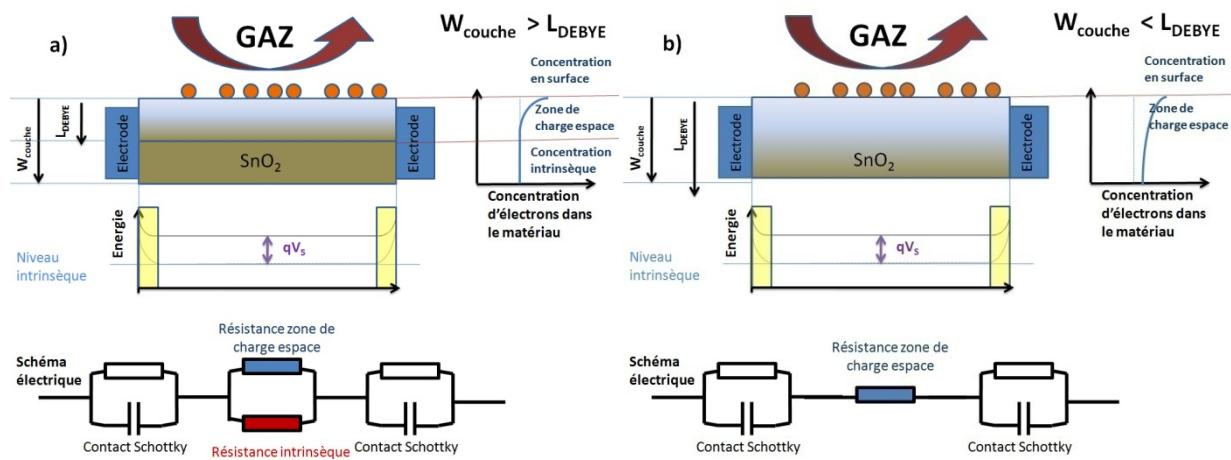


Figure 18 Effets de l'adsorption d'un gaz en surface sur le volume du matériau pour une couche compacte. a) le matériau n'est pas totalement affecté par les phénomènes de surface. b) le matériau est totalement influencé par le gaz.

Si la longueur de Debye est plus large que la profondeur de la couche, tout le matériau est alors influencé par les effets de surface (Figure 18 b)). Cette configuration est la plus favorable pour un capteur de gaz. La sensibilité au gaz est alors augmentée. Compte-tenu de ces considérations, il paraît judicieux de prendre un matériau compact mais de très faible épaisseur.

B.3 Cas d'un matériau poreux

Dans le cas d'un matériau poreux, les phénomènes sont plus nombreux. La couche est composée de grains liés entre eux de différentes façons. Le Tableau 6 présente trois cas distincts d'agglomération entre deux grains. S'il existe un canal (cas n°1 et n°2), la conduction se fait comme dans un semi-conducteur avec les propriétés de transport intrinsèques. S'il n'y a pas de canal entre les deux grains, il y a alors un joint de grain. C'est une barrière qui exige beaucoup plus d'énergie que dans les cas précédents pour qu'un électron circule (cas n°3).

Tableau 6 Les différents types d'agglomération de grains d'un matériau poreux et les mécanismes de conduction électrique associés.

	Vue en 3D des 2 grains	Vue en coupe et barrière d'énergie entre les 2 grains	Commentaires
Cas n°1			Canal ouvert, pas de barrière d'énergie à passer, la mobilité des électrons dépend du matériau
Cas n°2			Canal fermé, petite barrière à franchir pour l'électron pour passer d'un grain à l'autre.
Cas n°3			Pas de canal, barrière Schottky à l'interface du contact des 2 grains. C'est cette barrière qui va limiter la conduction

La couche sensible est dite poreuse car elle présente des interstices, des espaces vides dans son volume appelés pores. Ce sont des chemins permettant aux gaz de circuler dans le volume. Il existe :

- des pores larges (le gaz circule librement)
- des pores étroits (l'espace entre les grains est petit et le gaz peut obstruer le pore)

Globalement, le matériau poreux est un ensemble d'agglomérats de grains et une combinaison des 3 mécanismes de conduction. Le mécanisme le plus limitant pour la conduction des électrons dans un matériau poreux est la barrière de joint de grain.

A la différence du matériau compact, le gaz peut dans ce cas là pénétrer la couche et affecter les contacts grain/grain. La surface spécifique entre le gaz et le matériau est dans ce cas très importante.

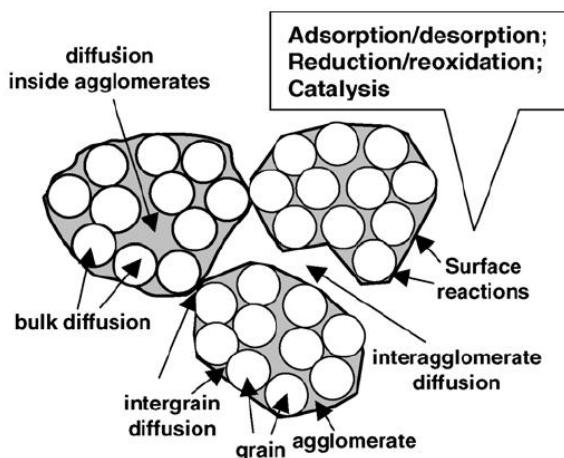


Figure 19 Phénomènes en parallèle mis en jeu lors de la réaction d'un gaz dans un matériau poreux[45]

Il y a trois configurations de la transduction de la couche poreuse en fonction des effets de surface [19, 46-49].

Si ces effets sont négligeables (pas ou peu de réaction en surface), il n'y a pas de déplétion dans les grains. Ces derniers présentent une concentration intrinsèque en porteurs homogène et la conduction générale dépend des barrières des joints de grains.

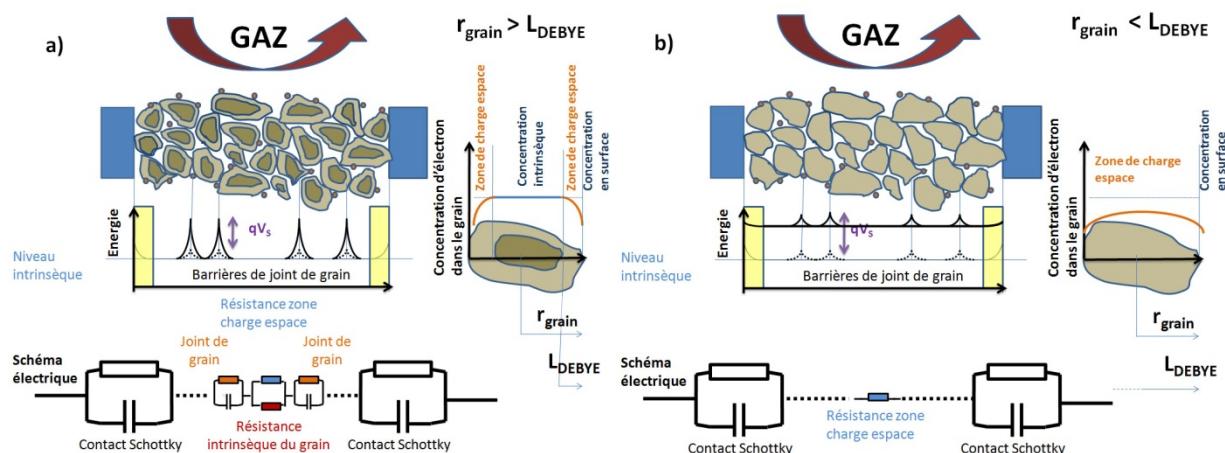


Figure 20 Effets de l'adsorption d'un gaz en surface sur le volume du matériau pour une couche poreuse. a) le matériau n'est pas totalement affecté par les phénomènes de surface. b) le matériau est totalement influencé par le gaz.

En présence de gaz, les phénomènes de surface engendrent une zone de charge espace dans le grain. Il y a 2 cas distincts :

- la zone de charge espace est plus petite que le rayon du grain (Figure 20 a)).
- la zone de charge espace est plus grande que le rayon du grain (Figure 20 b)).

Dans le premier cas, le contrôle de la conduction se fait par les canaux. Le passage des électrons d'un grain dépend d'une barrière d'énergie fixée par les joints de grains et la profondeur de la déplétion en surface.

Dans le deuxième cas, l'influence du gaz est encore plus importante sur la résistance globale du matériau. Les grains sont complètement affectés par les phénomènes de surface. La courbure de bande engendrée est trop importante par rapport au rayon du grain. On parle du principe de bande plate (flat band)[50] car les énergies de conduction des joints de grain et du grain sont très proches. La conduction est dans ce cas contrôlée par les grains.

L'aspect poreux de la couche sensible permet de maximiser la réception du gaz. Les effets de surface sont d'autant mieux couplés à la conduction du matériau que la déplétion dans les grains est importante. Le cas le plus favorable à la transduction est celui illustré sur la Figure 20 b).

Pour la couche sensible d'un capteur de gaz, il est préférable d'utiliser une morphologie poreuse (améliorer la partie « Réception ») avec des petits grains (meilleure transduction des réactions de surface).

II Conception utilisation et voies de recherche des capteurs de gaz à oxyde métallique

Après avoir détaillé l'interaction entre un gaz et un oxyde métallique, nous allons étudier comment un tel matériau est mis en œuvre pour réaliser des capteurs de gaz. Nous allons présenter la conception, l'utilisation et les voies de recherche sur ces systèmes de détection.

II.1. Conception

Comme nous l'avons vu, pour favoriser les phénomènes d'adsorption et les échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible (oxyde métallique), il est nécessaire de chauffer la surface à des températures élevées (entre 300 et 500°C). Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sont donc composés de :

- Une couche sensible, constituant la partie qui va interagir avec l'ambiance gazeuse.
- Des électrodes pour la mesure électrique de cette couche sensible.
- Une partie chauffante pour amener la couche sensible en température. Cette partie doit bien entendu être isolée électriquement des électrodes de mesures.

Le schéma fonctionnel du capteur est rappelé sur la Figure 21. Seulement quatre éléments technologiques sont nécessaires : les trois parties décrites, plus une couche isolante.

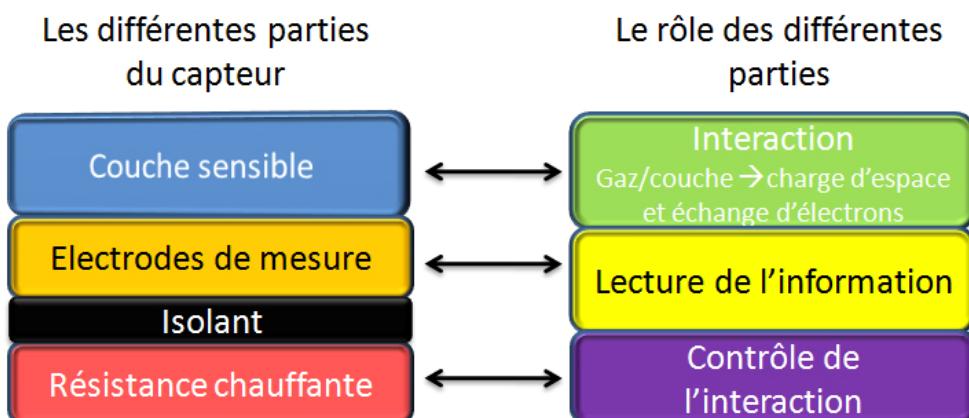


Figure 21 Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur

Ce schéma traduit la simplicité du concept de ces systèmes et donc leur caractéristique « bas coût ».

Les connaissances sur la couche sensible ont été développées dans la première partie. Nous allons maintenant voir les deux autres éléments. Il est à noter que l'ensemble résistance chauffante/electrodes de mesure est appelé la plateforme chauffante (« microhotplate »).

II.1.1 Electrodes [51-53]

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec la couche afin de mesurer sa conductivité (ou sa résistivité). Elles permettent la conduction des charges du matériau vers le circuit qui récupère le signal. Des électrodes sont optimales si elles établissent un bon contact ohmique avec la couche sensible et si elles favorisent le transfert du maximum de charges du matériau vers le circuit. Les paramètres qui entrent en jeu dans leur conception sont le matériau et la géométrie utilisés.

A. Matériau pour les électrodes

Les matériaux recherchés doivent être de bons conducteurs et rester stables au cours du temps et surtout en fonction de la température de fonctionnement très élevée. L'optimisation du contact électrode/couche sensible au niveau de la réponse (en terme de résistance, capacité, ...) entraîne l'utilisation de contacts métalliques [54]. Les choix se portent sur des métaux comme l'Aluminium (Al, simple), l'Or (Au, noble), le Platine (Pt, noble), le Tungstène (W, réfractaire), le Tantale (Ta, noble) ou le Chrome (Cr, noble). Ces électrodes peuvent être une superposition de ces matériaux pour obtenir les caractéristiques visées.

Il a été démontré que les électrodes en Platine étaient les mieux adaptées pour un capteur de gaz avec une couche en SnO_2 [10], ce qui en fait le matériau le plus utilisé de nos jours. En effet, généralement associé à une « couche d'accroche » en Titane, le Platine voit ses caractéristiques très stables en températures et dans le temps (il ne s'oxyde pas en dessous de 650°C). Il permet également de jouer un effet catalyseur pour certains gaz comme le CO. Par contre, pour la détection de gaz oxydants, il a été montré que l'ajout d'une couche d'or améliorait les performances.

B. Géométrie des électrodes

La géométrie des électrodes détermine les lignes de courant (les chemins possibles pour les porteurs) dans le matériau. Les paramètres de conception sont la surface, la forme, l'espacement inter-électrode et la position. A partir des études existantes sur la simulation numérique de la forme et de la position des électrodes sur la réponse d'un capteur de gaz [55], nous constatons que la géométrie des électrodes a une influence sur la sensibilité et la sélectivité du capteur. De mauvaises électrodes peuvent faire un mauvais capteur même si le matériau sensible est bien adapté. De même, plus la surface de contact électrode/couche sensible est grande, plus la résistance mesurée est faible.

Il existe plusieurs géométries adaptées pour des mesures à 2 électrodes (mesure en 2 points parallèles, perpendiculaires, contacts interdigités, ...), des mesures 4 pointes, les lignes à transmission ou encore le micro contact [24, 54].

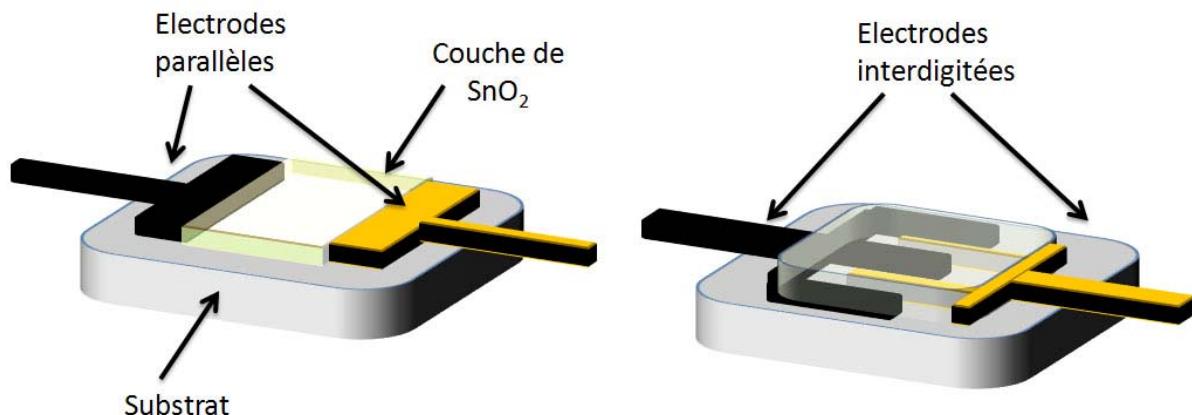


Figure 22 Exemples de configurations d'électrodes pour des mesures 2 points.

Il existe des systèmes plus complexes à multi-électrode comme le montre la Figure 23.

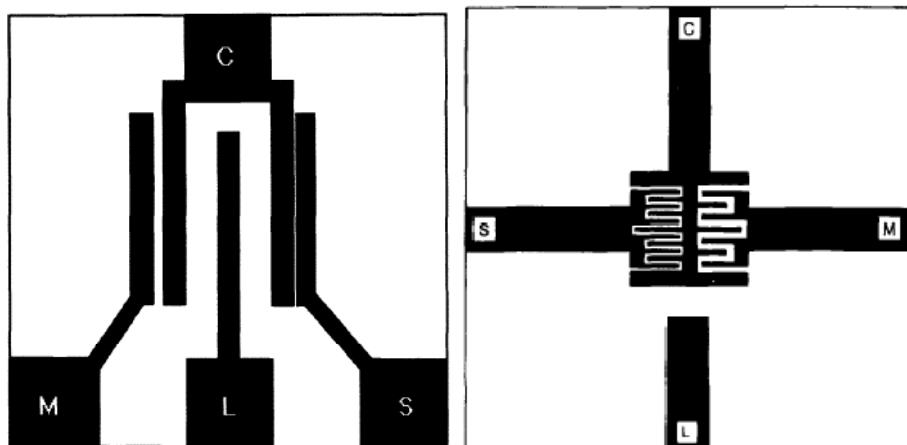


Figure 23 Exemples de multi électrodes utilisées dans[23, 56]. C (Common), électrode de référence. S (Small), électrode proche de C, espace faible. M (Medium), espace moyen. L (Large), espace important.

Ils comprennent des électrodes de différentes tailles, formes et espacements [23, 56, 57]. Il est alors possible de relever plus d'informations en comparaison avec les configurations précédentes. Williams et Pratt affirment qu'un capteur avec multi-électrodes est un système équivalent à un multicapteur [56]. Par exemple, un tel jeu d'électrodes permet de relever des informations comme les temps de diffusion des gaz dans le matériau en comparant les mesures faites par les électrodes proches (S et C) et éloignées (L et C) [58].

II.1.2 Elément chauffant (Heater)

L'élément chauffant est d'une grande importance pour nos capteurs. Il va permettre de porter la couche sensible à des hautes températures (400°C, 500°C) ce qui permettra, suivant la nature de la couche, la réaction entre le gaz et la surface. Par exemple, le CO réagit de façon optimale avec le SnO₂ pour des températures entre 200 et 400°C. Pour un gaz différent ou un matériau différent, la température optimale de détection sera différente.

A. Matériaux utilisés

Les principales caractéristiques de la conception de la résistance chauffante sont tout d'abord la possibilité de monter à des températures suffisamment hautes pour l'adsorption des molécules mais aussi leur désorption pour rendre le capteur réversible. Plus la plage de températures sera élevée et plus le nombre d'espèces adsorbées et désorbées sera important. La température maximale de chauffage dépend beaucoup du matériau utilisé.

Il existe le poly silicium, facile à intégrer, avec une valeur de résistance ajustable par dopage, mais ses propriétés dérivent à long terme. Sa valeur de résistance se modifie petit à petit et la température fournie par l'élément chauffant diffère avec le temps [59]. Pour le faire fonctionner dans des conditions de températures identiques, il faut alors compenser ces défauts par un étalonnage régulier ou encore faire une régulation en Puissance, ce qui accélère dans les deux cas le vieillissement de la résistance chauffante. Par ailleurs, les capteurs en polysilicium ont une température limite de fonctionnement de 450°C. L'utilisation de métaux comme le platine (ou Mo, Ti, Cr, TiN, ...) permet d'atteindre des températures beaucoup plus élevées (600°C ou plus) et offre une meilleure stabilité des performances (moins de dérive dans le temps).

B. Géométrie utilisée

L'homogénéité de la température est très importante. En effet il est préférable que la couche sensible soit chauffée uniformément. Les points chauds sont à éviter afin d'uniformiser les réactions de surface. En effet, des écarts de température importants donnent la possibilité d'avoir beaucoup d'espèces différentes tout le long de la surface et de plus d'augmenter la possibilité de réactions différentes. Un travail sur la forme de la résistance chauffante permet de minimiser ces problèmes [60].

II.2. Utilisation

II.2.1 Mode de fonctionnement

Comme nous l'avons vu sur la Figure 21, un capteur de gaz à base de semi-conducteur est composé d'une partie mesure et d'une partie commande. La partie « Mesure » concerne les électrodes en contact avec la couche sensible. Elles permettent la mesure des caractéristiques électriques du matériau (résistance, conductance, impédance, bruit, ...).

La deuxième partie, la « Commande », concerne la plateforme chauffante. Elle permet de fixer la température de la couche sensible, ce qui régit les réactions chimiques de surface (donc la sensibilité aux gaz). Il existe deux possibilités pour la commande du capteur :

- Température constante (mode isotherme)
- Température modulée (mode dynamique)

- Signal carré
- Signal sinusoïdal
- Signal triangle
- ...

A. Utilisation en mode isotherme

L'utilisation des capteurs de gaz à oxyde métallique en mode isotherme est par sa simplicité le mode le plus répandu. Il s'agit d'appliquer sur la résistance chauffante une tension (ou puissance) constante. Compte tenu du fait que la température de l'élément chauffant dépend linéairement de la puissance qu'on lui applique, il faut appliquer une puissance constante, rigoureusement, il faut donc une commande de puissance. Mais pour la facilité de mise en œuvre dans un circuit, la commande se fait généralement en tension. Dans ce cas, grâce à un étalonnage, cette valeur de tension est associée à une puissance et donc à une température équivalente. Si la valeur de la résistance chauffante évolue ou dérive avec le temps, la puissance appliquée et donc la température de la couche sensible (la sensibilité au gaz) sera affectée.

Il existe aussi une commande en Modulation de Largeur d'Impulsions (Pulse Width Modulation). Ce mode consiste à synthétiser l'équivalent d'un signal continu par des impulsions de largeur adaptée. Ce genre de commande est très adapté pour les systèmes portables car il permet d'économiser de l'énergie d'alimentation. Par contre, si vieillissement il y a, alors il sera accéléré par ce mode « dynamique » rapide ($\approx 10\text{KHz}$).

Pour la mesure de la résistance de la couche sensible du capteur, un conditionnement électronique doit être mis en place pour exploiter la mesure (Figure 24). Les circuits utilisés doivent être capables de mesurer des grands changements de résistance (autour de 3 ou 4 décades suivant les capteurs). Les montages en pont de Wheatstone ne sont donc pas adaptés d'où l'utilisation de ponts diviseurs ou de montages avec amplificateur transimpédance.

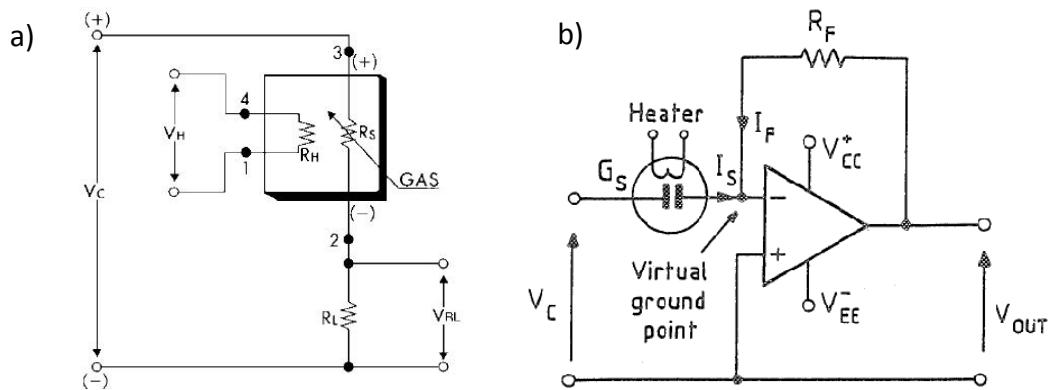


Figure 24 Principes de mesure pour un capteur de gaz semi conducteur [30, 61, 62]. a) pont diviseur b) amplificateur transimpédance.

B. Utilisation à température variable (mode dynamique)

Un certain nombre d'études de recherche portent sur la commande en mode dynamique de la résistance chauffante [11, 63]. Le but de ce mode est de commander la résistance chauffante avec un signal variable. La température du capteur change constamment et la couche sensible est mise dans une configuration qui utilise des phénomènes différents du mode statique. Ce mode tend à diminuer les temps de réponse et la puissance consommée [64-68]. Il est aussi montré dans la littérature qu'une utilisation dynamique de la température permet d'obtenir de meilleures performances pour le capteur en diminuant les effets de l'humidité et en améliorant la sélectivité [69-73].

Il existe plusieurs types de signaux applicables sur la résistance chauffante (rectangulaire, sinusoïdal, triangulaire, dent de scie, impulsions,...) classables en deux catégories [74] :

- Signal lentement variable (plusieurs minutes) ; l'excitation est un signal lent, ce qui laisse le temps au capteur de se stabiliser. Ce sont des phénomènes lents qui sont mis en évidence comme les mécanismes de diffusion (plusieurs secondes).
- Signal variable rapide (de l'ordre de quelques secondes) ; l'excitation est un signal périodique rapide, un échelon ou une impulsion. L'information est contenue dans le transitoire chimique induit par le brusque changement de température.

Des études ont été menées sur la comparaison de plusieurs formes de signaux [75, 76]. Il ne ressort pas de conclusion claire sur l'intérêt d'une

forme plutôt qu'une autre. Déterminer la forme du signal, sa fréquence, ... est une étude à faire au cas par cas et il n'existe pas un transitoire thermique ou une température cyclée plus reconnue qu'une autre.

La Figure 25 illustre un exemple de réponse d'un capteur à base de SnO₂ soumis à un transitoire thermique rapide (une seconde) en escalier pour 4 gaz différents. Nous pouvons constater que les formes de réponses sont très différentes suivant le gaz. Ce mode dynamique offre une réponse complexe qui permet d'avoir une signature beaucoup plus spécifique à l'ambiance de mesure.

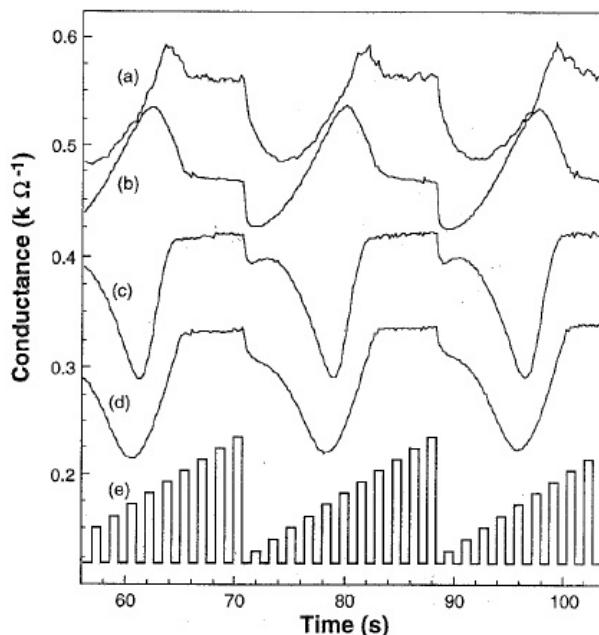


Figure 25 Réponse en conductance d'un capteur SnO₂ dopé palladium pour des transitoires de 1 seconde. Les différents gaz sont a) acétone, b) formaldéhyde, c) éthanol, d) méthanol [77]

En utilisant ce mode de mesure, ce ne sont plus les phénomènes stationnaires qui sont mis en évidence. Il y a en parallèle des modifications chimiques (chimisorption de nouvelles molécules, désorption de certaines déjà présentes, ...), énergétiques (barrières de Schottky, de joints de grains, longueur de Debye, ...) et électriques (concentration, mobilité et répartition des porteurs, mode de conduction, ...).

Pour arriver à exploiter les informations issues des mesures en mode dynamique, il est nécessaire de faire de nombreuses acquisitions. Comme nous le verrons dans la partie 3 de ce chapitre, ce genre de protocole fait appel à des méthodes de traitement du signal pour pouvoir interpréter la grande quantité de données mesurées.

II.2.2 Caractéristiques essentielles

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses principales caractéristiques : les 3 « S », Sensibilité, sélectivité et stabilité/reproductibilité. Nous énumérerons ici les principales.

A. Sensibilité

La sensibilité est un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration de gaz). Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie (résistance de la couche sensible). La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S_i = \left(\frac{\Delta R}{\Delta [C]} \right)_{gaz i} \quad \text{Équation 4}$$

Avec S_i , la sensibilité au gaz i

R , réponse du capteur (la sortie du capteur, résistance ou conductance, ...)

$[C]$, concentration du gaz i (entrée du capteur)

La réponse des capteurs de gaz à oxyde métallique est fortement non linéaire, la sensibilité n'est donc pas constante. Pour pouvoir comparer les sensibilités de capteurs très différents, d'autres formules sont utilisées comme les calculs ratiométriques suivants :

Calcul différentiel relatif :

$$r_{relative} = \frac{R_{référence} - R_{gaz}}{R_{référence}} \quad \text{ou} \quad r_{relative} = \frac{R_{référence} - R_{gaz}}{R_{gaz}} \quad \text{Équation 5}$$

Calcul relatif :

$$r_{relative} = \frac{R_{gaz}}{R_{référence}} \quad \text{ou} \quad r_{relative} = \frac{R_{référence}}{R_{gaz}} \quad \text{Équation 6}$$

Avec : $r_{relative}$ réponse relative du capteur.

$R_{référence}$ peut être la valeur de résistance sous ambiance neutre (en général l'air) ou bien à une valeur de concentration du gaz donnée.

R_{gaz} valeur de résistance sous une concentration du gaz donné.

Ces calculs relatifs donnent une image de la sensibilité au point de les confondres puisque bon nombres d'auteurs parlent de sensibilité avec la réponse relative.

Cette caractéristique est un point fort des oxydes métalliques. Par exemple, la Figure 26 montre la réponse d'un capteur à base de SnO_2 pour des injections de CO à différentes concentrations. Dans cette expérience, la température de la couche sensible est constante (500°C) et le gaz de référence est de l'air synthétique avec 50% d'humidité.

Les différentes injections modifient significativement la réponse du capteur, le capteur est dit sensible au CO (Figure 26 a)). Sur la Figure 26 b) le tracé représente la réponse différentielle relative $\left(\frac{\Delta R}{R_{ref}}\right)$ en fonction de la concentration de CO injectée. Nous voyons donc une variation non linéaire de la réponse relative en fonction de la concentration.

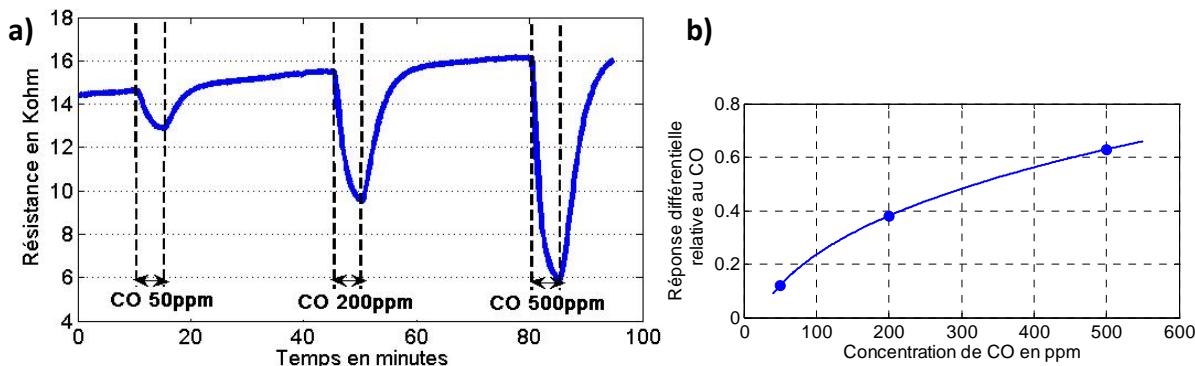


Figure 26 Sensibilité d'un capteur à base de SnO_2 nanoparticulaire à différentes concentrations de CO. Mesures faites sur un capteur SnO_2 fabriqué au LAAS. a) mesure en temporel b) tracé de la réponse différentielle relative du capteur en fonction de la concentration.

B. Sélectivité

Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (dits interférents).

Pour les oxydes métalliques, cette caractéristique est un point faible. Les propriétés de détection de ces matériaux font qu'ils peuvent réagir avec plusieurs gaz différents pour les mêmes conditions de fonctionnement. Par exemple, le SnO₂ est très sensible aux gaz réducteurs, comme le CO et le C₃H₈. Pour une même température de fonctionnement il va être très difficile d'analyser le changement de résistance du capteur si ces deux gaz sont en présence.

C. Stabilité

Un capteur est dit stable quand, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique nécessitent plusieurs heures (autour de 8 heures) de stabilisation avant d'être utilisés. Ensuite, la valeur de la ligne de base (mesure sous air sec) évolue faiblement comme le montre la Figure 26 ou la Figure 28. Cette dérive a une importance relative à l'échelle de temps à laquelle elle est observée. Sur du court terme (quelques heures), elle est négligeable. Sur une échelle de temps plus importante, elle devient problématique. Cette dérive peut provenir aussi bien du capteur lui-même (dérive de la couche sensible, de la résistance chauffante) que des conditions ambiantes à laquelle est réalisée l'expérience [30].

D. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu.

Au début de l'évènement (injection de gaz, changement de concentration, changement de température, ...), tout le système est perturbé. Le temps de réponse correspond au temps de stabilisation du capteur plus celui du système de mesure.

Dans le cas d'un changement de température de la couche sensible, le système est rapidement stable (quelques dizaines de millisecondes), le temps de réponse sera le temps de stabilisation du capteur.

Dans le cas d'un changement de gaz, le temps de stabilisation du système sera en fonction du volume de mesure, du débit et de la configuration de l'enceinte (place des capteurs, diffuseur, ...). Le temps de réponse correspondra au temps de stabilisation du système de mesure.

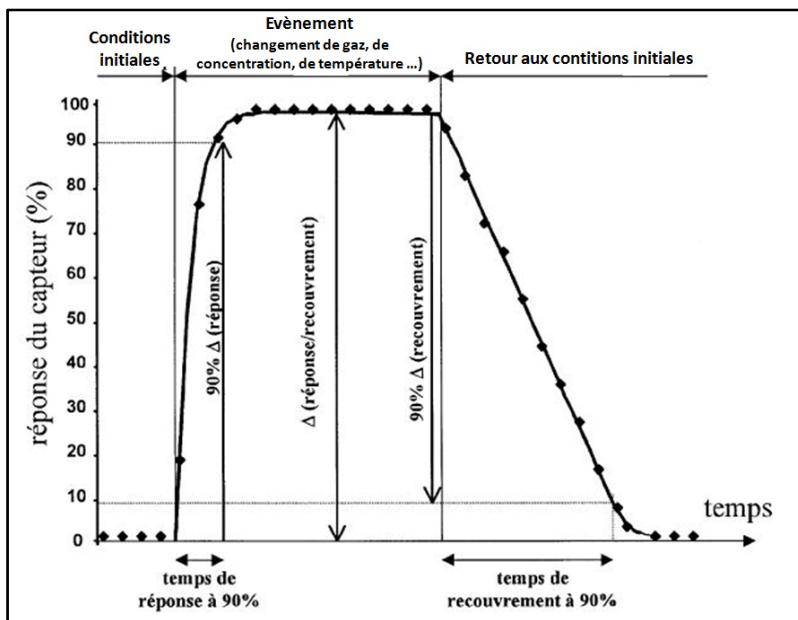


Figure 27 Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique[78]

Sur la Figure 26 a), nous pouvons voir que le capteur à base de SnO_2 a un temps de réponse supérieur à cinq minutes. Il réagit très rapidement mais la réponse n'est pas stabilisée au bout du temps d'attente. Par contre le temps de recouvrement est d'autant plus long que la concentration injectée est importante.

E. Reproductibilité

La reproductibilité d'un capteur de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures. La reproductibilité comprend le temps de réponse et la sensibilité.

Sur la Figure 28, nous pouvons constater :

- Une dérive de la ligne de base (non stabilité à l'air)
- Une bonne reproductibilité du capteur à l'éthanol sur les dernières injections.
- Des temps de réponse et de recouvrement courts

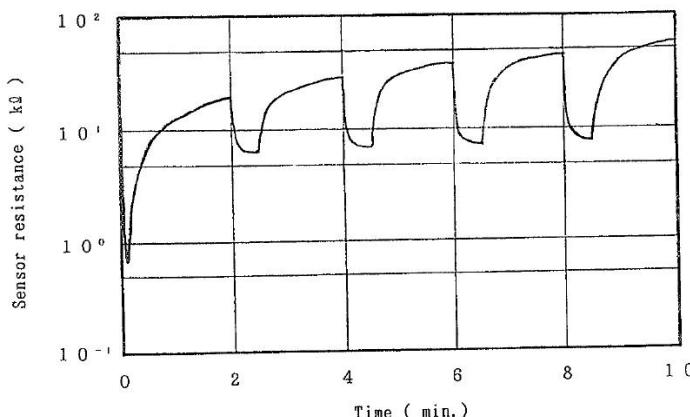


Figure 28 Reproductibilité d'un capteur de gaz SnO_2 pour de courtes injections d'éthanol 300ppm[79]

Par ailleurs, il existe la notion de reproductibilité technologique de capteur à capteur. Il s'agit de pouvoir fabriquer deux capteurs ayant les mêmes caractéristiques géométriques et le même comportement, donc la même couche sensible. Pour une couche poreuse il est très difficile (voire impossible) de bien maîtriser la reproductibilité d'un dépôt.

II.3. Voies de recherche autour des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique

Nous venons de voir qu'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique présente :

- Une très bonne sensibilité.
- Une mauvaise sélectivité. La couche sensible peut réagir à beaucoup de gaz différents.
- Une mauvaise stabilité, à cause du problème de la dérive de la ligne de base.
- Une bonne reproductibilité sur du court terme.
- Des temps de réponse et de recouvrement brefs.

Les études existantes portent sur l'amélioration des performances du système de détection global en agissant sur le capteur lui-même par la modification des techniques physiques d'élaboration (morphologie, dopage, filtre, température) ou en agissant mathématiquement (traitement du signal, reconnaissance de forme).

Dans tous les cas, la modélisation du comportement ou des mécanismes réactionnels du capteur, permet d'approfondir les connaissances sur son fonctionnement et son utilisation.

II.3.1 Techniques physiques

Les techniques physiques concernent les interventions d'un point de vue physique sur le capteur pour améliorer ses performances. Elles concernent des modifications des propriétés de la couche sensible. Nous présentons ici quatre techniques.

A. Morphologie

Comme nous l'avons vu dans la partie Chapitre I :I.1.4, la morphologie est un paramètre très important sur les propriétés de la couche sensible d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique. Les tendances les plus importantes à respecter sont :

- Diminuer l'épaisseur (pour diminuer les effets de diffusion dans le matériau).
- Augmenter la porosité (pour augmenter le nombre de sites d'adsorptions du matériau).

Ces caractéristiques justifient le développement des matériaux nanostructurés (nanoparticules, nanofils, nanobatonnets). Ils présentent une grande porosité et leur sensibilité sera d'autant meilleure que la taille des nanostructures sera petite (surface spécifique augmentée).

B. Température

La température permet de contrôler les réactions chimiques à la surface du matériau. De ce fait, la température choisie favorise les réactions pour un certain gaz. Une couche sensible présente donc une température optimale différente pour chaque gaz.

La Figure 29 montre la réponse relative d'une couche de SnO₂ pour différents gaz, en fonction de la température. Le maximum de réponse à l'éthanol (C₂H₅OH) se situe à 570K. Pour une température de 670K, cette réponse relative est divisée par 2, alors que le matériau réagit deux fois plus à l'hydrogène (H₂). A partir de 770K, il n'y a que le méthane (CH₄) qui affecte significativement le matériau ($\left(\frac{\Delta R}{R_{ref}}\right) > 14$). La réponse différentielle relative à l'éthanol chute alors d'un facteur 8 ($\left(\frac{\Delta R}{R_{ref}}\right) \sim 1.5$).

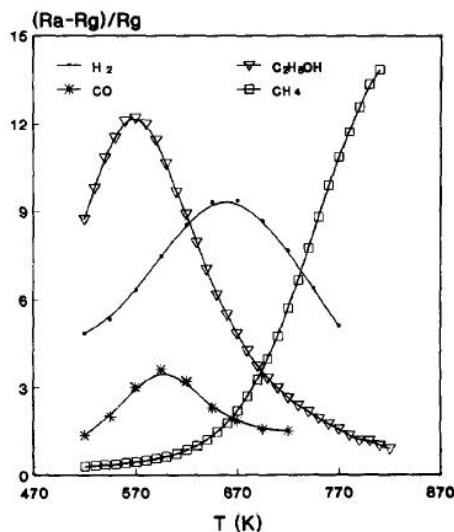


Figure 29 Exemple de la représentation de la réponse différentielle relative pour le SnO₂ en fonction de la température pour certains gaz [80]

La température est un paramètre d'influence facile à contrôler pour optimiser la sensibilité à un gaz. Elle permet aussi d'améliorer la sélectivité entre certains gaz. Par exemple, sur la Figure 29, nous pouvons voir que la température permet d'améliorer la sélectivité entre l'éthanol et le méthane, mais pas entre l'éthanol et le monoxyde de carbone (CO). C'est pourquoi d'autres méthodes sont nécessaires pour mieux contrôler cette caractéristique. Beaucoup de laboratoires ont travaillé sur la modification de la couche sensible en y ajoutant des catalyseurs (dopants).

C. Dopage[81]

Le dopage est une solution très utilisée. Cela consiste à ajouter un métal catalytique ou un autre oxyde en faible quantité avec une répartition homogène sur la surface. Cela permet de modifier le comportement de l'oxyde métallique très significativement (amélioration de la sensibilité vis-à-vis d'un gaz mais aussi suppression de la sensibilité vis-à-vis d'autres gaz). Mais les effets les plus significatifs de l'ajout d'un dopant sont une amélioration de la sensibilité pour certains gaz, du temps de réponse et une modification de la température de sensibilité [30, 82-84].

Il existe un nombre très important d'additifs testés dont les principaux sont résumés dans le Tableau 7. Il reste difficile de choisir un élément dopant pour un gaz précis. L'ajout d'un dopant modifie considérablement les propriétés de l'oxyde métallique et plusieurs dopages différents peuvent améliorer la détection d'un gaz dans un mélange.

Tableau 7 Liste des principaux dopants pour les oxydes métalliques.

Dopants ou ajouts catalytiques	Applications visées
Sb_2O_3 , Au	H_2 , H_2S , CO
Sb	H_2 , CO
Bi_2O_3	H_2
Co	CO
Ln	NO
Cd	NO _x , NO ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , C ₄ H ₁₀
Au, Ni, W, Fe	CH ₄ , H ₂
MoO ₃	CO
Pd-Au	NO _x , C ₂ H ₅ OH, C ₃ H ₆
Pd	CO, H ₂ , CH ₄ , H ₂ Cl ₂ , Cl ₂ , CCl ₄ , CHCl ₂ , C ₂ H ₅ OH
Pt	H_2 , CO, C ₃ H ₈ , CH ₄ , H ₂ S
Ag	CO, H ₂ , Hydrocarbures
CuO	H_2S
PdO	CO
La	CO ₂
Ca	CO, CH ₄
Ca-Pt	CO, CO ₂
La ₂ O ₃	CO ₂
Références bibliographiques [9, 30, 47, 63, 85-87]	

La Figure 30 montre comment un dopage peut affecter la sensibilité et la sélectivité d'un capteur à base de SnO₂. Par exemple, l'ajout de Platine (Pt) augmente la sensibilité au CO pour les basses températures ($r_{50^\circ C}=0$ sans dopant et $r_{50^\circ C}=100$ avec dopant). Nous pouvons remarquer que chaque dopant influence différemment le comportement du capteur. Si le SnO₂ est utilisé pour une application de détection de CO, la Figure 30 montre que le meilleur choix est l'utilisation d'un dopage Platine avec une température de fonctionnement inférieure à 100°C. Si l'utilisateur s'intéresse à la détection du méthane, il aura le choix entre une couche dopée Palladium fonctionnant à 250°C ou une couche de SnO₂ dopé Argent avec une température de 350°C.

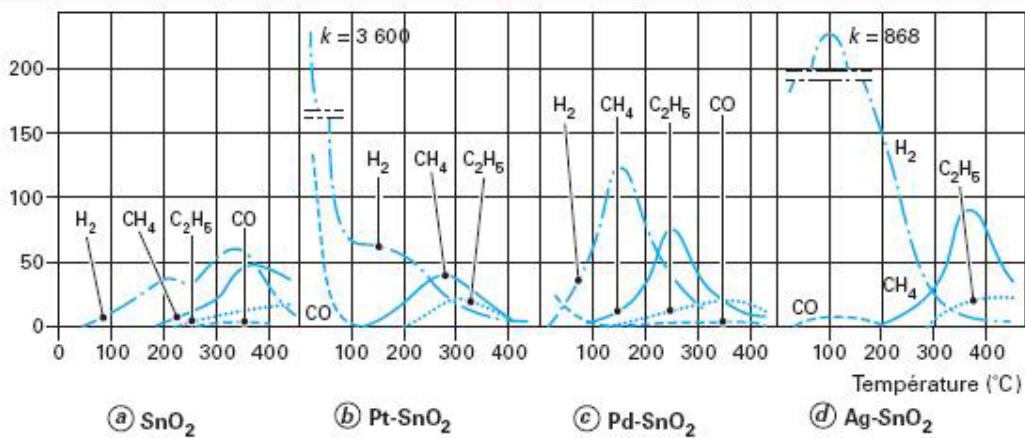


Figure 30 Exemple de modification de la sensibilité d'un capteur SnO_2 par ajout de différents dopants[73]

Ainsi, il est possible pour une application visée d'utiliser un dopant qui augmente la sensibilité au gaz cible avec une bonne sélectivité par rapport aux gaz parasites. Ce choix se fait en général de façon empirique.

Deux mécanismes possibles (Figure 31) sur les effets du dopage sont reconnus :

- une modification chimique de la couche sensible
- une modification électronique de la couche sensible

	Modification chimique	Modification électronique
Modèle		
Rôle de l'additif	Réaction du gaz sur l'additif puis migration sur les Oxygènes de surface (« spilling over »)	Accepteur d'électrons
Origine du changement de résistance	Changement de la concentration des Oxygènes en surface	Modification de l'état rédox de l'additif

Figure 31 Mécanismes possibles de catalyse d'un dopant[85]

Dans le 1^{er} cas, le métal catalytique exerce une modification chimique aussi appelée phénomène de « spilling over ». Les molécules se dissocient sur le dopant présent en surface et migrent ensuite vers la couche sensible. Ces dissociations permettent d'augmenter la concentration en espèces actives à la surface du capteur et un renouvellement plus rapide de l'état de surface.

Le 2^e mécanisme est une modification électronique aussi appelée « contrôle du niveau de Fermi ». L'adsorption d'oxygène sur le catalyseur enlève des

électrons à ce dernier qui à son tour enlève des électrons au semi-conducteur sensible. C'est donc le catalyseur qui impose la hauteur de la barrière de potentiel [84]. L'additif permet donc d'adsorber plus d'Oxygène en surface.

Ces deux mécanismes sont très différents. Le premier joue sur la partie « Réception » en ajoutant des réactions chimiques et des espèces en surface. Le deuxième influence la partie « Transduction » avec une amplification des effets d'accumulation et de déplétion en surface.

Le dopage peut permettre de jouer sur d'autres caractéristiques que la sensibilité et la sélectivité. Par exemple, l'ajout de dopants dans le SnO₂ comme que le Rhenium et le Vanadium améliore nettement la stabilité du capteur sous hydrogène [88]. Ou encore, un traitement chimique sous 1000ppm de dioxyde de soufre modifie profondément les états de surface et plus particulièrement l'énergie de liaison des groupements hydroxyles présents à la surface du SnO₂ [89].

D. Filtrage

Une autre technique simple et efficace pour améliorer la sélectivité est l'utilisation d'un filtre placé directement au dessus de la couche sensible (n°2 sur la Figure 1). Ce filtre empêche certains interférents de réagir avec notre capteur.

Les filtres les plus courants sont constitués de charbons actifs [90]. Le principe est de bloquer physiquement les grosses molécules. Les molécules sont alors filtrées en fonction de leur taille. Le capteur est principalement protégé de l'eau ou encore de la poussière. Cela permet d'éviter un empoisonnement de la surface du capteur.

Un autre type de filtre existe, dit « actif ». Il est constitué d'un matériau poreux (SiO₂ ou Si₃N₄) fonctionnalisé. Le principe est l'utilisation d'un catalyseur fixé dans les pores de ce matériau thermiquement stable. Le filtre est directement déposé sur la couche sensible. Certains gaz vont être oxydés ou réduits à son contact. La composition gazeuse de l'ambiance à la surface du capteur est donc modifiée et la réponse significativement différente comme le montre la Figure 32.

L'utilisation d'un filtre actif sur une couche de SnO₂ augment la sensibilité au propane (C₃H₈) d'un facteur cinq alors que la sensibilité au NO₂ est divisée par dix et celle au CO divisée par sept. Il est à noter que la valeur de

la ligne de base est considérablement modifiée. L'ajout de ce filtre augmente la valeur de la résistance de la couche à l'air d'un facteur vingt.

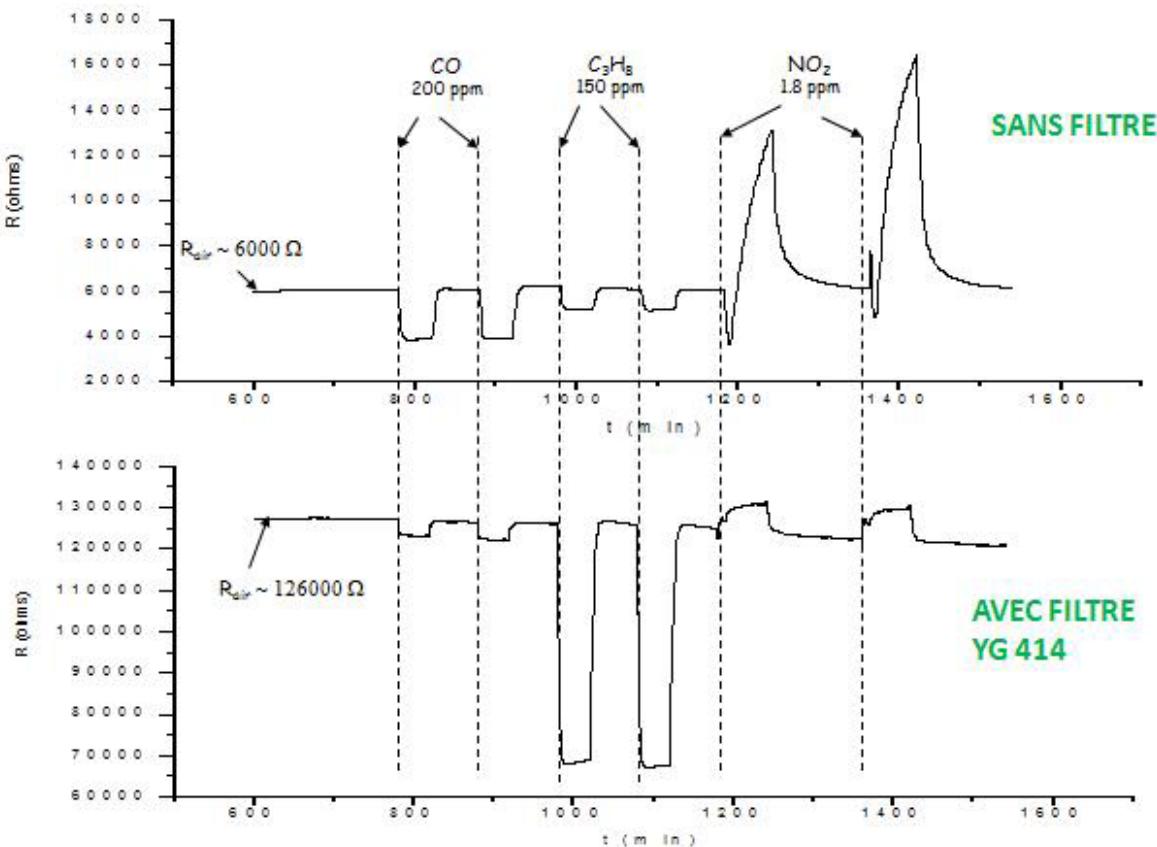


Figure 32 Exemple d'utilisation d'un filtre mésoporeux sur un capteur à base de SnO_2 [91].

Cette voie est la plus intéressante pour améliorer la sélectivité d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique. Elle permet d'agir directement sur les gaz en contacts avec la couche sensible et non plus sur les mécanismes de détection comme les dopants.

II.3.2 Reconnaissance de forme [92]

La mesure de la variation de la résistance dite sensible (valeur brute ou relative) donne une information sur la chimie de surface. C'est donc l'image d'une adsorption/désorption des molécules gazeuses mais il est impossible d'en déduire directement la nature du gaz. Les solutions sont de relever plus d'informations soit avec un seul capteur en jouant sur la température de fonctionnement (mode dynamique), soit avec plusieurs capteurs de nature différente (système multi-capteur, matrices de capteurs, nez électronique, ...).

A partir des mesures effectuées par le(s) capteur(s), la partie « intelligente » doit permettre d'identifier la nature d'un gaz (décision qualitative) ou sa concentration (décision quantitative). Il faut tout d'abord définir un descripteur de la mesure, c'est-à-dire un vecteur de données qui décrit la réponse du capteur. Il s'agit de choisir le type de mesure (statique, dynamique), le nombre de points de mesure et une éventuelle étape de mise en forme des mesures (normalisation, ...). Ce descripteur est ensuite utilisé dans une étape de reconnaissance de forme pour l'analyser ou le classer.

Cette partie décisionnelle est une façon de rendre le système plus intelligent et de prendre en compte par exemple les effets de dérive à long terme [54, 93] et si possible les effets des paramètres d'influence comme les variations de l'humidité et de la température ambiante.

A. Principe

Les nombreuses méthodes de « reconnaissance de forme » (pattern recognition) [38] se classent en deux catégories : paramétriques et non-paramétriques. Les méthodes paramétriques nécessitent des connaissances sur les données analysées. Certaines informations sur les données à traiter sont connues et à l'aide de distributions statistiques l'utilisateur peut les caractériser. Au contraire, les méthodes non-paramétriques permettent de faire une analyse sans aucune connaissance statistique des données. Ce sont les méthodes utilisées dans le domaine des capteurs de gaz car elles ne nécessitent aucune autre donnée que la mesure.

Les techniques non paramétriques sont des outils d'aide à la décision et l'exploration de données. Les différentes techniques ne seront pas développées dans ce manuscrit car cela ne s'inscrit pas dans les objectifs de notre travail. Par contre, nous allons présenter les principales techniques non-paramétriques qui seront utilisées plus loin (chapitre 4).

B. Techniques non paramétriques

B.1 Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP est une technique non paramétrique et non supervisée (sans apprentissage). Son but principal est de faire une description optimale d'un jeu de données en diminuant le nombre de dimensions. Si les dimensions des données peuvent être réduites à 2 ou 3, il est alors possible d'avoir une

représentation graphique des valeurs explorées. Il est ainsi facile d'observer les similarités et les différences entre les individus analysés.

Pour le domaine des capteurs de gaz, les données peuvent être des mesures d'un ou plusieurs capteurs en isotherme ou dynamique, avec ou sans mise en forme. Le nombre de dimensions correspond au nombre de données de mesure choisi (typiquement plusieurs dizaines). Le résultat d'une ACP (chapitre 4) permet de visualiser si les mesures sont proches ou différentes et quelles sont les données d'entrée les plus utiles.

C'est avant tout une technique pour l'exploration de données. Si les résultats sont satisfaisants et les données analysées bien séparées suivant les gaz, la méthode peut alors être utilisée pour faire de la discrimination (mesures d'un mélange gazeux).

B.2 Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

L'AFD est une technique non-paramétrique supervisée. C'est une technique de description et de classification linéaire. Elle permet de prédire l'appartenance d'un individu dans un des groupes prédefinis par l'apprentissage. Pour un capteur de gaz, il s'agit de savoir à quelle famille de gaz appartient le descripteur.

Dans un premier temps, il faut fournir des données d'entrée pour lesquelles la famille d'appartenance est connue. L'étape d'apprentissage permet à la méthode de faire le lien au mieux entre ces entrées et les groupes définis. L'utilisateur peut ainsi voir si le descripteur choisi permet de bien définir les différentes familles.

Après une étape de vérification, cette analyse permet de faire de la classification d'individus dans les familles définies. L'utilisateur ne peut pas classer des mesures dans une famille qui n'est pas prise en compte dans l'apprentissage.

Pour les capteurs de gaz, cette analyse permet de définir le descripteur et de classer les mesures, notamment pour les applications où le milieu est parfaitement connu.

B.3 Les réseaux de neurones

Un réseau de neurones constitue une technique de traitement de données très développée permettant de remplir différentes fonctions. Il existe

plusieurs types de réseaux de neurones qui peuvent faire des prévisions, élaborer des modèles, reconnaître des formes ou des signaux, ... C'est un modèle de calcul schématiquement inspiré du fonctionnement de vrais neurones.

La Figure 33 montre le schéma global d'un réseau de neurone. La structure se base sur l'utilisation d'un neurone formel. C'est une fonction non linéaire bornée. Un neurone utilise une combinaison de ses entrées et une fonction d'activation pour définir la valeur de sortie.

Un réseau de neurone est un agencement de ces neurones sur différentes couches. Si les sorties de chaque neurone ne sont connectées qu'à la couche suivante, on parle de réseau non-bouclé (réseau de la Figure 33). Au contraire, un réseau bouclé présente des neurones dont la sortie est connectée à des entrées de couches précédentes.

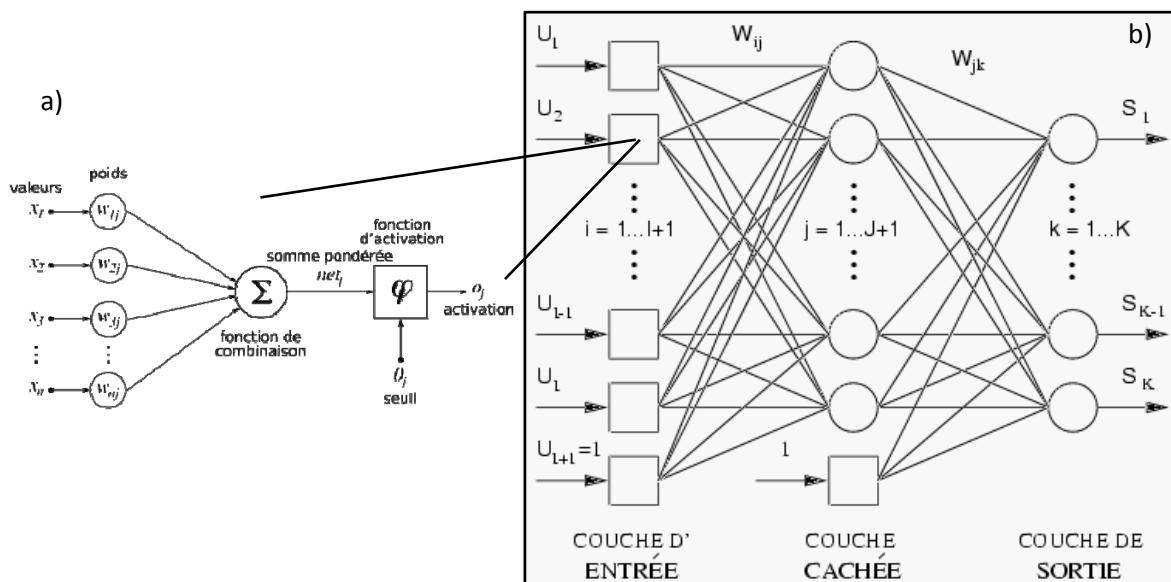


Figure 33 Structure d'un réseau de neurone. a) neurone formel b) Structure générale d'un réseau de neurone non bouclé.

Le choix du nombre de couches, du nombre de neurones sur chaque couche, des fonctions d'activation, des connections entre les neurones des différentes couches offrent une grande diversité de fonctionnements et un large panel d'applications possibles [94].

Ces techniques sont très performantes mais leur implémentation peut être très lourde. Leur utilisation sera étudiée dans le chapitre IV.

L'amélioration de la détection par les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique est d'après ce que nous venons de voir, complexe et les études de chaque paramètre peuvent constituer à elles seules un mémoire de thèse.

Nous constatons que les techniques physiques pouvant améliorer la détection font appel à des compétences de chimie que nous avons développées en liaison avec le LCC et qui font l'objet d'un autre travail de thèse que le notre. Ainsi, nous n'avons pas étudié l'influence du dopage et nous avons préféré travailler sur des capteurs morphologiquement identiques de type N, non dopés intentionnellement.

Nous avons centré notre activité sur le développement du traitement du signal, du protocole pour une utilisation optimale du capteur sachant que les améliorations que nous avons apporté peuvent s'appliquer à tout type de capteur.

Néanmoins, nous devons pour nos études approfondir notre connaissance des différentes réactions pouvant exister en surface des capteurs et nous avons donc développé des modèles physiques de réaction en surface.

En outre, afin de simuler le comportement des capteurs, nous avons développé une modélisation comportementale.

II.3.3 Modélisation

Dans notre domaine, le rôle d'une modélisation peut se définir comme la conception d'une représentation du système étudié, dans un des buts suivants :

- Modélisation d'un système physique. Elle consiste à modéliser des phénomènes ou des mécanismes du système considéré. Dans ce cas, c'est un modèle de connaissance qui est obtenu. Pour les capteurs de gaz à oxyde métallique, c'est une approche théorique qui sert surtout à formaliser des mécanismes au niveau réception ou transduction. Nous parlerons de modélisation physique.
- Modélisation d'un système d'information. Le but est alors de créer un modèle comportemental. Le système peut être décrit avec une loi mathématique (aspect boîte noire) ou des lois physiques (ou chimiques). Nous parlerons de modélisation comportementale.

La finalité d'une modélisation est de rapprocher une entrée à une sortie, avec des lois différentes. Soit le modèle est utilisé pour faire de la prédiction ou de l'identification (modèle comportemental), soit il permet de comprendre le lien entre les entrées et les sorties (modèle physique).

Nous avons résumé les paramètres d'entrées d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique sur la Figure 34. Ils sont listés en fonction des blocs fonctionnels du capteur (Gaz, Réception, Transduction, Chauffage et Sortie).

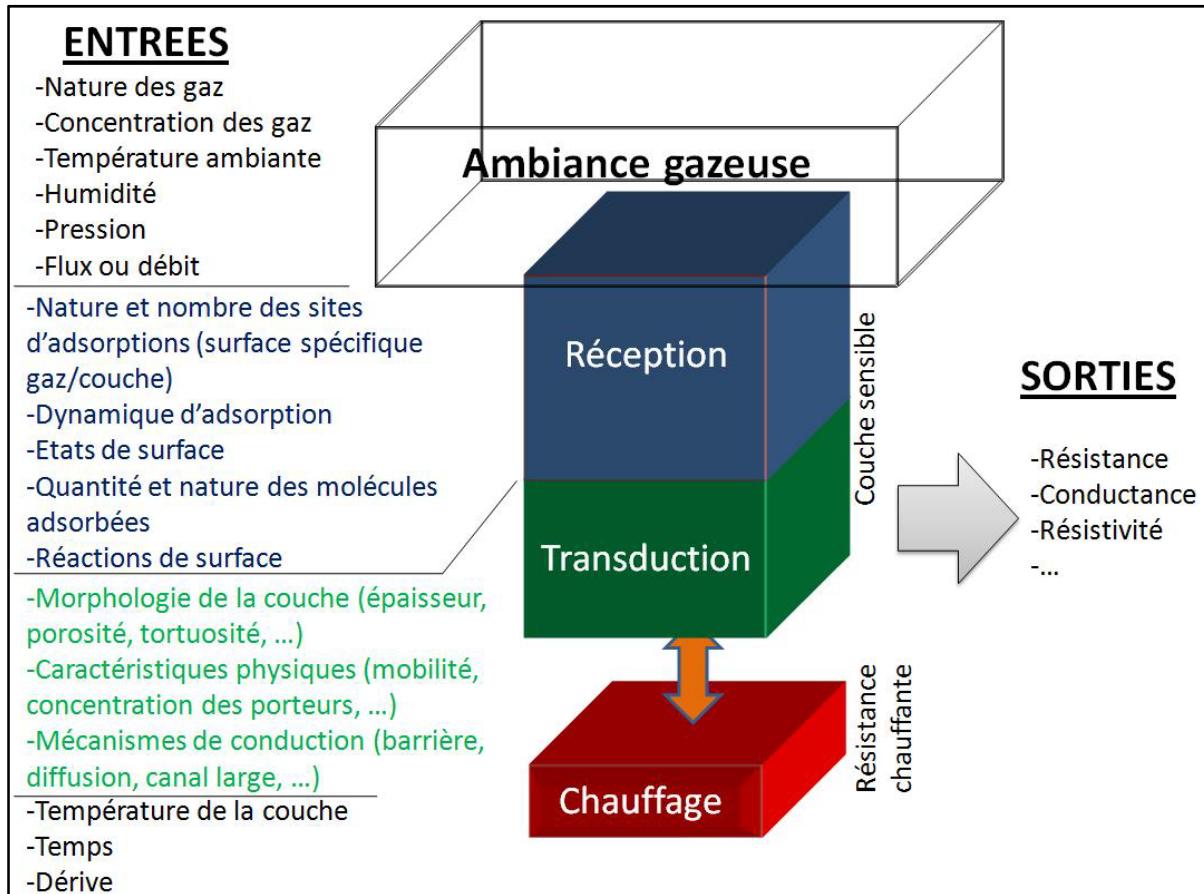


Figure 34 Liste des paramètres d'influence principaux d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique.

Une modélisation d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique consiste à lier certains de ces paramètres. Un modèle complet doit intégrer un très grand nombre de paramètres d'entrées. Cette complexité souligne la difficulté de modéliser les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique et la non-existence d'un modèle général reconnu.

Afin de situer notre travail par rapport à l'existant, nous allons décrire les principaux modèles de la bibliographie pour les deux types de modélisation considérés (physique et comportementale).

A. Modélisation physique

La modélisation physique consiste à mettre en place un modèle de connaissance. Une partie du système étudié est décrite théoriquement. Nous allons distinguer les modèles décrivant les mécanismes de surface (partie

réception ou transduction) et ceux consacrés aux mécanismes de conduction (partie transduction).

A.1 Mécanismes de surface

Comme nous l'avons vu dans la partie 1 de ce chapitre, les mécanismes de surface présentent différents phénomènes dont les principaux sont :

- Adsorption de molécules sur la surface du capteur (réception).
- Effet de l'adsorption dans le matériau (transduction).

Le Tableau 8 montre un état de l'art des modèles physiques développés sur les effets de surface d'un capteur de gaz à base de semi-conducteur. Les applications visées et les théories utilisées sont récurrentes (calculs DFT, équation de Poisson ou théorie de Wolkenstein).

La majorité des travaux porte sur l'utilisation de méthodes de simulation ab-initio comme les logiciels DFT (Density Functional Theory), développés dans le Chapitre III. Ce sont des outils informatiques permettant de définir la structure électronique de la matière à partir de la DFT. Les positions des atomes dans un solide, l'énergie du système ou encore la répartition des électrons autour d'un atome, dans une molécule ou dans un solide peuvent être déterminés. Avec cette technique, il est possible d'étudier la géométrie de surface de la couche sensible, les propriétés chimiques et électriques entre le gaz et l'oxyde métallique ou encore les effets de l'adsorption en surface. Néanmoins, il est à noter que ces modélisations ne se font que sur nombre limité d'atomes.

Tableau 8 Principales modélisations physiques de la surface des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs.

Théorie	Application	Commentaire	Réf
Ab-initio, DFT ⁴	Interaction du CO avec une surface de SnO ₂ (110) dopée Pd et non-dopée	Les différentes formes du CO adsorbé en surface (carbonates) sont étudiées. Les éléments calculés par le modèle sont l'énergie d'adsorption des différentes espèces et la structure électronique du cluster d'étude.	[97]
Théorie de Wolkenstein	Isothermes de la chimisorption de gaz sur une surface de SnO ₂	Les effets de la chimisorption non-dissociative et dissociative sur le potentiel de la barrière de surface et les quantités d'espèces en surface sont étudiés en fonction des niveaux de dopage de la couche.	[95]
Théorie de Wolkenstein	Sensibilité de O ₂ sur un film fin de SnO ₂ lors d'un transitoire thermique	La concentration des espèces adsorbées et les cinétiques de surface sont étudiées en fonction du nombre de sites d'adsorption et du nombre d'atomes d'Oxygène en surface.	[98]
Equations de poisson	Effet des lacunes d'Oxygène sur l'énergie de la barrière d'une surface d'oxyde métallique de type N	L'énergie de la barrière de surface est étudiée en fonction de la concentration des donneurs dans le substrat et en surface.	[96]
Ab-initio, DFT	Interaction entre l'Oxygène et des surfaces de SnO ₂ ou WO ₃	La densité électronique et les positions des atomes sont étudiées en fonction de la forme de l'Oxygène en surface.	[99]
DFT + méthode semi-empirique	Adsorption de CO et O ₂ sur du SnO ₂ (110)	L'énergie d'adsorption des différentes espèces de CO et O ₂ .	[100]
Ab-initio, DFT	Adsorption de H ₂ O sur TiO ₂ ou SnO ₂ (110)	L'énergie de liaison des différentes formes de l'eau en surface sont étudiées en fonction de la structure du cluster.	[101]
Ab-initio, DFT	Interaction CO ₂ avec une surface de SnO ₂ (110)	L'énergie de liaison et la position de la molécule adsorbée sont étudiées en fonction de la taille du cluster d'étude.	[102]
Théorie de génération-recombinaison de Shockley-Read-Hall	Cinétiques chimiques de surface sur du SnO ₂	Les échanges électroniques entre la couche et les espèces de surface sont étudiées en fonction du nombre de porteurs, de l'énergie de la barrière de surface, de la permittivité et des constantes de réactions chimiques.	[103]
Ab-initio, DFT	Etude à l'échelle atomique des capteurs de gaz à base de SnO ₂ (110)	Les états de surface sont étudiés en fonction de la structure du cluster.	[104]
Ab-initio, DFT	Adsorption d'O ₂ sur le SnO ₂ (110)	L'énergie de liaison et les positions des différentes formes d'Oxygène sur le cluster.	[105]
Simulation échelle atomique et Monte-Carlo	Adsorption et diffusion des gaz dans des nanocéramiques de SnO ₂ , BaTiO ₃ , CuO et MgO	Trois aspects sont travaillés ; la structure des substrats et des surfaces des oxydes, les dynamiques moléculaires pour la diffusion dans les pores et la simulation des équilibres d'adsorption.	[106]
Mécanique quantique	Adsorption de CO et O ₂ sur des nanograins avec défauts	Les formes allongées et sphériques de grains sont stables. La présence de lacunes dans le grain augmente sa stabilité.	[107]

⁴ Density Functionnal Theory

Pour les autres applications, nous avons principalement deux autres approches :

- la théorie de Wolkenstein [95] qui sert à décrire les phénomènes d'adsorption des molécules.
- la description des phénomènes de surface sur le matériau par des équations relatives à la physique des semi-conducteurs (poisson et génération-recombinaison). Cette approche permet d'étudier certaines propriétés électriques de la couche en fonction des espèces en surface [96].

Ces modèles permettent de confirmer les résultats expérimentaux présentés dans la partie 2 de ce chapitre. Ainsi les simulations à l'échelle atomique et les mesures de spectroscopie infrarouge montrent l'existence des mêmes espèces en surface. Les autres théories permettent de confirmer et d'illustrer les mécanismes de transduction décrits dans la partie 2.

A.2 Mécanismes de conduction

Les mécanismes de conduction concernent les déplacements des porteurs dans le matériau. Les phénomènes mis en jeu sont différents suivant la morphologie de la couche (compacte ou poreuse).

Le Tableau 9 présente les principaux modèles issus de la bibliographie. Les applications concernent l'étude de l'effet de la diffusion d'un gaz ou de porteurs ou encore l'effet des contacts entre les grains dans une couche poreuse.

Tableau 9 Principales modélisations physiques de la conduction dans les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs.

Théorie	Application	Commentaire	Réf
Equation de diffusion, équation de Laplace Isotherme de Freudlich	Conduction électrique dans un capteur de gaz semi-conducteur avec les phénomènes de diffusion et réaction.	L'importance des effets de diffusion du gaz dans le matériau et des réactions de surface est étudiée en fonction d'un facteur « r » du modèle. Pour le SnO ₂ , les phénomènes de diffusions sont très lents par rapports aux réactions chimiques. Les transitoires de réponses d'une couche épaisse sont limités par la diffusion.	[108]
Emission thermoïonique, modulation de jonction	Etude de la limite de la conduction par joints de grains et par les canaux entre les grains	Le modèle étudie l'influence de la taille des grains sur les mécanismes de conduction. La sensibilité est meilleure pour des petits grains. Les grains doivent présenter les 2 types de connexions pour être influencé par le gaz (connexions joints de grain ne suffit pas).	[109]
Equation de Poisson, émission thermoïonique	Transport des porteurs à travers les joints de grain dans un semi-conducteur.	Les propriétés de transport sont étudiées en fonction en fonction de la forme du contact entre les grains, le potentiel appliqué et le temps. Le choix des paramètres de la tension alternative et de la température permettent de séparer les contributions de la surface et du substrat.	[110]
Modèle de la barrière Schottky de Bardeen, équation de Poisson	Modélisation des barrières Schottky et des états de surface dans les semi-conducteurs nanostructurés type N.	Le modèle montre que la diminution du rayon des grains, entraîne augmentation de la dépendance des effets de surface. Il y a une simulation des effets de « bande plate » observés quand un grain est complètement déplété.	[50]
Equation de diffusion, fonction d'Arrhenius,	Influence du transport des gaz sur la sensibilité d'un film fin.	Le modèle la diffusion de Knudsen, adaptée à un matériau avec des mésopores (>100nm). Dans le modèle, pour une température fixe, la sensibilité dépend linéairement de la concentration du gaz. Le modèle est de premier ordre.	[111]
Equation de Poisson,	Effets de la taille des grains et de l'atmosphère sur les propriétés de détection d'une couche de SnO ₂	Calcul de la dépendance de la conductance, de la concentration des électrons de conduction et de leur mobilité par rapport aux concentrations de gaz réducteurs. Les lacunes sont des sites d'adsorptions de l'Oxygène. Si la grain est totalement déplété (bande plate), la conduction électrique est comme dans un semi-conducteur (concentration homogène des électrons).	[112]
Couplage de la diffusion et des réactions de surface, diffusion de Knudsen	Effets de la microstructure et du transport sur la réponse d'un capteur de gaz couche mince de type N	Le modèle donne une représentation en une dimension de la répartition des espèces gazeuses en fonction de la structure de la couche.	[113]

B. Modélisation comportementale

Un modèle comportemental relie une entrée (ou des entrées) à la sortie qui est en général la résistance ou la conductance globale de la couche sensible du capteur. Cette approche, très fonctionnelle, peut avoir deux rôles :

- Prédiction ; le modèle permet de connaître la valeur de la réponse du capteur en fonction des valeurs d'entrée.
- Identification ; à partir de la valeur de la sortie, on identifie une ou plusieurs entrées présentes dans le modèle.

A la vue du grand nombre de paramètres d'entrées existant (Figure 34), il apparaît évident que l'exercice de modélisation comportementale est aussi très difficile. En effet, il n'existe pas de modèle général (universel) comme l'illustre le Tableau 10 ou l'annexe III.

Tableau 10 Principaux modèles comportementaux des capteurs de gaz à base de semi-conducteur[10].

Formula	Procedure	Comments
$G = A \cdot c^\beta$	Empirical	Large data base, deviation at high concentration
$G = G_0 + A_1 p_{CO}^{1/2}$	Rate equations and SC physics	Reaction of CO and chemisorbed oxygen
$G = G_0 + A_1 p^\beta$	Empirical	Thin film
$G = G_0 p_{O_2}^{-\beta}$ $(1 + K_{CO} p_{H_2O} p_{CO})^\beta$	Empirical	For CO, CH ₄ , H ₂ O, CH ₄ /H ₂ , constant and modulated temperature
$G/G_0 = p_{O_2}^{-\beta} \{1 + S_j K_j \prod_i (A_i p_i)^N\}_j^3$ $\beta = kT/E_0$	Rate equations and SC physics	Physisorbed oxygen, F_0 describes surface disorder, depends on preparation
$G \sim (p_R p_{H_2O})^{1/3}$	Rate equations and SC physics	For n-type metal oxides, oxygen species O ⁻
$G/G_0 = \chi_i \sim (1 + K_{ik} p_k)^\beta i k$	Empirical	i denotes the sensor, k the gas
$G \approx p_{O_2}^{-m/2.18} (A_0 + A_1 p_R^m)^{0.92}$	Rate equations and SC physics	Oxygen species (O_m^-) specified by $m = 0.5, 1, 2$
$G = A_0 + A_1 \cdot p_{CO}^\beta$ $+ 1/\{A_2 \cdot p_{CO}^\beta + 1/(G_0 - A_0)\}$	Band bending from [8] and SC physics	Account for hole contribution in surface conductance
$G = p_R^{-\beta}$ $\beta = -0.5 (1 + 1/(1-2 \cdot a \cdot R/b))$	Rate equations and SC physics	Oxygen species O ⁻ , exponent depends on the actual resistance
$G^2 - G_0^2 \sim p_{CO}$	Rate equations and SC physics	Fully depleted layer at the surface
$G/G_0 = \Pi(p_i/p_{i,0})^{\beta i}$	Empirical, Clifford '82	In gas mixtures, normalized to a reference
$G^\beta - G_0^\beta \sim p_{CO}, \beta \geq 2$	Rate equations and SC physics	
$(G^2 - G_0^2)/G_0 \approx p_{CO}$	Empirical	Procedure for reduced humidity interference
$G/G_0 = (p_{CO}/p_{0,CO})^{\beta CO}$ $(p_{H_2O}/p_{0,H_2O})^{\beta H_2O}$	Rate equations and SC physics	Interaction of water vapor, V _O ⁻ and dipoles associated with hydroxyl groups
$G = p_R^{2m/(s+1)}$	Rate equations and SC physics	Interacting oxygen species (O_m^{-s}), m and $s = 1, 2$, mobility effects, for completely depleted grains
$G = A_0 \cdot (A_1 \cdot p_R)^\beta$	Empirical	Long term properties by calibration with reference gas

La majorité des modèles comportementaux existant concernent des fonctionnements isothermes (température constante) et stationnaires (temps de la réponse → ∞) des capteurs de gaz.

D'après les recherches faites, nous avons souligné l'influence des principaux paramètres d'influence sur la résistance (conductance) de la couche sensible d'un capteur de gaz dans le Tableau 11.

Tableau 11 Dépendance de la résistance en fonction des paramètres d'influence principaux.

Paramètre d'influence	Modèle	Ref
température	$R(T) \propto R_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$	[4, 114]
pression d'un gaz	$G(P_{GAS}) = G_0 + \gamma(P_{gas})^m$	[115, 116]
concentration d'un gaz	$R = R_0 \times P_{O_2}^\beta (1 + K_{gas}[gas])^{-\beta}$	[117]
potentiel de barrière de surface	$R(eV_S) \propto R_0 \times \exp\left(\frac{-eV_S}{kT}\right)$ avec $V_S = \frac{eN_t^2}{2\kappa\varepsilon_0 N_d}$	[118]
temps	$R_{SnO_2}(t_i) \approx A + B \times \exp\left(\frac{-t_i}{\tau}\right)$	[114, 118-122]

Il n'existe pas de modèle complet qui prenne en compte l'effet de la pression, de la température, du gaz et du temps. Ce serait une fonction beaucoup trop complexe et pas forcément universelle.

La modélisation des capteurs de gaz peut être utilisée pour la compréhension du fonctionnement de la détection ou pour faire la corrélation entre un (des) paramètre(s) et le comportement global. Ces deux approches présentées et la diversité des modèles existant soulèvent la grande difficulté de cet exercice.

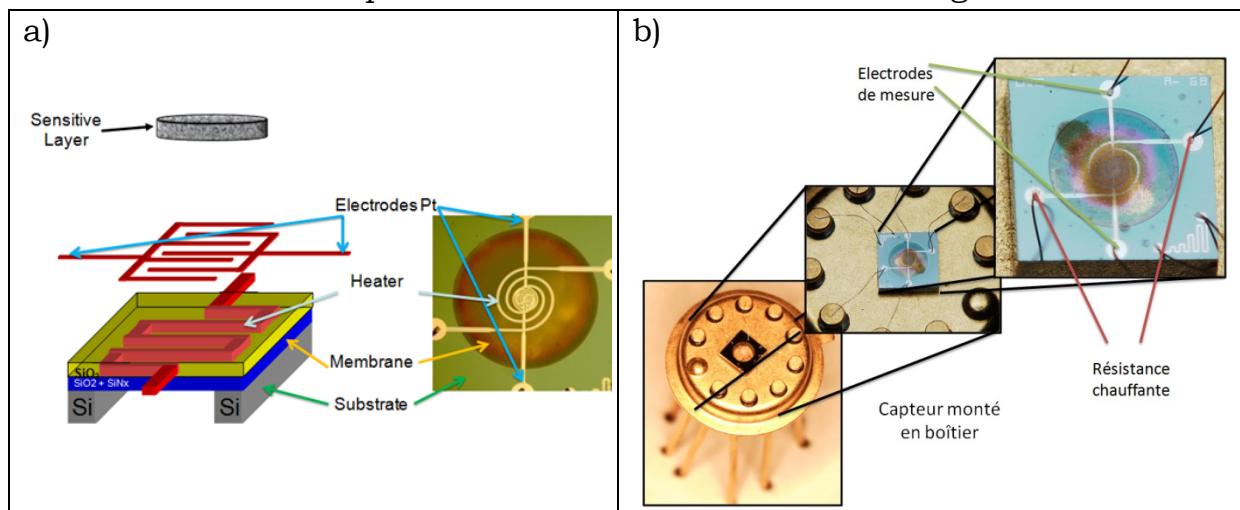
III Problématique de l'étude

Nous avons vu les détails et les connaissances de base indispensables pour mener à bien notre travail. Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique sont simples d'un point de vue technologique. Ils présentent des électrodes, une résistance chauffante et une couche sensible. Leurs caractéristiques mettent en évidence des problèmes qu'il est possible d'améliorer en suivant plusieurs voies : améliorations technologiques ou traitement du signal en s'appuyant sur la modélisation multi-échelle.

Après avoir vu l'état des recherches sur les capteurs de gaz et sur ces voies d'amélioration, nous allons présenter nos choix d'étude et en particulier sur le mode opératoire, la modélisation et l'utilisation du traitement du signal.

III.1. *Le capteur utilisé*

Pour nos travaux, nous utilisons des capteurs de gaz à base de SnO_2 dont la plateforme est fabriquée au LAAS-CNRS⁵ et la couche sensible déposée au LCC-CNRS⁶. Un exemple de réalisation est illustré sur la Figure 35.



La conception et la réalisation se fait dans le cadre de la thèse de Pamela Yoboue N'Goran au LAAS. Les différences avec les capteurs existants du commerce tiennent en la géométrie et compositions des éléments de la plateforme et la synthèse de la couche sensible.

⁵ LAAS-CNRS, 7 avenue du colonel Roche, 31077 Toulouse

⁶ LCC-CNRS, 205 Route de Narbonne, 31077 Toulouse

III.1.1 Couche sensible

La couche sensible utilisée est du SnO₂ nanoparticulaire synthétisé en solution colloïdale et déposé par microgoutte. Ce mode de préparation des nanoparticules de dioxyde d'étain, avec un bon contrôle de morphologie, a été mis au point dans le groupe Nanostructures et Chimie Organométallique du LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) [123, 124]. Il consiste d'abord dans la synthèse d'une solution colloïdale par thermolyse d'un amidure d'étain en présence de microquantités contrôlées d'eau (Figure 36).

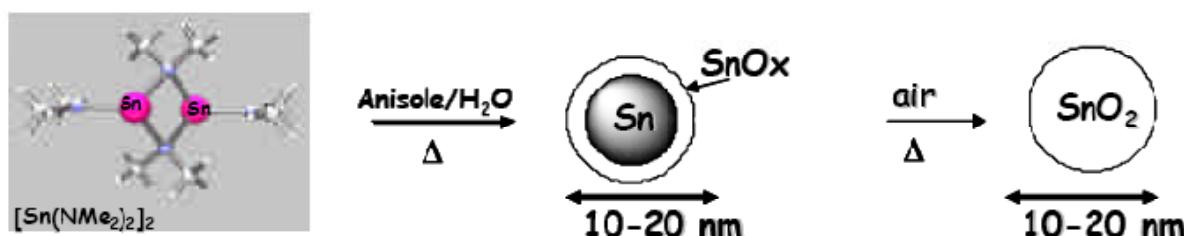


Figure 36 Mode de synthèse du SnO₂ utilisé au LCC

Les particules contenues dans la solution colloïdale ont un diamètre moyen d'environ 15 nm avec une étroite distribution de tailles autour de cette moyenne et sont constituées d'étain tétragonal entouré d'une couche d'oxydes (SnO et SnO₂). L'oxydation de ces particules (Figure 37) en phase solide par traitement thermique sous air conduit au dioxyde d'étain, cristallisé essentiellement dans la phase tétragonale (cassitérite), avec conservation de la morphologie nanoparticulaire et de la taille.

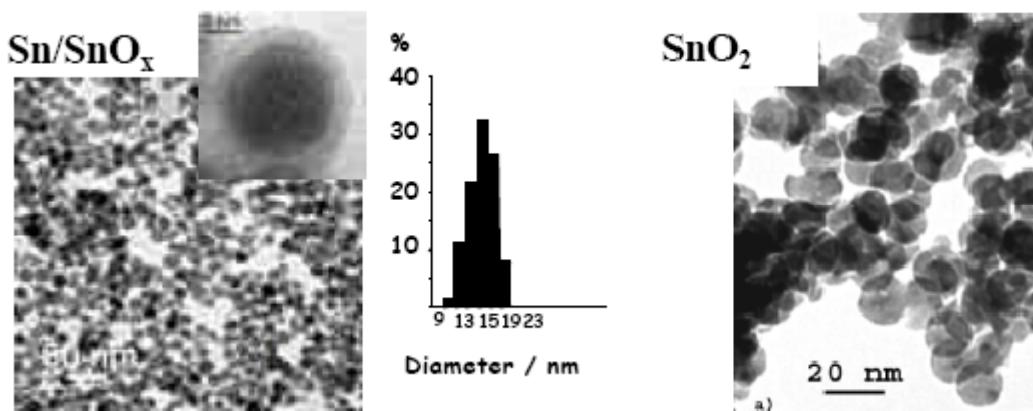


Figure 37 Photo des particules au cours de la synthèse avant et après oxydation du dépôt. Nous pouvons voir une répartition homogène de la taille des grains.

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir synthétiser facilement des nanoparticules d'oxyde d'étain avec une taille contrôlée et stable. L'utilisation d'un matériau composé de nanograins va donner une porosité qui permettra d'améliorer très significativement la sensibilité du capteur. La synthèse en solution colloïdale entraîne un dépôt par microgoutte. Des moyens technologiques ont été développés (fonctionnalisation de surface, microcuve de résine) afin de bien maîtriser ce dépôt (localisation, volume, épaisseur).

III.1.2 Résistance chauffante

Nous utilisons une résistance chauffante en Platine (meilleures propriétés thermiques et plus stables dans le temps). Son dépôt sur la plateforme nécessite une couche d'accroche en Titane.

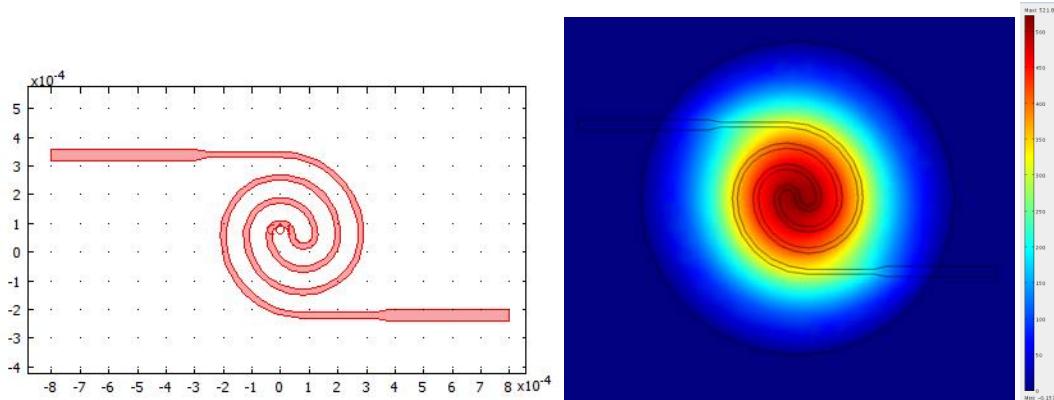


Figure 38 Résistance chauffante utilisée dans les capteurs du LAAS et exemple de simulation thermique faite avec Comsol

La forme arrondie de la spirale permet d'éviter des points chauds et d'avoir une meilleure répartition de la température en surface. Un exemple de simulation thermique nous permet de voir la bonne homogénéité de la température, au niveau de la zone sensible du capteur.

Au dessus de la résistance chauffante, nous utilisons une couche de passivation en SiO_2 pour l'isolation électrique avec les électrodes.

III.1.3 Electrodes

Les électrodes sont également en Titane/Platine (pour les propriétés électriques et thermiques).

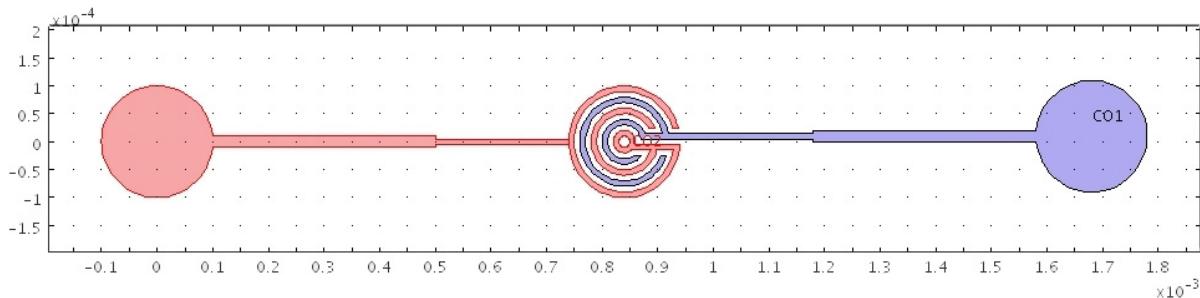


Figure 39 Géométrie des électrodes utilisées pour les capteurs du LAAS.

Des différentes géométries possibles, nous utilisons une forme arrondie (pour rester en adéquation avec la forme de la couche sensible déposée) interdigitée (pour un bon contact électrique avec la couche sensible ayant généralement une forte résistivité), comme le montre la Figure 39.

III.2. *Problématique*

III.2.1 Cadre du travail

Ce travail s'insère dans la continuité de la thèse de F.PARRET, soutenue au LAAS en 2006 [63]. Ses travaux montrent que l'utilisation d'un profil dynamique particulier (Figure 40) associé à un traitement du signal adapté permet de classer des mesures faites sous plusieurs gaz et mélanges gazeux (CO, C₃H₈, NO₂ et leurs combinaisons respectives), avec différentes concentrations.

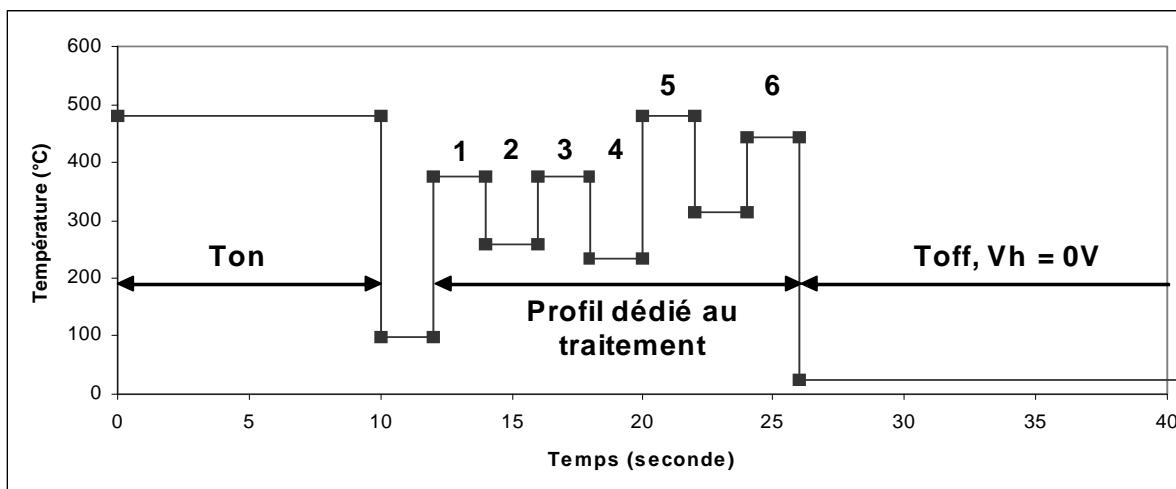


Figure 40 Profil thermique utilisé dans les travaux de F.Parret

Le profil type se compose d'une partie « *T_{on}* » nécessaire à une meilleure reproductibilité des mesures, plusieurs échelons de température de deux

secondes chacun et d'une partie « T_{off} » pour l'économie de puissance fournie à la résistance chauffante (utile pour le système portatif envisagé).

Le traitement du signal utilisé se base sur l'utilisation de la formule définie de la façon suivante :

$$r_{i\text{norm}} = \frac{R_i - R_{final\ palier}}{R_{final\ palier}}$$

Équation 7

Avec :

- $r_{i\text{norm}}$ valeur de résistance du palier normalisée au temps i.
- R_i valeur de résistance du palier au temps i.
- $R_{final\ palier}$ valeur de résistance du palier à 2 secondes.

Cette normalisation a deux effets sur la réponse : pour chaque palier, la ligne de base est éliminée et la forme du début du palier est amplifiée par rapport au reste de la réponse. Le descripteur choisi contient les 100ms du début de 5 paliers. Il est ensuite utilisé dans une AFD détaillée dans [63].

Cette technique est basée sur des choix empiriques (nombre de points, nombre de paliers, normalisation). Les résultats de l'AFD ne montrent que l'apprentissage fait sur un seul capteur. Il n'y a pas eu de vérification de l'apprentissage ni de test sur d'autres capteurs.

Devant les difficultés à valider ces résultats (obtenus sur des capteurs Mics), nous avons décidé de baser notre travail sur une approche plus fondamentale de cette technique en choisissant comme nous l'avons indiqué un seul type de capteur SnO_2 non dopé. Les questions clés sont :

- Comment choisir un profil thermique optimisé ?
- Que se passe t'il lors d'un transitoire de température ?
- Est-il possible de faire de la prédiction avec cette technique ?

III.2.2 Travail à effectuer

Pour notre étude, nous nous basons sur les différentes questions énumérées. Le travail présente trois axes:

- La caractérisation et la comparaison de plusieurs profils dynamiques sur les performances du capteur.
- La modélisation physique de la dynamique des réponses du capteur de gaz.
- La recherche d'un protocole de traitement pour améliorer les résultats.

Cela implique d'un point de vue expérimental la nécessité de développer un nouveau banc de test adapté à la caractérisation dynamique des nouveaux capteurs du LAAS. Ce travail sera complété par la modélisation physique qui permettra de comprendre les phénomènes observés et d'améliorer les modes de fonctionnements et les techniques de traitement des capteurs donnés.

Nous avons axé notre étude sur la détection du CO (à 200ppm) et du CO₂ (à 1000ppm) pour essayer d'améliorer les connaissances sur le fonctionnement des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique et mieux comprendre cette difficulté à détecter le dioxyde de carbone.

Conclusions du Chapitre I

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions physiques et l'état de l'art du domaine des connaissances nécessaires à la compréhension des travaux menés dans ce manuscrit.

Notre domaine d'étude concerne les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique. Ils fonctionnent sur les bases de réactions chimiques et de chimisorption en surface de la couche sensible. Toutes ces notions de physique et l'état de l'art des mécanismes réactionnels ont été détaillés. Le cas d'une couche de SnO_2 a été spécialement développé.

Ces systèmes, avec une bonne sensibilité et un faible coût de fabrication, présentent un manque de sélectivité et des problèmes de stabilité. Pour s'affranchir de cela, il existe trois axes d'améliorations. Tout d'abord l'utilisation de techniques physiques. Il s'agit de techniques visant à modifier physiquement la couche sensible pour améliorer les performances du capteur. La sensibilité et la sélectivité sont améliorées en jouant sur la morphologie, la température ou sur l'utilisation du dopage ou d'un filtre. Un autre axe concerne l'utilisation de techniques de reconnaissance de forme. Il s'agit de la partie intelligente dans une chaîne complète d'un capteur. L'information des réponses du capteur est extraite grâce à l'utilisation de méthodes mathématiques. L'application de ces techniques connues a fait l'objet de notre travail.

Par ailleurs, la modélisation permet d'une part d'approfondir les connaissances des mécanismes du capteur avec un modèle physique et d'autre part d'améliorer l'utilisation du capteur avec un modèle comportemental. Nous avons ici récapitulé l'ensemble de la bibliographie sur cette approche. Il découle de cette synthèse qu'il n'y a pas de modèle universel adapté à tous les capteurs. Cela dépend non seulement de sa morphologie mais aussi de son mode de fonctionnement.

A la vue des travaux de thèse précédents et de l'état actuel des connaissances sur les axes de recherche autour des capteurs de gaz, nous avons ciblé notre étude sur la détection de CO et CO_2 avec une démarche à la fois théorique et expérimentale. Nous voulons développer le mode d'utilisation dynamique en le caractérisant et en concevant un modèle physique pour la compréhension. A partir de ces résultats et d'un modèle comportemental, nous proposerons une amélioration de l'utilisation de ce type de capteur.

BIBLIOGRAPHIE

1. W.Göpel: **New materials and transducers for chemical sensors.** *Sensors and Actuators* 1994, **B**:1-21. Journal Article.
2. W.Göpel: **Nanostructured sensors for molecular recognition.** *Philosophical transactions: Physical sciences and engineering* 1995, **353**:333-354. Journal Article.
3. A.Hulanicki SG, F.Ingman: **Chemical Sensors Definitions and classification.** *Pure & Appl Chem* 1991, **63**:1247-1250. Journal Article.
4. G.Korotcenkov: **Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?** *Materilas Science and Engineering* 2007, **B**:1-23. Journal Article.
5. I.Simon NB, M.Bauer and al: **Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance.** *Sensors and Actuators B* 2001, **73**:1-26. Journal Article.
6. G.S.Korotchenkov SVD, V.I.Brynzari: **Processes development for low cost and low power consuming SnO₂ thin film gas sensors (TGFs).** *Sensors and Actuators B* 1999, **54**:202-209. Journal Article.
7. M.Debliquy: **Capteurs de gaz à semi-conducteurs.** <http://www.techniques-ingenieur.fr>; 2006. Online Database.
8. H.Meixner UL: **Metal oxide sensors.** *Sensors and Actuators B* 1996, **33**:198-202. Journal Article.
9. P.T.Moseley BCT: *Solid states gas sensors.* 1987. Book.
10. Barsan S-B, Göpel: **Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report.** *Fresenius J Anal Chem* 1999:387-304. Journal Article.
11. Tinoco AV: **Improving the performance of micro-machined metal oxide gas sensors: Optimization of the température modulation mode via pseudo-random sequences.** Universitat Rovira I Virgili, 2006. Thesis.
12. Z.M Jarzebski JPM: **Physical Properties of SnO₂ Materials: Preparation and defect structure.** *Journal of the Electrochemical Society* 1976, **C**:199-205. Journal Article.
13. Z.M Jarzebski JPM: **Physical properties of SnO₂ Materials 2) Electrical Properties.** *Journal of the electrochemical society* 1976:299C-310C. Journal Article.
14. C.Kiliç AZ: **Origins of Coexistence of Conductivity and transparency in SnO₂.** *Physical Review Letters* 2002, **88**. Journal Article.
15. R.Sanjines VD, F.Levy: **Hall Effect Measurements In SnO_x Film Sensors Exposed To Reducing And Oxidising Gases.** *Thin Solid Films* 1990, **193/194**:935-942. Journal Article.

Bibliographie du Chapitre I

16. R.Sanjines FL, V.Demarne and A.Grisel: **Some Aspects of the interaction of oxygen with polycrystalline SnO_x Thin films.** *Sensors and Actuators* 1990, **B**:176-182. Journal Article.
17. D.F.Crabtree: **Electron mobility and infra-red absorption in reduced tin oxide crystals.** *Brit J Appl Phys (J Phys D)* 1969, **2**:1503-1505. Journal Article.
18. H.Ogawa MN, A.Abe: **Hall Measurements Studies and an Electrical Conduction Model of Tin Oxide Ultrafine Particle Films.** *J Appl Phys* 1982, **53**:4448-4454. Journal Article.
19. A.Chandra Bose PT, S.Ramasamy: **Grain size dependant electrical studies on nanocrystalline SnO₂.** *Materials Chemistry and Physics* 2006, **95**:72-78. Journal Article.
20. R.I.Masel: *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces.* 1996. Book.
21. Stephen Brunauer ISD, W. Edwards Deming and Edward Teller: **Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases.** *J Am Chem Soc* 1940, **62**:1723-1732. Journal Article.
22. **Potentiel de Lennard-Jones** [www.cax.free.fr/lennard/lennard.html]. Web Page.
23. D.E.Williams GSH, K.F.E.Pratt: **Detection of sensor Poisoning using self-diagnostic gas sensors.** *J Chem Soc, Faraday Trans* 1995, **91**:3307-3308. Journal Article.
24. N.Barsan DK, U.Weimar: **Metal oxide-based gas sensor research: How to?** *Sensors and Actuators B* 2007, **121**:18-35. Journal Article.
25. D.E.Williams KFEP: **Classification of reactives sites on the surface of polycrystalline tin dioxide.** *J Chem Soc, Faraday Trans* 1998, **94**:3493-3500. Journal Article.
26. Gurlo A: **Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen.** *ChemPhysChem* 2006, **7**:2041-2052. Journal Article.
27. P.G.Harrison MJW: **Tin Oxides Surfaces: Part 20.** *JChemSoc, Faraday Trans* 1989, **1**:1921-1932. Journal Article.
28. D.Khol: **Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices.** *Sensors and Actuators* 1989:71-113. Journal Article.
29. B.BOURROUNET-DUBREUIL: **Conception et développement d'un système à multiples capteur de gaz. Application en agro-industrie.** Institut National Polytechnique, 1998. Thesis.
30. Ihokura W: *The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications.* CRC Press; 1994. Book.
31. N.Yamazoe JF, M.Kishikawa and T.Seiyama: **Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂.** *Surface Science* 1979, **86**:335-344. Journal Article.

Bibliographie du Chapitre I

32. B.Ruhland TB, G.Muller: **Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces.** *Sensors and Actuators* 1998, **B**:85-94. Journal Article.
33. Victoria.A Gercher DFC: **Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂(110) surfaces.** *Surface Science* 1995, **322**:177-184. Journal Article.
34. G.Korotchenkov VB, S.Dmitriev: **Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere.** *Sensors and Actuators B* 1999, **54**:197-201. Journal Article.
35. J.F.McAleer PTM, J.O.W.Norris, D.E.Williams **Tin Dioxide Gas sensors: Part 1.** *JChemSoc, Faraday Trans* 1987, **1**:1323-1346. Journal Article.
36. E.W.Thornton PGH: **Tin Oxide Surface: Part 1.** *JChemSoc, Faraday Trans* 1975, **1**:461. Journal Article.
37. F.Reti MF, J.Gerblinger and al: **Comparison of the water effect on the resistance of different semiconducting metal oxides.** *Sensors and Actuators B* 1995, **26-27**:103-107. Journal Article.
38. P.T.Moseley JN, De Williams: *Techniques and mechanisms in gas sensing.* 1991. Book.
39. S.Emiroglu NB, U.Veimar, V.Hoffman: **In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂.** *Thin Solid Films* 2001, **391**:176-185. Journal Article.
40. J.D.Levine: **Evaluation of surface-state theories.** *Physical Review* 1969, **182**:926-935. Journal Article.
41. K.Hauffe: **The Application of the Theory of Semiconductors to Problems of Heterogeneous Catalysis.** In *Advances in Catalysis and related Subjects. Volume 7.* Edited by Elsevier: W.G.Frankenburg; 1955: 213-255Book Section.
42. P.B.Weisz: **Effects of Electronic Charge Transfer between Adsorbates and Solid on Chemisorption ans Catalysis.** *The Journal of Chemical Physics* 1953, **21**:1531-1538. Journal Article.
43. A.Tibrcio-Silver AS-J: **SnO₂-Ga thin films as oxygen gas sensor.** *Materials Science and Engineering: B* 2004, **110**:268-271. Journal Article.
44. Geistlinger H: **Electron thoery of thin-film gas sensors.** *Sensors and Actuators* 1993, **B**:47-60. Journal Article.
45. G.Korotcenkov: **Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches.** *Sensors and Actuators B* 2005, **107**:209-232. Journal Article.
46. M.GAIDI: **Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants: analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques.** INPG, 1999. Thesis.
47. N.Yamazoe: **New approaches for improving semiconductor gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1991, **5**:7-19. Journal Article.

Bibliographie du Chapitre I

48. C.Xu JT, N.Miura and al: **Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements.** *Sensors and Actuators B* 1991, **3**:147-155. Journal Article.
49. M.W.J.Prins KOG-H, J.F.M.Cillessen and al: **Grain-boundary-limited transport in semiconducting SnO₂ thin films: model and experiments.** *J Appl Phys* 1998, **83**:888-893. Journal Article.
50. C.Malagu: **Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors.** *Journal of applied physics* 2002, **91**:808-814. Journal Article.
51. M.Scweizer-berberich NB, U.Weimar and al: **Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ sensors.** In *Eurosensors XI; Warsaw, POLAND*. 1997: 1377-1380. Conference Proceedings.
52. I.Kocemba SS, J.Rynkowski: **Effect of electrode geometry on selectivity of sintered SnO₂ sensors.** In *Eurosensors XI; Warsaw, POLAND*. 1997: 481-484. Conference Proceedings.
53. J.W.Gardner: **Intelligent gas sensing using an integrated sensor pair.** *Sensors and Actuators B* 1995, **26-27**:261-266. Journal Article.
54. Göpel DS: **SnO₂ sensors: current status and future prospects.** *Sensors and Actuators* 1995, **B**:1-12. Journal Article.
55. X.Vilanova EL, J.Brezmes et al: **Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response.** *Sensors and Actuators B* 1998, **48**:425-431. Journal Article.
56. D.E.Williams KFEP: **Resolving combustible gas mixtures using gas sensitive resistors with arrays of electrodes.** *J Chem Soc, Faraday Trans* 1996, **92**:4497-4504. Journal Article.
57. Williams DE: **semiconducting oxides as gas sensitive resistors.** Journal Article.
58. D.E.Williams KFEP: **Theory of self-diagnostic sensor array devices using gas-sensitive resistors.** *J Chem Soc, Faraday Trans* 1995, **91**:1961-1966. Journal Article.
59. J.Puigcorbe aV, J.R.Morante: **Thermal fatigue modeling of micromachined gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 2003, **95**:275-281. Journal Article.
60. H.Chalabi: **Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques... Vers le nez électronique intégré.** Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2008. Thesis.
61. Figaro: **GENERAL INFORMATION FOR TGS SENSORS.** 2005. Online Database.
62. **gas sensor MI-02** [<http://www.gaskiki.com/product/gas-sensor-specifications.html>]. Web Page.
63. F.Parret: **Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire.** Université Paul Sabatier, 2006. Thesis.

Bibliographie du Chapitre I

64. X.Huang: **Detecting pesticide residue by using modulating temperature over a single SnO₂-based gas sensor.** *Sensors and Actuators* 2003, **3**:361-370. Journal Article.
65. M.Schweizer-Berberich MZ, U.Weimar and al: **Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO₂ gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 2000, **65**:91-93. Journal Article.
66. A.Heilig NB, U.Weimar and al: **Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors.** *Sensors and Actuators B* 1997, **43**:45-51. Journal Article.
67. F.Parret PM, A.Martinez and al: **Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode.** *Sensors and Actuators B* 2006, **118**:276-282. Journal Article.
68. J.R.Huang: **Temperature modulation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO₂ gas sensor.** *Sensors and Actuators B* 2006, **114**. Journal Article.
69. V.Lantto TSR: **Equilibrium and non-equilibrium conductance response of sintered SnO₂ samples to CO.** *Sensors and Actuators B* 1991, **5**:103-107. Journal Article.
70. T.Oyabu YM, R.Murai: **Carbon monoxide gas detector with shortened detecting cycle.** *Sensors and Actuators B* 1990, **1**:218. Journal Article.
71. RP.Romppainen VL, S.Leppavuori: **Effect of water vapor on the CO response behavior of tin dioxide sensors in constant temperature and temperature-pulsed modes of operation.** *Sensors and Actuators B* 1990, **1**:73-78. Journal Article.
72. P.Van Geloven MH, J.Roggen, and al: **The influence of relative humidity on the response of tin oxide gas sensors to carbon monoxide.** *Sensors and Actuators B* 1991, **4**:185. Journal Article.
73. A.P.Lee BJR: **Temperature modulation in semiconductor gas sensing.** *Sensors and Actuators B* 1999, **60**:35-42. Journal Article.
74. R.Gutierrez-Osuna AG-G, N.Powar: **Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors.** *Sensors and Actuators B* 2003, **93**:57-66. Journal Article.
75. X.Huang FM, Z.Pi and al: **Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation.** *Sensors and Actuators B* 2004, **99**:444-450. Journal Article.
76. Y.Sun XH, F.Meng and al: **Study of influencing factors of dynamic measurements based on SnO₂ gas sensor.** *Sensors* 2004, **4**:95-104. Journal Article.
77. R.E.Cavicchi: **Fast temperature programmed sensing for micro-hotplate gas sensors.** *IEEE electron device letters* 1995, **16**:286-288. Journal Article.

Bibliographie du Chapitre I

78. F.Menil: **Modelisation des temps de reponse des capteurs chimiques.** *Chemistry* 2001, **4**:899-905. Journal Article.
79. K.Ihokura JW: *The Stannic Oxide gas sensor.* 1993. Book.
80. L.De Angelis NM: **Sensitivity and selectivity of a thin-film tin oxide gas sensor.** *Sensors and Actuators B* 1991, **3**:197-204. Journal Article.
81. D.E.Williams PTM: **Dopant effects on the response of gas-sensitive resistors utilising semiconducting oxides.** *J Mater Chem* 1991, **1**:809-814. Journal Article.
82. Delgado RD: **Tin oxide gas sensors: An electrochemical approach.** Universitat de Barcelona, 2002. Thesis.
83. S.Rani SCR, M.C.Bhatnagar: **Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO₂ thin films.** *Sensors and Actuators B* 2007, **122**:204-210. Journal Article.
84. J.F.McAleer PTM, J.O.W.Norris and al: **Tin oxide gas sensors Part2) The role of surface additives.** *J Chem Soc, Faraday Trans 1* 1988, **84**:441-457. Journal Article.
85. N.Yamazoe GS, K.Shimance: **Oxide semiconductor gas sensors.** *Catalysis surveys from Asia* 2003, **7**:63-75. Journal Article.
86. B.K.Min SDC: **Undoped and 0.1 wt.% Ca-doped Pt-catalyzed SnO₂ sensors for CH₄ detection.** *Sensors and Actuators B* 2005, **108**:119-124. Journal Article.
87. K.Steiner UH, G.Kuhner, G.Sulz, E.Wagner: **Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO₂ gas sensors for CO and CO₂ detection.** *Sensors and Actuators B* 1995, **24-25**:529-531. Journal Article.
88. Y.Matsuura KT: **Stabilization of SnO₂ sintered gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1991, **5**:205-209. Journal Article.
89. R.Lalauze: *Physico-chimie des interfaces solide-gaz 1.* 2006. Book.
90. M.Schweizer-Berberich SS, W.Gopel and al: **Filters for tin dioxide CO gas sensors to pass the UL2034 standard.** *Sensors and Actuators B* 2000, **66**:34-36. Journal Article.
91. **Nanomatériaux et microcapteurs de gaz** [http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/IMG/pdf/capteurs_gaz.pdf]. Web Page.
92. A.Hierlemann MS-B, U.Weimar and al: **Pattern recognition and multicomponent analysis.** *Sensors update* 2001, **2**:119-180. Journal Article.
93. T.Artursson TE, I.Lundstrom and al: **Drift correction for gas sensors using multivariate methods.** *Journal of chemometrics* 2000, **14**:711-723. Journal Article.
94. G.Dreyfus JMM, et al: *Réseaux de Neurones, Méthodologie et applications.* Eyrolles; 2004. Book.

Bibliographie du Chapitre I

95. A.Rothschild YK: **Numerical computation of chemisorption isotherms for device modeling of semiconductor gas sensors.** *Sensors and Actuators* 2003, **B**:362-369. Journal Article.
96. V.Lantto TSR: **Computer simulation of the surface energy barrier of oxidic semiconductors with mobile donors.** *Sensors and Actuators B* 1994, **18-19**:711-715. Journal Article.
97. Y.B.Xue ZAT: **Density functionnal study of interaction of CO with undoped and Pd doped SnO₂(110) surface.** *Sensors and Actuators B* 2009, **138**:108-112. Journal Article.
98. V.Brynzari: **Simulation of thin film gas sensors kinetics.** *Sensors and Actuators* 1999, **B**:143-153. Journal Article.
99. M.Levy TP: **Ab initio DFT computation of SnO₂ and WO₃ slabs and gas-surface interactions.** *Sensors and Actuators B* 2007, **126**:204-208. Journal Article.
100. V.V.Golovanov MAM-J, T.T.Rantala: **Semi-empirical and ab initio studies of low-temperature adsorption of oxygen and CO at (110) face of SnO₂.** *IEEE sensors journal* 2002, **2**:416-421. Journal Article.
101. J.Goniakowski MJG: **The adsorption of H₂O on TiO₂ and SnO₂ (110) studied by first-principles calculations.** *Surface Science* 1996, **350**:145-158. Journal Article.
102. M.Melle-Franco GP, A.V.Chadwick: **Cluster and periodic ab initio calculations on the adsorption of CO₂ on the SnO₂ (110) surface.** *Surface Science* 2001, **478**:25-34. Journal Article.
103. Tuomo.Rantala VL, Tapio.Rantala: **Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide.** *Sensors and Actuators B* 1998, **47**:59-64. Journal Article.
104. V.Lantto: **Atomistic understanding of semiconductor gas sensors.** *Journal of the european ceramic society* 2001, **21**:1961-1965. Journal Article.
105. M.Hadgood NH: **An ab initio study of oxygen adsorption on tin dioxide.** *Surface Science* 2008, **602**:1072-1079. Journal Article.
106. E.D.Skoukas VNB, A.C.Payatakes: **Simulation of gas diffusion ans sorption in nanoceramic semiconductors.** *Journal of chemical physics* 1999, **110**:9244-9253. Journal Article.
107. A.M.Mazzone VM: **A computational study on nanocrystalline snO₂: Adsorption of CO and O₂ onto defective nanograins.** *Applied Surface Science* 2007, **253**:4010-4015. Journal Article.
108. J.W.Gardner: **A non-linear diffusion-reaction model of electrical conduction in semiconductor gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1990, **1**:166-170. Journal Article.
109. X.Wang SSY, W.P.Carey: **Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1995, **24-25**:454-457. Journal Article.

Bibliographie du Chapitre I

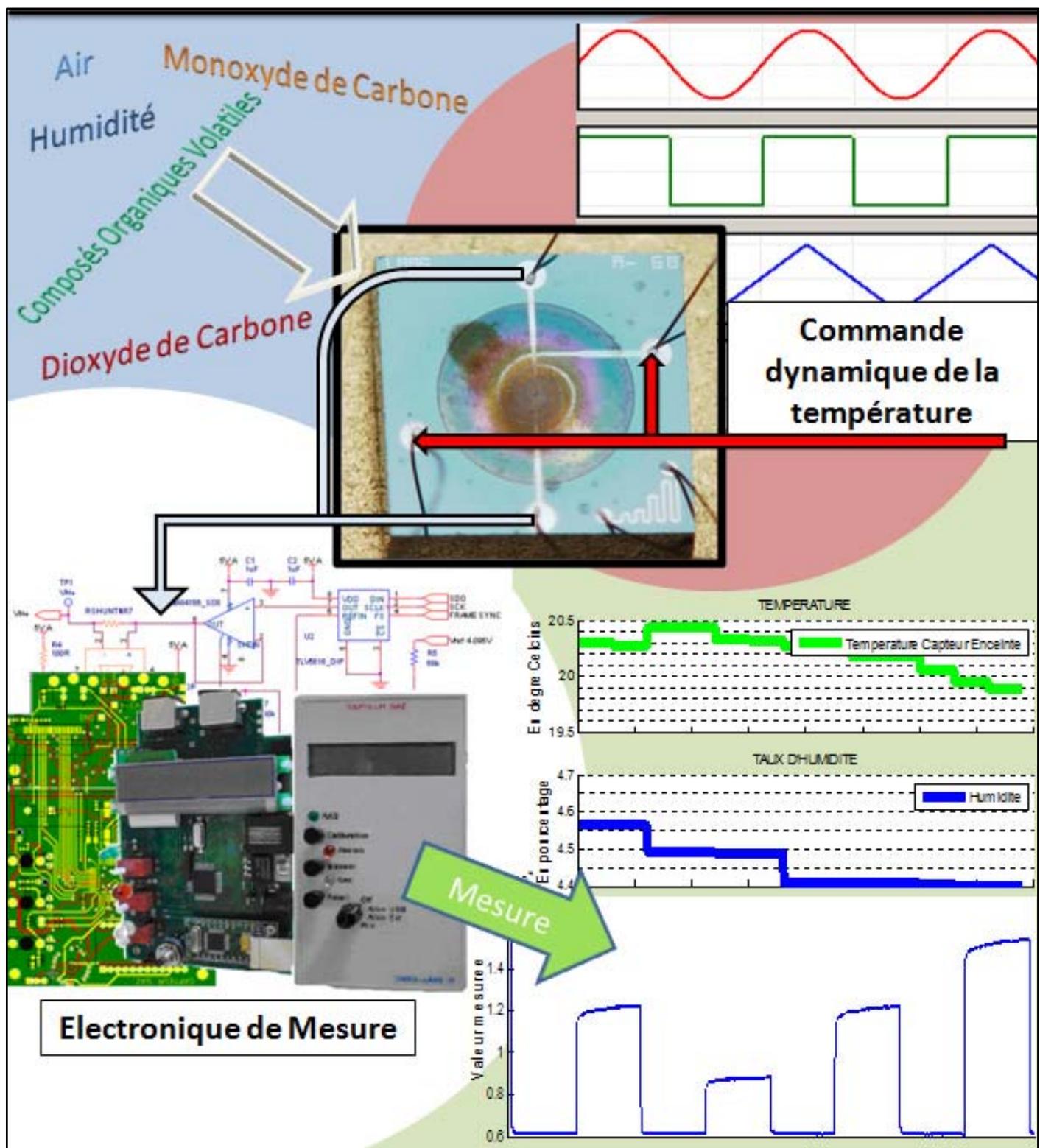
110. G.Blatter FG: **Carrier transport through grain boundaries in semiconductors.** *Physical review B* 1986, **33**:3952-3966. Journal Article.
111. G.Sakai: **theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor.** *Sensors and Actuators* 2001, **B**:125-131. Journal Article.
112. N.Barsan: **Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence.** *Sensors and Actuators B* 1994, **17**:241-246. Journal Article.
113. K.Darcovich FFg, C.A.Jeffrey et.al: **Coupled microstructural and transport effects in n-type sensor response modeling for thin layers.** *Sensors and Actuators A* 2008, **147**:378-386. Journal Article.
114. A.Helwig GM, G.Sberveglieri and al: **Gas response times of nano-scale SnO₂ gas sensors as determined by the moving gas outlet technique.** *Sensors and Actuators B* 2007, **126**:174-180. Journal Article.
115. G.Sberveglieri: **Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1995, **23**:103-109. Journal Article.
116. H.Windischmann: **A model for the operation of a thin film SnO_x conductance modulation carbon monoxide sensor.** *J Electrochem Soc: Solid-State Science and Technology* 1979, **126**:627-633. Journal Article.
117. P.K.Clifford DTT: **Characteristics of semiconductor gas sensors 1. Steady state gas response.** *Sensors and Actuators* 1982/83, **3**:233-254. Journal Article.
118. P.K.Clifford DTT: **Characteristics of semiconductor gas sensors 2. Transient response to temperature change.** *Sensors and Actuators* 1982/83, **3**:255-281. Journal Article.
119. W.Hellmich GM, Ch.Bosch-v and al: **Field-effect-induced gas sensitivity changes in metal oxides.** *Sensors and Actuators B* 1997, **43**:132-139. Journal Article.
120. A.Galdikas ZK, D.Senuliene and al: **Influence of heterogeneous reaction rate on response kinetics of metal oxide gas sensors: application to the recognition on an odour.** *Sensors and Actuators B* 2003, **95**:244-251. Journal Article.
121. M.Baumbach TK, A.Sossong and al: **A new method for fast identification of geses and gas mixtures after sensor power up.** *conference IEEE* 2004:1388-1391. Journal Article.
122. R.Gutierrez-Osuna HTN, S.S.Schiffman: **Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models.** *Sensors and Actuators B* 1999, **61**:170-182. Journal Article.
123. C.Nayral TO-E, A.Maisonnat and al: **A novel mechanism for the synthesis of tin/tin oxide nanoparticles of low dispersion and of nanostructured SnO₂ for the sensitive layers of gas sensors.** *Advanced Materials* 1999, **11**:61-63. Journal Article.

Bibliographie du Chapitre I

124. C.Nayral EV, V.Colliere and al: **Synthesis and use of a novel SnO₂ nanomaterial for gas sensing.** *Applied Surface Science* 2000, **164**:219-226. Journal Article.

Chapitre II :

Caractérisation



CHAPITRE II : CARACTERISATION	85
I MISE EN PLACE D'UN NOUVEAU BANC DE TEST.....	88
I.1. <i>Rappels sur les besoins existants.....</i>	88
I.1.1 Banc actuel	89
I.1.2 Nouveaux besoins	90
I.1.3 Définition d'une expérience	91
I.2. <i>Mise en place du banc de test</i>	93
I.2.1 Schémas du banc.....	94
I.2.2 Enceinte de mesure.....	96
I.2.3 Modules électroniques.....	96
I.2.4 Moyens informatiques	97
A. Programme de pilotage et de sauvegarde des données	98
B. Programme de traitement des données expérimentales.....	98
II PROTOCOLE DE MESURE	101
II.1. <i>Etude isotherme</i>	101
II.2. <i>Transition entre mode isotherme et mode dynamique</i>	104
II.3. <i>Choix d'un profil dynamique pour les capteurs du LAAS</i>	107
II.3.1 Etude du Profil 1.....	110
II.3.2 Etude du Profil 2.....	112
II.3.3 Etude du Profil 3	115
II.3.4 Choix du profil à appliquer	117
A. Forme du profil.....	117
B. Durée des paliers.....	117
III CARACTERISATION DES CAPTEURS AVEC LE PROFIL OPTIMISE	118
III.1. <i>Temps de stabilisation et de recouvrement</i>	118
III.2. <i>Reproductibilité sous gaz « à moyen terme »</i>	120
III.3. <i>Comparaison des performances en fonction de la morphologie des couches sensibles</i>	121
III.3.1 Les couches utilisées	121
III.3.2 Les sensibilités.....	122
A. Le CO	123
B. Le CO ₂	123
CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	125
BIBLIOGRAPHIE	126

Compte tenu des travaux antérieurs [1], les capteurs de gaz à base de semi conducteur sur membrane peuvent aussi bien fonctionner à température constante qu'à température pulsée. Ce deuxième mode opératoire est apparu très intéressant pour améliorer la sélectivité des capteurs en observant les réponses transitoires. Dans ce chapitre, nous reprendrons ces deux modes opératoires sur nos propres capteurs fabriqués au LAAS pour d'une part confirmer ou infirmer les résultats précédents effectués jusqu'alors sur des capteurs commerciaux (Mics) et d'autre part pour les comparer aux simulations en vue d'expliquer au mieux les phénomènes observés.

Dans un premier temps, nous présenterons le banc de mesure spécialement développé adapté pour les besoins de tests en dynamique. Avec cet outil, nous testerons différents protocoles de mesures pour optimiser le fonctionnement du capteur. Le mode opératoire déterminé (notamment en termes de forme et de durée de paliers) pour améliorer la sensibilité au CO et CO₂ sera caractérisé en termes de temps de stabilisation, de recouvrement et de reproductibilité à moyen terme. Enfin, nous comparerons les réponses entre le SnO₂ nanoparticulaire et compact.

I Mise en place d'un nouveau banc de test

Afin de faciliter l'utilisation des capteurs avec un protocole de mesures en dynamique, nous avons développé un nouveau banc de mesure. Nous allons détailler son cahier des charges et sa réalisation qui a pris beaucoup de temps malgré un investissement humain important.

I.1. Rappels sur les besoins existants

Les besoins du banc à développer s'appuient sur les travaux précédents de F.Parret [1]. Le mode opératoire utilisé est basé sur l'application d'échelons de température courts (environ 2 secondes par température sur la résistance chauffante). Les valeurs de la résistance de la couche sensible doivent être mesurées rapidement pour suivre les réponses transitoires avec une résolution suffisante pour rendre compte des très faibles variations (codage sur 16 bits minimum).

I.1.1 Banc actuel

Au début de ces travaux, nous ne disposions que du banc de mesure pour capteur de gaz au LCC (Figure 1), utilisé par F.Parret. Développé par Motorola en 1995, il a été conçu d'un point de vue industriel, pour des mesures isothermes sur plusieurs capteurs (une vingtaine) en parallèle.



Figure 1 Banc industriel pour mesures isothermes du LCC

Depuis, même si quelques modifications ont été apportées par nos soins, ce banc reste adapté pour des expériences à température constante, avec un format d'enregistrement adapté pour un nombre de points d'acquisition réduit (format Excel, pas plus de 65536 points de mesures possibles dans une colonne). Par ailleurs, les températures de fonctionnement du capteur sont commandées par le biais d'une source de tension appliquée sur la résistance chauffante. Le banc commande une tension qui correspond à une température. Cette dernière peut varier dans le temps si la valeur de la résistance chauffante dérive, ce qui est généralement le cas avec les capteurs commerciaux ayant une résistance en polysilicium.

I.1.2 Nouveaux besoins

Pour réaliser des mesures en dynamique et observer des petites variations très rapides de résistance, nous désirons travailler avec des temps très courts, et un pas d'acquisition rapide. Un compromis entre les contraintes de taille des fichiers, de vitesse du protocole d'acquisition et l'acquisition d'un nombre de points suffisants pour pouvoir observer les phénomènes rapides est nécessaire. Compte tenu des travaux précédents, nous nous basons sur un point d'enregistrement toutes les 4ms, soit l'acquisition de 250 points par seconde.

Le format d'enregistrement doit être modifié par rapport à l'existant pour ne pas être limité par la capacité des fichiers Excel. En effet, ce pas d'acquisition entraîne un nombre de points à enregistrer très important suivant les tests. A titre d'exemple, à un tel rythme, 5 minutes de mesures suffisent à remplir une colonne d'un fichier Excel. La durée d'un test peut atteindre 10 heures ($9e^6$ points d'acquisition) voire plus, d'où la nécessité d'utiliser un autre format ou un pas d'acquisition variable au cours du test.

La commande des résistances chauffantes en puissance représente un autre besoin. Sur la Figure 2 nous pouvons voir que la relation entre la température de l'élément chauffant et la puissance appliquée est quasi linéaire. Il est donc plus rigoureux de contrôler la température par une commande en puissance plutôt qu'en tension (en boucle ouverte).

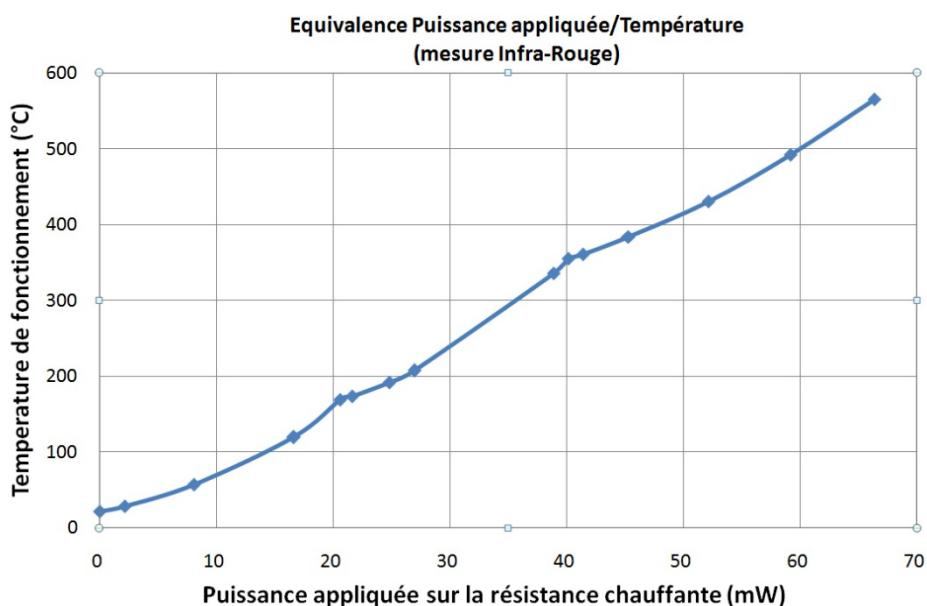


Figure 2 Relation entre la puissance appliquée et la température de la résistance chauffante d'un capteur du LAAS (spirale en Platine). Les mesures sont faites sous caméra Infrarouge.

Une commande en puissance permet de s'affranchir du problème de dérive de l'élément chauffant du capteur (qui peut atteindre 5% par mois dans le cas du polysilicium). Cette dérive peut être une cause des problèmes de reproductibilité des mesures.

Dans le but de fixer le vocabulaire et les détails expérimentaux présentés dans ce chapitre, nous allons définir les détails d'une expérience que nous voulons réaliser avec le nouveau banc de mesure.

I.1.3 Définition d'une expérience

Les détails d'une expérience, tel que nous l'entendons, sont définis sur la Figure 3. Une expérience, ou une manipulation, avec le nouveau banc de mesure va permettre de contrôler d'une part l'ambiance gazeuse dans laquelle baigne la couche sensible du capteur et d'autre part de définir les puissances appliquées sur sa résistance chauffante. En parallèle, on effectue l'enregistrement des mesures de résistances de la couche sensible.

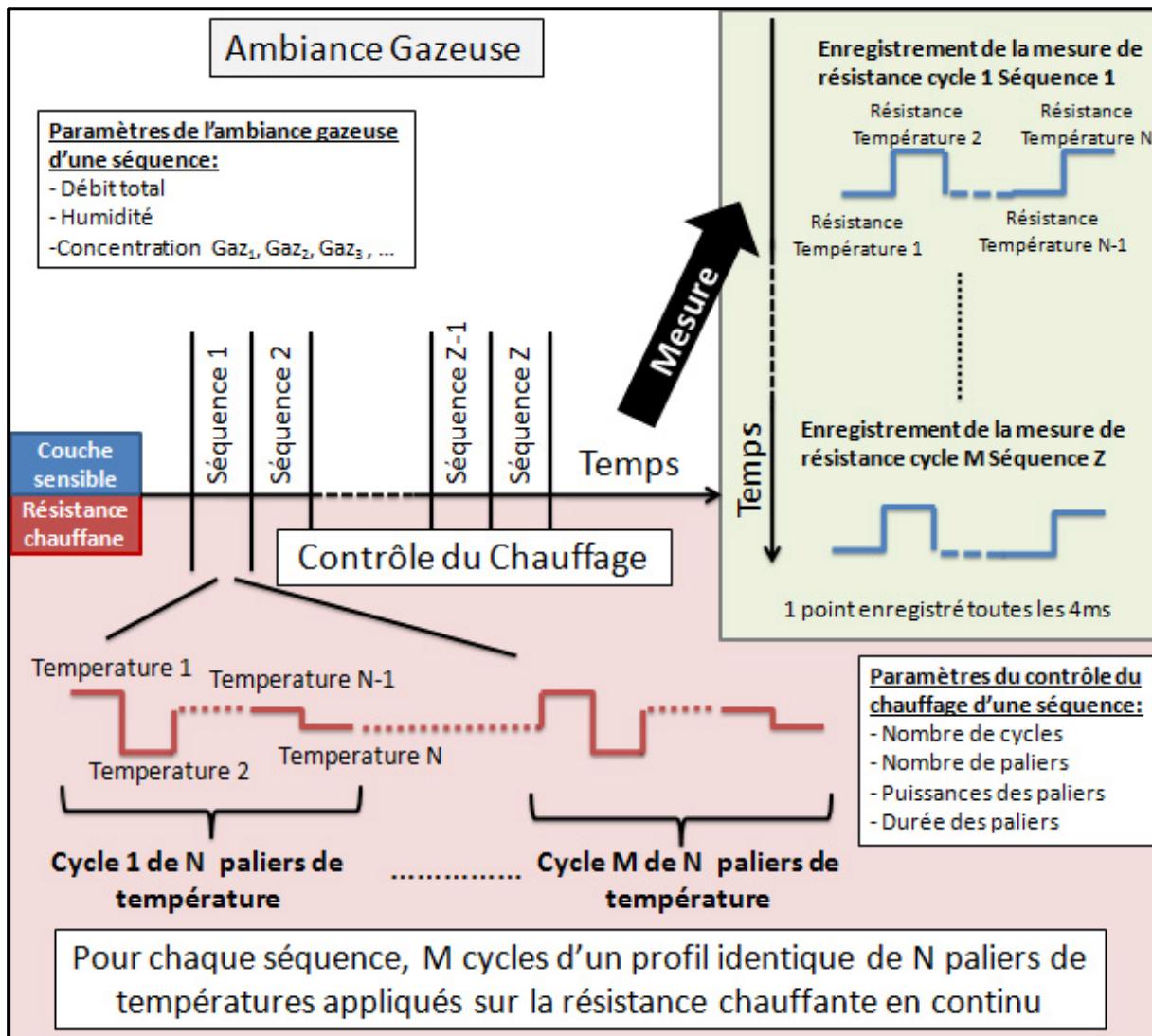


Figure 3 Détails d'une expérience définie pour le nouveau banc de test

Une expérience est la répétition d'un profil thermique identique dans diverses ambiances gazeuses. Nous avons donc défini plusieurs éléments d'une expérience (Figure 3) :

- *La séquence* ; une expérience est une succession de séquences. Un changement de séquence est un changement d'ambiance gazeuse. Les paramètres de l'ambiance gazeuse sont définis pendant la définition des séquences de l'expérience.
- *Le cycle* ; il s'agit du nombre de répétition du profil thermique pour une ambiance gazeuse donnée. Une séquence se compose de M cycles.
- *Le palier* ; c'est un échelon de température. Il est commandé par une tension et contrôlé en puissance. Dans l'expérience, il faut définir le nombre de paliers et leur durée. Nous appellerons l'ensemble des différentes températures appliquées à la résistance

chauffante « le profil thermique ». Un cycle du profil thermique se compose de N paliers de température.

La mesure consiste en l'enregistrement d'un point toutes les 4ms pour chaque palier, de chaque cycle, de chaque séquence. Une interface spécifique permettra de visualiser et analyser l'ensemble ou une partie des mesures. Nous la décrirons plus loin.

I.2. Mise en place du banc de test

Afin de répondre aux nouveaux besoins, nous avons développé un nouveau banc de mesure au LAAS, au court d'un long projet de 2 années de développement. Les cinq axes principaux sont:

- Permettre de mesurer différents types de capteurs (commerciaux, du LAAS mais aussi des multi capteurs)
- Permettre d'utiliser facilement les deux modes de fonctionnement des capteurs (température constante ou variable)
- Utiliser un format d'enregistrement permettant de longues expériences avec une acquisition rapide (4ms) et un traitement des fichiers plus rapide
- Contrôler la température de la résistance chauffante via la puissance
- Avoir une méthode de mesure électronique permettant la mesure de résistances de quelques kOhm à plus de 10 Mohm, avec un minimum d'interventions manuelles.

Il existe un certain nombre de possibilités et cela représente un travail conséquent de réflexions avec beaucoup de choix à effectuer (Figure 4):

- Comment gère-t-on le circuit des gaz ?
- Par quelle méthode mesure t'on la résistance des capteurs ?
- Comment contrôler le maximum de paramètres d'influence (humidité, température, pression, ...)?
- Réflexion sur la mise en place hardware (acquisition, communication avec différents appareils du banc, ...)
- Sécurité pour l'utilisation du banc à mettre en place

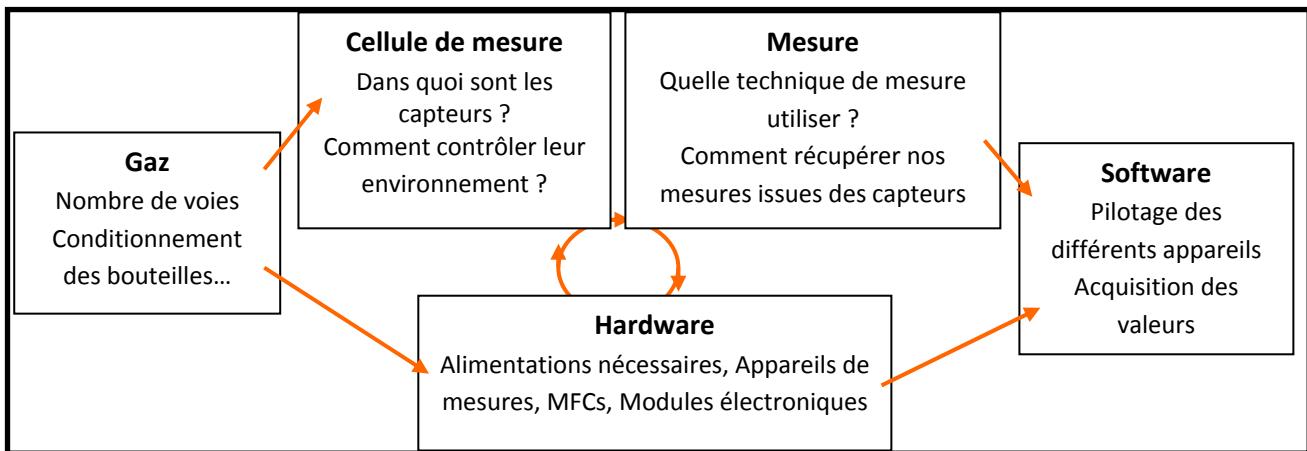


Figure 4 Les axes de réflexion pour la conception du banc de mesure

Nous allons présenter tous les choix que nous avons fait et le banc mis au point au LAAS. Nous allons voir les points les plus importants du banc de mesure (tous les détails sont répertoriés dans l'annexe IV).

I.2.1 Schémas du banc

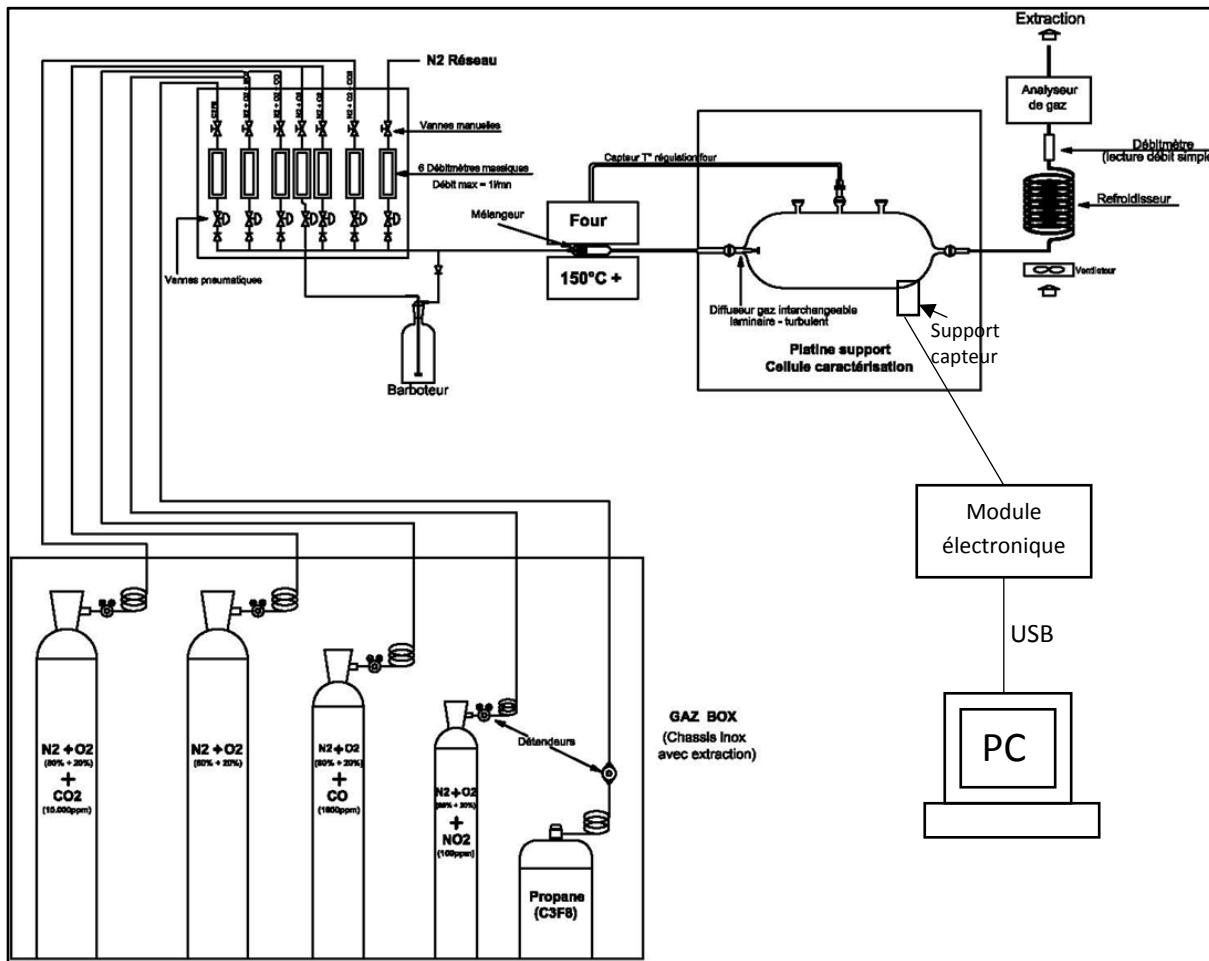


Figure 5 Vue détaillée du banc de mesure, aspect fonctionnel et détail des voies de gaz

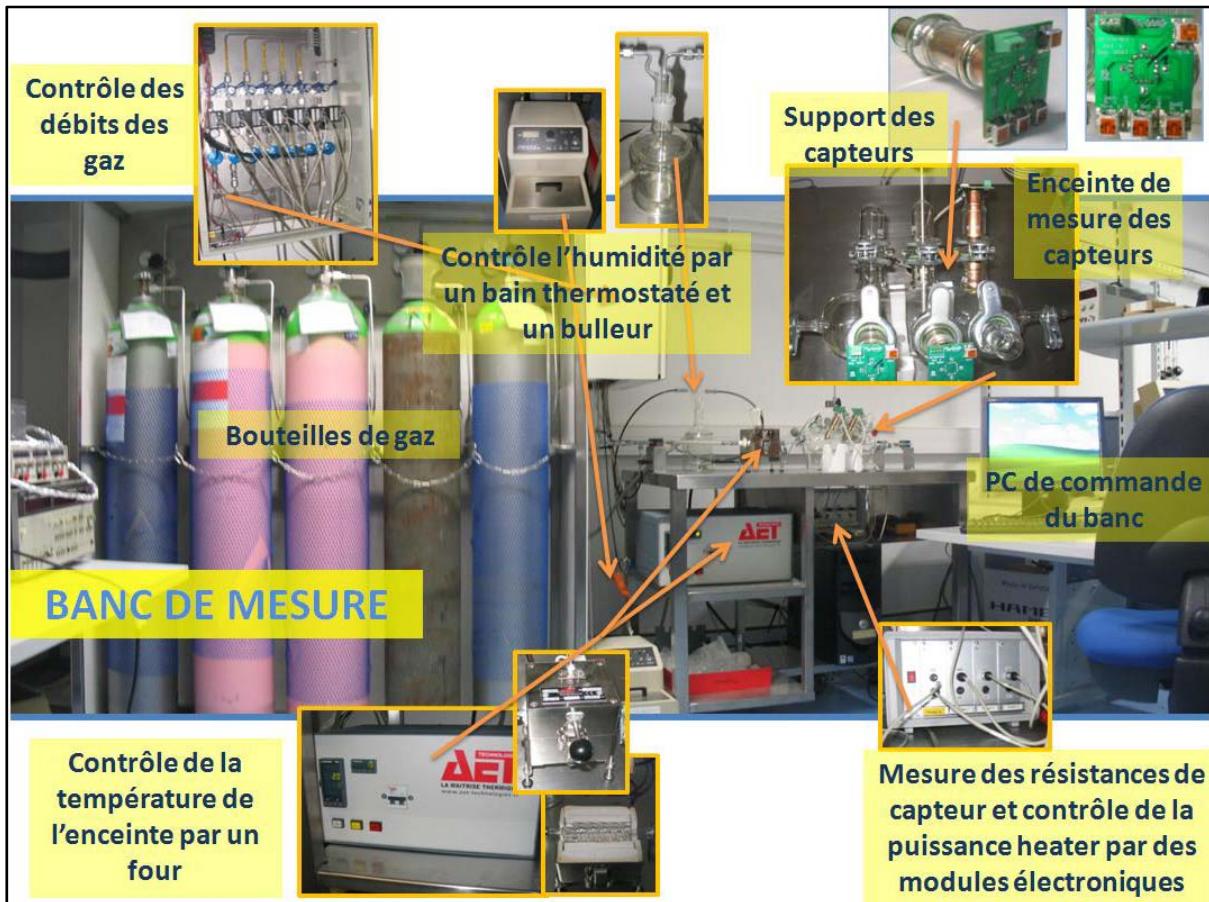


Figure 6 Banc développé au LAAS

Le banc de mesure a été développé avec :

- 7 arrivées différentes de gaz
- Une enceinte de mesure pour 4 capteurs
- Un contrôle de l'humidité relative et de la température
- Des modules électroniques indépendants pour chaque capteur.
- Automatisation de toutes les tâches avec CVI Labwindows
- Plusieurs extractions pour la sécurité

Les sept voies gazeuses ont des débits contrôlés numériquement par des MFC¹. A l'issue de l'armoire de distribution des gaz, une seule voie passe dans un four (pour laisser la possibilité de chauffer l'ensemble gazeux). Le gaz entre dans la cellule de mesure d'un volume de 1L, avant d'être évacués.

Nous avons actuellement quatre gaz dilués en bouteille (CO, CO₂, C₃H₈ et NO₂), une bouteille d'air pur pour la dilution ainsi qu'une voie branchée sur un réseau interne (Azote pur). La dernière voie correspond à de l'air humidifié par barbotage dans de l'eau thermostatée. Le mélange gazeux peut

¹ « Mass Flow Controller » ou « contrôleur de débit massique ».

donc être à un taux d'humidité relative variable suivant la température ambiante.

I.2.2 Enceinte de mesure

L'enceinte de mesure (Figure 7) contient 4 supports pour les capteurs à tester, un capteur de température et d'humidité (Sensirion SHT15) et le thermocouple pour le four qui permet la régulation de la température du mélange gazeux. Tout a été réalisé sur mesure en Verre soufflé Borosilicate (et quartz pour la partie dans le four). Les supports utilisés ont des connexions étanches de type Rotulex.

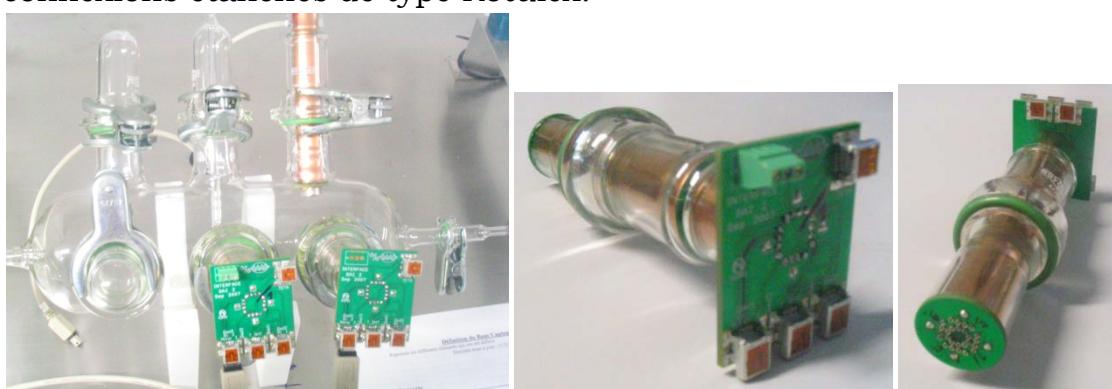


Figure 7 Enceinte de mesure et les supports capteurs associés

Les capteurs sont enfichés sur un support PCB à une extrémité. Ce support comporte des douilles femelles pour accueillir des boîtiers TO8 (10 broches et 16 broches) ce qui permet de tester plusieurs types de capteurs et multicapteurs (mono, bi et quadri capteurs). Une série de connecteurs mini-USB permettent de récupérer le signal des capteurs à l'autre extrémité. Une connexion filaire directe est réalisée entre les deux extrémités du support; une feuille de cuivre reprise sur la masse des PCB assure le blindage de l'ensemble.

I.2.3 Modules électroniques

Les modules électroniques remplissent les fonctions suivantes :

- Générer la puissance commandée sur la résistance chauffante.
- Mesurer la résistance de la couche sensible et renvoyer les mesures au PC par liaison USB.
- Adapter numériquement la gamme de mesure de résistance (du kOhm à 30MOhm).
- Relever et envoyer les valeurs de température et d'humidité de l'enceinte.

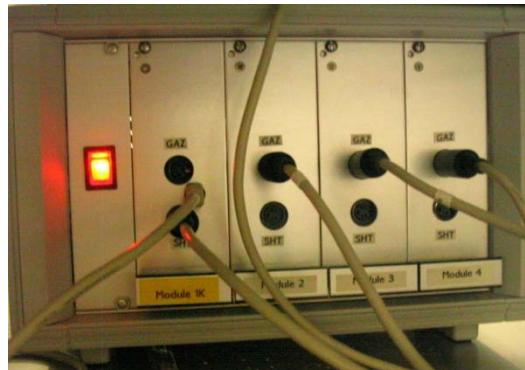


Figure 8 Rack contenant les 4 modules électroniques de mesure

La gamme de mesure des résistances est adaptable afin de pouvoir mesurer le maximum de variation au cours de l'expérience. Une mesure expérimentale impose donc une résistance de charge adaptée qui doit être :

- Ni trop grande : si la valeur mesurée est plus grande que la gamme, il y a saturation et le module renvoie une valeur constante correspondant à la gamme de mesure.
- Ni trop petite : dans ce cas là, les valeurs mesurées sont trop faibles et le bruit affecte beaucoup les points d'acquisition.

Ces modules nous permettent de modifier facilement les gammes de mesure entre chaque séquence d'une expérience (car désormais le pilotage est informatique) et restent adaptés pour un large panel de valeurs de résistance des différents capteurs.

I.2.4 Moyens informatiques

Autour de ce nouveau banc de mesure et de l'électronique mise en place avec le soutien des ingénieurs du LAAS, d'importants moyens informatiques ont été développés :

- pour piloter le banc et faire l'acquisition des mesures.
- pour le traitement des fichiers de mesures récupérés (ce qui a fait l'objet d'une grande partie de mon travail décrit plus loin).

Les programmes sont basés sur la définition d'une expérience présentée sur la Figure 3 de ce chapitre.

A. Programme de pilotage et de sauvegarde des données

Le banc de mesure est entièrement piloté par ordinateur grâce à une interface spécialement conçue. Elle permet :

- De définir une séquence : régler l'ambiance gazeuse (concentration des différents gaz, temps d'exposition aux gaz, pilotage des débitmètres et du four, ...).
- De définir les profils de température et les cycles : programmer les puissances à appliquer sur la résistance chauffante (choix du nombre de paliers de température et leur durée).
- De paramétriser la récupération des mesures (choix des gammes de mesures, nom du fichier de sauvegarde, ...).

Le format de sauvegarde est fait sous forme de fichiers texte enregistrés à chaque fin de cycle de la manipulation. Ainsi, en cas de coupure électrique, une partie des mesures est sauvegardée.

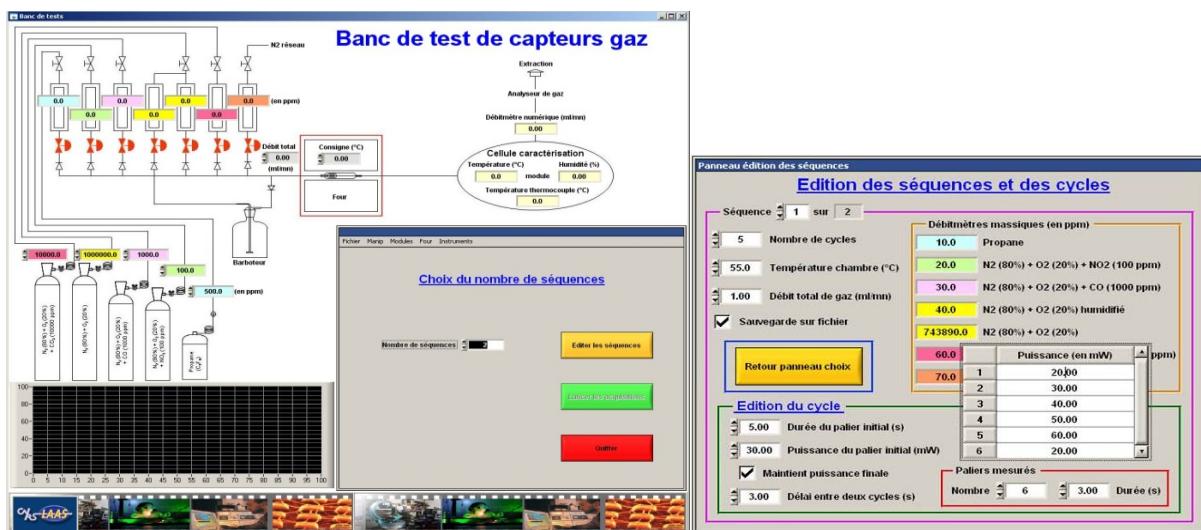


Figure 9 Interface de pilotage du banc de mesure et liste des paramètres programmables

B. Programme de traitement des données expérimentales

Un programme de traitement des données expérimentales a été développé sous Matlab. Il permet à partir des données enregistrées sur le banc de mesure de créer des fichiers sous un format directement exploitable par le

logiciel. Nous avons regroupés toutes les fonctions utiles (Figure 10) pour ce traitement des données :

- **Visualisation.** Avec le nombre important de points de mesures, il est préférable de pouvoir laisser la possibilité à l'utilisateur de voir les points voulus, avec 4 affichages différents en 2 ou 3 dimensions ; les mesures peuvent être représentées :
 - o en temporel. Il n'y a qu'une courbe qui contient les points dans l'ordre dans lequel l'acquisition a été faite.
 - o suivant les gaz appliqués lors de l'expérience.
 - o en fonction des températures des paliers.
 - o en fonction des cycles du profil thermique.

Les différents paramètres permettent de visualiser les mesures sur différentes échelles de temps. Pour une expérience de 50 heures, il est possible de regarder tous les points, ce qui est très lourd, ou de ne focaliser que sur certaines parties (un palier de température, un changement de gaz, la reproductibilité dans un gaz, ...).

- **Normalisation.** La normalisation peut être une étape nécessaire dans le traitement des mesures d'un capteur de gaz. Nous avons implémenté une vingtaine de formules différentes. Il est ainsi facile de tester ou même de rajouter une formule. Cela permet ensuite de visualiser les données de manière différente (valeurs relatives, différentielles, ...).
- **Interpolation.** Il s'agit de l'interpolation mathématique des courbes de réponse. Deux méthodes sont proposées (Réseau de neurone et modèle à représentation d'état). Les coefficients de la méthode peuvent être visualisés, analysés, normalisés ou utilisés comme variables pour la classification.
- **Analyse.** Dans le but d'utiliser les données pour faire de la classification, certaines analyses statistiques sont très utiles. Nous proposons à l'utilisateur des analyses factorielles, analyses en composantes principales (ACP), analyses de variance (ANOVA et MANOVA).
- **Classification.** Plusieurs méthodes sont proposées. Nous nous sommes basés sur les techniques proposées par Matlab (paramétrique, non-paramétrique et réseaux de neurones). L'utilisateur peut tester différentes techniques de classifications à partir des mesures brutes, normalisées ou des coefficients de l'interpolation.

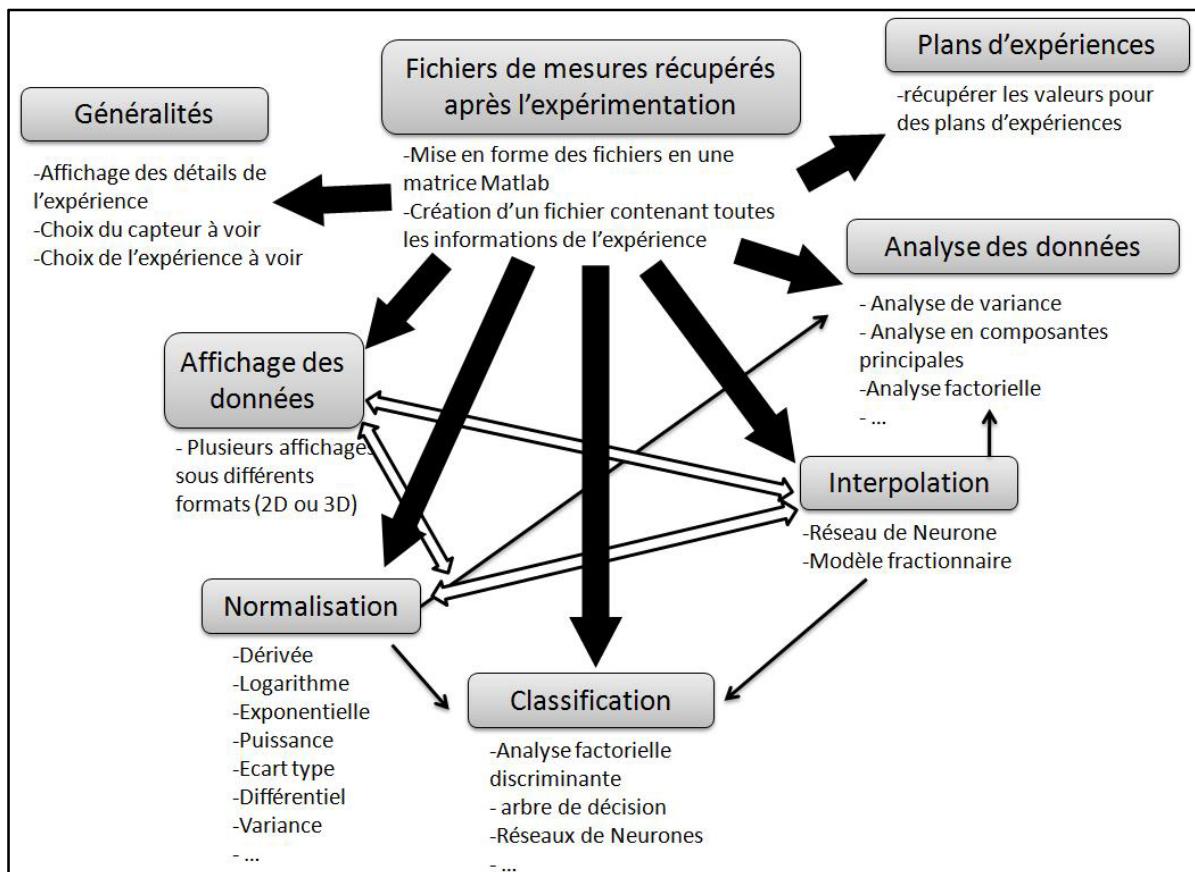


Figure 10 Synoptique du programme Matlab de traitement des mesures

Sa création offre un outil considérable pour la partie expérimentale et une véritable avancée dans les méthodes de travail. Tous les résultats que nous allons présenter ont été obtenus grâce à ce programme. A titre d'exemple, le traitement des données d'un test de 24 heures dure moins de cinq minutes contre plusieurs heures avec le système précédent.

II Protocole de mesure

Après avoir développé le banc de mesure et les outils nécessaires à son utilisation, nous avons pu caractériser quelques capteurs du LAAS. Nous avons tout d'abord travaillé sur le protocole de mesure c'est à dire comment faire fonctionner le capteur. Nous avons étudié l'intérêt du mode dynamique en comparant les performances avec le mode isotherme. Dans la continuité des travaux précédents, nous avons utilisé des profils dynamiques en créneau.

Nous analyserons les résultats préliminaires pour faire un choix de profil dans le but d'optimiser la stabilité, la sensibilité et la reproductibilité du capteur.

II.1. Etude isotherme

L'utilisation isotherme d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique consiste à travailler avec une température constante sur la couche sensible. Comme l'illustre la Figure 11, une étude dite « isotherme » consiste à appliquer une puissance constante sur la résistance chauffante, tout le long de l'expérience au cours de laquelle nous faisons évoluer l'ambiance gazeuse.

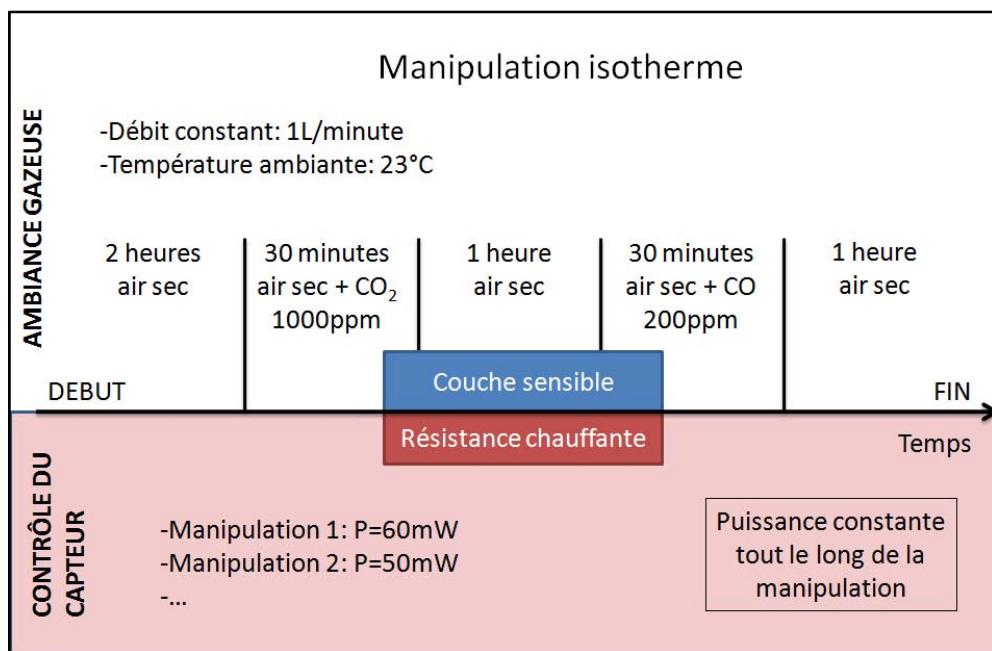


Figure 11 Principe de l'utilisation isotherme de nos capteurs de gaz

Nous avons regardé l'influence du CO (200ppm) et du CO₂ (1000ppm) pour six puissances échelonnées entre 10 et 60mW (puissance maximale), sans humidité.

Notre test commence par une séquence de 2 heures sous air sec, temps suffisant pour la stabilisation de la réponse à haute température. Les injections de gaz dilués dans l'air sec se font pendant 30 minutes. Cette durée est largement suffisante pour observer un changement de comportement du capteur et une réponse à peu près stabilisée. Nous laissons une séquence d'une heure sous air sec après chaque injection de gaz afin de retrouver la ligne de base et éliminer tous les résidus éventuels de ce gaz.

Les différentes mesures sont exposées sur la Figure 12. La première information porte sur la stabilisation de la réponse. Nous voyons que la réponse à 60mW est la mieux stabilisée. Après les deux heures de stabilisation, les autres réponses montrent une dérive non négligeable. La température est donc bien un facteur important pour la stabilité du capteur en isotherme (plus précisément pour la vitesse de stabilisation).

Il est à noter que la courbe à 10mW n'est pas significative car le comportement n'est pas reproductible d'un test à l'autre.

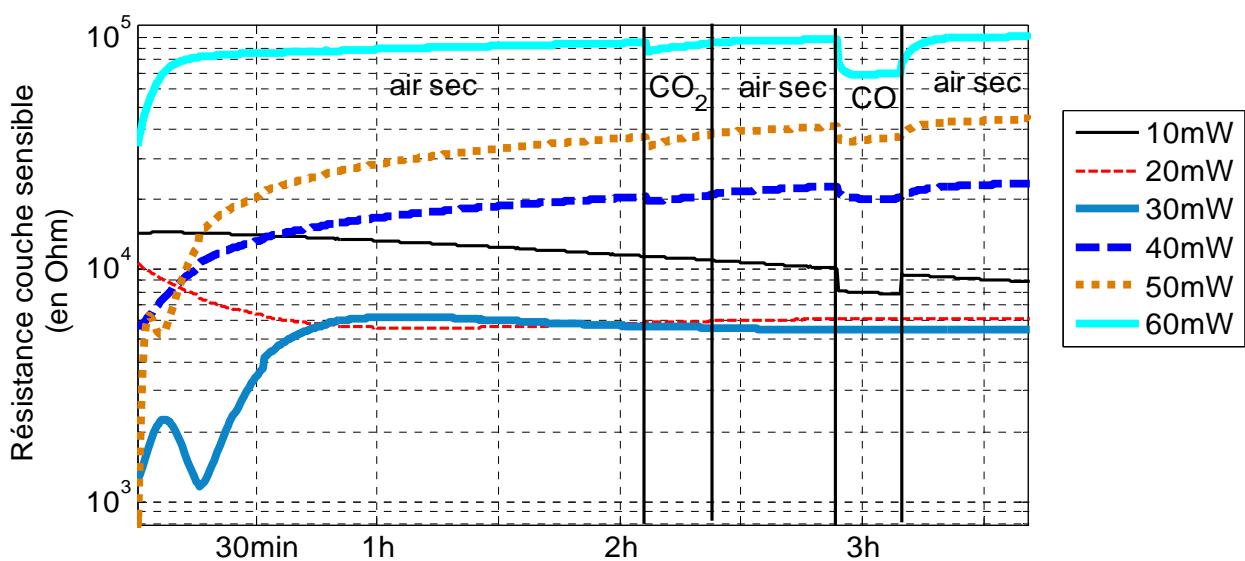


Figure 12 Mesures isothermes sur notre capteur avec injection de CO et CO₂.

Deuxièmement, nous pouvons observer la valeur de la ligne de base. Nous avons reporté la valeur de la résistance après 2 heures de stabilisation sous air pour chaque isotherme, en fonction de la température sur la Figure 13. Il y a un changement de comportement autour de 30mW (~240°C). Pour les puissances plus basses, la résistance est d'autant plus élevée que la température est faible. C'est le comportement typique d'un semi-conducteur,

la résistivité du matériau est une fonction inverse de sa température. Au dessus de 30mW, la valeur de la ligne de base ne suit plus la même variation, elle dépend de l'exponentielle de la température (variation linéaire en échelle logarithmique sur la Figure 13). Dans cette plage de température, ce sont les mécanismes chimiques qui sont prépondérants.

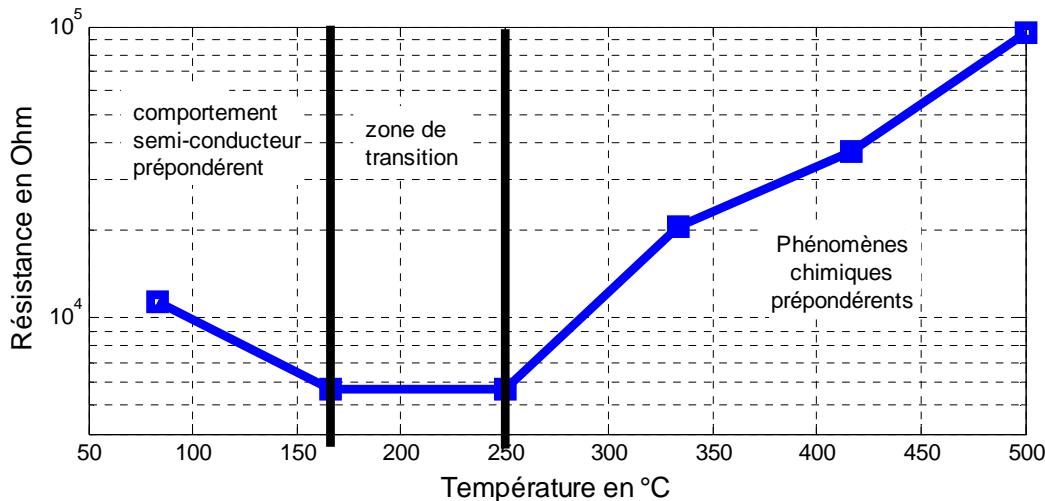


Figure 13 Allure de la valeur de la ligne de base sous air sec après stabilisation à différentes températures.

La dernière information issue de ces premières mesures concerne la sensibilité aux gaz. Nous choisissons d'utiliser comme critère de comparaison la réponse différentielle relative (comme image de la sensibilité du capteur à une concentration donnée) définie par l'équation 1 :

$$\frac{\Delta R}{R_{gaz}} (\%) = 100 \times \left| \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{air}} \right| \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

- $\frac{\Delta R}{R_{gaz}}$: la réponse différentielle relative au gaz étudié
- R_{gaz} : la valeur de la résistance sous gaz après 30minutes (valeur la plus stable)
- R_{air} : la valeur de la résistance sous air juste avant l'injection de gaz

Cette formule est appliquée pour chaque isotherme pour le CO (200ppm) et le CO₂ (1000ppm). Les différents points sont reportés sur la Figure 14. Nous voyons que le capteur présente une très faible sensibilité au CO₂ (moins de 5%) pour chaque température. Il existe un effet à court terme sous dioxyde de carbone. Quand la couche sensible bascule dans une ambiance en présence de ce gaz, nous avons une chute visible de la ligne de base. Nous proposerons une explication de ce phénomène dans le Chapitre III.

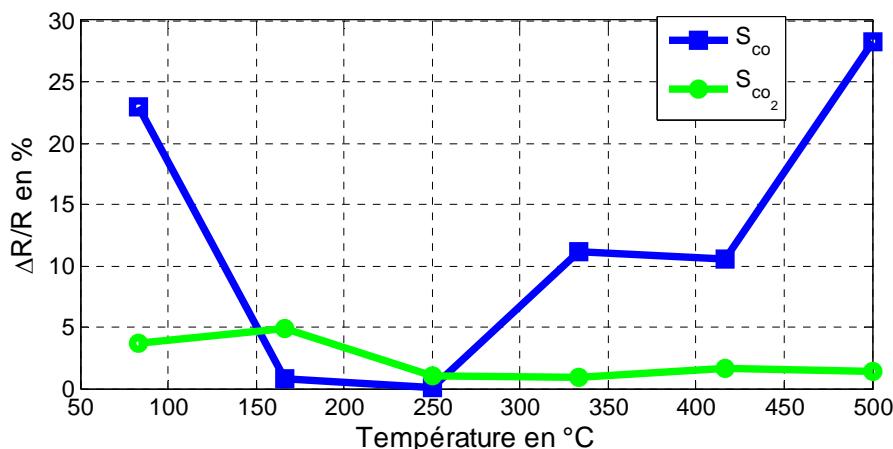


Figure 14 $\Delta R/R$ du capteur à 200ppm de CO et à 1000ppm de CO_2 pour les différentes températures de fonctionnement.

Au contraire, nous observons une sensibilité au CO de près de 30% pour l'isotherme de 500°C. Cette sensibilité chute considérablement pour les températures inférieures.

En mode isotherme, la détection du CO se fait donc préférentiellement à haute température. C'est aussi dans ces conditions que la réponse du capteur est la plus stable. Par contre, la réponse au CO_2 est très faible et sa détection par nos capteurs avec cette méthode ne semble pas appropriée.

II.2. Transition entre mode isotherme et mode dynamique

Avant de faire une comparaison entre le mode isotherme et le mode dynamique, nous allons fournir des éléments pour comprendre de quelle manière ces deux modes diffèrent.

Le mode dynamique est l'utilisation de paliers de température courts (<10secondes). Le mode isotherme peut être assimilé à l'utilisation de paliers dont la durée tend vers l'infinie. Pour comprendre la transition entre ces deux modes, nous avons mesuré la réponse de notre capteur pour un profil contenant des paliers de 100 secondes. Nous voyons sur la Figure 15 des modifications radicales de la variation de la réponse. Pour le passage d'une température haute à une température basse (passage du palier 1 à 2 ou palier 3 à 4), la résistance du capteur augmente brutalement puis diminue progressivement pour se retrouver sous la valeur du palier précédent. Pour les transitions inverses, la réponse présente un comportement similaire inversé.

La réponse est influencée par des phénomènes aux constantes de temps très différentes (thermique, chimique, de diffusion, ...). Après une transition thermique, sur les temps très courts (<50ms) la valeur de la résistance diminue si la température augmente. Au contraire, si la réponse est étudiée sur des temps longs (>100secondes), la tendance est inversée. Les effets transitoires deviennent moins importants et la valeur tend vers la valeur de la ligne de base observée en isotherme (Figure 13) ; c'est le régime permanent, thermodynamiquement stable.

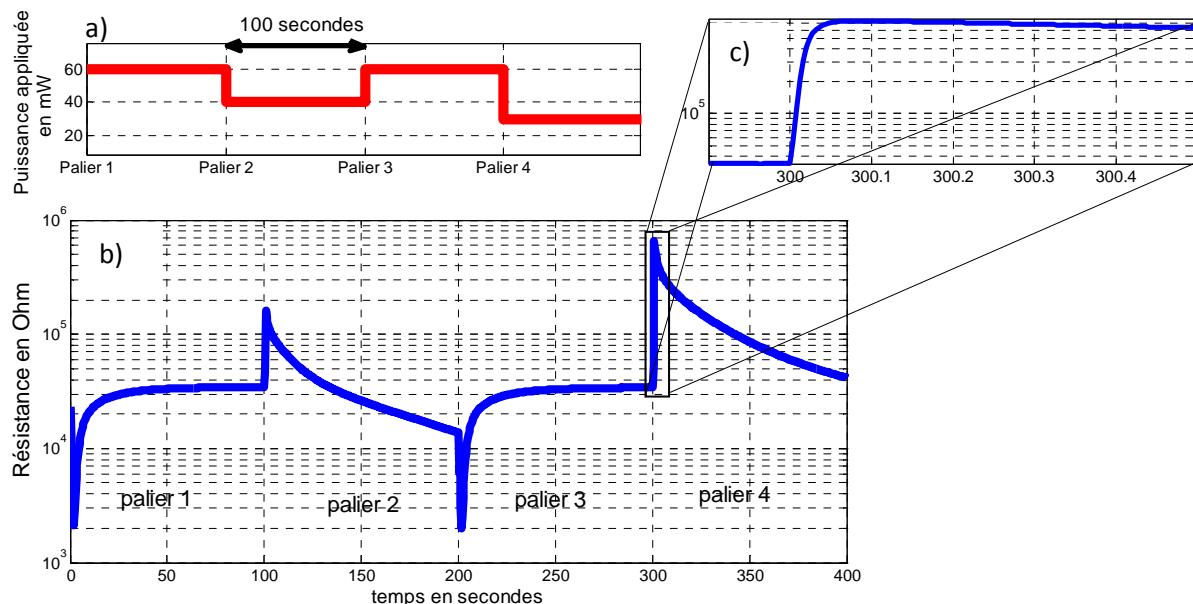


Figure 15 Exemple de réponse de notre capteur pour une durée de paliers de 100 secondes. a) profil de puissance appliquée avec des paliers de 100 secondes. b) réponse du capteur au profil de a). c) zoom sur le début d'une transition de palier.

La Figure 16 montre les effets thermiques à court terme de la commande de la résistance chauffante. La mesure de la puissance réelle de la résistance chauffante lors d'une transition de palier montre des phénomènes transitoires au niveau électronique. Le basculement de la commande en puissance entraîne un pic de courant (donc un pic de température) sur les premières millisecondes. La résistance chauffante (donc la température de la couche sensible) est stable généralement au bout de 25ms mais dans notre cas nous avons un temps de stabilisation de l'ordre de 50ms, limité par l'électronique de mesure.

Ce temps est corrélé avec l'allure de la réponse sur le zoom Figure 15 c). Sur cet exemple, nous voyons qu'une descente de température entraîne une brusque montée de la résistance sur 50ms puis il y a un changement de comportement avec une dérive lente de la réponse. Le début de la réponse est directement influencé par le changement thermique du système.

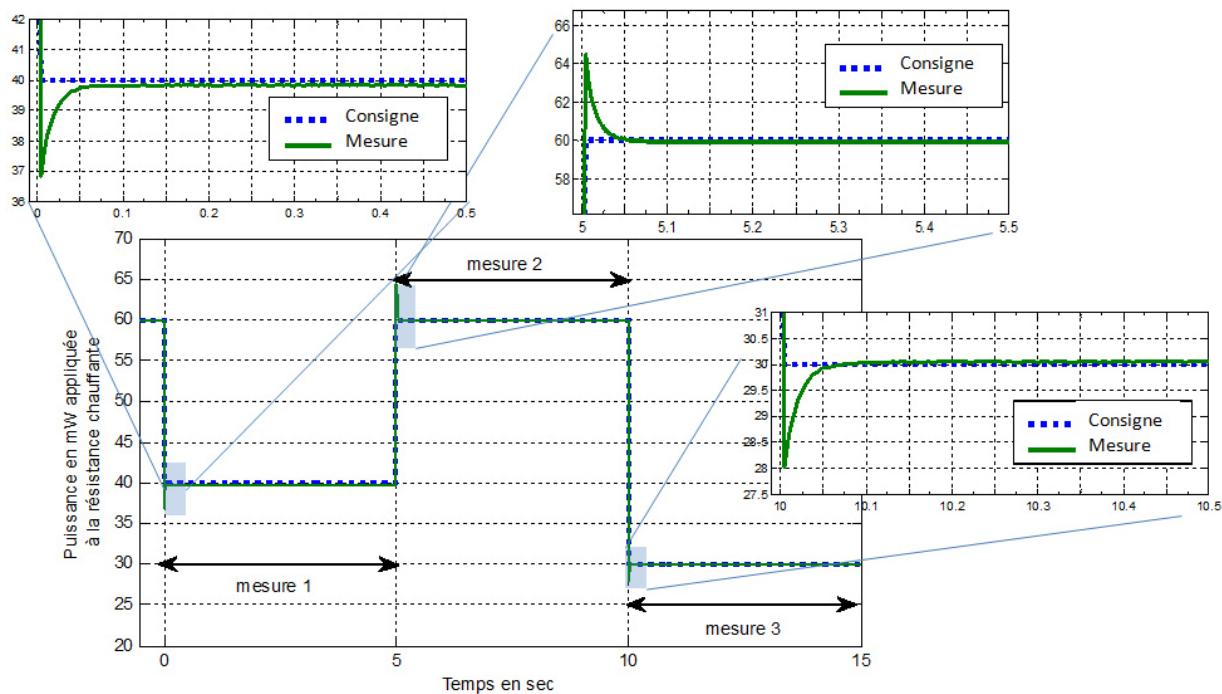


Figure 16 Effets électriques d'une transition de la puissance de consigne sur la résistance chauffante.

Le travail en dynamique permet d'utiliser des phénomènes différents du capteur. Les réponses montrent des effets transitoires qui se différencient beaucoup de ce qui est observé en isotherme.

Les 50ms du début de la réponse sont principalement l'image de l'effet thermique du changement de température. Ce temps est donc limité par l'électronique de commande et ne semble pas être révélateur de la chimie de surface.

II.3. Choix d'un profil dynamique pour les capteurs du LAAS

Nous allons maintenant étudier les performances de nos capteurs en mode dynamique et déterminer un profil en se basant sur trois critères : la sensibilité, la stabilité et la reproductibilité de leur réponse.

Il existe plusieurs types de signaux applicables sur la résistance chauffante mais dans la continuité des travaux de F.Parret[1], nous focalisons notre études sur des créneaux de température courts (quelques secondes) qui semblent prometteurs pour améliorer les performances du capteur.

Une manipulation dynamique comme nous l'avons défini, consiste à appliquer de manière cyclée un profil de température sur la résistance chauffante avec en parallèle une évolution de l'ambiance gazeuse appliquée sur la couche sensible.

Nous avons choisi de tester trois profils différents sur le même capteur, dans les mêmes conditions expérimentales (mêmes gaz, sans humidité, à température ambiante). Ces dernières sont décrites dans la Figure 17. Le protocole suivi est le même que celui du test isotherme : 2 heures de stabilisation sous air sec - 30 minutes sous CO₂ 1000ppm – 1 heure sous air sec - 30 minutes sous CO 200ppm – 1 heure sous air sec.

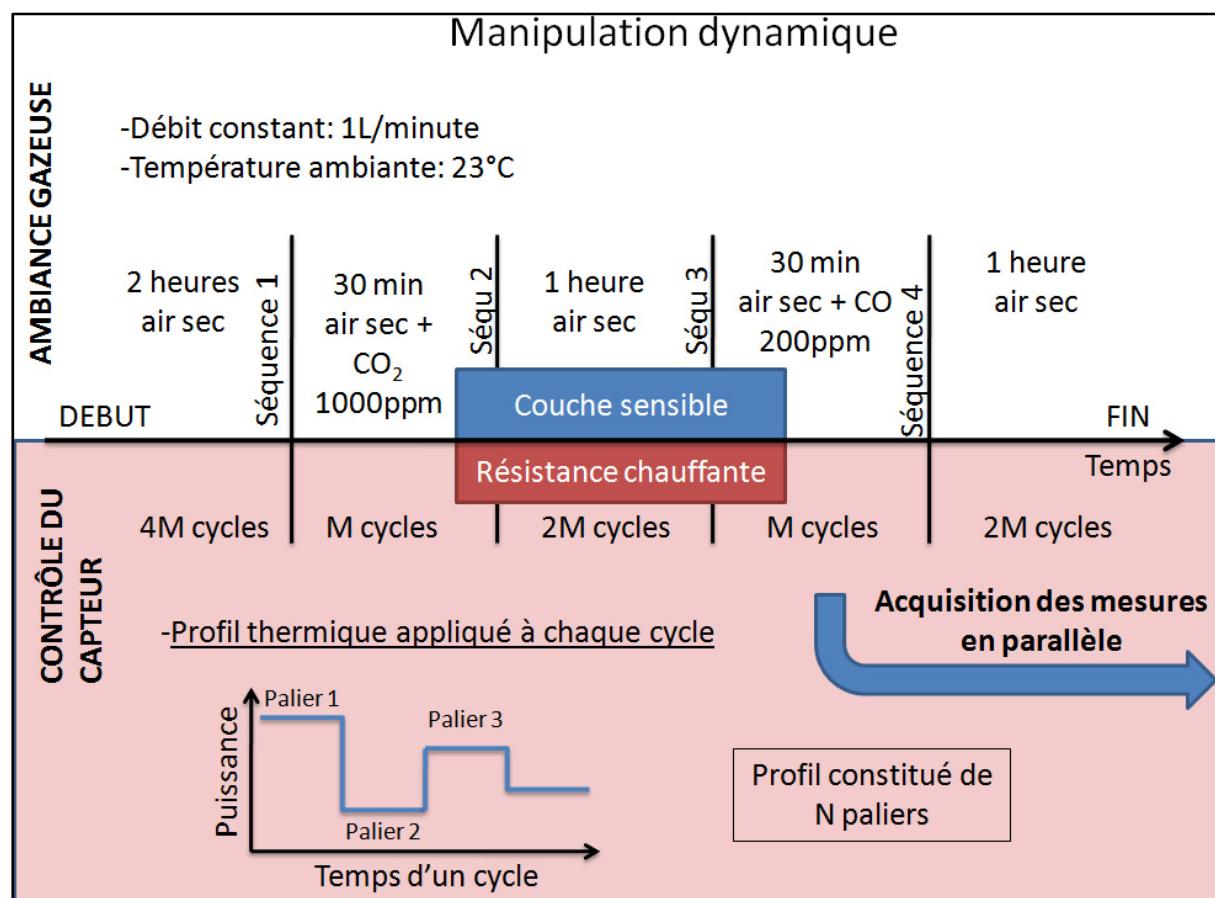


Figure 17 Principe de l'utilisation d'un capteur de gaz en mode dynamique avec des créneaux de température.

Nous avons établis deux critères pour les profils appliqués :

- Les paliers du profil durent 5 secondes (voir étude sur la durée des paliers dans la partie suivante).
- Le profil se compose de 12 paliers. C'est un choix empirique pour avoir un profil de 1 minute et avoir un nombre de cycles finis dans une séquence.

Avec ces choix, la séquence 1 de stabilisation contient 120 cycles de mesure et la séquence 2 sous gaz 30 cycles. Une manipulation totale dure cinq heures, divisée en cinq séquences avec un total de 300 cycles et de 4500000 points d'acquisitions.

Pour notre étude, nous avons fixé différents critères de comparaison pour les trois performances recherchées. Pour la stabilisation, nous avons regardé l'évolution de la réponse sous air sec pendant la deuxième heure de stabilisation. Nous représentons la moyenne des 60 courbes et l'écart type.

Nous avons choisi de visualiser l'image de la sensibilité par la formule de la réponse différentielle relative exprimée en pourcentage. La formule est

appliquée à chaque palier. Par exemple, pour le calcul du palier 30mW, nous utilisons la formule suivante :

$$\frac{\Delta R}{R_{CO(30mW)}} = \frac{R_{CO(30mW)} - R_{air(30mW)}}{R_{air(30mW)}} \quad \text{Équation 2}$$

Les différents points utilisés sont définis sur la Figure 18. Il s'agit pour un temps donné de prendre la valeur de résistance du dernier cycle sous le gaz étudié ainsi que la valeur du dernier cycle sous air dans la séquence précédente.

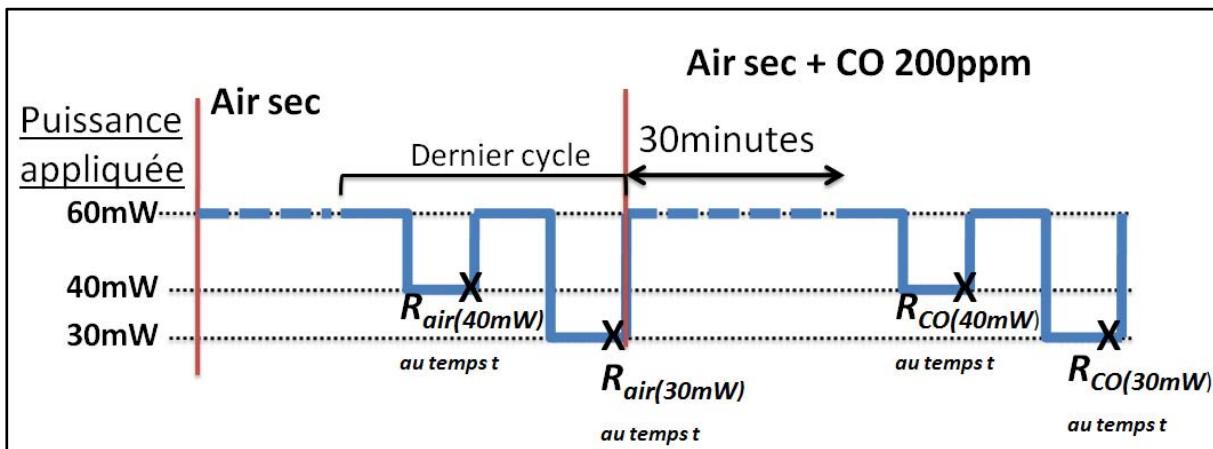


Figure 18 Points de mesures utilisés pour le calcul de la sensibilité dynamique

Pour chaque palier du profil, nous déterminons une valeur de $\frac{\Delta R}{R}$ pour des réponses stables. Les valeurs représentées sont une moyenne sur les 15 dernières réponses sous gaz. Les barres d'erreur montrent la dispersion entre ces courbes. Si elles sont importantes, cela signifie que la réponse n'est pas stabilisée. Cette sensibilité a été calculée pour trois points différents de chaque palier : 50ms, 2s et 5s.

La reproductibilité à court terme est aussi étudiée. Nous avons choisi des profils qui contiennent des paliers de même puissance. L'intérêt est de voir si la place d'un palier dans le profil influe sur la réponse mesurée. Cette observation est importante pour la modélisation de la réponse (Chapitre IV). Nous avons deux descripteurs de la bonne reproductibilité en regardant la forme des courbes de réponse et en comparant les valeurs de sensibilité entre les paliers montants et descendants. Plus les valeurs de résistance et des sensibilités seront proches, meilleure sera la reproductibilité.

Nous allons maintenant étudier trois types de profil afin de faire un choix sur le profil le plus adapté.

II.3.1 Etude du Profil 1

Le premier profil dynamique étudié est une répartition des paliers de puissance avec une différence de 10mW entre deux paliers consécutifs. Le profil est en escalier comme le montre la Figure 19. Les paliers descendants ont les mêmes valeurs de puissance que les paliers montants.

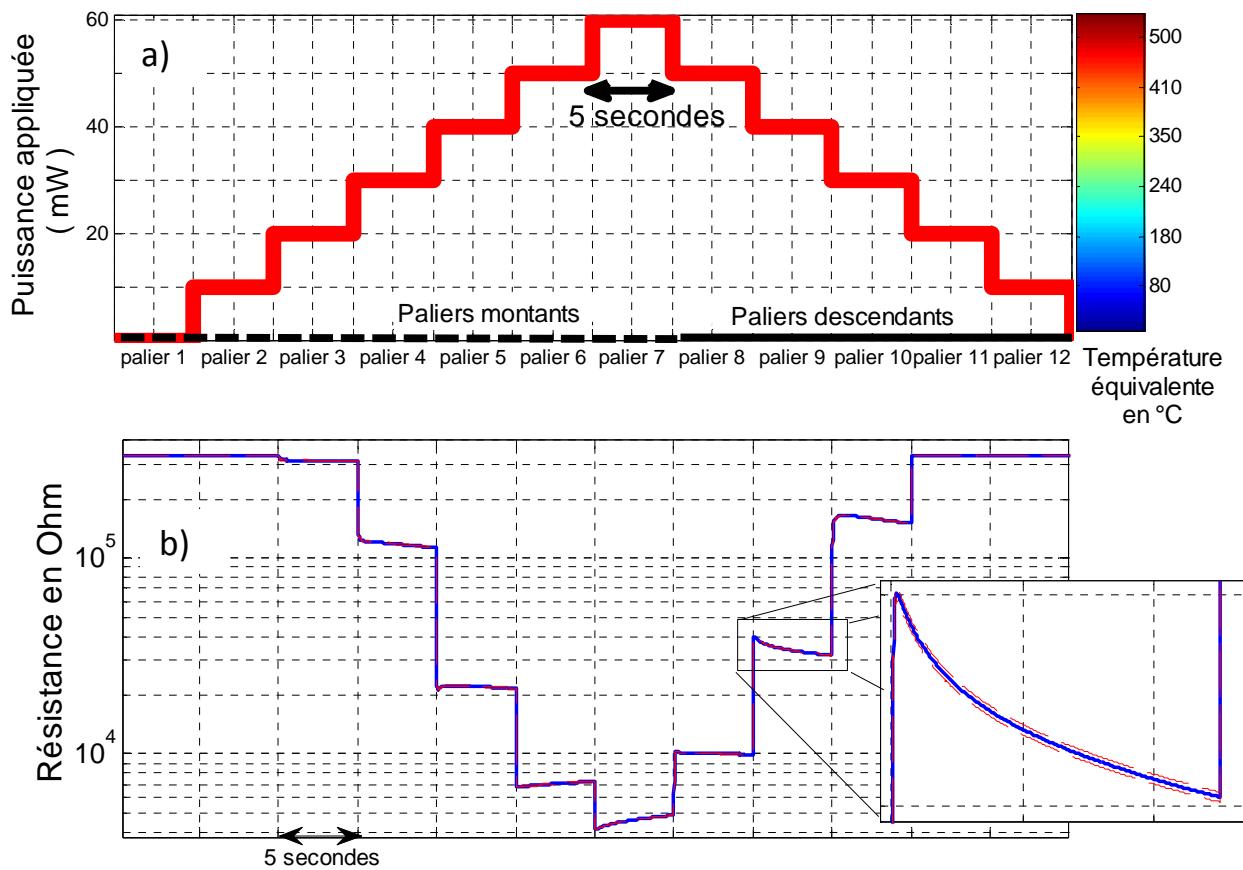


Figure 19 Profil étudié 1 (a)) et la réponse sous air sec correspondante (b)).

La stabilité de ce profil sous air est très bonne car l'écart type est de moins de 1%. La forme de réponse sur tous les paliers est donc conservée sur les 60 mesures. Les mesures faites pour les paliers 1, 2, 11 et 12 donnent des valeurs saturées (Figure 19 b)). Cela signifie que la gamme de mesure est inférieure à la valeur de résistance de ces paliers. Il est en effet très difficile de pouvoir mesurer toute la variabilité de la résistance sensible avec une seule gamme de mesure. Si la gamme de mesure est adaptée aux faibles puissances (donc fortes résistances), le risque est de ne plus pouvoir mesurer avec précision les fortes puissances (faibles résistances).

Les sensibilités au CO et au CO₂ sont reportées sur la Figure 20. Elles sont calculées pour trois points différents de chaque palier : 50ms (début du

palier), 2sec et 5sec (fin du palier). La sensibilité au CO est très faible (autour de 5%) et presque nulle pour le CO₂ (moins de 1%). Le choix du point du palier choisi pour le calcul n'influence pas les valeurs. Il est donc difficile de détecter ces deux gaz avec ce capteur ou cette méthode.

Concernant la reproductibilité (sur 15 cycles différents), il y a un écart de l'ordre de 10% pour le CO et beaucoup plus important pour le CO₂. Les réponses sous gaz ne sont pas complètement stabilisées.

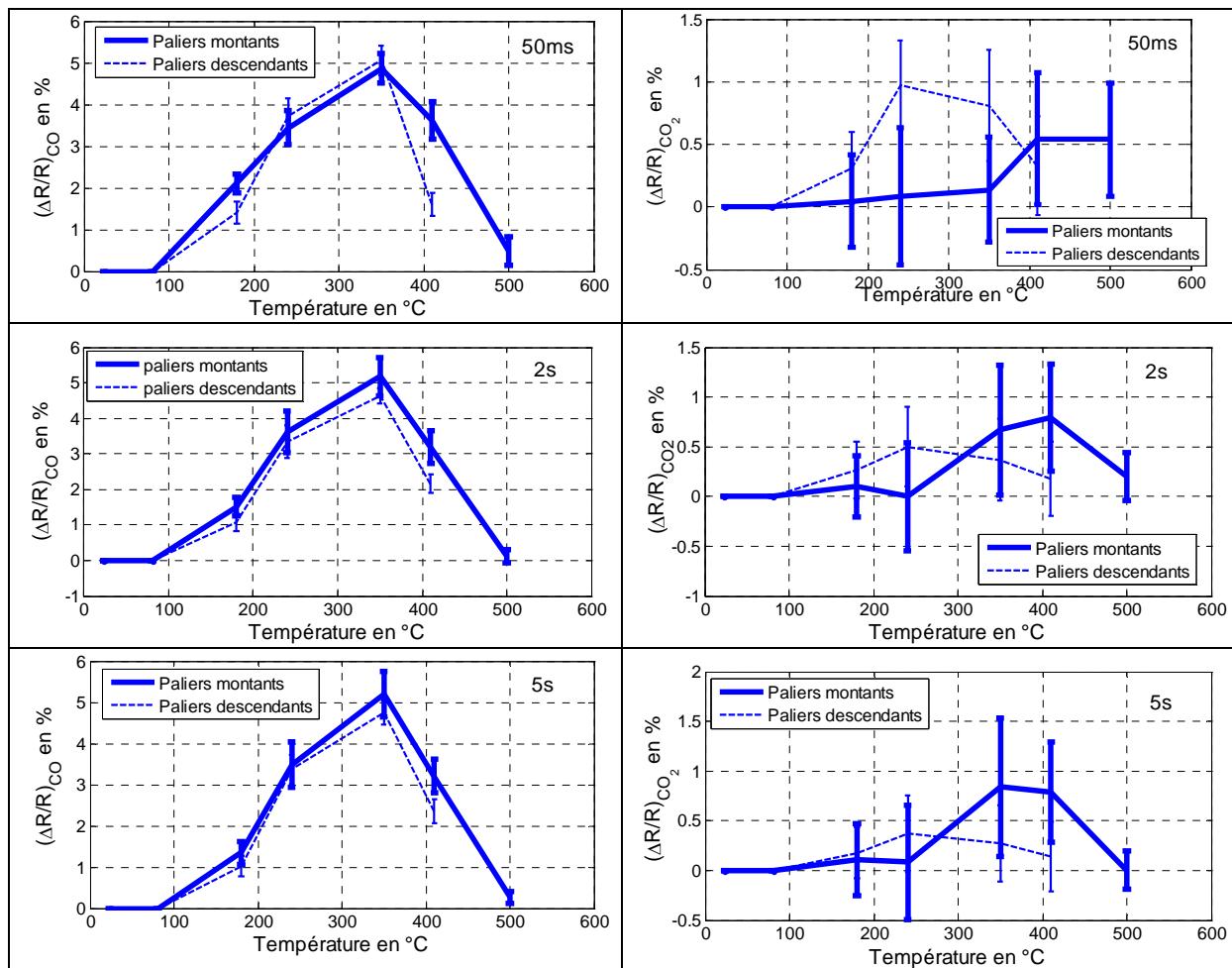


Figure 20 Réponse différentielle relative au CO et CO₂ pour différents temps de palier du profil 1.

La reproductibilité de la réponse pour des paliers de même puissance est mauvaise. Par exemple, les paliers 5 et 9, pour une même puissance de 40mW, ont des formes de réponse et des valeurs de résistance différentes. De même, cette différence se confirme sur la Figure 20. Si nous comparons les valeurs de sensibilités entre les paliers montants et les paliers descendants, nous notons d'importants écarts. Par exemple, la sensibilité au CO pour le point à 5 secondes montre une différence de 25% entre les deux paliers à 410°C (paliers 6 et 8).

Le fait d'avoir des formes différentes pour un même palier rend l'exercice de modélisation de la réponse beaucoup plus difficile (Chapitre IV). En effet, si pour une même température, la forme de la courbe peut varier, la modélisation de la courbe de réponse impose l'utilisation d'un modèle plus complexe intégrant d'autres paramètres que la température du palier (comme la température du ou des paliers précédents).

En résumé, les performances obtenues avec le profil 1 sont les suivantes :

- La stabilité de la réponse sous air sec est très bonne.
- La sensibilité au CO est faible (5%)
- La sensibilité au CO₂ est presque nulle (1%).
- La sensibilité sur 15 minutes n'est pas reproductible (barres d'erreurs de +/- 10% pour le CO et +/- 100% pour le CO₂).
- La forme de la réponse des paliers de même puissance est différente.

La forme de la réponse semble dépendre du ou des paliers précédents. Ce détail est un problème pour la compréhension des formes des courbes et pour l'exercice de modélisation du Chapitre IV.

II.3.2 Etude du Profil 2

Le profil 2 se compose de douze paliers de cinq secondes dont six paliers de référence. Dans l'hypothèse que la forme de la réponse d'un palier dépend du palier précédent, nous fixons un palier sur deux à la même puissance. Avec ce principe, deux paliers du profil de même puissance ont aussi le palier précédent identique. Ce palier de référence est choisi à 0mW dans un premier temps. Le profil 2 est présenté sur la Figure 21 a).

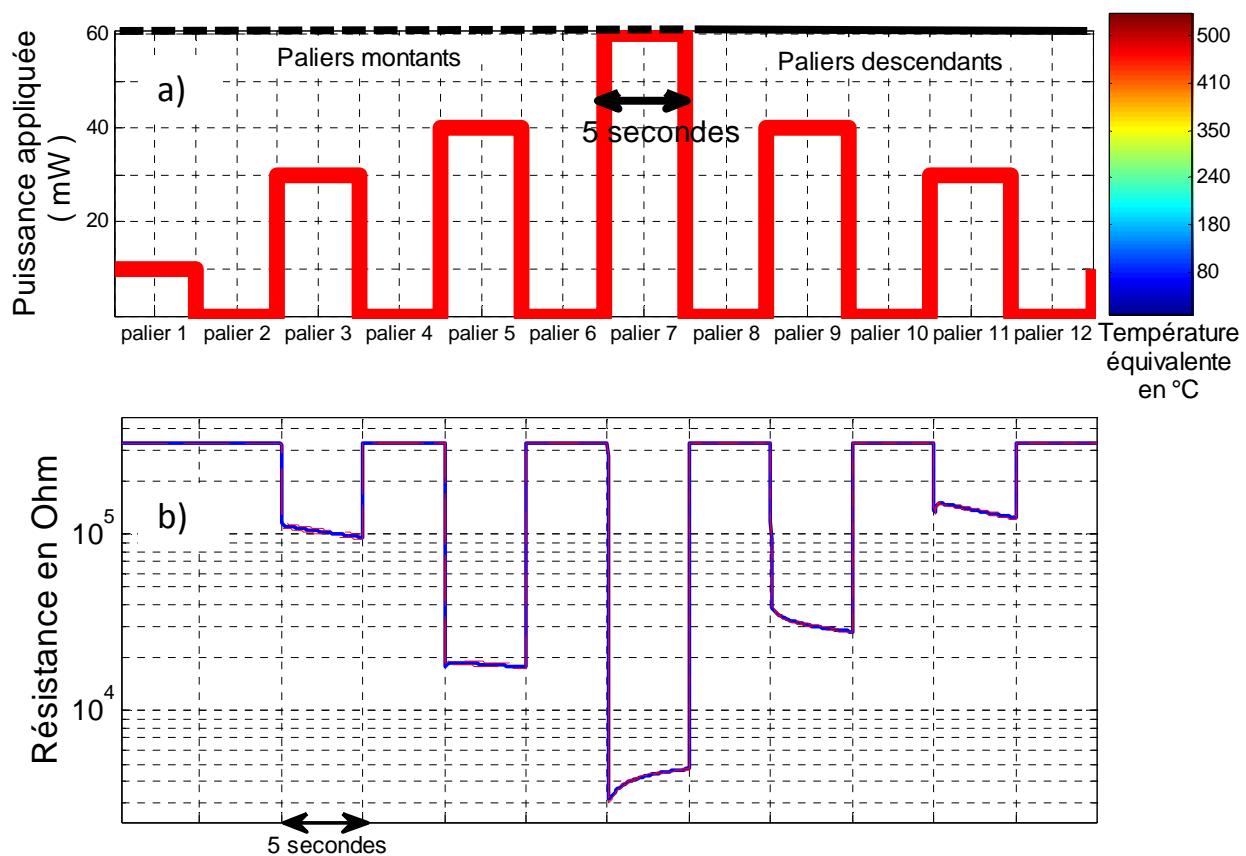


Figure 21 Profil 2 étudié, avec un palier de référence à 0mW (a)) et la réponse sous air correspondante (b)).

La réponse du capteur sous air sec est représentée sur la Figure 21 b). Toutes les valeurs des paliers de références (paliers 2, 4, 6, 8, 10 et 12) sont en saturation, comme le palier 1 à 10mW. Le problème est le même que précédemment, avec la grande variation des valeurs de résistance, il y a un compromis à faire entre la mesure des faibles ou fortes résistances.

Sur les 60 courbes étudiées sous air, l'écart type est de moins de 1%. La réponse est bien stabilisée avec ce profil.

Par contre, nous pouvons constater que les réponses associées aux paliers de même puissance sont bien différentes. Les paliers de même puissance (3 et 11 ou 5 et 9) ont des formes différentes, malgré l'utilisation d'un palier de référence. La Figure 22 montre des écarts de l'ordre de 15% entre les valeurs de sensibilité des paliers montants et descendants.

Les sensibilités au CO et au CO₂ sont représentées sur la Figure 22. Les valeurs sont plus élevées qu'avec le profil 1. Pour le CO, nous atteignons 8% au lieu de 5%. La meilleure sensibilité est également atteinte pour les températures intermédiaires de 240°C et 350°C. Le choix du temps du point du palier ne montre pas une grande influence sur ces valeurs. Sur les quinze courbes utilisées, la dispersion est de l'ordre de 10%. La réponse est donc

stabilisée. Pour le CO₂, les valeurs sont très faibles (moins de 2%), il n'est donc toujours pas détecté par notre capteur puisque les barres d'erreur sont à peu près aussi grandes que les variations de réponse.

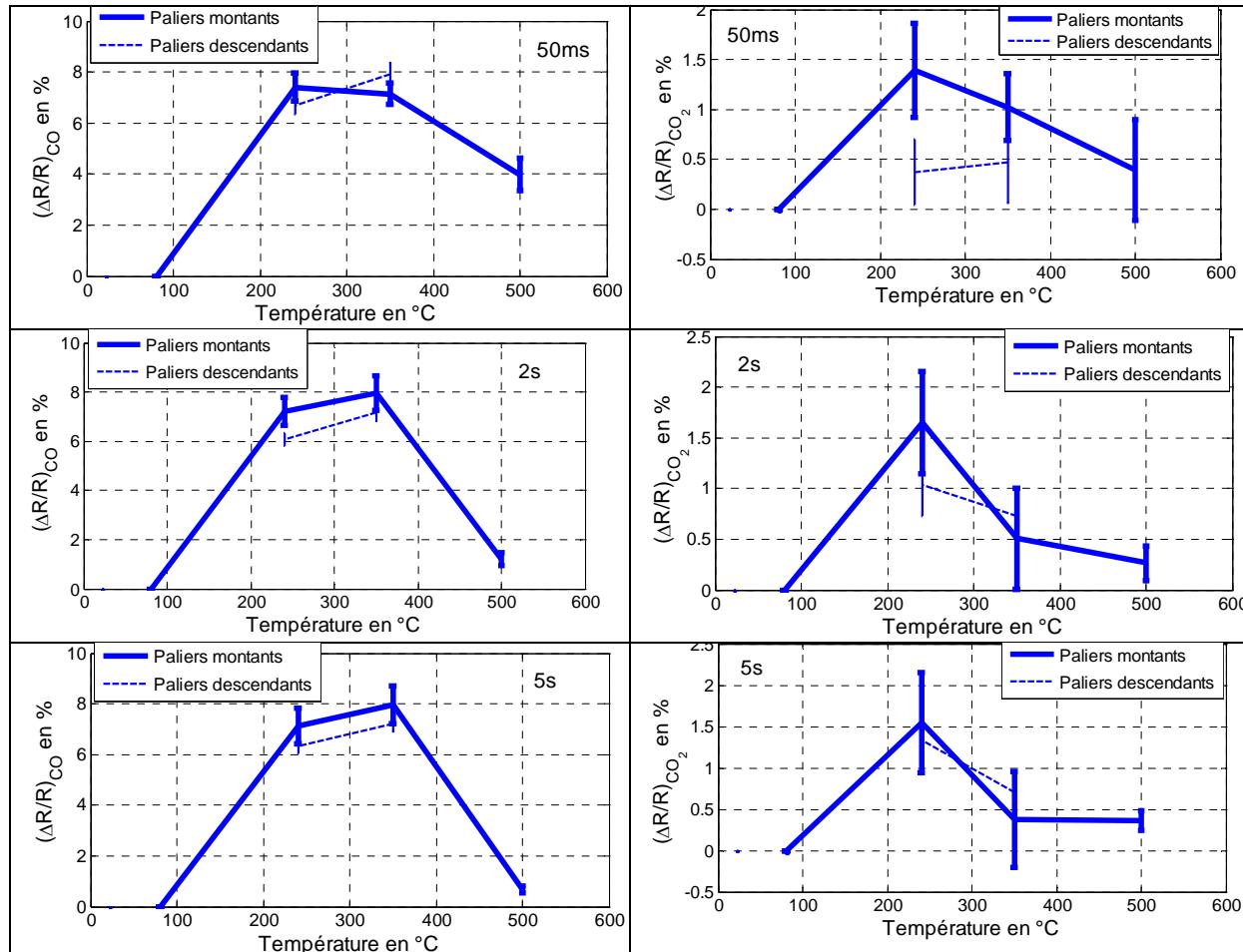


Figure 22 Réponse différentielle relative au CO et CO₂ pour différents temps de palier du profil 2.

En résumé, les performances obtenues avec le profil 2 sont les suivantes :

- La stabilité de la réponse sous air sec est très bonne.
- La sensibilité au CO est améliorée mais toujours faible (8%)
- La sensibilité au CO₂ est aussi presque nulle (1.5%).
- La sensibilité sur 15 minutes n'est pas reproductible (barres d'erreurs de +/- 6% pour le CO et +/- 33% pour le CO₂).
- La forme de la réponse des paliers de même puissance est différente.

La forme de la réponse ne dépend pas que du palier précédent, il y a donc d'autres facteurs d'influence. Un palier de haute température semble avoir beaucoup d'influence sur la réponse. Dans le cas du profil 2, le passage au palier 7, la haute température, semble être le facteur de modification de la réponse des autres paliers.

II.3.3 Etude du Profil 3

Le troisième profil que nous avons étudié se compose également de 12 paliers de 5 secondes avec un palier de référence à 60mW (500°C). L'allure du profil 3 est donnée sur la Figure 23 a).

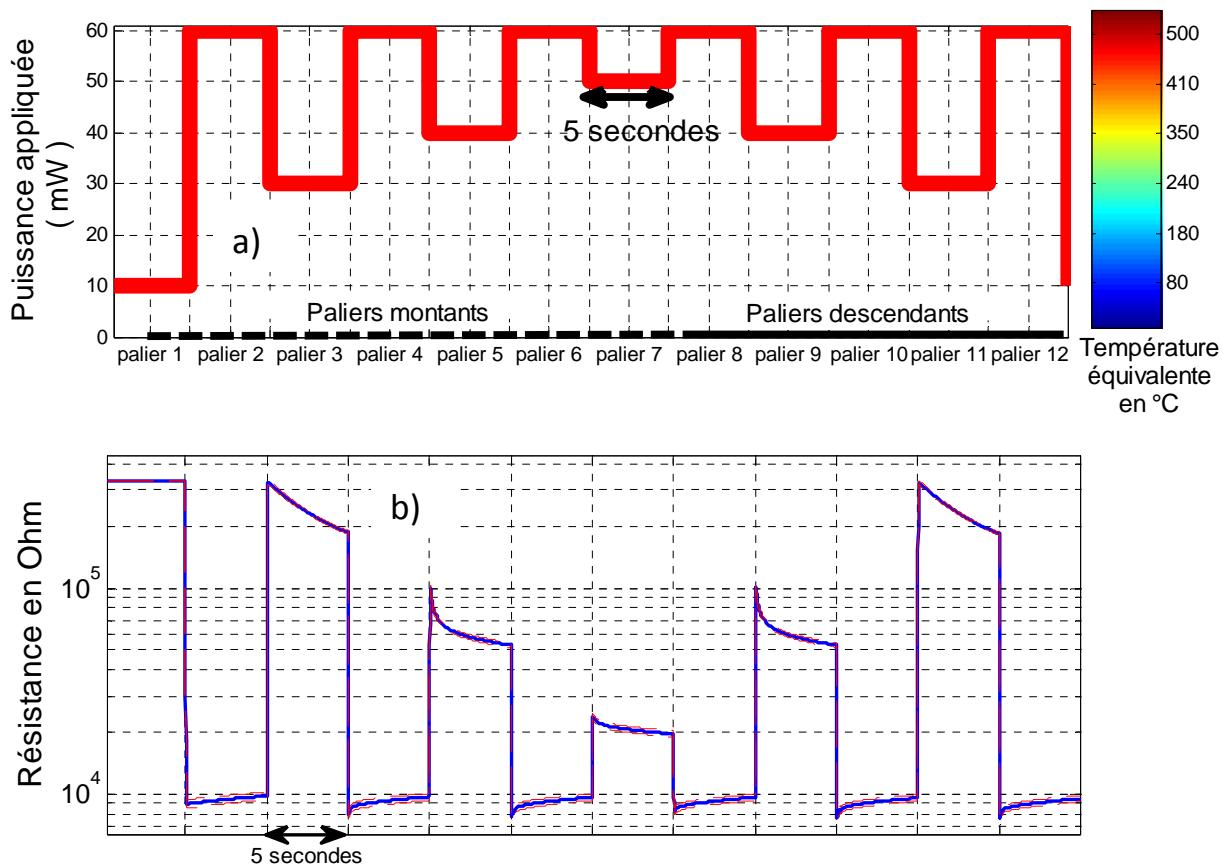


Figure 23 Profil 3 étudié, avec un palier de référence à 60mW (a)) et la réponse sous air correspondante (b)).

La réponse du capteur est reportée sur la Figure 23 b). Seul le palier 1, à 10mW, est saturé. Ce profil offre aussi une très bonne stabilisation de la réponse pendant l'heure d'observation.

Nous pouvons constater que les réponses associées aux paliers de même puissance sont bien identiques. Les paliers de même puissance (3 et 11 ou 5 et 9) ont les mêmes formes. La Figure 24 montre des écarts inférieurs à 1% entre les valeurs de sensibilité des paliers montants et descendants.

Les Réponse différentielle relative sont représentées sur la Figure 24. La sensibilité au CO est beaucoup plus importante que précédemment (facteur 10). Dans ce cas, le temps du point du palier utilisé pour le calcul est très important. La meilleure sensibilité, près de 90%, est obtenue pour 240°C

avec un temps de référence à 5 secondes (dernier point du palier). De manière générale, la température doit être comprise entre 240 et 350°C.

La sensibilité au CO₂ est aussi améliorée. Nous obtenons plus de 10% pour la température de 350°C avec un temps de référence à 2 secondes.

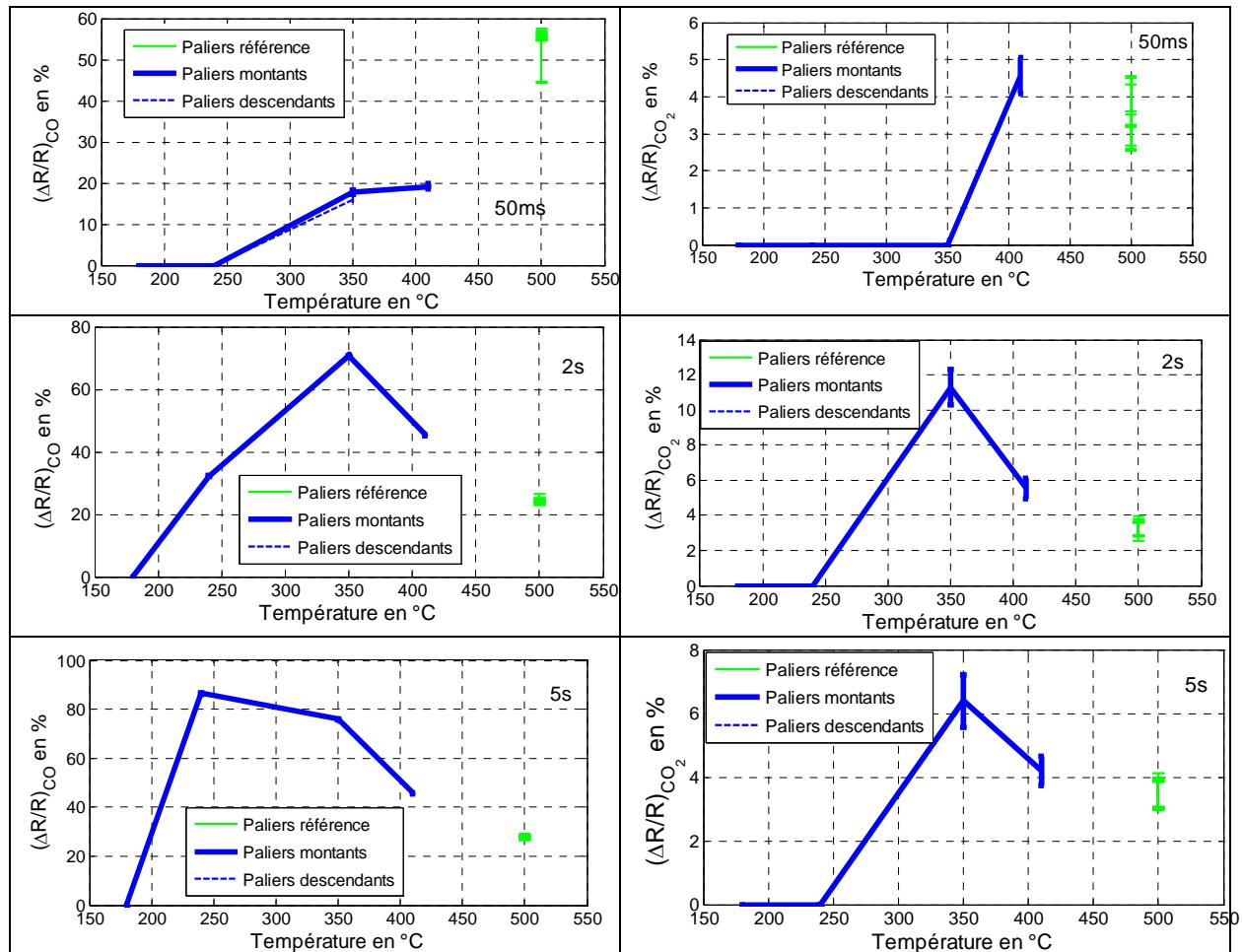


Figure 24 Réponse différentielle relative au CO et CO₂ pour différents temps de palier du profil 3.

En résumé, les performances obtenues avec le profil 3 sont les suivantes :

- La stabilité de la réponse sous air sec est très bonne.
- La sensibilité au CO est nettement améliorée (90%)
- La sensibilité au CO₂ est meilleure (10%).
- La sensibilité sur 15 minutes est bien reproductible (barres d'erreurs de +/- 1% pour le CO et +/- 17% pour le CO₂).
- La forme de la réponse des paliers de même puissance est identique.

Par contre, contrairement aux résultats obtenus à température constante, les meilleures sensibilités sont obtenues pour les basses températures du profil.

II.3.4 Choix du profil à appliquer

A. Forme du profil

A partir de l'étude des trois profils précédents, nous allons déterminer un protocole de mesure dynamique optimal. Nous savons que :

- Un palier de référence à 60mW est nécessaire.
- Les meilleures sensibilités sont pour les températures basses.
- Les meilleures sensibilités ont été calculées avec le dernier point de chaque palier.
- Il est difficile de mesurer les grandes résistances (les paliers pour des puissances inférieures à 20mW).

Nous avons choisi le profil de la Figure 25. Il y a les paliers de référence à 60mW. Nous n'avons pas utilisé de palier à 20mW car la mesure sature très souvent. De même la mesure à 50mW n'est pas insérée pour avoir un profil le plus court possible et parce que la sensibilité de ce palier n'est pas la meilleure.

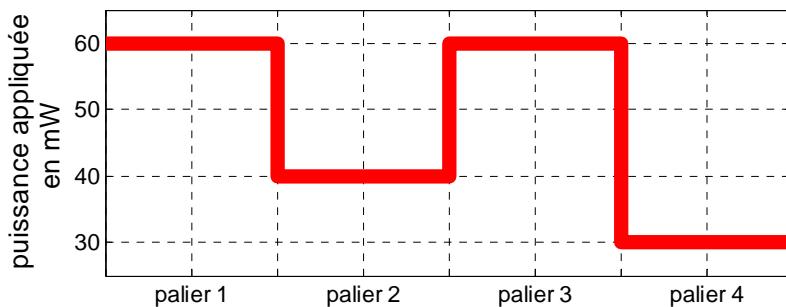


Figure 25 Profil optimal à appliquer à la résistance chauffante.

B. Durée des paliers

Nous avons étudié la durée des paliers à appliquer pour caractériser ce profil optimisé. Ce test a consisté à utiliser le profil défini dans les mêmes conditions expérimentales que les expériences précédentes. La longueur des séquences est la même et nous avons modulé le nombre de cycles et la durée des paliers. Trois longueurs de palier ont été testées : 2, 5 et 10 secondes. La sensibilité au CO pour le dernier point des paliers du profil suivant la durée est représentée sur la Figure 26.

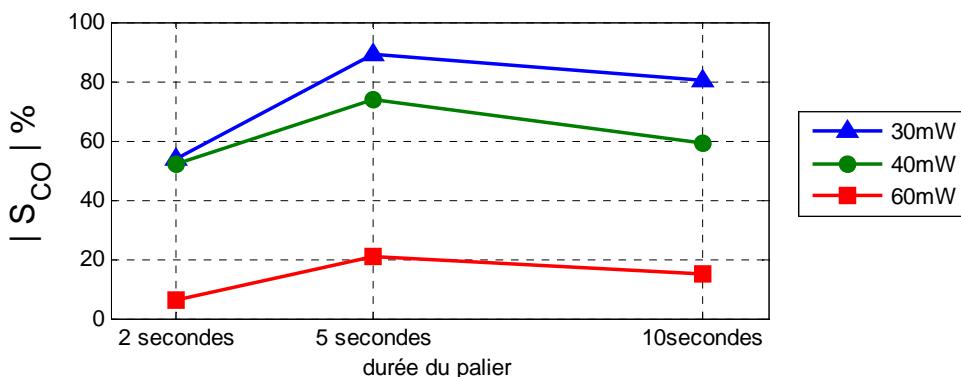


Figure 26 Sensibilité du capteur du LAAS au CO pour trois durées de palier différentes.

Le temps optimal pour la durée d'un palier est de 5 secondes. Au-delà, allonger cette durée n'améliore pas la sensibilité du capteur au CO.

L'étude de la durée des paliers sur la sensibilité au CO₂ n'a pas été faite à cause des faibles valeurs obtenues.

Il s'agit du profil utilisé pour le reste de notre travail.

III Caractérisation des capteurs avec le profil optimisé

Après l'étude du protocole de mesure des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique, nous avons défini un profil optimisé pour améliorer la sensibilité, la reproductibilité et la stabilisation de la réponse de nos capteurs.

Dans cette partie, nous allons caractériser nos capteurs avec ce type de profil en observant les temps de stabilisation et de recouvrement et de la reproductibilité à moyen terme. La dernière étude portera sur la comparaison des performances suivant la morphologie de la couche sensible.

III.1. Temps de stabilisation et de recouvrement

Le premier critère étudié porte sur le comportement du capteur en dynamique sous gaz. Il s'agit de déterminer le temps de stabilisation (passage d'une ambiance neutre à une ambiance en présence du gaz étudié) et le temps de recouvrement (retour dans une ambiance neutre. Ces notions ont été détaillées dans le Chapitre I.

La Figure 27 illustre la représentation des points de mesure utilisés pour déterminer le critère recherché. Nous avons choisi de tracer le dernier point de chaque palier, le point le plus reproductible et le meilleur pour les résultats de calcul de sensibilité.

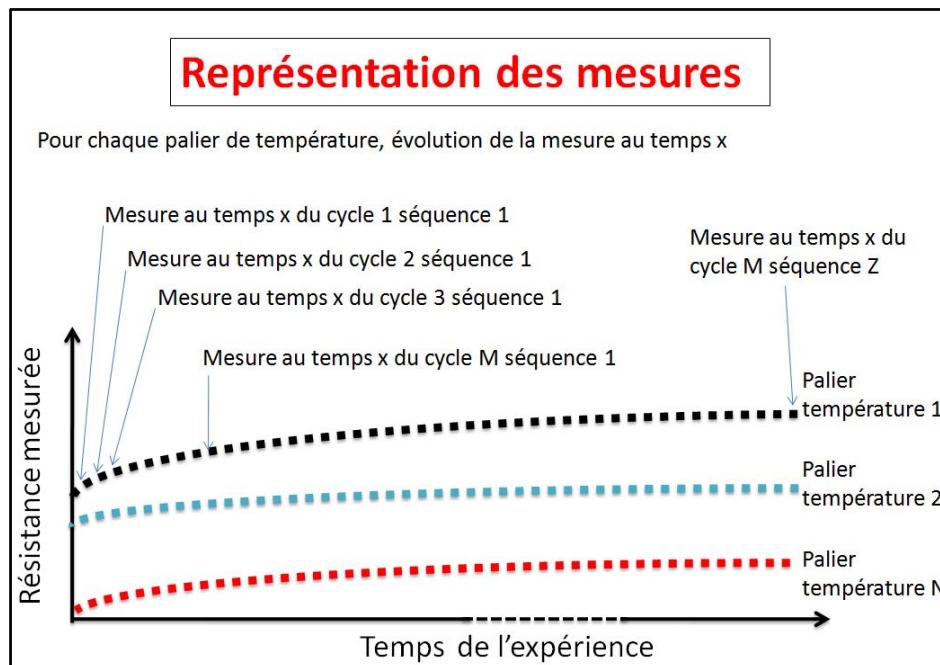


Figure 27 Représentation des mesures utilisée pour la visualisation des temps de stabilisation et de recouvrement.

Le profil optimisé a été appliqué dans les conditions expérimentales suivantes : 2heures de stabilisation sous air sec – 30 minutes sous CO 200ppm - 1heure air sec – 30 minutes CO₂ 1000ppm – 1heure air sec.

Il y a dans cette manipulation trois cycles de mesure par minutes, 90 points de mesures sur chaque palier pour 30 minutes d'expérience. L'allure des derniers points de chaque palier est montrée sur la Figure 28.

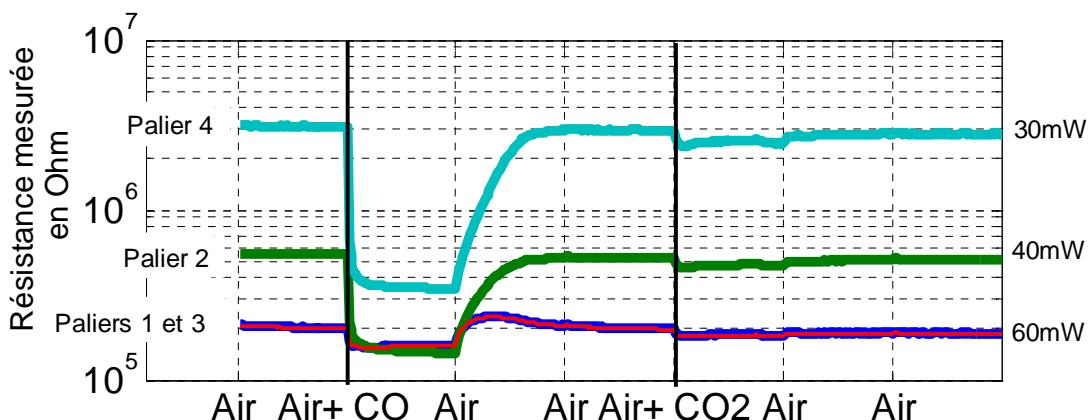


Figure 28 Tracé des derniers points de chaque palier au cours de la manipulation.

La réponse au CO est très prononcée. Après l'injection de gaz, la réponse varie significativement et se stabilise en une minute. Il s'agit du temps de stabilisation.

Le temps de recouvrement est d'autant plus long que la puissance du palier est faible. Pour le palier de 60mW la réponse retrouve la ligne de base au bout de 2 minutes. Pour 40mW, le temps est de 7 minutes et pour 30mW de 10 minutes.

Les capteurs de gaz à base de SnO₂ sont peu réactifs au CO₂. Il y a une réponse faible, une baisse de résistance de l'ordre de 5 à 10%. Elle est d'autant plus importante que la température du palier est basse. Le temps de réponse et le temps de recouvrement sont très rapides (inférieur à 1 minute).

III.2. Reproductibilité sous gaz « à moyen terme »

Pour l'étude de reproductibilité « à moyen terme », nous avons répété la manipulation décrite précédemment, pendant quatre fois. Les deux premières séries de manipulation sont espacées d'un jour. Plusieurs mesures ont été faites et nous avons représenté sur la Figure 29 la valeur moyenne avec des barres d'erreur pour afficher la dispersion sur la série. Les autres mesures ont été effectuées respectivement 13 et 17 jours après.

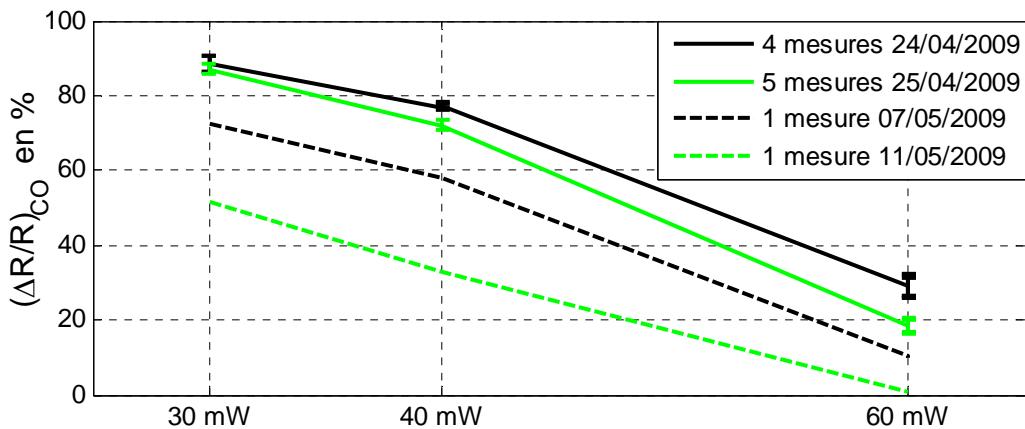


Figure 29 Evolution de la sensibilité d'un capteur du LAAS au CO sur 2 semaines.

Entre chaque expérience, le capteur a été laissé au repos, à l'intérieur de l'enceinte de mesure pour éviter au maximum les effets du conditionnement et l'exposition à des gaz polluants.

Sur une série de mesure, la reproductibilité est très bonne avec une dispersion des valeurs de moins de 5%. Les mesures espacées de un jour

donne des valeurs de sensibilité au CO quasi identiques, notamment à 30mW. Par contre, les performances diminuent significativement avec le temps. Nous proposons des hypothèses pour expliquer cette dérive à moyen terme :

- Les capteurs de gaz à base d'oxyde nécessitent d'être toujours en fonctionnement pour limiter la dérive des performances. Une période de non-utilisation entraîne une modification du fonctionnement du capteur.
- Ou les capteurs de gaz nécessitent un temps de stabilisation plus important que celui appliqué pour retrouver des performances plus proches dans le temps.

Ce problème déjà rencontré devra être étudié dans l'objectif d'une industrialisation du capteur.

La sensibilité au CO₂ étant faible (moins de 10%), nous n'avons pas étudié sa reproductibilité sur le moyen terme.

III.3. Comparaison des performances en fonction de la morphologie des couches sensibles

Dans cette dernière étude, nous allons comparer les performances de deux types de couches sensibles de morphologie différente sous CO et CO₂, avec le profil thermique optimisé.

III.3.1 Les couches utilisées

Les deux capteurs choisis pour cette étude sont :

- Capteur du LAAS, avec une couche de SnO₂ nanoparticulaire (déposée par la LCC). La couche est très poreuse.
- Capteur Mics 2610, avec une couche de SnO₂ déposée par sputtering. Cette couche étant fine et compacte, nous permettra de voir l'influence de la morphologie sur les propriétés de détection.

Pour pouvoir bien comparer les performances, nous les avons fait fonctionner à la même température. Les plateformes chauffantes du capteur

industriel étant différente de la notre, il est nécessaire d'ajuster les puissances de commande de la résistance chauffante.

Pour obtenir 500°C, il est nécessaire d'appliquer 92mW sur la résistance chauffante du capteur Mics, contre 60mW pour le capteur du LAAS (Figure 30). Cet écart est dû à une différence de géométrie et de matériau pour la résistance chauffante (Polysilicium pour le capteur Mics et Platine pour le capteur du LAAS).

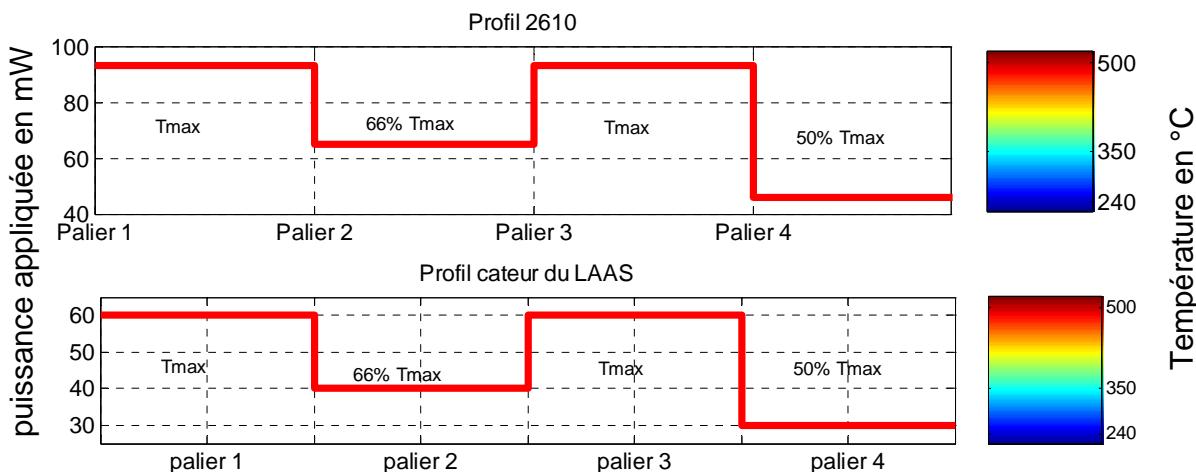


Figure 30 Puissances et températures équivalentes utilisées pour les différents capteurs.

III.3.2 Les sensibilités

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes pour tous les capteurs et sont identiques aux manipulations faites dans ce Chapitre. Les calculs de sensibilité sont faits suivant l'équation 2 (réponse différentielle relative).

Les résultats pour le SnO₂ nanoparticulaire ont été obtenus à partir de mesures étalées sur 17 jours sur un seul capteur. Il s'agit des mesures utilisées pour l'étude de reproductibilité à moyen terme. Les valeurs exposées pour le SnO₂ « sputtering » ont été obtenues à partir de mesures faites sur quatre capteurs différents.

Pour toutes ces séries de mesures, nous affichons la valeur moyenne avec les barres d'erreurs pour traduire la dispersion autour des valeurs calculées.

A. Le CO

La Figure 31 représente les sensibilités moyennes au CO des deux types de couche sensible, avec les barres d'erreur associées.

Pour le SnO₂ nanoparticulaire, la réponse différentielle relative (équation 2) est d'autant plus importante que la température est basse. Le maximum est atteint pour 50% de Tmax avec 80% +/-10%.

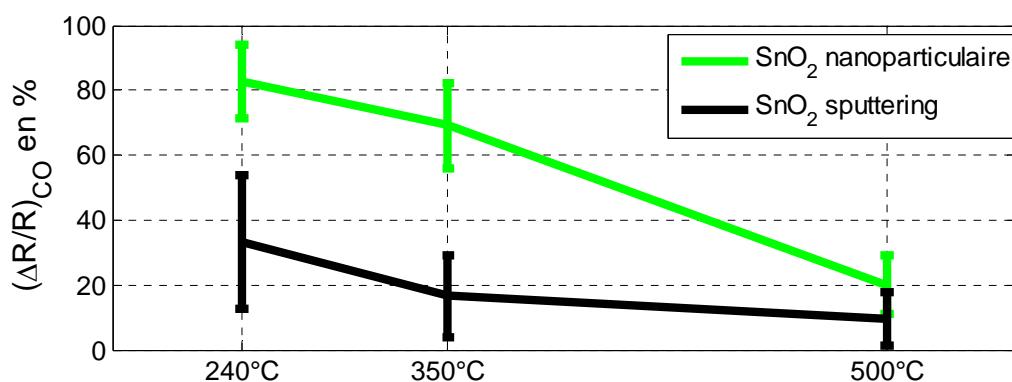


Figure 31 Comparaison de la sensibilité au CO des différentes couches sensibles en fonction de la température.

Le SnO₂ « sputtering » n'a pas une bonne sensibilité. Le maximum est atteint pour 50% de Tmax avec une valeur de 30% +/- 20%. La dispersion autour des quatre capteurs utilisée est très élevée. La valeur de sensibilité pour le palier à Tmax est autour de 10-20% comme pour le SnO₂ nanoparticulaire.

La comparaison des morphologies de SnO₂ nous donne :

- Les capteurs à base de couches sensibles nanoparticulaires offrent de bien meilleures sensibilités (>80%) que les couches compactes (<40%).
- La sensibilité au CO à 500°C est faible (au dessous de 20%).
- La meilleure sensibilité est pour le palier à 240°C.

L'écart entre les quatre capteurs (entre +/- 10 et 20%) est important. Pour des capteurs industriels, cela prouve que suivant l'historique des capteurs (temps d'utilisation, gaz d'exposition, ...), les performances d'une même couche peuvent être très affectées.

B. Le CO₂

Les résultats de l'étude de la sensibilité au CO₂ sont reportés sur la Figure 32. Nous voyons que la morphologie ou la nature de la couche sensible

n'améliore pas la sensibilité à ce gaz, même si là encore les couches nanoparticulaires très poreuses présentent une meilleure sensibilité. Malheureusement, les barres d'erreur montrent que ces résultats ne sont pas suffisamment reproductibles pour tirer des conclusions sur les performances.

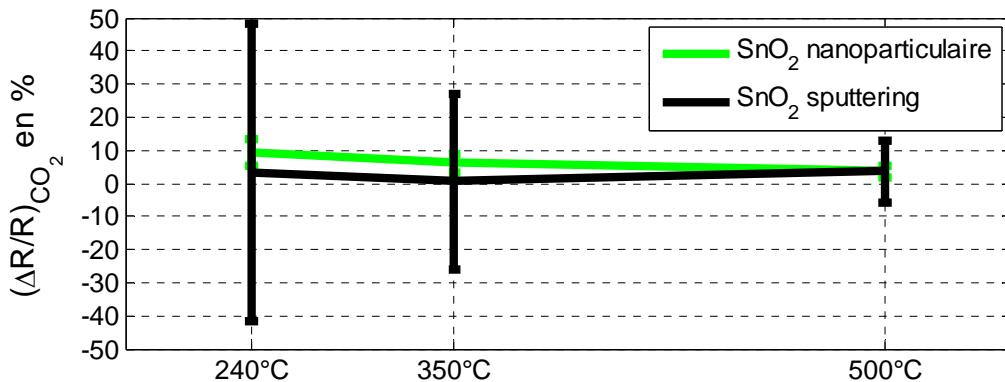


Figure 32 Comparaison de la sensibilité au CO₂ des différentes couches sensibles en fonction de la température.

Nous pouvons dire que les couches d'oxyde métallique ne réagissent quasiment pas avec le CO₂ conformément avec la bibliographie [2-6], bien qu'il soit connu qu'il y ait une petite interaction à basse température, difficilement détectable et qui s'atténue en présence d'humidité [4].

En général, l'utilisation d'un tel matériau nécessite l'ajout de dopant pour améliorer la détection du CO₂. Le plus connu pour le SnO₂ est le Lanthane [7-10]. La sensibilité peut être améliorée jusqu'à 80% en ambiance sèche [7]. L'humidité reste malgré tout un interférent important qui rend cette détection très difficile.

Conclusions du Chapitre II

Dans ce Chapitre, nous avons caractérisé des capteurs du LAAS, à base de SnO₂ nanoparticulaire. Cette étude a mené à un protocole de mesure qui améliore la sensibilité, la stabilité et la reproductibilité des réponses de nos capteurs de gaz.

Pour cela, nous avons développé un banc de mesure adapté aux acquisitions rapides souhaitées pour notre étude. En effet, suite aux travaux précédents, nous nous sommes basés sur l'utilisation d'un protocole dynamique avec des créneaux de température et l'enregistrement d'un point toutes les 4ms. Le développement du banc et des outils informatiques nécessaires ont fait l'œuvre d'un travail important et ont permis d'effectuer toutes nos caractérisations et analyses en fin de thèse.

La comparaison entre le mode isotherme et le mode dynamique a montré des différences fondamentales au niveau des phénomènes mis en jeu. Lors d'un transitoire thermique, il y a des phénomènes dus à l'électronique de commande qui affecte la réponse pendant 50ms. Après, suivant la température et le conditionnement du capteur, ce sont des phénomènes dus à la chimie et la diffusion qui prennent le pas.

A partir d'une étude de différents profils en créneau de température, nous avons défini un profil optimal pour avoir des temps courts de mesure et une bonne reproductibilité des réponses. Il a été caractérisé au niveau des temps de réponse et de recouvrement et de la reproductibilité à moyen terme. Les performances obtenues en termes de sensibilité au CO sont bien meilleures que le mode isotherme ($S_{COmax} = 80\%$ au lieu de 30%).

Une comparaison entre différentes morphologie de couche de SnO₂ a permis de vérifier qu'une couche poreuse a une meilleure sensibilité au CO (>80%) qu'une couche compacte (<40%).

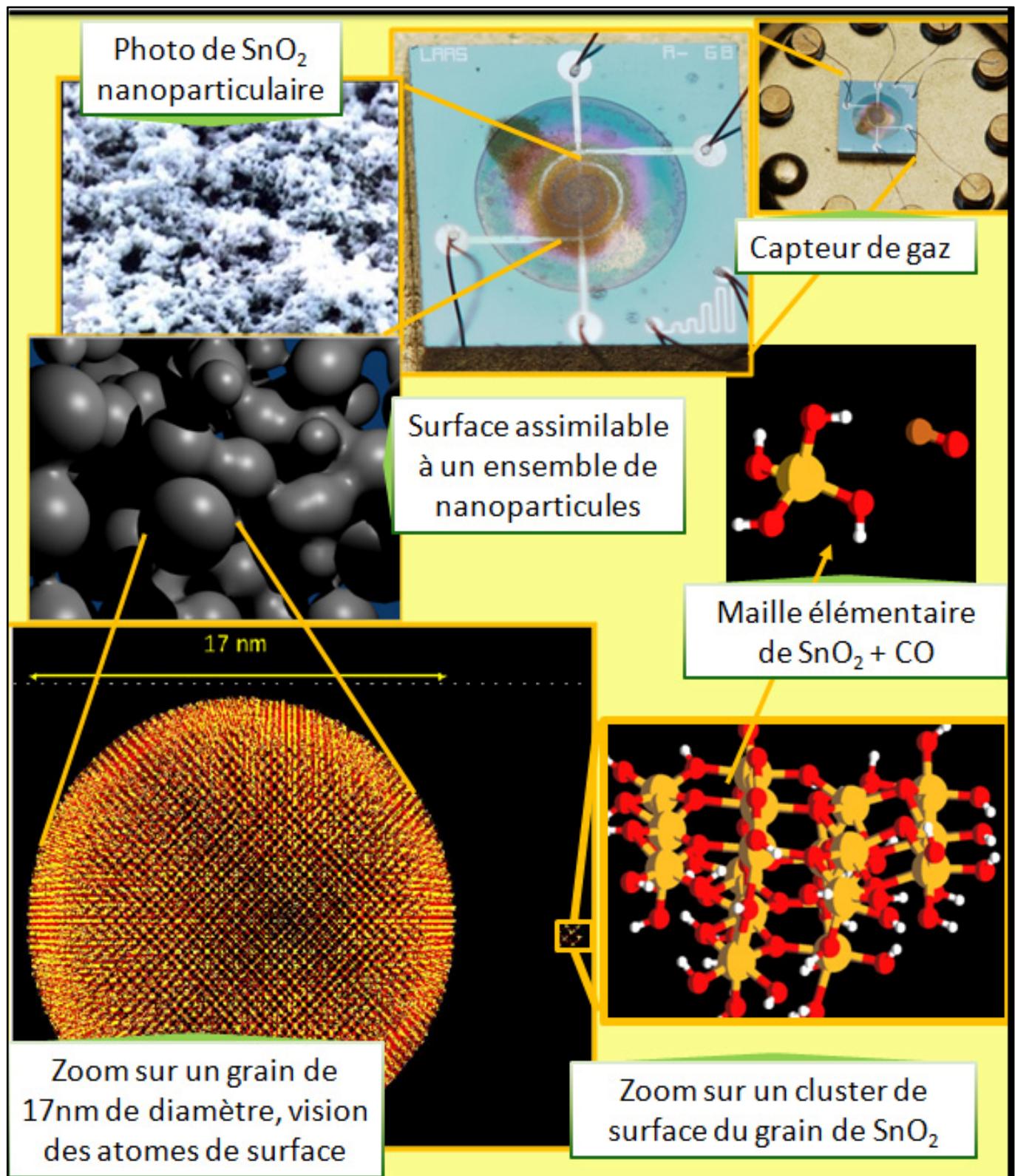
La réponse du SnO₂ au CO₂ est très faible (<10%). Cette caractéristique est reconnue dans la littérature et nous allons essayer d'apporter des éléments de compréhension dans notre prochain Chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

1. F.Parret: **Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire.** Université Paul Sabatier, 2006. Thesis.
2. P.G.Harrison EWT: **Tin Oxide Surfaces: Part 4.** *JChemSoc, Faraday Trans* 1977, **1873**:2597-2603. Journal Article.
3. P.G.Harrison BMM: **Tin Oxide Surfaces.** *JChemSoc, Faraday Trans* 1984, **80**:1357-1365. Journal Article.
4. J.Tamaki MA, C.Xu: **Conductivity change of SnO₂ with CO₂ adsorption.** *Chemistry letters* 1990:1243-1246. Journal Article.
5. Matthias Batzill UD: **the surface and materials science of tin oxide.** *Progress in surface Science* 2005:47-154. Journal Article.
6. M.Melle-Franco GP, A.V.Chadwick: **Cluster and periodic ab initio calculations on the adsorption of CO₂ on the SnO₂ (110) surface.** *Surface Science* 2001, **478**:25-34. Journal Article.
7. T.Yoshioka NM, M.Iwamoto: **La₂O₃-loaded SnO₂ element as a CO₂ gas sensor.** *Chemistry letters* 1991:1249-1252. Journal Article.
8. N.Mizuno TY, K.Kato et al: **CO₂ sensing characteristics of SnO₂ element modified by La₂O₃.** *Sensors and Actuators B* 1993, **13-14**:473-475. Journal Article.
9. A.Marsal ACJRM: **Study of the CO and humidity interference in La doped tin oxide CO₂ gas sensor.** *Sensors and Actuators B* 2003, **94**:324-329. Journal Article.
10. D.H.Kim JYY, H.C.Park et al: **CO₂ sensing characteristics of SnO₂ thick film by coating lanthanum.** *Sensors and Actuators B* 2000, **62**:61-66. Journal Article.

Chapitre III :

Modélisation physique



CHAPITRE III : MODÉLISATION PHYSIQUE	127
I. PRESENTATION DE LA METHODE	130
II. CALCULS AB-INITIO	132
II.1. <i>Définition de la surface</i>	133
II.2. <i>Les réactions chimiques et les énergies d'activation du modèle</i>	134
II.2.1 Généralités	134
II.2.2 Les réactions du modèle.....	135
II.2.3 Détail d'une réaction chimique du modèle	137
II.3. <i>Les transferts de charges</i>	138
II.4. <i>Conclusions sur les calculs ab-initio</i>	140
III. CINETIQUE DE REACTION	140
III.1. <i>Les constantes de vitesse</i>	141
III.1.1 Les mécanismes d'adsorption	142
III.1.2 Les mécanismes de surface	143
III.1.3 Récapitulatif des constantes de vitesse	143
III.2. <i>Ecriture des équations différentielles de cinétique</i>	145
III.2.1 Equations différentielles de cinétique pour une réaction	145
III.2.2 Equations différentielles de la cinétique globale	146
IV. UTILISATION DU MODELE	147
IV.1. <i>Initialisation des variables du modèle</i>	147
IV.1.1 Les espèces de surface et les espèces intermédiaires.....	148
IV.1.2 Les espèces gazeuses et les températures.....	148
IV.1.3 Les sites de surface.....	148
IV.2. <i>Cinétique d'un capteur de gaz à température constante</i>	149
IV.2.1 Conditions de simulation.....	149
IV.2.2 Variation de la concentration des espèces.....	150
IV.2.3 Transfert de charges.....	152
IV.2.4 Détails des résultats de simulation.....	153
A. O ₂ seul	153
B. CO seul	153
C. CO + O ₂	154
D. CO ₂ seul	154
E. CO ₂ + O ₂	154
IV.2.5 Résumé	155
IV.3. <i>Comparaisons avec des résultats expérimentaux</i>	155
IV.3.1 Les conditions expérimentales et de simulation	156
IV.3.2 Confrontation mesures expérimentales/simulation	157
IV.3.3 Simulation de la variation des espèces en surface	159
V. PERSPECTIVES DE NOTRE MODELE PHYSIQUE	162
V.1. <i>Amélioration du modèle</i>	162
V.2. <i>Vers un modèle comportemental</i>	164
CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	166
BIBLIOGRAPHIE	168

Nous abordons dans cette partie la modélisation dite physique de nos capteurs de gaz avec une couche sensible de SnO₂ nanoparticulaire. Cette approche, peu abordée dans la littérature, permet d'effectuer une recherche « amont » dans le but d'étudier les mécanismes réactionnels et les cinétiques d'adsorption et de désorption de gaz à la surface du matériau sensible.

Les objectifs visés par cette modélisation sont :

- La détermination des processus physico-chimiques et la compréhension des interactions gaz/matériau entrant en jeu lors de la détection des gaz sur la surface de la couche sensible du capteur.
- La création d'un modèle permettant de reproduire le principe des dynamiques de fonctionnement de notre capteur de gaz en fonction des conditions extérieures (Température, Pression, Humidité, Concentration des gaz, ...).

Le but de cette approche est de réunir suffisamment d'informations physiques, électroniques et chimiques pour être capable d'interpréter les résultats expérimentaux.

Ce travail a été mené dans le cadre du projet de recherche « APROCH-CO₂ »¹ regroupant des compétences en dynamique moléculaire, en chimie de surface, chimie organométallique, électronique et mesures expérimentales sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques nanoparticulaires.

I. Présentation de la méthode

La méthode générale que nous avons choisie est basée sur une stratégie multi-échelles « bottom-up ». Il s'agit d'utiliser plusieurs méthodes suivant une échelle de taille croissante. Pour chaque taille considérée, nous aurons un code logiciel adapté et nous aborderons des notions physico-chimiques différentes. Ces méthodes d'analyses numériques seront donc imbriquées les unes avec les autres pour tenter d'expliquer le comportement macroscopique du capteur.

Pour un capteur de gaz à base d'oxyde métallique, les mécanismes sont très nombreux et il existe trois échelles d'étude. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 1, il existe l'échelle atomique, qui représente la plus petite échelle d'étude de l'interaction gaz/surface. L'échelle macroscopique concerne

¹ Titre du projet : Analyse des PROcessus CHimiques de surface pour la détection de gaz ; application à la détection de CO₂. Projet interne LAAS (2006-2008) associant 3 groupes de recherche : M2D et N2IS du LAAS et NCO du LCC-CNRS.

Chapitre III : Modélisation physique

l'étude de la conduction globale du matériau. L'échelle intermédiaire, appelée mésoscopique, permet par exemple l'étude de la conduction entre les grains ou du couplage entre les effets de surface et le volume des grains.

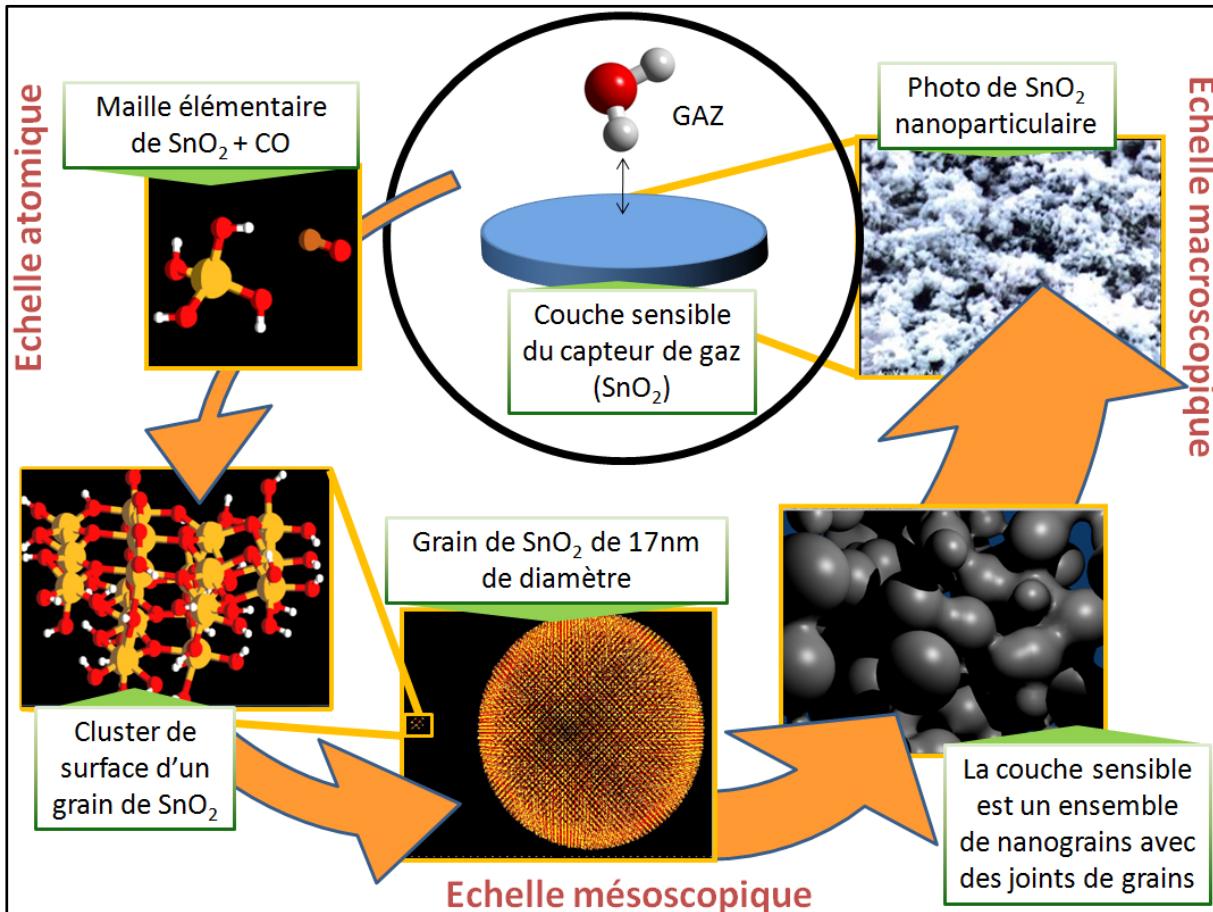


Figure 1 Les différentes échelles de la modélisation "Bottom-up" d'un capteur de gaz à oxyde métallique nanoparticulaire.

Dans notre cas, notre stratégie multi-échelles comprend (Figure 2) :

- *Echelle atomique* ; le système est étudié à l'échelle à laquelle les réactions chimiques ont lieu. Le point de départ de notre modélisation est l'identification des réactions chimiques à la surface de la couche sensible du capteur. Pour cette modélisation appelée « ab-initio », un logiciel de calcul DFT² a été utilisé³, permettant de connaître les mécanismes réactionnels en termes de structures, d'énergies d'activation et de transfert de charges.
- *Surface du capteur* ; les cinétiques des mécanismes des réactions physico-chimiques sont traduites sous forme d'équations

² Density Functional Theory : Théorie de la Fonctionnelle Densité, méthode pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

³ Méthode de calcul développée sur « Turbomole » ; logiciel de mécanique quantique utilisé par l'équipe d'Alain Estève du LAAS-N2IS. [1]

différentielles et implémentées dans un solveur. Le système obtenu constitue un modèle représentatif du fonctionnement de la surface de nos capteurs de gaz. L'activité en termes de variation de concentration des espèces en fonction des paramètres expérimentaux de mesure (pression du gaz, composition de l'atmosphère gazeuse, température du capteur et température du gaz) peut être simulée.

- *Expériences.* Le développement et la validation du modèle nécessitent de s'appuyer sur des mesures expérimentales. Des caractérisations sont indispensables pour tenter de valider nos simulations et vérifier la fiabilité du modèle ; ce sont les résultats exposés au chapitre II.

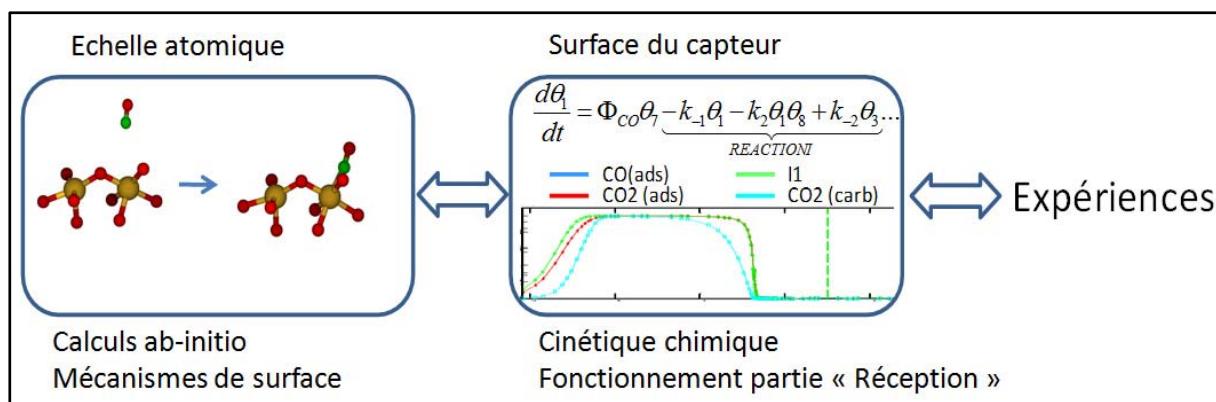


Figure 2 Les étapes de notre modélisation physique.

II. Calculs ab-initio

Pour comprendre les mécanismes locaux qui se produisent à la surface de la couche sensible de notre capteur de gaz, nous nous plaçons à l'échelle de ces mécanismes : l'échelle atomique. Pour cette étude, le logiciel de calculs DFT (Turbomole) a été utilisé pour :

- L'identification des réactions de surface et leurs énergies d'activation.
- La détermination des transferts de charges en surface lors des différentes réactions.

Les calculs DFT vont nous permettre de décrire très précisément la structure électronique de base de la couche sensible du capteur. Néanmoins, cette méthode est très lourde en calculs et le système simulé doit être limité à une centaine d'atomes⁴. Comme le montre la Figure 1, un cluster d'une telle

⁴ Il s'agit d'un ordre de grandeur. Au-delà d'une certaine limite, les temps de calculs et les ressources informatiques nécessaires sont trop importants.

taille ne représente qu'une infime partie de notre système complet. Ce n'est qu'un petit morceau de surface d'un nanograin, lui-même une petite entité de la couche sensible complète. Cette première approche nous renseignera donc sur les mécanismes localisés de base.

II.1. Définition de la surface

Définir une surface est très difficile. Il s'agit de l'endroit où la périodicité du cristal s'arrête. La surface peut présenter plusieurs plans cristallins différents, de la rugosité plus ou moins importante, ... Avec notre approche, nous approximons la surface à un cluster d'une centaine d'atomes, sans rugosité, avec un seul plan cristallin, comme le montre la Figure 3.

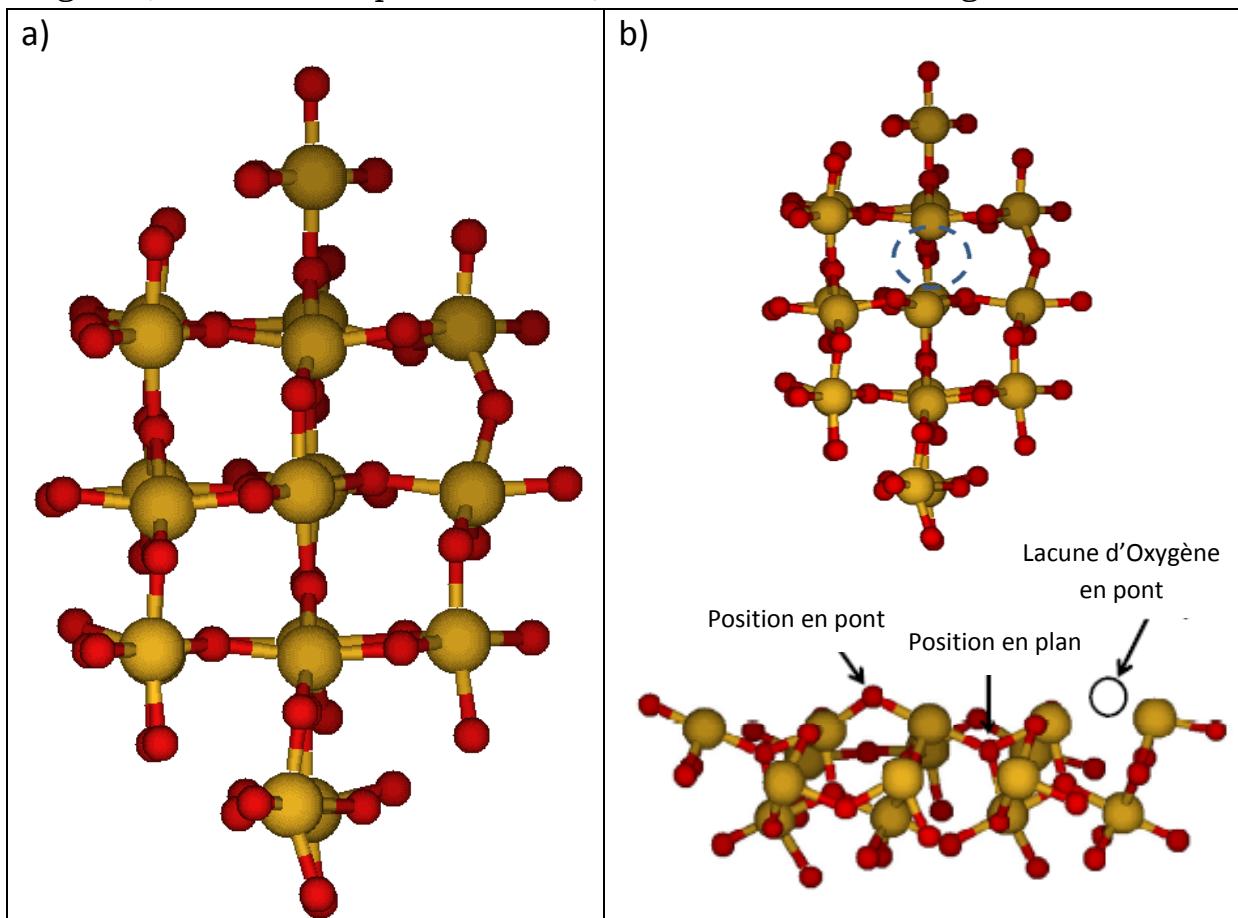


Figure 3 Cluster utilisé pour la représentation de la couche sensible de SnO_2 du capteur de gaz. Les petits atomes représentent l'Oxygène et les gros l'étain. a) Surface (vue de dessus) sans lacune $\text{Sn}_{18}\text{O}_{59}$. b) Surface (vue de dessus et de profil) avec une lacune d'oxygène représentée par la zone en pointillés. $\text{Sn}_{18}\text{O}_{58}$.

Ainsi, la cellule représentative de la couche sensible de SnO_2 modélisée est notée $\text{Sn}_{18}\text{O}_{59}$. Elle est composée de deux couches dont une de surface comportant 11 atomes d'étain et 30 atomes d'oxygène, soit $\text{Sn}_{11}\text{O}_{30}$. Cette couche de surface ainsi définie apparaît suffisante pour permettre de réaliser

l'adsorption d'une molécule et assez grande pour les réactions de plusieurs espèces adsorbées entre elles. Dans notre étude, la présence de lacunes a aussi été prise en compte.

La surface avec le plan cristallin (110) est la plus étudiée dans la bibliographie, tant théoriquement qu'expérimentalement [2, 3]. Elle est très favorable à la relaxation de surface lors de la création d'une lacune. Au contraire, la surface (101) permet plus facilement la présence de lacunes en surface, elle est plus stable pour la réduction de surface, ce qui est plus proche de la réalité. **C'est le plan cristallin que nous choisissons pour notre étude.**

Un calcul ab-initio se fait par minimisation de l'énergie du système [4]. Une géométrie ou un emplacement d'une molécule sur la surface sont proposés et le calcul nous renseigne si la conformation est probable ou non.

A l'aide de cette surface modélisée et du logiciel DFT, nous avons pu étudier l'adsorption de l'eau et de l'oxygène, l'influence des lacunes et les réactions avec le CO et le CO₂.

II.2. Les réactions chimiques et les énergies d'activation du modèle

II.2.1 Généralités

Une réaction chimique est une transformation de la matière. Comme le montre l'équation 1, les espèces (atomes, ions, molécules, ...) A et B se consomment (ce sont les réactifs), pour former le produit C de la réaction chimique.



Une réaction chimique nécessite de mettre les réactifs en présence, dans des conditions thermodynamiques appropriées. En général, il y a une barrière d'énergie à franchir, c'est-à-dire qu'il faut apporter de l'énergie aux réactifs pour obtenir les produits de la réaction. Cette barrière est appelée « énergie d'activation » (notée ΔE_1 sur la Figure 4). Elle représente l'énergie minimale à apporter pour amorcer la réaction.

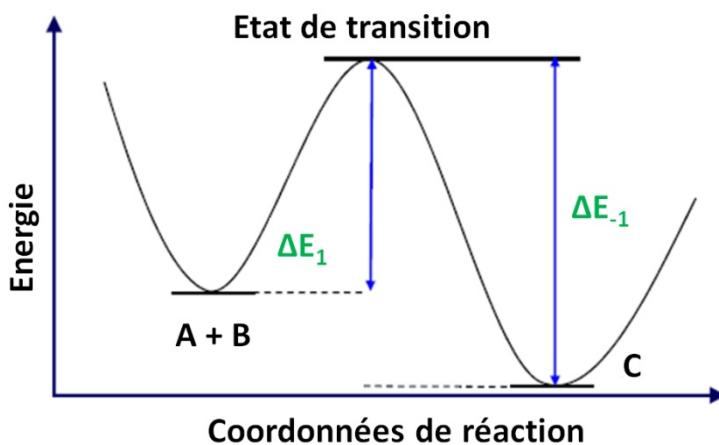


Figure 4 Principe d'une réaction chimique. Les réactifs A et B forment le produit C si on fournit au système au moins l'énergie d'activation ΔE_1 . On forme un système ainsi plus stable car énergétiquement plus faible. Le produit C peut se dissocier si on lui fournit l'énergie d'activation inverse ΔE_{-1} , plus importante que la précédente.

Dans la plupart des cas, une réaction chimique est réversible et peut se dérouler dans l'autre sens, c'est-à-dire que les produits peuvent se dissocier pour reformer les réactifs (C en A+B) avec un apport d'énergie généralement plus important, noté ΔE_{-1} sur la Figure 4. La différence entre ΔE_1 et ΔE_{-1} représente l'enthalpie de réaction (notée ΔH) qui permet de déterminer la variation de l'énergie du système après réaction.

Après ces rappels, nous allons pouvoir définir les réactions chimiques de notre modèle.

II.2.2 Les réactions du modèle

Nous avons travaillé sur les réactions du CO et du CO₂ sur la surface du SnO₂, en présence ou non d'humidité. Nous avons identifié différentes espèces de surface et différents mécanismes réactionnels avec les calculs ab-initio. Le système d'équations utilisé prend en compte les considérations suivantes :

- Les espèces présentes dans la phase gazeuse sont CO(g), CO₂(g), O₂(g) et H₂O(g).
- Les molécules dans la phase gazeuse peuvent s'adsorber sur la surface du capteur.
- Les molécules adsorbées peuvent :
 - Réagir entre elles.
 - Réagir avec les atomes du réseau.
- Les réactions sont supposées réversibles.
- Les énergies d'activation sont exprimées en J.mol⁻¹.
- Les réactions sont décomposées en leurs principales étapes.

Le Tableau 1 montre les différentes équations implémentées dans notre modèle, définies par le logiciel DFT. Nous rappelons que plus l'énergie d'activation est faible, plus la réaction est « facile » à réaliser.

Tableau 1 Réactions générales de surface identifiées. Les valeurs des énergies d'activation dans le sens direct (lecture des réactions de gauche à droite) et dans le sens de la réaction retour (lecture des réactions de droite à gauche) sont données en J.mol⁻¹

	Réaction	ΔE_i	ΔE_{-i}	Description et remarques
REACTION GENERALE I : CO gazeux sur la surface				
R.I.a	$CO(g) + Sn(rés) \leftrightarrow CO(ads)$	0	53668	Adsorption
R.I.b	$CO(ads) + O(rés) \leftrightarrow I_1$	43892	58395	
R.I.c	$I_1 \leftrightarrow CO_2(ads) + V$	23252	98416	Réduction de la surface
REACTION GENERALE II : CO₂ gazeux sur la surface				
R.II.a	$CO_2(g) + Sn(rés) \leftrightarrow CO_2(ads)$	0	20917	Adsorption
R.II.b	$CO_2(ads) + O(rés) \leftrightarrow CO_2(carb)$	29617	43317	
REACTION GENERALE III : O₂ gazeux sur une lacune notée V de la surface				
R.III	$O_2(g) + V \leftrightarrow \underbrace{O_2(ads)}_{peroxy}$	0	105804	Adsorption
REACTION GENERALE IV : H₂O sur la surface				
R.IV	$H_2O(g) + Sn(rés) + O(rés) \leftrightarrow \underbrace{OH(ads) + H(ads)}_{H_2O(ads)}$	0	155681	Adsorption dissociative
REACTION GENERALE V : O₂ adsorbé avec CO adsorbé sur la surface				
R.V	$CO(ads) + \underbrace{O_2(ads)}_{peroxy} \leftrightarrow CO_2(ads) + O(rés)$	43289	411516	
REACTION GENERALE VI : OH adsorbé avec CO adsorbé sur la surface				
R.VI.a	$H_2O(ads) + CO(ads) \leftrightarrow I_2$	46313	64649	
R.VI.b	$I_2 \leftrightarrow CO_2(ads) + H_2O(ads) + V$	23252	77340	
REACTION GENERALE VII : O₂(ads) avec V				
R.VII	$O_2(ads) + V \leftrightarrow O(rés) + O(rés)$	42556	245058	Ré oxygénation de la surface

A la vue de ce tableau, nous pouvons souligner plusieurs détails en accord avec la bibliographie :

- O₂ s'adsorbe préférentiellement sur une lacune (réaction III)[3, 5].
- O₂ peut exister sous forme moléculaire et dissociative (réaction III et VII)[3, 5].
- L'adsorption de H₂O se fait sous forme d'un complexe OH(ads) et H(ads) (réaction IV)[3, 5].
- Le CO peut réagir avec l'Oxygène moléculaire ou dissocié ou l'eau en surface (réactions I, V et VII)[3, 5].
- Le CO s'adsorbe préférentiellement sur les sites Sn (réaction I.a)[3, 6].

- Les espèces intermédiaires I_1 et I_2 sont des carbonates bidentates en pont, comme les familles d'espèces identifiées par spectroscopie infrarouge[6, 7].

Le modèle physique développé présente beaucoup de corrélations avec la bibliographie. Aucune étude sur l'adsorption ou la réaction du CO₂ avec une surface de SnO₂ (101) n'existe [3]. Ce travail est donc très novateur et constitue une très bonne base pour le travail de compréhension que nous proposons. Nous allons détailler les informations du tableau et l'interprétation d'une réaction chimique.

II.2.3 Détail d'une réaction chimique du modèle

Pour illustrer les détails des résultats obtenus avec le logiciel, nous nous appuyons sur la réaction R.I du CO avec la surface de SnO₂, représentée sur la Figure 5. Les autres réactions sont présentées en Annexe V.

Les calculs ont été effectués sur le cluster porté sur la Figure 3 mais pour des soucis de représentation nous ne montrons que deux cellules élémentaires et non le cluster entier. Nous rappelons quelques ordres de grandeurs pour se familiariser avec l'unité utilisée : J.mol⁻¹.

- Liaisons de faible énergie (Van der Waals) : entre 0.5 et 30kJ.mol⁻¹
- Liaisons de forte énergie (covalente, métallique, ionique) : >100kJ.mol⁻¹

Les énergies au dessus de 30kJ.mol⁻¹ sont donc importantes et au dessus de 100kJ.mol⁻¹ deviennent très fortes.

Au début de la réaction, la molécule de CO et la surface de SnO₂ sont éloignées. Ensuite, la molécule de CO s'adsorbe en surface sur un site Sn du réseau. Cette adsorption ne nécessite pas d'énergie entre les deux entités. Il y a une énergie de liaison moyenne de 53kJ.mol⁻¹, nous sommes dans le cas d'une chimisorption.

Le CO adsorbé peut former un intermédiaire réactionnel I_1 plus stable.

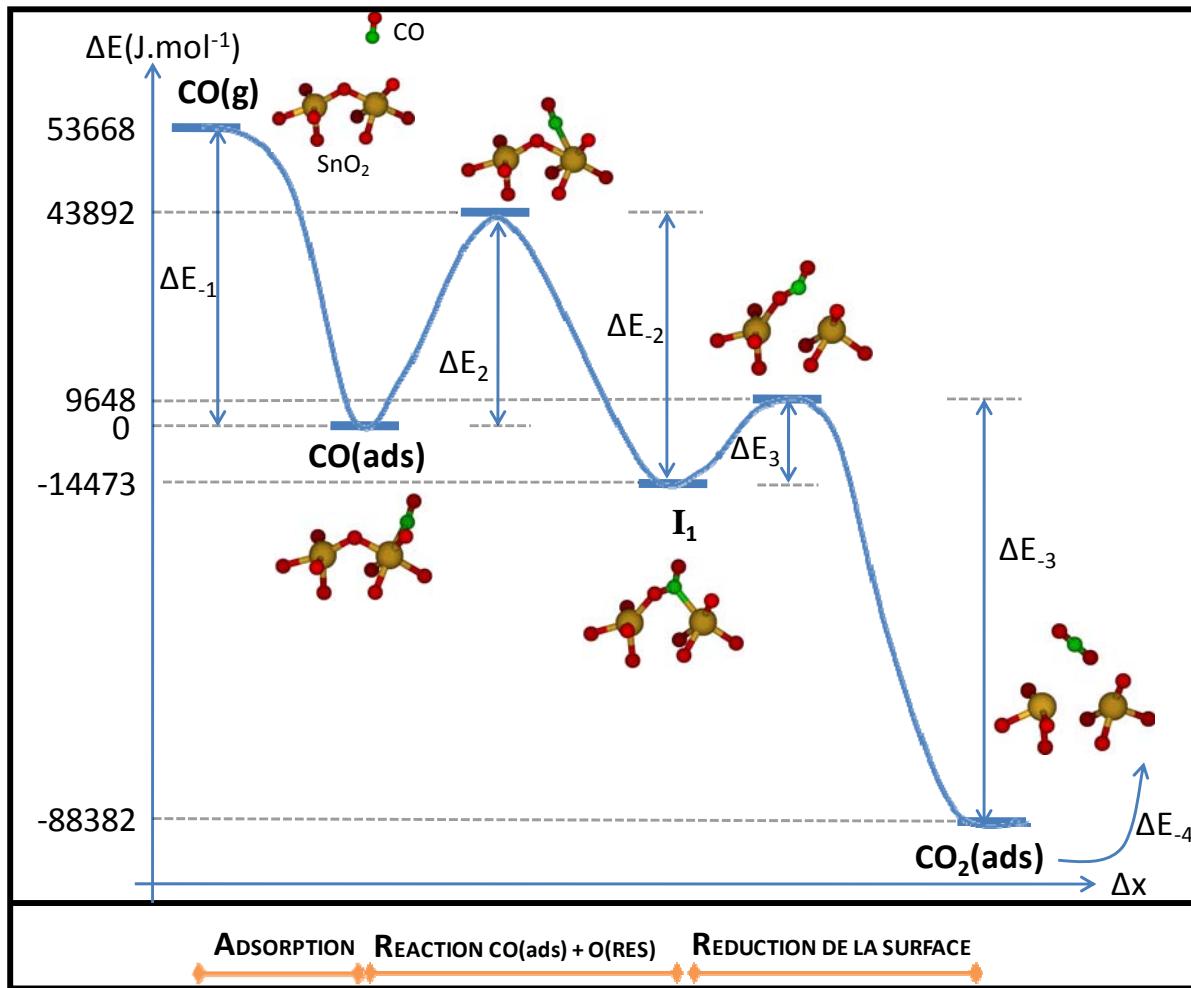


Figure 5 Diagramme énergétique de la réaction générale R.I du CO gazeux avec la surface de SnO₂.

L'espèce I₁ est une forme « ester » (double liaison entre C et O). Le système peut passer dans une conformation beaucoup plus stable avec l'apport d'une faible énergie (24kJ.mol⁻¹). Il y a alors création d'une lacune et la libération d'une molécule de CO₂ de la surface. Ceci est cohérent avec ce que nous connaissons (cf partie I du chapitre 1). De la même manière, nous avons pu expliciter toutes les réactions énumérées dans le Tableau 1 (Annexe V).

Cette approche permet de détailler les espèces intermédiaires, les réactions chimiques et leurs barrières d'activation. Le second point du travail ab-initio est le calcul des transferts de charges en surface.

II.3. Les transferts de charges

Quand une espèce est adsorbée sur la surface d'un oxyde, des transferts de charges se produisent entre l'adsorbant et l'oxyde, ce qui se traduit par une modification de la conductivité de la surface. Les transferts de charges proviennent de la réduction ou de l'oxydation de la surface de la couche

sensible ou bien des modifications dans les bandes d'énergie induites par les réactions d'espèces adsorbées entre elles.

Pour le SnO₂, semi-conducteur de type N, l'impact des transferts de charge sur la conductivité est telle que :

- Si les électrons sont transférés de l'adsorbant à la surface, soit un ΔCT⁵ négatif, la conductivité augmente (l'augmentation de la quantité d'électrons dans la bande de conduction).
- Si les électrons sont transférés de la surface vers l'adsorbant, la conductivité de la couche sensible diminue (ΔCT>0).

Les calculs ab-initio permettent comme nous l'avons vu de déterminer les réactions, les espèces intermédiaires et les énergies d'activation. Par une analyse de la population de charges (fonction implémentée du logiciel), il est possible de déterminer la charge globale du cluster à chaque étape réactionnelle. En conséquence, nous pouvons identifier les transferts de charges relatifs à chacune des espèces de notre système.

Le système de référence pris pour une estimation est l'atome d'étain sur une surface stoechiométrique. C'est effectivement la charge des atomes d'étain qui détermine la conduction du matériau. Les transferts de charge sont répertoriés dans le Tableau 2. Ils sont exprimés en charge élémentaire par cellule élémentaire. Une charge élémentaire est la charge électronique d'un proton (1.6022.10⁻¹⁹ coulombs). La charge élémentaire d'un électron est égale à -1. Une cellule élémentaire est une maille élémentaire de SnO₂. Cette notion est détaillée par la suite (partie IV de ce chapitre).

Tableau 2 Transferts de charges pour chaque espèce identifiée estimés par les calculs ab initio.

ESPECE	TRANSFERTS DE CHARGES ΔCT (en charge élémentaire par cellule élémentaire)
SnO ₂	0
SnO ₂ réduite	-1,098
CO(ads)	-0,051
I ₁	-0,342
CO ₂ (ads)	0,091
CO ₂ (carb)	0,120
O ₂ (ads)	-0,063
H ₂ O(ads)	-0,022
I ₂	-0,285

⁵ ΔCT Transfert de charge (« Charge Transfert ») élémentaire (proton)

A la vue de ce tableau, nous pouvons relever quelques informations importantes :

- La création de lacunes (réduction du SnO_2) est le mécanisme qui crée le plus de transferts de charges.
- CO , H_2O et O_2 sont réducteurs ($\Delta\text{CT} < 0$), comme nous le révèle la bibliographie [3, 5].
- CO_2 est un oxydant ($\Delta\text{CT} > 0$) [3].

D'après ce tableau, nous voyons que la détection d'un gaz par le SnO_2 est d'autant plus importante que les mécanismes réactionnels engendrent la création de lacunes.

II.4. Conclusions sur les calculs ab-initio

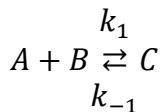
Les calculs ab-initio nous ont permis de déterminer :

- Les réactions chimiques de surface. Nous avons ainsi identifié les espèces de surface et les mécanismes réactionnels intermédiaires.
- Les énergies d'activation des réactions. Cela nous permet de développer la partie « cinétique chimique ».
- Les transferts de charge lors des réactions. Ce calcul permet d'estimer l'influence des réactions de surface sur la conductivité électrique du SnO_2 .

Nous allons maintenant utiliser ces résultats pour étudier les mécanismes de détection du capteur en dynamique. Nous allons pour cela mettre en place les équations de la cinétique chimique de ce système.

III. Cinétique de réaction

A partir d'une réaction, des produits et réactifs associés, nous pouvons définir les cinétiques de cette réaction. Ce sont les équations traduisant les variations des concentrations des différents produits et réactifs illustrés par l'équation 2. Pour chaque espèce, une équation appelée « vitesse de réaction » (reaction rate) est définie. Elle relie la variation de la concentration d'une espèce aux concentrations des produits et réactifs et à deux termes appelés « constante de vitesse » (reaction rate coefficient), notée k_i .



$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k_1 \times [A] \times [B] - k_{-1} \times [C]$$

Équation 2

Avec :

- $[A]$ concentration du produit A
- $[B]$ concentration du produit B
- $[C]$ concentration du produit C
- k_1 constante de vitesse de la réaction 1
- k_{-1} constante de vitesse de la réaction inverse 1

Ces constantes donnent le sens de la réaction en fonction de la température et des énergies d'activation. Nous avons noté k_1 le sens direct, c'est-à-dire le sens de formation du produit de la réaction. Au contraire, k_{-1} représente le sens inverse, la dissociation du produit.

Pour arriver à mettre en place ces équations, il faut pour chaque équation déterminer les constantes de vitesse et les vitesses de réaction de chaque espèce.

III.1. Les constantes de vitesse

Dans les équations de notre modèle, il y a deux types de mécanismes réactionnels (cf I.A.2):

- les mécanismes d'adsorption ; il s'agit de l'arrivée des molécules gazeuses (CO(g) , $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O(g)}$) sur la surface.
- les mécanismes de surface ; ils regroupent les réactions se produisant au niveau de la couche de surface entre les espèces adsorbées et les atomes du réseau initial de la surface, ou entre les espèces adsorbées elles-mêmes.

A partir de cette distinction, nous retenons deux types de constantes de vitesse.

III.1.1 Les mécanismes d'adsorption

Dans notre modèle, nous considérons qu'une adsorption ne nécessite aucune barrière énergétique. Elle dépend de la pression, de la température du gaz et de la probabilité de rencontre entre les deux entités. Elle est basée sur la théorie des collisions. Nous avons utilisé une formulation découlant de la statistique de Maxwell Boltzmann s'écrivant sous la forme :

$$\Phi_{gaz} = \sqrt{\frac{N_A}{2\pi \times k_B}} \frac{P_{gaz} S}{\sqrt{M_{gaz} T_{gaz}}} \quad \text{Équation 3}$$

Avec :

- N_A nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- k_B constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- P_{gaz} Pression partielle du gaz considéré (en Pa)
- S surface d'une cellule élémentaire de SnO_2 (exprimée en m^2 à l'aide du paramètre de maille $a_0=4,73727 \text{ \AA}$)
- M_{gaz} masse molaire du gaz considéré (en Kg.mol^{-1})
- T_{gaz} la température du gaz (en K)

Pour plus de détails sur la formule, le lecteur peut se référer à [8].

III.1.2 Les mécanismes de surface

En annexe VI, nous avons mentionné les formules donnant les constantes de vitesse. Pour notre part, nous avons utilisé une loi de type Arrhenius présentée dans l'équation 4. Elle nous permet d'une part de tenir compte de la barrière d'activation nécessaire à la réalisation d'un mécanisme et d'autre part d'exprimer la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température de la couche sensible. La loi utilisée est :

$$k_i = \nu \times e^{\frac{-\Delta E_i}{R_g T_{capteur}}}$$

Équation 4

Avec :

- ΔE_i Energie d'activation pour permettre la réaction i (en J.mol⁻¹)
- R_g Constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- $T_{capteur}$ la température du substrat (en K)
- ν est la fréquence de Debye (estimée à 10¹³ s⁻¹). C'est une fréquence dite de tentative de saut, elle est de l'ordre de la fréquence de vibration du cristal. Ce terme montre que la probabilité qu'une réaction s'active passe par la probabilité qu'un atome ou une molécule se déplace en surface.

Ainsi, à l'aide de cette expression, une réaction dont l'énergie d'activation est faible aura plus de chance de se réaliser (elle sera plus rapide) qu'une réaction possédant une forte énergie d'activation. De même, plus la température du matériau sera augmentée, plus le mécanisme aura de chance de se produire.

III.1.3 Récapitulatif des constantes de vitesse

Dans le Tableau 3, nous récapitulons les notations utilisées pour la description de chaque mécanisme réactionnel. Ces notations sont utilisées dans les équations différentielles présentées par la suite. Les constantes des réactions d'adsorptions sont notées Φ_{gaz} (équation 3) et les constantes de réactions entre espèces de surface ou du réseau k_i (équation 4).

La deuxième étape consiste à déterminer les équations différentielles cinétiques du système pour chaque espèce à partir de ces constantes de vitesse.

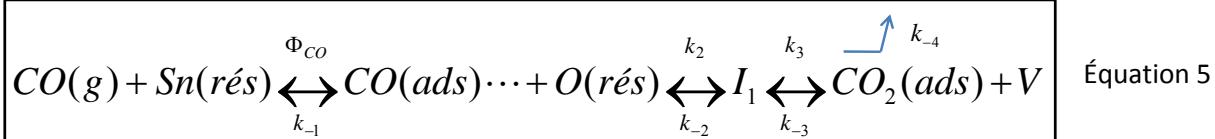
Tableau 3 Réactions générales de surface et les notations des constantes de réactions utilisées dans les équations différentielles implémentées dans notre modèle.

	Réaction	Constante de réaction dans le sens direct de la réaction	Constante de réaction dans le sens de la réaction retour	
REACTION GENERALE I : CO gazeux sur la surface				
R.I.a	$CO(g) + Sn(rés) \leftrightarrow CO(ads)$	Φ_{CO}	k_{-1}	
R.I.b	$CO(ads) + O(rés) \leftrightarrow I_1$	k_2	k_{-2}	
R.I.c	$I_1 \leftrightarrow CO_2(ads) + V$	k_3	k_{-3}	
REACTION GENERALE II : CO₂ gazeux sur la surface				
R.II.a	$CO_2(g) + Sn(rés) \leftrightarrow CO_2(ads)$	Φ_{CO_2}	k_{-4}	
R.II.b	$CO_2(ads) + O(rés) \leftrightarrow CO_2(carb)$	k_5	k_{-5}	
REACTION GENERALE III : O₂ gazeux sur la surface				
R.III	$O_2(g) + V \leftrightarrow \underbrace{O_2(ads)}_{peroxy}$	Φ_{O_2}	k_{-6}	
REACTION GENERALE IV : H₂O gazeux avec la surface				
R.IV	$H_2O(g) + Sn(rés) + O(rés) \leftrightarrow OH(ads) + H(ads)$	Φ_{H_2O}	k_{-7}	
REACTION GENERALE V : O₂ adsorbé avec CO adsorbé sur la surface				
R.V	$CO(ads) + \underbrace{O_2(ads)}_{peroxy} \leftrightarrow CO_2(ads) + O(rés)$	k_8	k_{-8}	
REACTION GENERALE VI : H₂O(ads) + CO(ads) avec la surface				
R.VI.a	$H_2O(ads) + CO(ads) \leftrightarrow I_2$	k_9	k_{-9}	
R.VI.b	$I_2 \leftrightarrow CO_2(ads) + H_2O(ads) + V$	k_{10}	k_{-10}	
REACTION GENERALE VII : O₂(ads) avec V				
R.VII	$O_2(ads) + V \leftrightarrow O(rés) + O(rés)$	k_{11}	k_{-11}	

III.2. Ecriture des équations différentielles de cinétique

III.2.1 Equations différentielles de cinétique pour une réaction

Dans le but de simplifier la présentation des équations différentielles de cinétique chimique, la démarche utilisée est expliquée en s'appuyant sur la réaction générale R.I des Tableau 1 et 3. Sa forme générale est donnée par l'équation suivante :

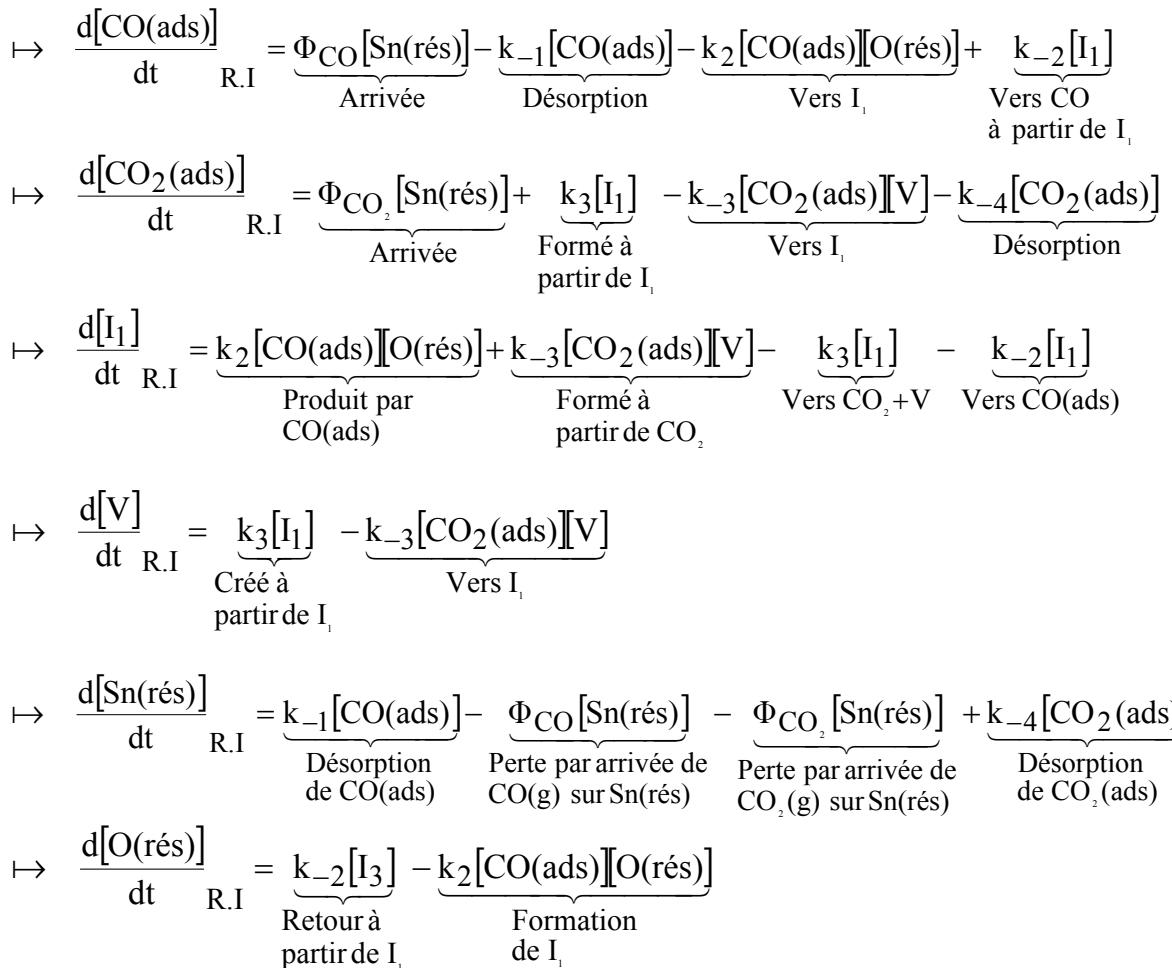


Les espèces mises en jeu dans cette équation sont :

- CO(ads)
- CO₂(ads)
- I1
- V
- Sn(rés)
- O(rés)

Il y a pour la première réaction un total de 6 espèces à traiter. Les notations utilisées pour les concentrations respectives de CO(ads), CO₂(ads), I1, V, Sn(rés) et O(rés) en surface sont les suivantes : [CO(ads)], [CO₂(ads)], [I₁], [V], [Sn(rés)] et [O(rés)].

A partir de la réaction R.I (équation 5), les équations différentielles obtenues pour rendre compte des cinétiques sont :



Pour compléter notre modèle physique, cette démarche est à faire pour chaque équation. Après cette étape, il est alors possible de déterminer les équations différentielles globales pour chaque espèce du système.

III.2.2 Equations différentielles de la cinétique globale

En incluant toutes les réactions du système, nous obtenons pour l'exemple de l'espèce $CO_{(ads)}$:

$$\begin{aligned} \frac{d[CO(ads)]}{dt} &= \underbrace{\Phi_{CO}[Sn(rés)]}_{R.I} - \underbrace{k_{-1}[CO(ads)]}_{R.I} - \underbrace{k_2[CO(ads)][O(rés)]}_{R.I} + \underbrace{k_{-2}[I_1]}_{R.I} \\ &\quad - \underbrace{k_8[CO(ads)][O_2(ads)]}_{R.V} + \underbrace{k_{-8}[CO_2(ads)][O(rés)]}_{R.V} \\ &\quad - \underbrace{k_9[CO(ads)][H_2O(ads)][O(rés)]}_{R.VI} + \underbrace{k_{-9}[I_2]}_{R.VI} \end{aligned}$$

La partie cinétique chimique consiste à résoudre ce type d'équations différentielles. Il faut implémenter les 10 équations (les 9 espèces du Tableau 2 plus les lacunes) pour déterminer les variations de concentrations des différentes espèces en surface.

A partir du calcul des variations de concentration, il est possible de calculer les transferts de charges. Ils se formulent comme la somme des variations des charges dues à chacune des espèces présentes en surface :

$$\begin{aligned}\frac{d(CT)}{dt} = & -0.051 \times \frac{d[CO(ads)]}{dt} + 0.091 \times \frac{d[CO_2(ads)]}{dt} - 0.342 \times \frac{d[I_1]}{dt} - 1.098 \times \frac{d[V]}{dt} \\ & + 0.120 \times \frac{d[CO_2(carb)]}{dt} - 0.063 \times \frac{d[O_2(ads)]}{dt} - 0.285 \times \frac{d[I_2]}{dt} - 0.022 \times \frac{d[H_2O(ads)]}{dt}\end{aligned}$$

Nous avons ici présenté le principe de notre modèle ApprochCO₂. Cet ensemble d'équations différentielles constitue un modèle complexe qui permet d'expliquer le fonctionnement des capteurs de gaz à base de SnO₂.

IV. Utilisation du modèle

Les calculs ab-initio ont servi à mettre en place les équations différentielles de la cinétique de surface du SnO₂. Nous avons ensuite utilisé Matlab comme solveur du système. Nous allons présenter l'utilisation et les résultats de simulation de notre modèle.

IV.1. Initialisation des variables du modèle

Avant de résoudre le système d'équations différentielles, il faut initialiser toutes les valeurs. Nous distinguons différents types de variables dans le système :

- *Les espèces de surface* : ce sont les formes des espèces adsorbées en surface (O_{2ads}, CO_{ads}, CO_{2ads}, H_{2Oads}, CO_{2carbonate}).
- *Les espèces intermédiaires* : ce sont les intermédiaires de réaction (I₁, I₂).
- *Les sites de surface* : ce sont les atomes appartenant à la surface de SnO₂ (Sn, O_{reseau} et lacune).
- *Les espèces gazeuses* : O₂, CO, CO₂ et H₂O.
- *Les températures* : température de la surface et température du flux de chaque gaz.

Nous allons décrire le protocole suivi pour les initialisations de ces différentes variables.

IV.1.1 Les espèces de surface et les espèces intermédiaires

Les espèces de surface et les espèces intermédiaires sont considérées dans notre modèle comme des produits de réaction. Nous considérons qu'au début de nos calculs, la surface n'est pas occupée par ces espèces, tous les sites de surface sont disponibles. Ces variables sont donc initialisées à 0.

IV.1.2 Les espèces gazeuses et les températures

Les espèces gazeuses et les températures représentent les conditions expérimentales. La concentration des différentes espèces gazeuses fixe l'atmosphère dans laquelle le capteur est plongé. La température de la phase gazeuse influe sur l'activité des gaz et l'adsorption. La température de la couche influe sur les réactions de surface. C'est donc à l'utilisateur de fixer les valeurs suivant les résultats recherchés.

IV.1.3 Les sites de surface

L'initialisation des sites de surface se fait par cellule élémentaire. En effet, pour des raisons pratiques et pour faciliter l'interprétation des résultats, nous avons choisi de raisonner sur une surface de cellule élémentaire et non la surface du cluster. Les résultats sont dans les deux cas identiques, à un coefficient multiplicateur près.

Une cellule élémentaire est une maille cristalline de SnO_2 de forme rutile (cassitérite). Avec le type de surface choisi, la surface élémentaire est définie par la zone d'intersection représentée sur la Figure 6.

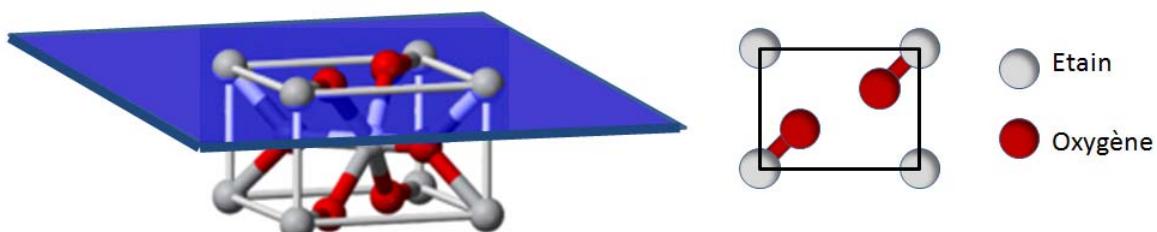


Figure 6 Surface élémentaire utilisée pour les simulations. Elle représente la surface d'une cellule élémentaire de SnO_2 . Il y a 1 atome d'étain et deux atomes d'oxygène. Les lacunes peuvent occuper les sites des oxygènes.

Cette surface élémentaire comprend en tout 3 sites d'adsorption :

- 1 site d'étain (4 quarts d'atomes)
- 2 sites pour les Oxygènes ou les lacunes de surface.

Nous fixons le nombre initial de lacune en fonction de la température de la couche sensible suivant une loi empirique de type Arrhenius donnée par l'équation suivante :

$$N_{lacune} = N_{lacune}(\text{max}) \times \exp\left(\frac{-E_{\text{création lacune}}}{R_g \times T_{surface}}\right)$$

Équation 6

Avec :

- $N_{lacune}(\text{max})$, le nombre maximal de lacune (=2).
- $E_{\text{création lacune}}$, l'énergie de création d'une lacune en surface (=187500 J.mol⁻¹) calculée par le logiciel Turbomole.
- R_g , Constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹).
- $T_{surface}$, Température de la surface du capteur.

La somme des oxygènes du réseau et des lacunes est toujours égale à deux. L'initialisation des oxygènes se fait donc en fonction du nombre de lacunes. Le nombre de sites d'étain est toujours initialisé à 1. Nous remarquons que plus la température est élevée et plus le nombre de lacunes sera important.

IV.2. Cinétique d'un capteur de gaz à température constante

Les premiers résultats que nous pouvons extraire de notre modèle sont les renseignements sur la cinétique des réactions. A quelle vitesse varient les concentrations des espèces ?

IV.2.1 Conditions de simulation

Le modèle nous permet le calcul des concentrations des 10 espèces du système et du transfert de charge total associé. Pour illustrer les résultats du modèle, nous avons simulé les variations des différentes espèces de surface et des charges globales en présence de CO ou CO₂.

Nous nous intéressons aux sorties de notre modèle pour une échelle de temps logarithmique entre 1 nanoseconde et 10 secondes. Les différentes conditions de simulation sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 Conditions de simulation de la cinétique du modèle.

Conditions gazeuses	[O ₂] en ppm	[CO] en ppm	[CO ₂] en ppm	[H ₂ O] en ppm	T _{gaz} en K	T _{surface} en K
1) O ₂ seul	2.10 ⁵	0	0	0	300	800
2) CO seul	0	200	0	0	300	800
3) CO + O ₂	2.10 ⁵	200	0	0	300	800
4) CO ₂ seul	0	0	1000	0	300	800
5) CO ₂ + O ₂	2.10 ⁵	0	1000	0	300	800

Nous nous basons sur les conditions expérimentales utilisées dans le Chapitre 2 ; les effets de l'humidité, de la température du gaz et de la surface ne sont pas pris en compte afin de simplifier la présentation des résultats.

La phase gazeuse est à température ambiante et la couche sensible est à sa température maximale constante (500°C). Pour l'Oxygène, nous utilisons les proportions atmosphériques (20%) et pour les concentrations de CO et CO₂ celles correspondant aux seuils de risques présentés dans le Chapitre 1.

IV.2.2 Variation de la concentration des espèces

La Figure 7 montre l'évolution des concentrations des espèces considérées dans notre système d'équations chimiques (espèces de surface, espèces adsorbées et espèces intermédiaires) pour les cinq ambiances gazeuses simulées.

Comme nous sommes en ambiance sèche, les espèces relatives à l'eau (H₂O_{ads} et I₂) sont absentes (concentration >10²⁰).

Avec notre échantillonnage d'un point toutes les 4ms, nous observons les cinétiques au-delà de 10⁻³. Il est intéressant de voir que les réactions sont pour la grande majorité, toutes déjà équilibrées (à l'échelle atomique).

Nous détaillerons juste après les variations de concentrations des espèces en fonction des conditions gazeuses.

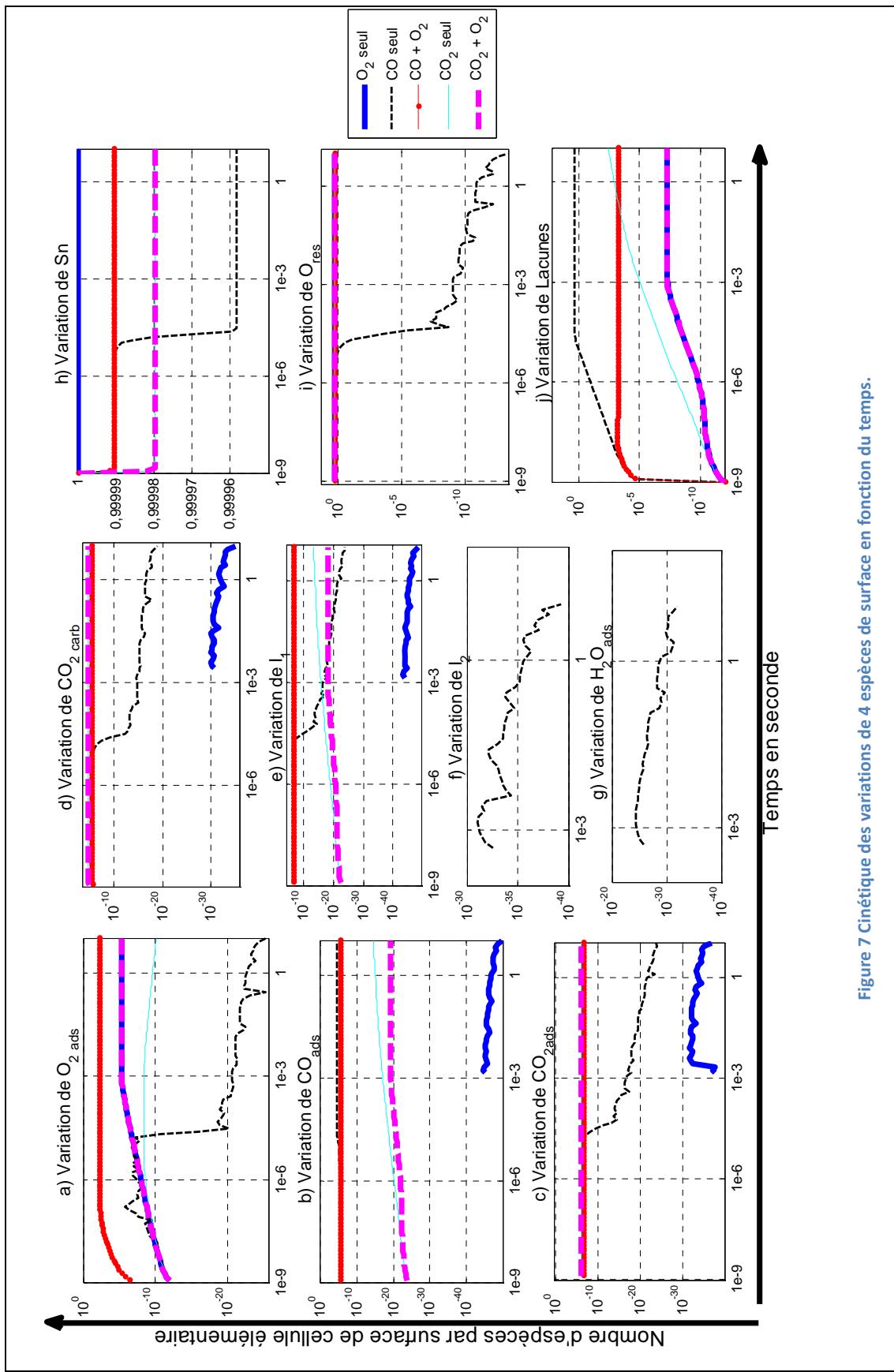
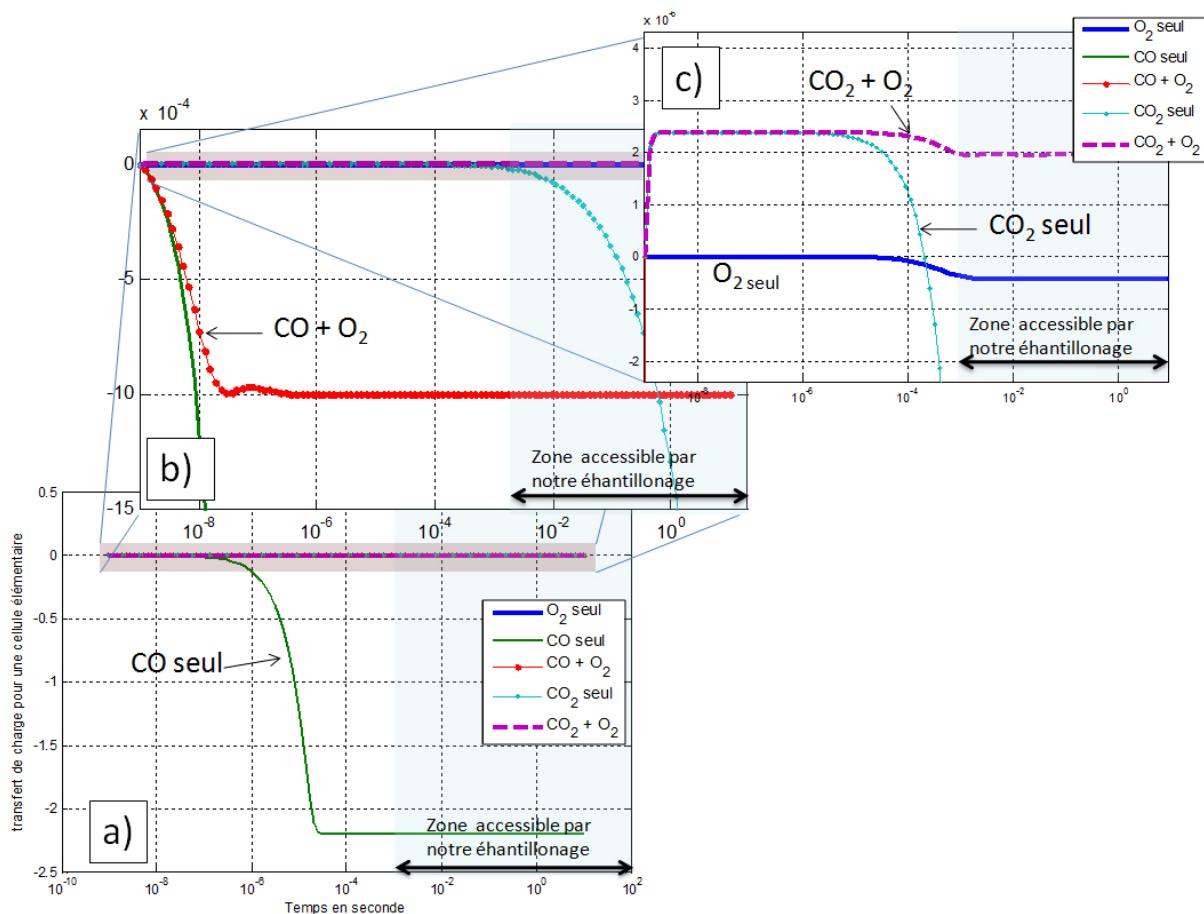


Figure 7 Cinétique des variations de 4 espèces de surface en fonction du temps.

IV.2.3 Transfert de charges

La Figure 8 illustre les transferts de charges simulés pour les cinq conditions gazeuses. Pour les ambiances contenant du CO₂, nous avons un transfert positif (consommation d'électrons de la surface), les autres sont négatives (injection d'électron dans la couche). Nous avons effectué trois zooms pour bien rendre compte de l'évolution des différentes courbes, dont l'ordre de grandeur est très différent.

Nous voyons que les conditions contenant du CO engendrent des cinétiques très rapides ($< 10^{-5}$ secondes) et les transferts de charge les plus importants.



Nous pouvons nous rendre compte que nos mesures expérimentales en présence d'O₂ (temps $> 10^{-3}$) présentent toutes les cinétiques de surface déjà stabilisées.

IV.2.4 Détails des résultats de simulation

Nous allons commenter les résultats portés sur les Figures 7 et 8, les différentes simulations du Tableau 4 en termes de variation de concentration d'espèces et de transfert de charge.

A. O₂ seul

Dans le cas où il n'y a que de l'Oxygène en surface de la couche sensible, deux mécanismes sont seulement possibles : l'adsorption d'O₂ (réaction R.III) et sa dissociation (réaction R.VII). Ces mécanismes nécessitent la présence de lacunes en surface. Les conditions thermodynamiques prises à l'état initial ne permettent pas une réduction importante de la surface, il n'y a donc pas beaucoup de lacunes et les réactions ne peuvent pas s'amorcer. Les concentrations des différentes espèces sont quasi-constantes.

Comme les concentrations des espèces ne varient pas, le transfert de charges associé est presque nul (à T=800K).

B. CO seul

Dans notre système, le CO gazeux s'adsorbe préférentiellement sur les sites Sn, d'où une diminution des Sn de surface libres (Figure 7 h)). Comme il n'y a ni d'Oxygène adsorbé (Figure 7 a)), ni d'eau adsorbée (Figure 7 g)), la seule réaction possible est la réaction R.I avec la consommation de O_{réseau} pour former du CO₂ adsorbé ou carbonate (Figure 7 c)d)i)). Cela entraîne la formation de lacunes (Figure 7 j)). Comme il n'y a pas d'O₂ en phase gazeuse, les O_{réseau} ne peuvent pas se régénérer en surface. Il y a une réduction totale de la surface et tous les Oxygènes du réseau sont consommés au bout d'un certain temps (~10⁻⁵ secondes) (courbe i)).

Dans les conditions de stabilité, la surface ne présente que des lacunes, des sites Sn inoccupés (grande majorité) et des CO_{ads} sur les sites Sn occupés.

Le transfert de charges est très important. La création de lacunes est le mécanisme créant le plus de transfert de charges ($\Delta CT = -1.098$ charge/surface de cellule élémentaire). La réduction totale de la surface va engendrer un échange important d'électrons (~2 électrons/surface de cellule élémentaire) (Figure 8 a)).

C. CO + O₂

La présence d'Oxygène gazeux permet de combler les lacunes (réactions R.III et R.VII). La surface n'est pas totalement réduite et la présence de O_{2(ads)} en surface permet un autre mécanisme réactionnel (réaction R.V) ((Figure 7 h)i;j)).

Le transfert de charges associé (10⁻³ électrons/surface élémentaire) est beaucoup plus faible que le CO seul, mais reste significatif (Figure 8 b)).

D. CO₂ seul

Le CO₂ peut s'adsorber sur les sites Sn (réaction R.II.a) (Figure 7 c)h)). Une grande partie se transforme en carbonate suivant la réaction R.II.b ((Figure 7 d)). Au bout de 10⁻⁸ secondes, les concentrations sont stables et il y a 10 fois plus d'espèces carbonatées qu'adsorbées (Figure 7 c)d)). D'autre part, il y a 5 fois plus de carbonate que sous CO seul, ce qui correspond bien au rapport des concentrations [CO₂]/[CO] (Figure 7 d)).

Comme nous le voyons sur la Figure 8 c), sous CO₂, le transfert de charge est positif. La réaction correspond donc à une oxydation. Comme le CO₂ s'adsorbe moins bien que le CO, qu'il se transforme principalement en carbonate et que la carbonatation ne crée pas de lacune, les transferts de charges sont faibles (2.10⁻⁶ charges/surface élémentaire). A partir de 10⁻⁵ secondes, il y a une réduction progressive de la surface qui entraîne un transfert de charge non négligeable (exponentielle décroissante qui donne -10⁻⁴ charges/surface élémentaire en 1 seconde et -4.10⁻³ charges en 10 secondes). Ce sont les réactions R.V et R.I qui créent ces lacunes et donc un important transfert de charges car il n'y a pas d'Oxygène. Ce phénomène ne correspond pas à une réaction entre le SnO₂ et le CO₂ lisible à travers le transfert des charges, mais une réduction progressive de la surface due au manque d'oxygène dans le système.

E. CO₂ + O₂

L'ajout d'O₂ dans la phase gazeuse permet de combler les lacunes et d'éliminer l'effet précédent (Figure 7 j)). Les concentrations des espèces sont identiques et le transfert de charges reste positif et égal à 2^{e-6} charges/surface de cellule élémentaire (Figure 8 c)).

IV.2.5 Résumé

Nous pouvons résumer les résultats de simulation de notre système par les points suivants :

- Les gaz s'adsorbent sur les sites Sn.
- Le CO s'adsorbe mieux que le CO₂.
- Les sites de surface sont majoritairement libres.
- En présence d'O₂ dans la phase gazeuse, il y a toujours des Oxygènes de réseau et très peu de lacunes.
- Le transfert de charges est :
 - o rapide et important avec le CO
 - o Beaucoup plus lent avec le CO₂
- Le CO entraîne plus de transferts de charge que le CO₂ car sa réaction avec la surface crée des lacunes.
- Le CO₂ adsorbé se transforme principalement en carbonate.
- La détection du CO₂ à partir d'une couche sensible de SnO₂ pourrait être effectuée dans une ambiance exempte d'O₂. En présence d'O₂ la surface est régénérée et la détection de CO₂ devient faible.
- Les cinétiques chimiques sont très rapides à l'échelle atomique (10⁻⁵-10⁻⁶ secondes) et avec notre échantillonnage nous n'observons pas les modifications de surface mais celles en volumes (diffusions dans le grain, transports à travers les joints de grains, ...). Il est donc important de ne regarder que les tendances et non les valeurs absolues.

IV.3. Comparaisons avec des résultats expérimentaux

Nous allons maintenant comparer les résultats de notre modèle aux mesures expérimentales. L'intérêt est de pouvoir interpréter les variations de résistance du capteur avec les informations délivrées par nos simulations. Le but est, comme nous l'avons souligné, de mieux comprendre le fonctionnement de surface de nos capteurs et de mieux utiliser les transitoires thermiques pour améliorer la sensibilité au CO et éventuellement au CO₂.

IV.3.1 Les conditions expérimentales et de simulation

Conformément au Chapitre 2, nous avons décidé d'utiliser le profil optimisé. Les détails expérimentaux sont résumés dans le Tableau 5. Le profil thermique est appliqué de manière cyclée sur la résistance chauffante. Seule l'ambiance gazeuse est modifiée au cours de la manipulation suivant les séquences indiquées dans le Tableau 5.

Tableau 5 Conditions de mesures expérimentales. Nous faisons 2 mesures sous CO et CO₂ espacées de mesures sous Air.
Les autres conditions expérimentales sont constantes (humidité, flux, ...).

Conditions expérimentales	[CO] en ppm	[CO ₂] en ppm	Humidité en %	Température de l'enceinte (en °K)	Débit total du flux gazeux (ml/minutes)	Temps (heure)
Séquence 1	0	0	0	300	1000	1
Séquence 2	200	0	0	300	1000	0,5
Séquence 3	0	0	0	300	1000	1
Séquence 4	0	1000	0	300	1000	0,5

Les mêmes conditions ont été simulées par notre modèle physique. Les détails des simulations sont rappelés dans le Tableau 6. Les durées de palier, concentration des diverses espèces gazeuses, température de la surface et du gaz sont en accord avec le Tableau 5.

Tableau 6 Récapitulatif des différentes conditions simulées avec notre modèle. Pour chaque simulation, on calcule un point toutes les 4ms (comme l'échantillonnage expérimental), et les conditions initiales sont toujours les dernières valeurs de la simulation précédente (sauf pour la première dont les valeurs sont expliquées avant).

Conditions de simulation	[O ₂] en ppm	[CO] en ppm	[CO ₂] en ppm	[H ₂ O] en ppm	T _{gaz} en K	T _{surface} en K	Temps en sec
Séquence 1	2 ^e 5	0	0	0	300	800	5
	2 ^e 5	0	0	0	300	720	5
	2 ^e 5	0	0	0	300	800	5
	2 ^e 5	0	0	0	300	630	5
Séquence 2	2 ^e 5	200	0	0	300	800	5
	2 ^e 5	200	0	0	300	720	5
	2 ^e 5	200	0	0	300	800	5
	2 ^e 5	200	0	0	300	630	5
Séquence 3	2 ^e 5	0	0	0	300	800	5
	2 ^e 5	0	0	0	300	720	5
	2 ^e 5	0	0	0	300	800	5
	2 ^e 5	0	0	0	300	630	5
Séquence 4	2 ^e 5	0	1000	0	300	800	5
	2 ^e 5	0	1000	0	300	720	5
	2 ^e 5	0	1000	0	300	800	5
	2 ^e 5	0	1000	0	300	630	5

La simulation nous permet d'avoir la variation de concentration des espèces de surface et le transfert de charge global. Nous allons tout d'abord confronter ce dernier aux mesures expérimentales puis détailler les espèces de surface pour tout corrérer.

IV.3.2 Confrontation mesures expérimentales/simulation

La Figure 9 montre les mesures et les résultats de simulation obtenus. Les mesures expérimentales sont issues comme nous l'avons déjà mentionné du dernier cycle de chaque séquence de mesures. Les mesures sous air sec sont donc obtenues après 1heure de stabilisation et les mesures sous gaz après 30minutes.

Au niveau expérimental, nous avons vu dans le chapitre II que les mesures montrent une bonne reproductibilité de la réponse sous air sec, une bonne modification de la réponse sous CO et pas de modification significative de la réponse sous CO₂. En outre, l'interaction entre le SnO₂ et le CO₂ a montré une diminution de la résistance de moins de 10%. Ces différents points sont rappelés sur la Figure 9 b).

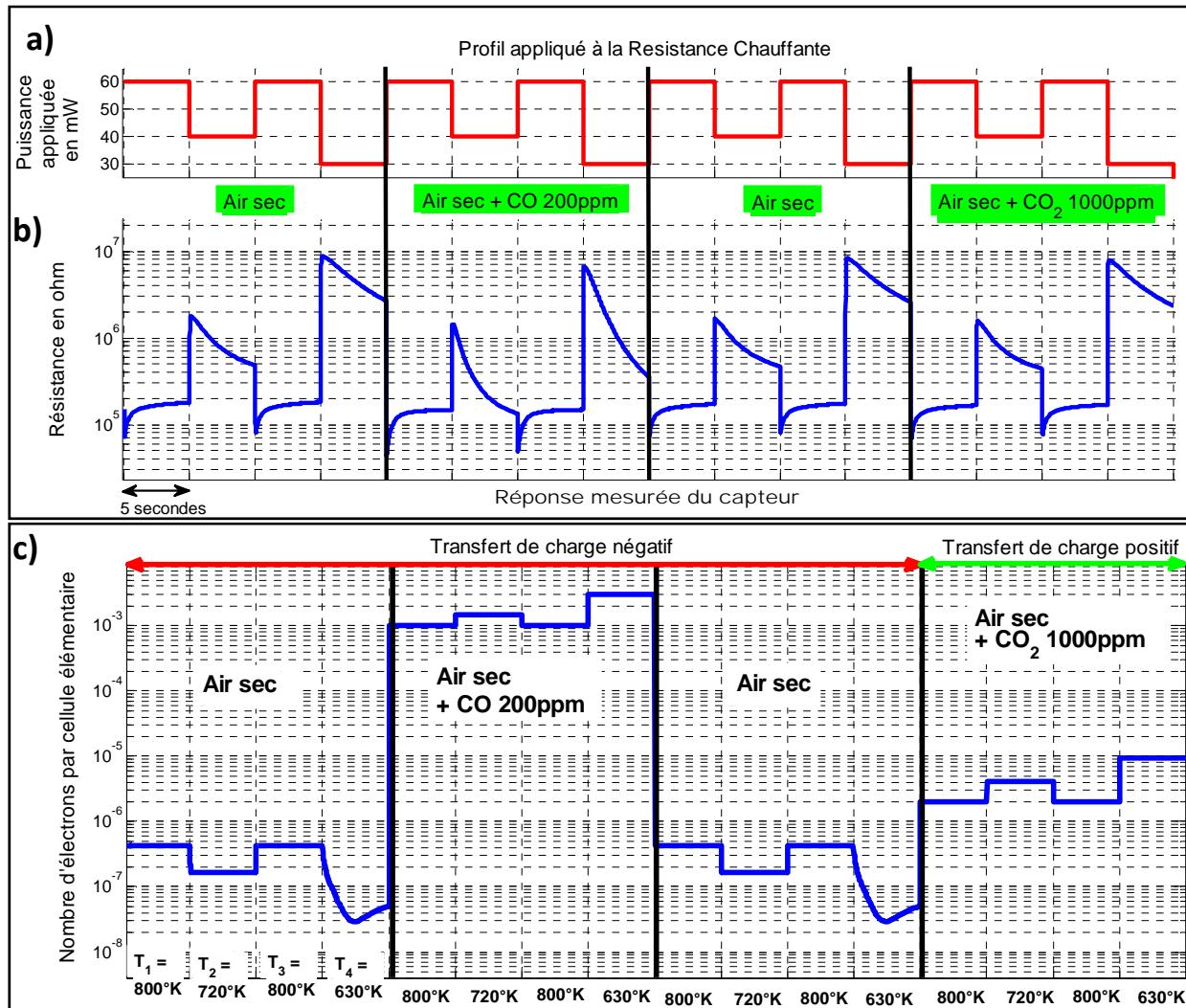


Figure 9 Confrontation mesures expérimentales/ simulation. a) Profil thermique utilisé. b) Mesures de résistance de la couche sensible. c) Résultats de simulation des transferts de charge de surface pour une cellule élémentaire.

La simulation des transferts de charge de surface confirme les résultats précédemment établis, à savoir :

- Sous air sec, le transfert de charge est d'autant plus stable que la température est élevée.
- La présence de CO entraîne l'augmentation des transferts de charges (diminution de la résistance). Cette réaction affecte beaucoup la résistance globale du matériau et la forme de la réponse.
- La présence de CO₂ engendre un transfert de charge de surface mais n'affecte pas la résistance de la couche sensible de manière significative.
- Pour le CO₂ il y a une différence entre la mesure qui donne le transfert de charge négatif (diminution de la résistance) et la simulation qui le donne positif. Nous proposerons une explication dans la dernière partie de ce chapitre.

Nous allons détailler les variations de concentrations des espèces afin de les corréler plus en détail avec les transferts de charge.

IV.3.3 Simulation de la variation des espèces en surface

Les résultats de simulation sont présentés sur la Figure 10 ci-après. Nous pouvons voir les variations de concentrations des différentes espèces de notre système. Comme nous l'avons défini précédemment, nous avons séparé le tracé des espèces adsorbées en surface (Figure 10 a)), des espèces intermédiaires de réaction (Figure 10 b)) et des sites de surface de la couche sensible (Figure 10 c)). Comme nous travaillons en ambiance sèche, il n'y a pas d'eau adsorbée en surface ni d'espèce I_2 , intermédiaire de la réaction entre l'eau et le CO adsorbé.

Pour la première séquence (sous air sec), nous ne trouvons que des sites Sn et une grande majorité d'Oxygène réseau en surface. En moyenne, un site d'Oxygène sur 10^8 est une lacune. Il n'y a ni du CO ni du CO_2 adsorbés (valeurs inférieures à 10^{-30}).

La présence de CO_{ads} dans la seconde séquence ($CO + O_2$) montre que toutes les espèces adsorbées ne se transforment pas. La grande majorité se transforme en I_1 et produisent CO_2 carbonate ou CO_{2ads} et des lacunes. En surface, nous trouvons la majorité des sites Sn libres. Les autres sites sont comme précédemment occupés par des Oxygènes. Il y a 1000 fois plus de lacunes créées ce qui explique le transfert de charge important. Le plus grand nombre de lacunes favorise l'adsorption de l'Oxygène, ce qui explique le plus grand nombre d' O_{2ads} . La réaction R.V permet la formation de CO_{2ads} à partir de CO_{ads} et d' O_{2ads} . Cela entraîne une consommation de cette dernière espèce d'autant plus importante que la température est élevée.

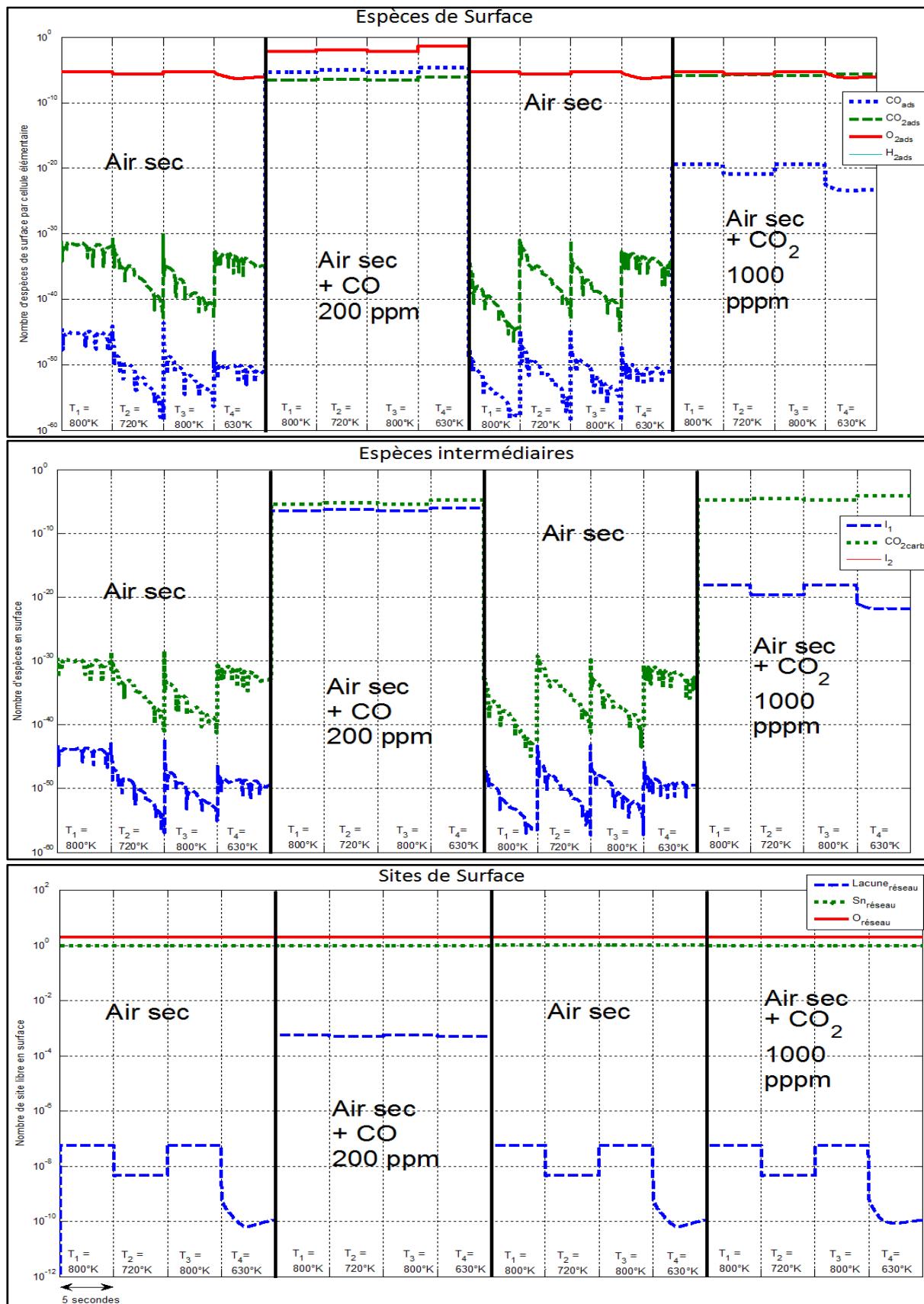


Figure 10 Variation de la concentration espèces de surface de la couche sensible.

Pour la dernière séquence, avec du CO₂, la répartition des espèces souligne que la surface est peuplée par les mêmes espèces que sous air sec avec une modification : présence de CO_{2ads}. Cela entraîne par le biais de la réaction inverse de R.I et R.V la formation de Co_{ads}. De même, il y a des carbonates produits par la réaction R.II. L'adsorption de dioxyde de carbone crée des espèces peu réactives. Le seul élément significatif est la création de CO_{ads} qui comble des lacunes mais le petit nombre produit n'est pas significatif pour faire un transfert de charge important.

Pour résumer, la comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations de notre modèle physique nous ont permis d'extraire les informations suivantes :

- Sous air sec, plus la température est élevée et plus il y a de lacunes en surface, ce qui augmente le transfert de charge (diminution de la résistance globale) et « prépare » la surface à adsorber d'avantage.
- Le transfert de charge est d'autant plus stable que la température est élevée.
- La présence de CO entraîne la création de lacunes en surface et l'augmentation des transferts de charges (diminution de la résistance). Cette réaction est très importante et affecte beaucoup la conductivité globale du matériau (ce qui confirme la bonne sensibilité du SnO₂ au CO).
- Pour le CO₂, la réaction n'engendre que peu de transferts de charge. Le mécanisme principal est une oxydation de surface. Le CO_{2ads} comble des lacunes en surface selon la réaction R.I.

Il y a une différence entre la mesure (le transfert de charge négatif = diminution de la résistance) et les résultats de la simulation (transfert de charge positif). Notre modèle physique donne le CO₂ comme un gaz oxydant sur la surface du SnO₂, ce qui est en accord avec la bibliographie [3].

Par contre nos mesures sont contradictoires puisqu'elles indiquent une légère diminution de la résistance sensible. Aussi, nous proposons une explication dans la partie suivante.

V. Perspectives de notre modèle physique

V.1. Amélioration du modèle

Comme nous l'avons vu au début de ce Chapitre, nous avons implanté dans le modèle 10 espèces chimiques avec les mécanismes les plus probables associés. Comme tout modèle, il n'est qu'une approximation de la réalité et peut évoluer en ajoutant d'autres espèces et d'autres réactions. La nécessité vient avec la confrontation entre l'expérience et la simulation.

La réaction avec le CO en ambiance sèche est en très bonne adéquation avec les mesures expérimentales. Au contraire, les mesures avec le CO₂ montrent que le modèle a besoin d'évoluer. Comme nous le voyons dans l'annexe 1, il existe beaucoup d'espèces carbonates de surface identifiées par spectroscopie infrarouge. Grâce aux calculs ab-initio, nous avons identifié en fin de thèse un « carbonate polydentate » jouant un rôle important dans l'interaction entre le CO₂ et la surface de SnO₂ (101) (Figure 11).

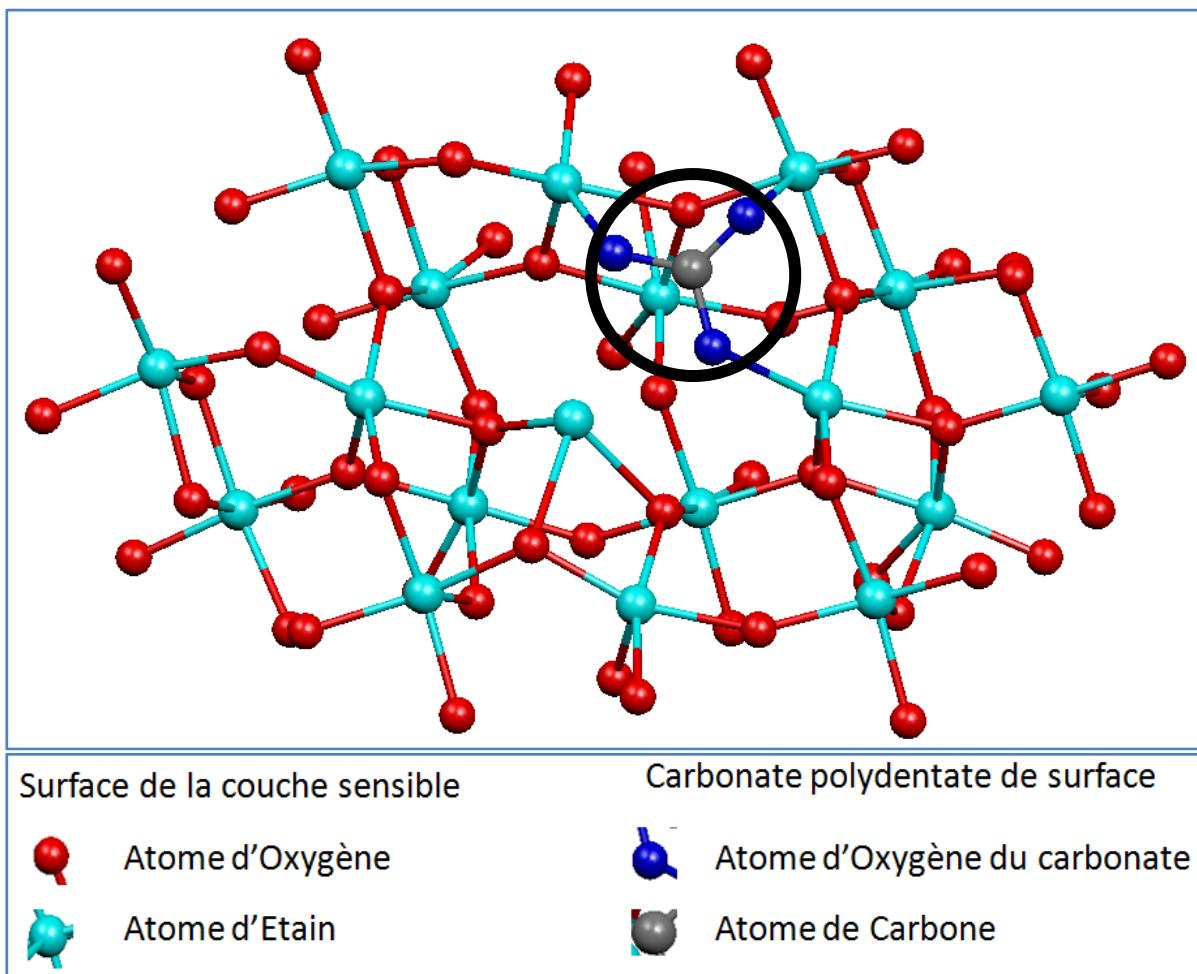


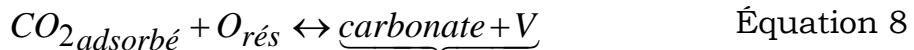
Figure 11 Carbonate polydentate de surface à l'origine de la réduction de la surface en présence de CO₂.

Nous avons identifié son effet en surface mais le mécanisme réactionnel et les barrières d'énergies sont en cours d'étude, c'est pourquoi il n'est pas implémenté dans notre modèle à l'heure actuelle.

Ce carbonate correspond à l'adsorption d'une molécule de CO₂ entre deux Etains et un Oxygène du réseau. Sa présence sur la surface va empêcher l'adsorption d'un O₂ sur la lacune voisine. En d'autres termes, ce carbonate est pratiquement neutre électriquement et il bloque une partie de l'oxydation de la surface.

L'observation des mesures expérimentales du Chapitre II nous montre que le passage sous CO₂ engendre un effet de réduction de la surface qui s'estompe au bout de quelques minutes. L'existence de ce carbonate peut être la raison d'un tel phénomène. En bloquant certaines lacunes de la surface, l'oxygénéation de surface et le nombre total de lacunes présent sous air sec va être atteint progressivement. Un tel mécanisme crée un transfert de charge négatif comme nous l'avons vu expérimentalement.

Il y aurait donc une compétition entre l'adsorption d'O₂ et la formation du carbonate polydentate dont nous proposons la réaction suivante :



L'identification de ce carbonate et de son effet principal sont très intéressants. Ce point nous permettrait de valider notre modèle quant à la prédiction des tendances des transferts de charge en fonction des conditions expérimentales.

Pour compléter notre modèle dans lequel nous n'avons pas présenté les effets de l'humidité ou de la température du gaz, nous proposons quelques voies d'amélioration :

- Augmenter le nombre d'espèces chimiques du système. Comme nous venons de le voir, l'ajout d'un certain carbonate permet de corrélérer les transferts de charge aux mesures expérimentales sous CO₂.
- Adapter les constantes de vitesse des mécanismes de surface. Nous avons utilisé une approximation en prenant la même valeur pour chaque cinétique de réaction. Cela est largement suffisant pour avoir les bonnes tendances et valider les résultats que nous avons eu. Mais pour son utilisation dans un but prédictif, relier des valeurs plus

réalistes semble nécessaire. La difficulté est de collecter les informations expérimentales pour pouvoir le faire.

- Utiliser la simulation Monte-Carlo. Notre partie cinétique s'appuie sur les calculs ab-initio. Nous déterminons donc les cinétiques sur un cluster de surface relativement petit. Même si cette approche est suffisante pour initier notre utilisation du modèle, certains effets qu'il peut y avoir sur une grande surface ne sont pas pris en compte. La simulation Monte-Carlo permettrait de rendre compte des mécanismes de surface d'un point de vue mésoscopique.

V.2. Vers un modèle comportemental

Un modèle physique est un modèle de connaissance. Il permet comme nous venons de le voir de comprendre certains mécanismes intervenant dans le fonctionnement du système étudié.

La question est : Comment, maintenant modéliser la réponse du capteur et le comportement global de la résistance de la couche sensible. Comment faire pour réunir toutes les échelles rappelées dans la Figure 1 ?

Nos travaux décrits jusqu'ici permettent de simuler les transferts de charge sur une surface élémentaire de la couche sensible. Ces effets restent à coupler à d'autres composantes du comportement global de la couche sensible d'un capteur de gaz à base d'Oxyde métallique pour modéliser la réponse fidèlement :

- Les effets de diffusion dans le grain. Nous avons modélisé les mécanismes de surface, l'étape suivante est de les coupler à des mécanismes de diffusion dans le matériau. Comment les effets de surface affectent en dynamique le volume du matériau (loi de Fick).
- La géométrie du matériau. Le plus complexe est de déterminer la géométrie d'un matériau poreux. Des caractérisations existent pour déterminer la porosité, la tortuosité ou la surface spécifique d'un matériau poreux mais elles ne sont pas adaptées à notre cas car la couche est déposée *in situ*.
- La diffusion du gaz dans la couche. Le gaz ne balaye pas que la surface de la couche sensible, il faut aussi tenir compte qu'il pénètre dans le matériau. D'autres lois entre en jeu comme la diffusion de Knudsen ou les lois de Navier-Stockes ou Brinkman.
- La conduction dans le matériau. Comme nous l'avons décrit dans le Chapitre I, la conduction dans un matériau poreux dépend des joints de grain. La conduction est majoritairement limitée par ces barrières

qui dépendent de la surface des grains. D'autres modes de conduction sont peut être à ajouter dans le cas où les grains ne sont pas complètement déplétés (conduction dans le grain).

Nous avons ainsi une idée de la difficulté de coupler toutes les échelles pour modéliser un système complet. Chaque échelle présente de nouvelles difficultés et souvent des approximations sont nécessaires.

Ceci explique l'utilisation de modèles comportementaux beaucoup plus simples (Annexe III). Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Conclusions du Chapitre III

Nous avons développé un modèle physique afin d'essayer de comprendre les phénomènes physico-chimiques à la surface du capteur et éventuellement, afin d'interpréter les mesures expérimentales du Chapitre II. Il permet de simuler les transferts de charge en surface de la couche sensible en fonction des conditions expérimentales pour le CO et le CO₂.

Son développement s'est fait en deux parties :

- Des calculs ab-initio pour déterminer les espèces principales en surface, les réactions chimiques entre elles et les barrières d'énergie de ces réactions.
- Des calculs de cinétique chimique. A partir des réactions précédentes, un système d'équations différentielles de la cinétique chimique du système a été implémenté pour déterminer les variations de concentration des différentes espèces et le transfert de charge de surface, au cours des transitoires thermiques et de changement d'ambiance gazeuse.

Ce modèle se base sur beaucoup de principes et résultats connus de la littérature. La surface de SnO₂ utilisée est (101), la surface la plus stable et la plus favorable pour la réduction. Elle n'est pas beaucoup étudiée dans la bibliographie pour le CO et aucune étude de ce type n'existe pour le CO₂.

La simulation des cinétiques des réactions de surface nous a montré que les concentrations des espèces et les transferts de charges étaient stables après 1ms, le temps de l'acquisition des mesures expérimentales. Nous ne voyons donc pas de changements dus à la cinétique de la surface du capteur.

Une comparaison expérience/simulation a permis de déterminer une bonne adéquation entre le modèle et les mesures faites sous CO. La réaction du CO avec la surface de SnO₂ crée des lacunes (réduction de surface) et un transfert de charge négatif important. La résistance globale diminue.

Les mesures et les simulations sous CO₂ ne concordaient pas. Le modèle, fidèle à ce qui est connu montre le CO₂ comme un gaz oxydant. Les mesures montrent un faible effet réducteur. Avec l'utilisation du logiciel ab-initio, nous avons montré l'existence d'un carbonate due à l'adsorption de CO₂ en surface empêchant le dioxygène de venir combler des lacunes de surface. Ce mécanisme provoque un effet réducteur indirect, en cohérence avec les observations expérimentales.

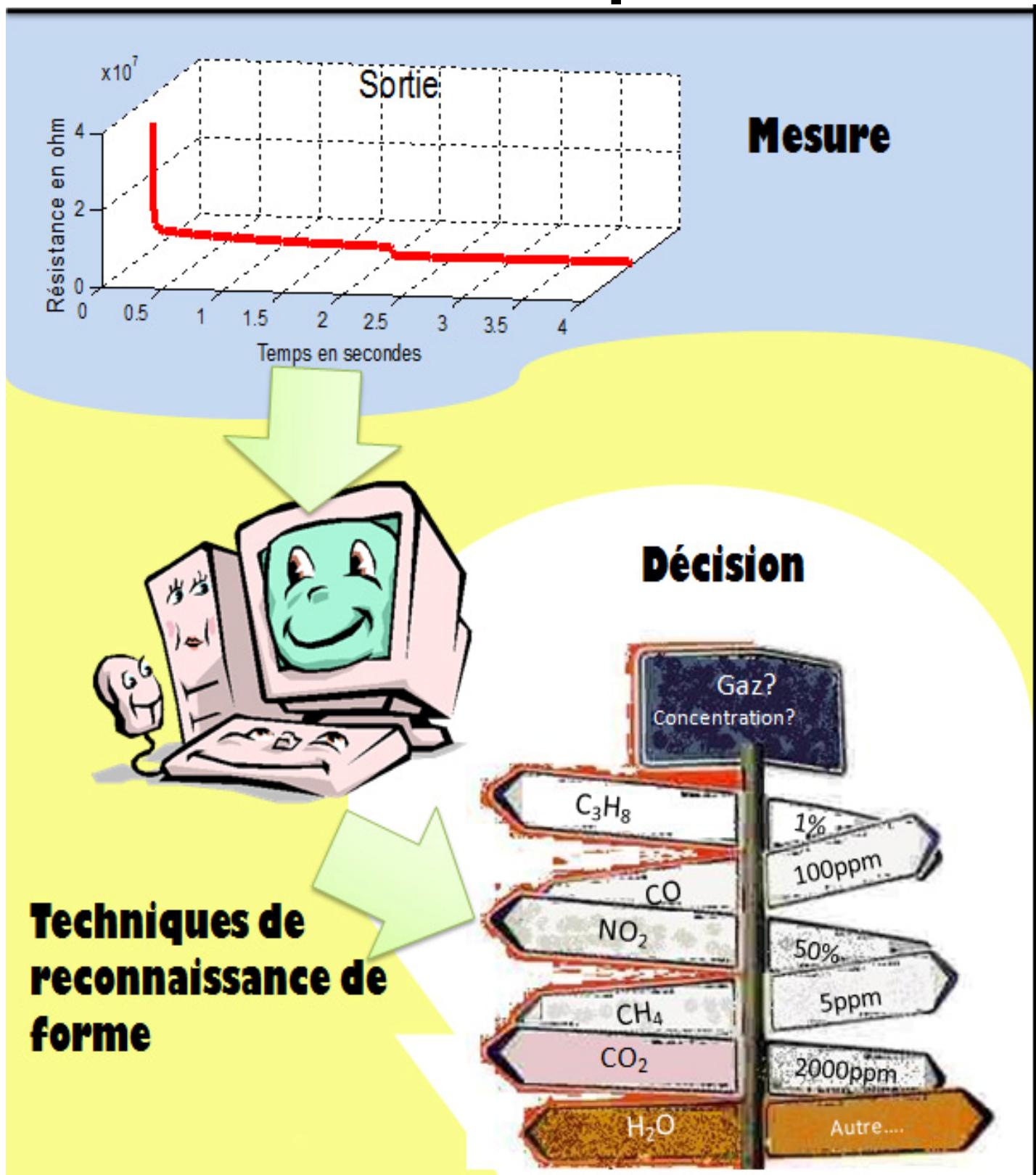
Conclusions du Chapitre III

Nous avons étudié les différentes étapes pour remonter à la réponse de notre capteur à partir de ce modèle. Beaucoup de points représentent des verrous comme la détermination des caractéristiques de la couche sensible. Devant cette grande difficulté, des méthodes de modélisations comportementales éloignées des détails d'un modèle physique comme le nôtre sont utilisées. Cette approche est l'étude du prochain Chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

1. DFT [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/DFT.pdf]
2. Batzill M: **Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂.** *Sensors* 2006, **6**:1345-1366.
3. Matthias Batzill UD: **the surface and materials science of tin oxide.** *Progress in surface Science* 2005:47-154.
4. J.M.Ducere SO: **Introduction au calcul atomistique: Les codes VASP et TURBOMOLE.** LAAS-CNRS; 2007.
5. P.T.Moseley BCT: *Solid states gas sensors.* 1987.
6. S.Emiroglu NB, U.Veimar, V.Hoffman: **In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂.** *Thin Solid Films* 2001, **391**:176-185.
7. D.Khol: **Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices.** *Sensors and Actuators* 1989:71-113.
8. G.Mazaleyrat: **Modélisation multi-échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités : Simulation Monté-Carlo cinétique.** Université Paul Sabatier, Physique de la matière - Microélectronique; 2006.

Chapitre IV : Modélisation comportementale



<i>Chapitre IV : Modélisation comportementale</i>	169
I. Interpolation des courbes de réponse	172
I.1. Modèles mathématiques	174
I.1.1. Modèle polynomial	174
I.1.2. Modèle réseau de neurone	175
I.2. Modèle fractionnaire	177
I.2.1. Présentation du modèle	177
I.2.2. Modèle utilisé	178
I.2.3. Utilisation du modèle pour l'interpolation	180
A. Performances du modèle utilisé	180
B. Etude des coefficients du modèle	182
II. Utilisation d'un système décisionnel	185
II.1. Généralités	185
II.1.1. Présentation du problème de classification	185
II.1.2. Vocabulaire	187
A. Individus	187
B. Descripteur	187
C. Famille	188
II.2. Définition du descripteur	188
II.2.1. Données brutes	189
II.2.2. Données normalisées	192
II.2.3. Coefficients interpolation	193
II.3. Analyse factorielle Discriminante	195
II.3.1. Données brutes	196
A. Apprentissage	196
B. Test	197
II.3.2. Données normalisées	199
A. Apprentissage	199
B. Test	200
II.3.3. Coefficients interpolation	202
A. Apprentissage	202
B. Test	203
Conclusions du Chapitre IV	205
BIBLIOGRAPHIE	206

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à comment extraire les informations sur les gaz en présence de la couche sensible (nature, concentration) à partir des mesures de résistance.

L'étude des capteurs de gaz à base de SnO₂ avec un modèle physique nous a permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels à l'échelle atomique avec le CO et le CO₂. L'implémentation de la cinétique de ces réactions nous a permis de mieux interpréter les réponses de notre couche sensible en fonction des conditions expérimentales.

Mais comme nous l'avons vu, un tel modèle ne permet pas de lier les paramètres expérimentaux à la valeur de résistance globale de la couche sensible. Pour cela, la solution est d'utiliser des méthodes plus globales comme l'interpolation des courbes de réponse et l'utilisation de systèmes décisionnels.

Nous proposons de développer un modèle comportemental pour les transitoires de 5 secondes, en fonction de la température et des gaz. Nous avons donc étudié différentes approches pour la modélisation temporelle des courbes de réponse et nous verrons ensuite l'utilisation du modèle retenu pour être utilisé dans un système décisionnel.

Il n'existe aucun modèle dans la bibliographie pour la modélisation temporelle des capteurs de gaz pour des temps très courts (<5secondes) sur des transitoires thermiques (annexe III). Cette étude est donc très innovante et surtout indispensable pour compléter l'étude dynamique de nos capteurs.

I. Interpolation des courbes de réponse

Comme l'illustre la Figure 1, il existe deux approches pour l'interpolation des courbes de réponses :

- Si le modèle utilisé contient des coefficients « réels », associés à des propriétés physiques (concentration d'un gaz, ...), l'interpolation permet d'identifier ces paramètres et de connaître les informations directement.
- Si le modèle est une approche purement mathématique, il contient alors des coefficients non issus de propriétés physiques. Il est donc nécessaire d'effectuer à posteriori cette corrélation en utilisant notamment un système décisionnel.

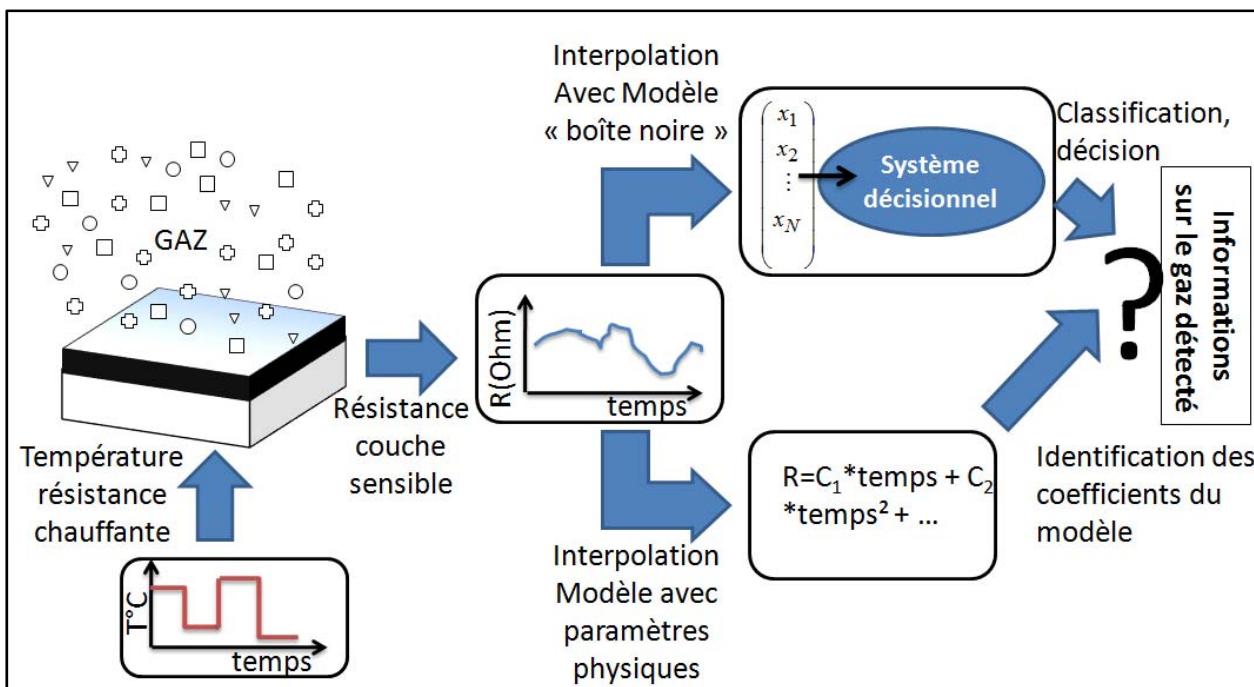


Figure 1 Principe de l'interpolation de la réponse des capteurs de gaz.

Comme nous pouvons le voir, un exemple de réponse du capteur sous air sec est donné sur la Figure 2. La grande difficulté de l'interpolation vient de l'importante non-linéarité due à la transition entre le comportement très rapide sur les 100ms du début de la transition (effet thermique) et le reste de la réponse beaucoup plus lente, souvent associée à un effet diffusif.

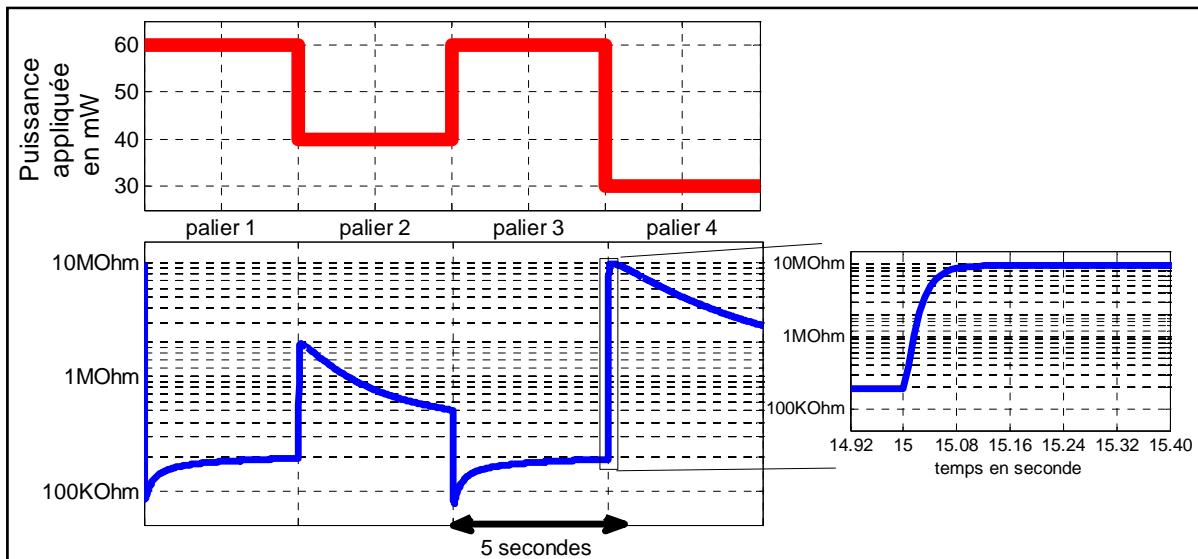


Figure 2 Réponse temporelle à modéliser.

Pour simplifier l'exercice d'interpolation, une idée consiste à supprimer les premiers points (jusqu'à 100ms). Néanmoins, d'après l'étude de F.Parret [1], le début des transitoires de réponse est important. De là, nous avons décidé de

chercher à interpoler la totalité de la réponse pour s'assurer de ne pas éliminer des points importants.

Nous allons présenter trois approches différentes : deux techniques mathématiques très connues, et une dernière approche basée sur la modélisation temporelle non linéaire.

I.1. Modèles mathématiques

Les approches mathématiques pour l'interpolation des courbes de réponse de nos capteurs concernent l'utilisation de deux méthodes générales très rependues pour ce genre d'exercice : la méthode polynomiale et les réseaux de neurone.

I.1.1. Modèle polynomial

La modélisation polynomiale est une technique mathématique d'interpolation. Elle s'applique à beaucoup de cas et son intérêt tient en sa simplicité. Ce modèle permet d'interpoler des courbes très difficiles en augmentant l'ordre du polynôme utilisé. Avec une telle technique il est donc possible de faire face à des problèmes de modélisation très complexes sans aucune connaissance préalable sur le jeu de données. Elle est très utilisée pour déterminer des lois empiriques à partir de mesures expérimentales.

Il existe plusieurs logiciels pour le calcul numérique des coefficients, nous avons utilisé Matlab avec la « Curve Fitting Toolbox¹ ». Nous avons travaillé sur la réponse de la Figure 2. L'interpolation est faite pour chaque palier séparément et non pas sur la réponse totale incluant les quatre paliers, ce qui compliquerait énormément notre exercice.

Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 3. Nous avons utilisé un polynôme d'ordre 9. Il s'agit de l'ordre maximal disponible par la Toolbox, les ordres inférieurs ne donnent pas de bons résultats. Cela représente un ordre important et les résultats obtenus montrent une incertitude importante de l'ordre de 20% sur les coefficients et une grande différence entre le modèle et les mesures réelles (plus de 100%).

¹ Cette Toolbox se lance en tapant « cftool » dans la fenêtre de commande de Matlab.

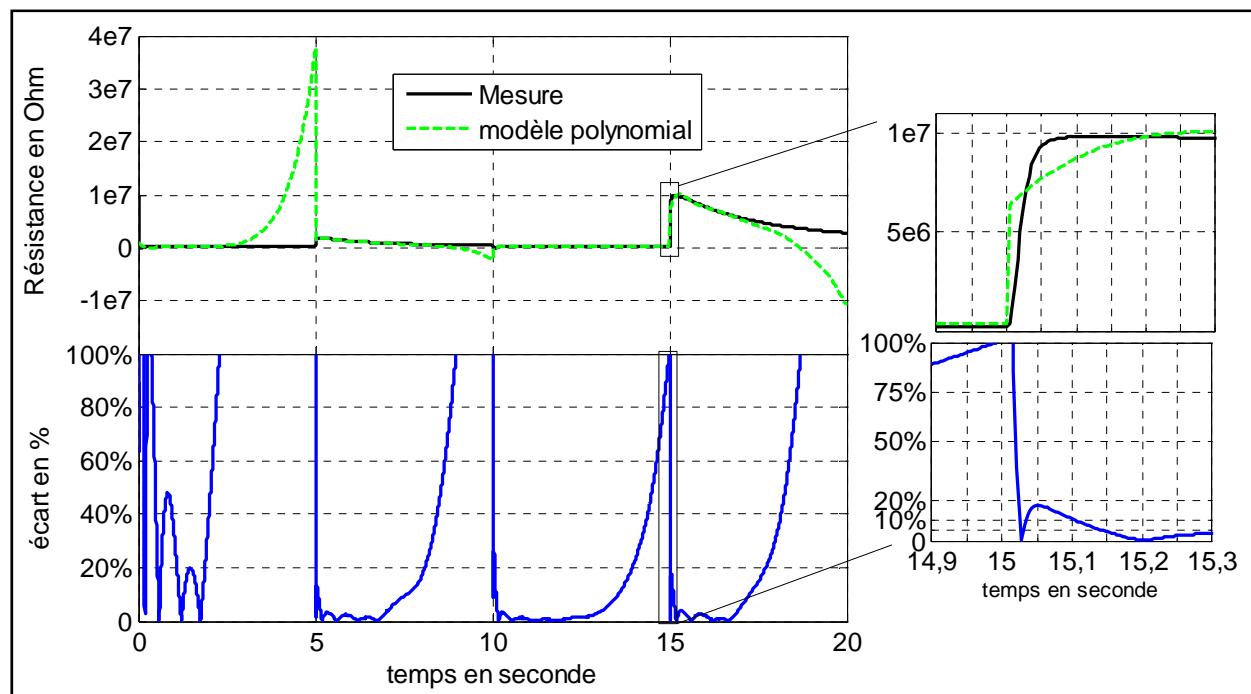


Figure 3 Comparaison mesure et modélisation polynomiale d'ordre 9.

Cette méthode n'est pas appropriée au type de courbes que nous voulons interpoler. L'incertitude sur le modèle prouve que le calcul des coefficients du polynôme avec l'algorithme utilisé n'est pas adapté, du à un manque de données d'entrée par rapport à l'ordre élevé ou tout simplement à une mauvaise approche.

Ce mauvais résultat est perfectible en optimisant la méthode (augmentation de l'ordre, initialisation des coefficients adaptée, changement de la méthode numérique utilisée, ...), mais devant ce résultat, nous avons préféré chercher une méthode mieux adaptée.

I.1.2. Modèle réseau de neurone

Une autre technique d'interpolation est l'utilisation d'un réseau de neurone. Ce type d'algorithme a été présenté dans le Chapitre I. Il existe beaucoup de réseaux différents, suivant les applications et dans le cas d'une interpolation, le plus adapté est un réseau appelé « Feed Forward » sans rétropropagation (Figure 4). Les résultats présentés ont été obtenus par la « Neural Fitting Toolbox² » de Matlab.

² Cette Toolbox s'ouvre en tapant « nftool » dans la fenêtre de commande de Matlab.

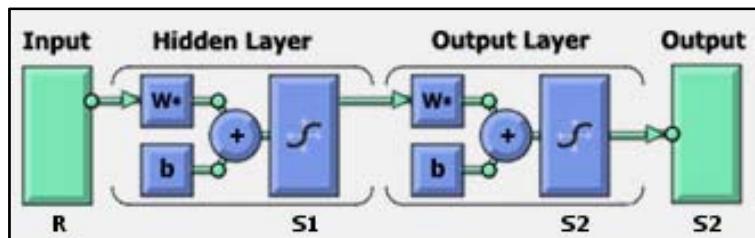


Figure 4 Réseau de neurone utilisé.

L'architecture est définie suivant le nombre de neurones cachés (S1) et le nombre de neurones de sortie (S2). Après une étude faite sur plusieurs architectures différentes, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un neurone de sortie et 50 neurones cachés.

L'interpolation obtenue avec 50 neurones cachés est présentée sur la Figure 5. La première partie de la courbe (entre 0 et 50ms) donne une interpolation moyenne avec plus de 20% d'écart entre la mesure et le modèle. La deuxième partie coïncide parfaitement avec moins de 2% d'erreur.

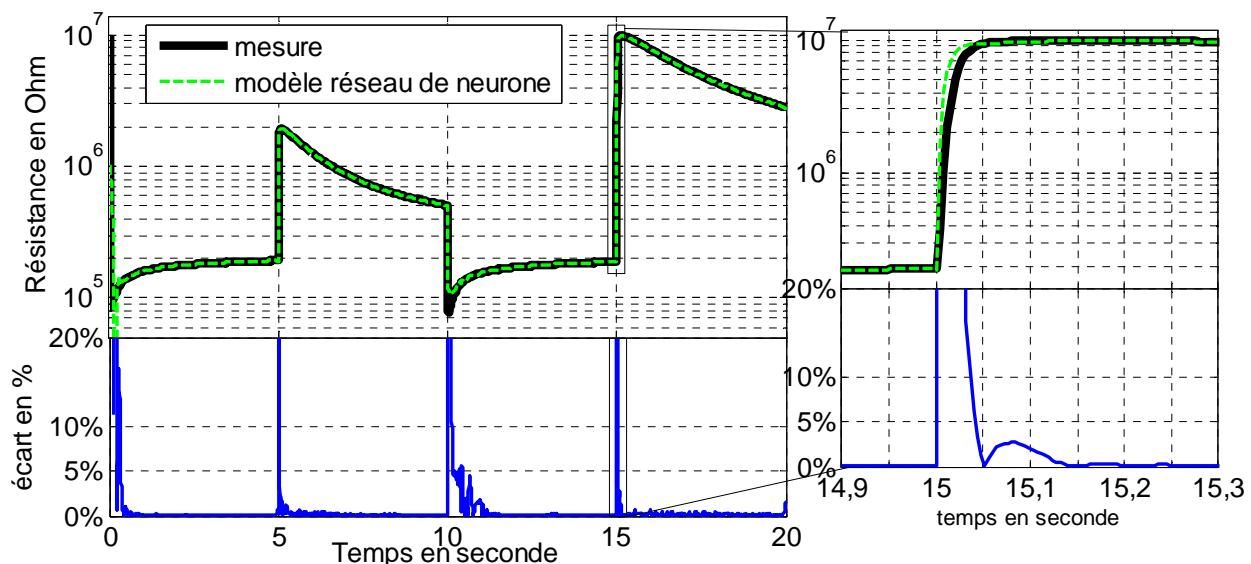


Figure 5 Comparaison mesure et modélisation par réseau de neurone avec l'architecture à cinquante neurones cachés et un neurone de sortie.

Ce modèle est bien adapté pour l'interpolation de nos courbes transitoires mais le nombre de neurones cachés est très élevé. Un réseau de neurone avec 50 neurones cachés et un neurone de sortie représente en tout 102 coefficients différents. En d'autres termes, il faudrait 102 coefficients pour décrire 1250 points de mesures. Pour l'utilisation d'un système décisionnel (comme ceux présentés dans le Chapitre I), le descripteur de la mesure du palier se trouve divisé au minimum par 10, mais cela représente encore beaucoup de variables. Un autre point est la programmation des calculs des coefficients du réseau de neurone. Un tel algorithme, avec une centaine de coefficients peut être lourd en temps de calcul. En effet, des boucles de convergence sont utilisées durant l'apprentissage pour permettre d'adapter au mieux l'entrée à la sortie en

fonction des coefficients. Le temps pour atteindre les valeurs ciblées peut être long suivant la forme de la courbe.

Nous allons étudier un dernier modèle pour essayer de trouver une efficacité semblable à ce modèle, avec une plus grande simplicité et un nombre de coefficients beaucoup moins important.

I.2. Modèle fractionnaire

Dans ce cas, nous abordons des techniques de modélisation temporelle du domaine de l'automatisme techniques développées au LAAS par G.Montseny [3, 4].

I.2.1. Présentation du modèle

Le modèle utilisé fait appel au concept de « représentation diffusive ». Un système physique qui contient des phénomènes dynamiques peut être approximé par un opérateur comme défini par l'équation 1³.

$$H(p) = \int_0^{+\infty} \frac{\mu(\xi)}{p + \xi} d\xi \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

- H opérateur
- μ fonction de représentation diffusive
- ξ variable fréquentielle
- p variable de Laplace

Un système physique de nature diffusive peut s'exprimer comme une somme infinie de fractions ainsi définies dans le domaine de Laplace. G.Montseny a montré qu'il était possible de simplifier cette représentation en un système linéaire dynamique d'entrées/sorties[3, 4].

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de ce concept de système linéaire entrées/sorties pour la modélisation et l'identification de ces coefficients [5] pour les réponses de nos capteurs de gaz.

La réponse de notre capteur peut être considérée comme l'image d'une superposition de plusieurs phénomènes physiques différents (réactions chimiques, barrières de joints de grains, émission thermoïonique, ...). Le système présente donc un caractère fractionnaire, il est la somme de plusieurs phénomènes avec des constantes de temps différentes, des valeurs faibles (réactions chimiques de surface, transition thermique de la résistance

³ Il est à noter que l'équation 1 définie dans le domaine de Laplace donne une somme de termes exponentiels dans le domaine temporel si l'entrée du système est un échelon. C'est une analogie avec certains modèles comportementaux temporels exposés dans l'Annexe III.

chauffante) comme des valeurs élevées (phénomènes de diffusion). C'est pour ces raisons que le premier modèle polynomial ne fonctionne pas.

Suite à ce constat, nous avons jugé intéressant d'utiliser le modèle de G.Montseny pour représenter la réponse du capteur comme un modèle dynamique linéaire d'entrée-sortie. Il s'agit de faire le lien entre une entrée et une sortie au travers d'équations différentielles.

De tous les modèles existants (annexe VIII), nous utilisons un modèle à représentation d'état (« state-space model »). Comme le montre la Figure 6, Il s'agit de relier l'entrée et la sortie avec des variables intermédiaires appelées variables d'état (variables non-correlées aux phénomènes physiques). La complexité du modèle est alors définie par le nombre de variables d'états utilisées.

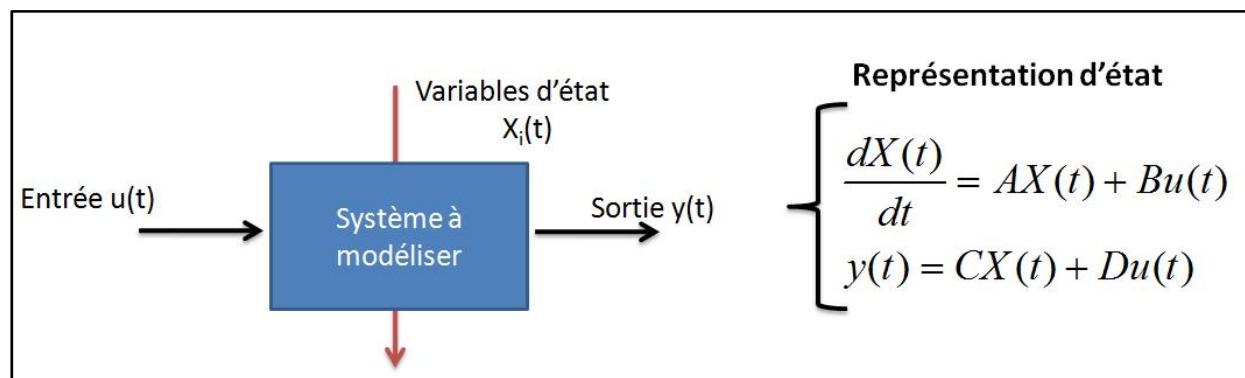


Figure 6 Modèle Représentation d'état

A, B, C et D sont les vecteurs des coefficients du modèle, X est le vecteur des variables d'états.

I.2.2. Modèle utilisé

Le but de la méthode revient à identifier le système Équation 2 avec un jeu de mesures expérimentales entrées/sorties.

$$\begin{cases} \partial_t X(\xi, t) = -\xi X(\xi, t) + u(t) & , X(\xi, 0) = 0 \\ y(t) = \int_0^\infty \mu(\xi) X(\xi, t) d\xi \end{cases} \quad \text{Équation 2}$$

La simplicité du modèle tient dans le fait que seule la fonction $\mu(\xi)$ est à déterminer pour l'identification du système. Nous avons deux problèmes par rapport à cette expression. Tout d'abord, la mesure est échantillonnée, un point toutes les 4ms est relevé et nous n'avons qu'une estimation discrète du signal. En d'autres termes, la variable t n'est pas continue.

Deuxièmement, un signal réel a un spectre infini ce qui se traduit par un terme « y » comme une somme continue sur ξ de 0 à ∞ . L'échantillonnage au niveau de la mesure fait que le signal enregistré ne contient pas toutes les fréquences.

Au niveau de l'implémentation informatique pour le calcul, il faut discréteriser cette somme, avec des bornes fixées. Autrement dit, nous allons devoir déterminer un nombre fini de fréquences ξ et les bornes d'intégration doivent être finies pour résoudre ce modèle numériquement.

Toutes ces considérations et des étapes mathématiques (détaillées dans [3-5]) font que le modèle de départ est approximé par le système discret suivant :

$$\begin{cases} X_i(n+1) = e^{-\xi_i \Delta T} \times X_i(n) + \frac{1 - e^{-\xi_i \Delta T}}{\xi_i} u(n) \\ Y(n) = \sum_{i=1}^N \mu_i \times X_i(n) \end{cases} \quad \text{Équation 3}$$

Sous cette forme, il peut être résolu en définissant le nombre N, ordre du modèle, les valeurs de ξ et en utilisant nos données d'entrées/sorties mesurées. Après quelques calculs, une expression simple pour le calcul des variables d'états est obtenue (Équation 4).

$$X_i(n) = \sum_{l=1}^n \frac{e^{-\xi_i(l+n)} (e^{-\xi_i \Delta T} - 1)}{\xi_i} u(l-1) \quad \text{Équation 4}$$

L'Équation 5 en est déduite pour le calcul direct du vecteur μ , vecteur spécifique à l'identification de notre modèle.

$$Y_{mesuré}(n) = (X_1(n), \dots, X_N(n)) \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \vdots \\ \mu_N \end{pmatrix} = C(n)\mu \quad \text{Équation 5}$$

Dans cette expression, un vecteur $C(n)$ est défini par analogie avec la représentation d'état classique (Figure 6). Le calcul de ce vecteur est déduit de l'Équation 4 :

$$\begin{cases} C_i(0) = 0 \\ C_i(k) = e^{-\xi_i \Delta T} C_i(k-1) + \frac{1 - e^{-\xi_i \Delta T}}{\xi_i} u(k-1) \end{cases} \quad \text{Équation 6}$$

Une fois la distribution spécifique μ identifiée, nous calculons la sortie simulée par le modèle d'après l'.

$$Y_{calculé}(n) = \sum_{i=1}^N \mu_i \times X_i(n) + Y_0 \quad \text{Équation 7}$$

En résumé, l'utilisation de ce modèle se résume en trois étapes principales :

- Définir l'ordre du système N. Il correspond au nombre de variables d'états X et au nombre de valeurs ξ .
- Définir les ξ , les variables spécifiques au domaine fréquentiel. Il faut pour notre utilisation définir sur combien de décades utiliser notre modèle⁴. Ensuite nous calculons les valeurs de notre vecteur, pour le nombre N, entre les bornes fréquentielles définies, pour un espacement logarithmique entre les points.
- Fournir un jeu de mesure d'entrées/sorties

Toutes ces entrées permettent l'identification du système, c'est-à-dire la détermination de la distribution μ pour faire le lien avec les données expérimentales. Nous calculons ensuite la sortie du modèle, pour la même entrée et les coefficients calculés.

Nous allons voir maintenant les résultats de l'utilisation de ce modèle pour les réponses de notre capteur de gaz.

I.2.3. Utilisation du modèle pour l'interpolation

Nous avons implémenté toutes les équations présentées dans un programme Matlab, lui-même inséré comme outils dans le programme complet de traitement des données détaillé dans le Chapitre II. L'automatisation du calcul de ce modèle a donc permis une étude poussée de son utilisation.

A. Performances du modèle utilisé

Pour illustrer les performances du modèle présenté, nous avons choisi l'interpolation de la réponse de la Figure 2. L'ordre du modèle est fixé à N=10 et le nombre de décades à 3 d'après une étude d'optimisation détaillée en annexe IX. La Figure 7 illustre les performances de ce modèle. Nous avons un écart de moins de 2% entre la mesure et le modèle pour tous les points après 50ms. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec un réseau de neurone avec 50 neurones cachés mais notre nouveau modèle ne contient que 11 coefficients (10 valeurs de μ et Y_0 aussi nommée μ_0) à la place de 102.

⁴ La fréquence maximale du modèle est définie d'après le théorème de Shannon, en fonction du pas d'échantillonnage des mesures

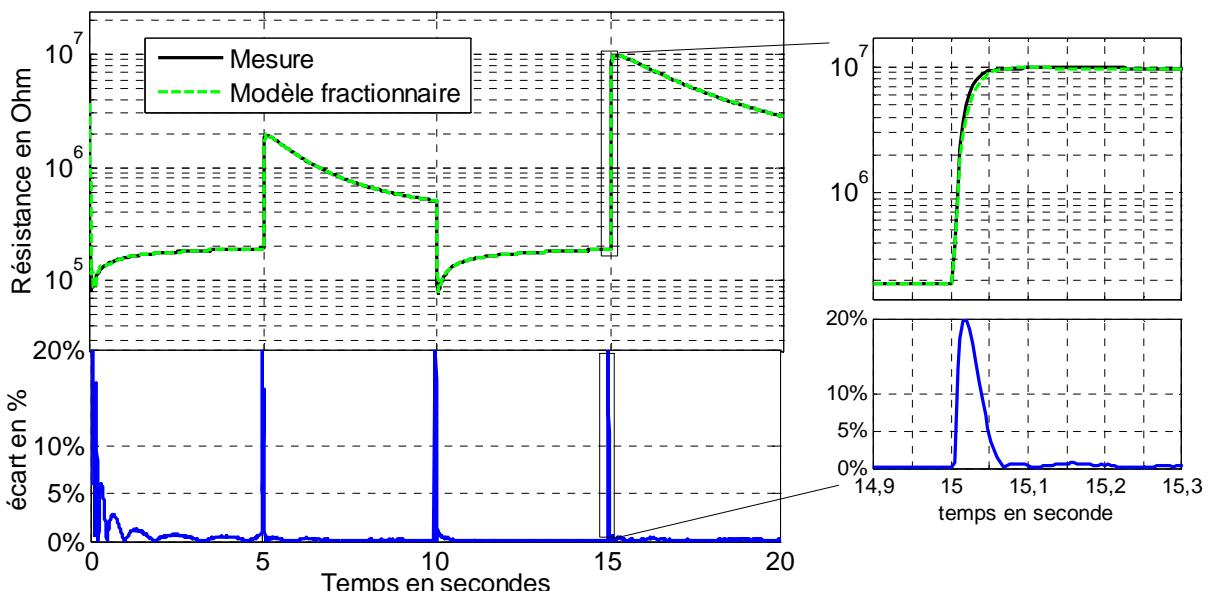


Figure 7 Comparaison mesures et modèle fractionnaire d'ordre 10.

Notre modèle fractionnaire permet une belle performance sur l'interpolation des courbes de réponses de nos capteurs de gaz avec une grande réduction du nombre de variables puisque 11 valeurs suffisent à résumer les 1250 points de mesures.

Cette approche a un autre avantage. Notre modèle équivaut à une somme de 10 termes exponentiels dont les coefficients sont donnés par les μ calculés. L'approximation des courbes de réponses en une somme exponentielle est connue dans la bibliographie mais aucune méthode connue n'a permis de déterminer aussi facilement les coefficients du modèle pour une dizaine de termes.

Ce modèle est donc très efficace, simple d'utilisation et les calculs sont rapides car il s'agit d'un calcul matriciel et non d'une boucle de convergence comme les réseaux de neurones.

B. Etude des coefficients du modèle

Notre modèle possède donc 11 coefficients, 10 valeurs pour les termes exponentiels (μ) et une constante μ_0 . Comme nous l'avons vu au début de ce Chapitre, L'utilisation des coefficients d'un modèle comportemental peut être de deux sortes :

- Les coefficients sont liés à une propriété ou une information physique (comme la concentration d'un gaz). L'identification des coefficients permet l'identification de l'information voulue.
- Les coefficients n'ont pas de signification physique et servent à réduire le nombre de points pour faire un descripteur dans un système décisionnel (c'est notre cas).

Nous allons ici, étudier la corrélation des coefficients obtenus aux conditions gazeuses de mesure. Pour faciliter la visibilité, pour chaque condition expérimentale, nous n'avons reporté que la valeur finale des coefficients pour chaque séquence, c'est-à-dire les valeurs d'interpolation du dernier cycle mesuré dans chaque séquence.

La Figure 8 nous montre l'évolution des 11 coefficients μ_i sous Air, CO 200ppm et CO₂ 1000ppm pour les 4 paliers de température. Chaque graphique représente l'évolution de la valeur d'un coefficient d'interpolation en fonction de la température (palier de mesure), le long des différentes ambiances gazeuses.

Les informations à chercher sont :

- Y a-t-il un ou des coefficients qui changent significativement en présence de CO ? en présence de CO₂ ?
- Les valeurs sous air sont elles toujours identiques ?

A première vue, nous pouvons noter quelques corrélations avec le CO et le CO₂ pour les premiers coefficients :

- μ_0 montre une bonne reproductibilité sous air et permet de détecter les gaz CO et CO₂ avec une diminution de sa valeur à 500°C de respectivement 50% et 10%.
- μ_2 à 240°C paraît intéressant car il montre une grande variation mais surtout il change de signe sous CO. Mais les valeurs sous air traduisent une non-reproductibilité du coefficient suivant l'ambiance gazeuse.
- μ_1 semble montrer une variation (en sens opposé à celle de μ_0 et μ_2) corrélée à l'ambiance sous CO (et légèrement sous CO₂). Dans ce cas encore, il y a un problème sur la reproductibilité sous Air.

Les autres coefficients ne semblent pas montrer de corrélation avec la détection des deux gaz aux différentes températures.

En regardant la valeur des coefficients, nous voyons qu'il y a une grande différence et μ_0 , μ_1 et μ_2 sont jusqu'à 100 fois plus faibles que μ_6 , μ_7 , μ_8 , μ_9 , et μ_{10} . Comme nous le verrons, cette indication est importante pour les analyses suivantes (Chapitre IV :II.2.3).

Nous voyons qu'il est difficile de corréler directement les coefficients aux conditions gazeuses. Aucun coefficient ne donne assez d'information claire pour la présence de CO₂.

Seule une analyse plus approfondie en utilisant ces coefficients dans un système décisionnel nous permettra de mesurer l'efficacité de cette modélisation.

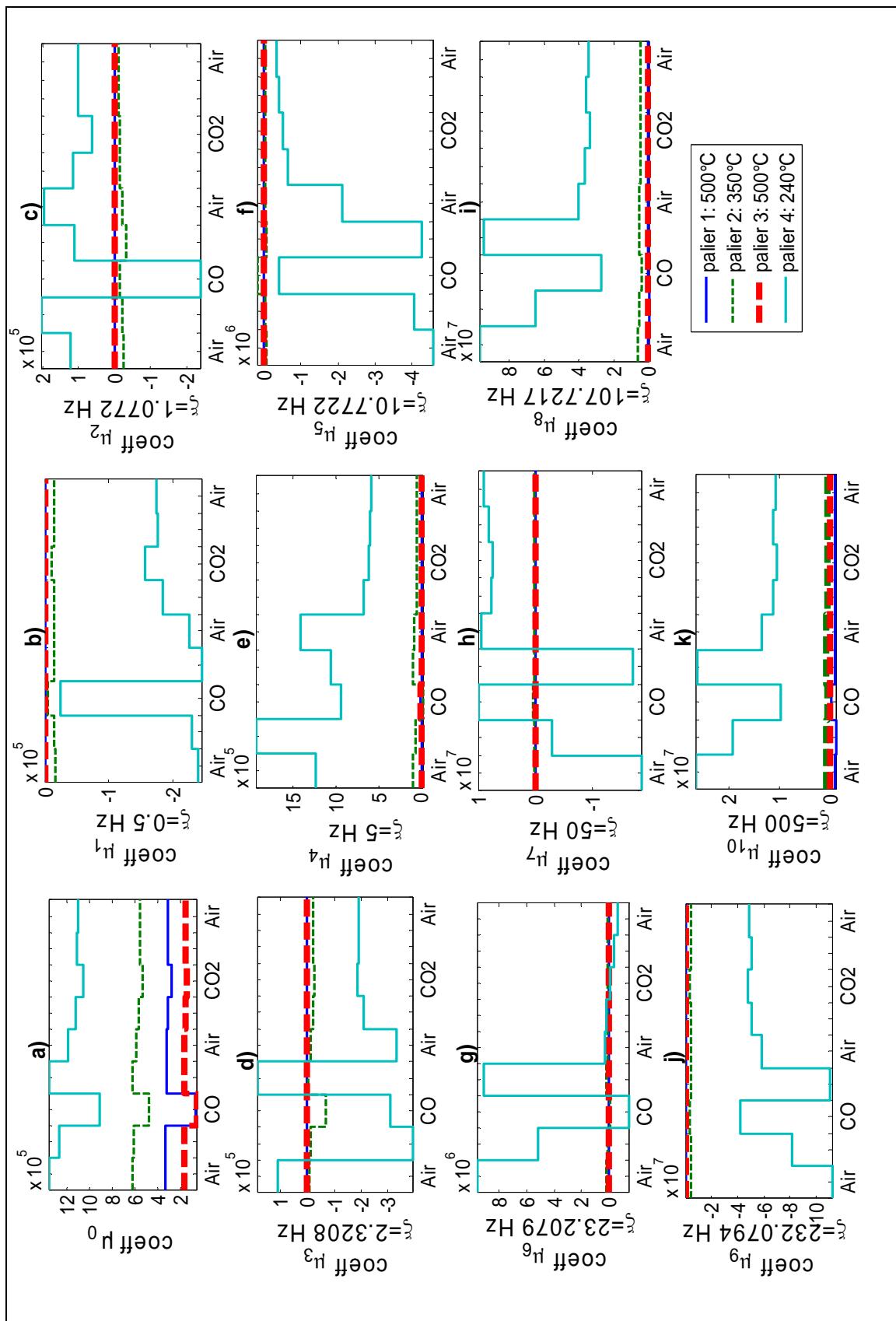


Figure 8 Evolution des coefficients du modèle en fonction des conditions expérimentales.

II. Utilisation d'un système décisionnel

L'utilisation des diverses approches d'interpolation ont montré que le modèle avec le meilleur compromis simplicité/efficacité était le modèle fractionnaire. Nous avons vu que l'ensemble des coefficients n'a pas pu être vraiment corrélé à des informations liées à la détection physique. Il convient donc d'aborder l'utilisation de système décisionnel.

Le principe de cette étape est résumé sur la Figure 9. A partir d'un descripteur (un vecteur de données), l'analyse permet d'extraire des informations qualitatives ou quantitatives. Dans notre cas, un descripteur est un vecteur contenant des valeurs issues des mesures faites en dynamique. Il peut exister plusieurs descriptions possibles d'une mesure (valeur relative, écart type, valeur moyenne, ...) et la sortie du système peut être une valeur qualitative ou quantitative.

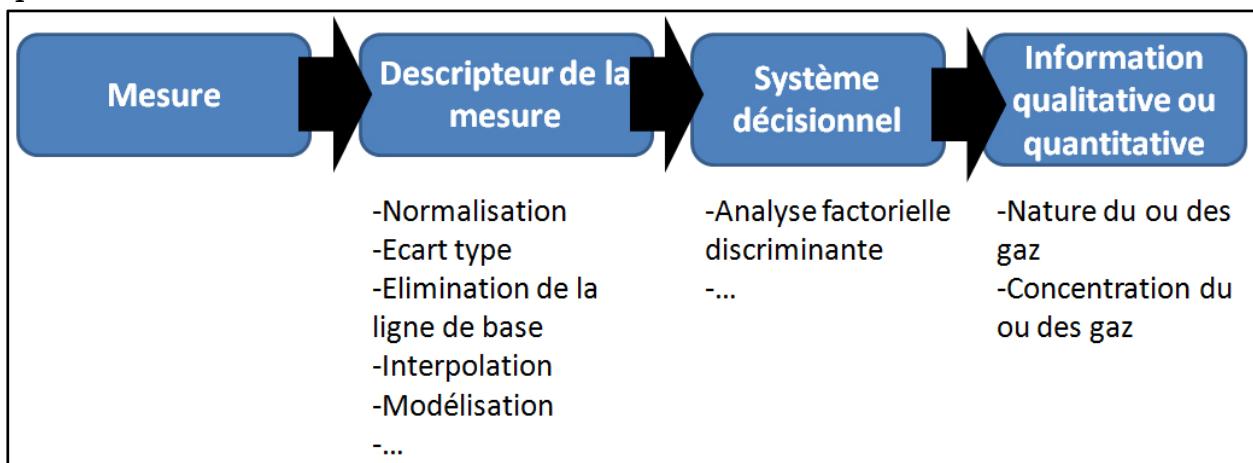


Figure 9 Principe d'utilisation d'un système décisionnel.

Nous allons présenter les détails du système décisionnel utilisé avec les mesures utilisées, les descripteurs choisis et les informations extraites.

II.1. Généralités

II.1.1. Présentation du problème de classification

Nous proposons d'étudier la classification de mesures faites sous CO et CO₂, pour deux concentrations et deux mélanges.

Le profil optimisé défini dans le Chapitre II est cyclé le long de douze séquences différentes. Il s'agit d'une alternance entre air sec et injection de gaz. Une

séquence sous air sec contient 120 cycles du profil optimisé, soit 120 mesures à chaque température. Cette séquence dure deux fois plus longtemps qu'une séquence en présence de gaz cible (60 cycles). Les détails de l'expérience sont présentés sur la Figure 10.

L'expérience complète a été répétée quatre fois à la suite, ce qui nous permet d'avoir trois jeux de données pour l'apprentissage et un jeu pour le test. A partir des 240 cycles de mesures obtenues (60×4 tests) pour chaque ambiance gazeuse, nous n'utilisons que les 30 derniers cycles de chaque séquence pour s'assurer que les valeurs soient stabilisées.

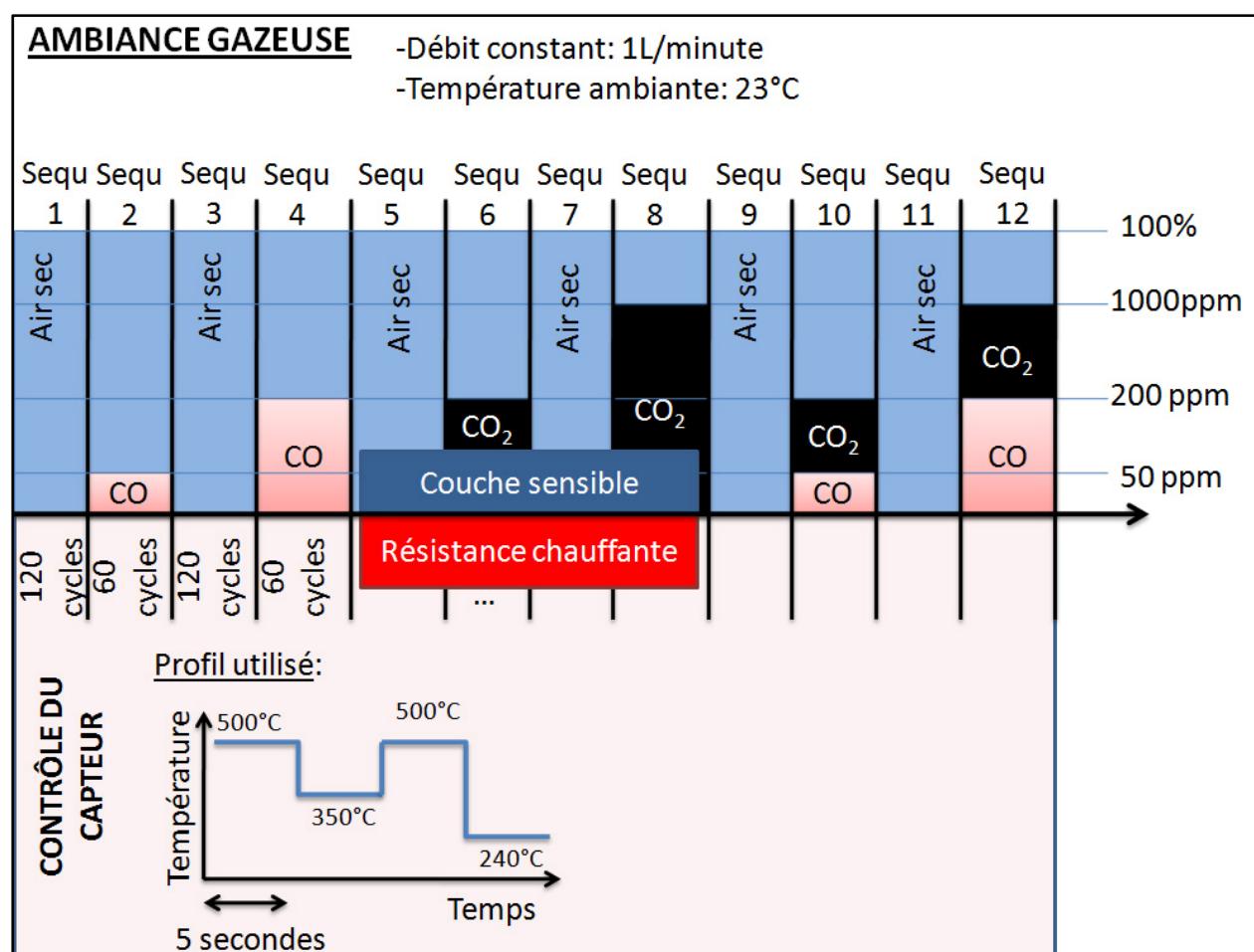


Figure 10 Manipulation faite pour le problème de classification.

II.1.2. Vocabulaire

Nous allons maintenant définir le vocabulaire utilisé pour le reste de l'étude.

A. Individus

Un individu est un vecteur d'entrée contenant un certain nombre de variables, pour un palier de température donné. Les variables utilisées peuvent être des points de mesure, des points de courbe normalisée, des coefficients d'interpolation, ... Un individu est obtenu à partir d'un cycle de mesure. Avec l'expérience réalisée, nous obtenons pour chaque condition gazeuse 90 individus pour l'apprentissage et 30 individus pour le test. Les nombres d'individus utilisés pour la classification sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Individus pour la classification.

Condition de mesure	Apprentissage			Test
	Manipulation 1	Manipulation 2	Manipulation 3	Manipulation 4
CO 50ppm	30 individus	30 individus	30 individus	30 individus
CO 200ppm	30 individus	30 individus	30 individus	30 individus
CO ₂ 200ppm	30 individus	30 individus	30 individus	30 individus
CO ₂ 1000ppm	30 individus	30 individus	30 individus	30 individus
CO 50 + CO ₂ 200	30 individus	30 individus	30 individus	30 individus
CO 200 + CO ₂ 1000	30 individus	30 individus	30 individus	30 individus

B. Descripteur

Le descripteur est le choix des variables contenues dans l'individu. Pour notre exercice, nous avons décidé d'en utiliser trois différents :

- Les données brutes
- Les données normalisées avec l'équation 8, d'après les travaux précédents

$$R_{i,norm} = \frac{R_i - R_{final\ palier}}{R_{final\ palier}}$$

Équation 8

Avec R_i résistance à l'instant i et $R_{final\ palier}$ la résistance du dernier point du palier considéré.

- Les coefficients d'interpolation du modèle fractionnaire

Nous allons pouvoir ainsi étudier l'intérêt de la normalisation et de l'interpolation sur les résultats obtenus. Nous comparerons le protocole de classification déterminé dans les travaux précédents et le nôtre avec la technique d'interpolation.

C. Famille

Nous appelons famille la condition gazeuse dans laquelle a été faite la mesure de l'individu.

Dans notre cas, nous définissons 6 familles de gaz différentes, détaillées dans le Tableau 2.

Tableau 2 Légende des familles utilisées.

Condition gazeuse	CO 50ppm	CO 200ppm	CO ₂ 200ppm	CO ₂ 1000ppm	CO 50ppm + CO ₂ 200ppm	CO 200ppm + CO ₂ 1000ppm
Numéro de famille	1	2	3	4	5	6

Nous avons donc 120 individus pour chaque famille, un individu étant une représentation du descripteur choisi.

II.2. Définition du descripteur

Avant d'observer les résultats de classification, nous allons faire une étude des descripteurs à choisir. Nous utiliserons pour cela l'Analyse en Composantes Principales. C'est une technique de visualisation de données multidimensionnelles (cf Chapitre I). Elle permet, par combinaisons linéaires, le calcul de nouvelles variables (les composantes principales) exprimant le maximum de variance. Cela nous permet aussi de déterminer les variables les plus pertinentes du descripteur (celles qui expriment le plus de variance).

Nous avons représenté pour chaque descripteur choisi, l'allure des points choisis (Figure 11a)), la variance des composantes calculées (Figure 11b)) et la visualisation des résultats de l'ACP (Figure 11c)). Cette dernière montre deux choses :

- La corrélation entre les individus. Ils sont représentés par les points sur la Figure 11c). Si les individus d'une même famille sont superposés, cela signifie que les mesures sont stables. Un éloignement entre les individus d'une famille à l'autre montre que le descripteur choisi exprime une variance significative entre les familles.
- La variance exprimée par les différentes variables du descripteur. Chaque variable est représentée par un vecteur et son numéro. Sur la visualisation des résultats, nous voyons ainsi, suivant la composante

choisie, quelles variables du descripteur sont les plus importantes (vecteurs les plus grands).

Nous avons effectué dans cette partie l'analyse du jeu de données du test 1, pour les trois descripteurs choisis. Cela nous permettra de réduire la taille des descripteurs pour l'étude suivante de classification.

II.2.1. Données brutes

Le premier choix pour décrire une mesure de notre capteur de gaz et l'utilisation des données brutes (R_i). Il s'agit de l'utilisation directe des points de mesure de résistance toutes les 4ms, sans aucun traitement supplémentaire.

Une mesure nous donne 1250 points pour chacun des 4 paliers de températures, soit un vecteur de 5000 variables pour chaque individu.

Pour simplifier l'affichage, nous n'utilisons qu'un point sur cinquante soit 100 variables à la place des 5000 (Figure 11 a)). Une étude préalable a montré que les résultats étaient identiques (mais difficile à représenter avec 5000 points).

Nous avons choisi 30 individus pour chaque condition gazeuse. Nous avons éliminé les 30 premiers cycles de mesure qui sont moins stables, pour avoir la meilleure corrélation entre les points d'une même famille.

La Figure 11 nous donne le résultat de l'ACP. La variance exprimée par les composantes principales (Figure 11 b)) révèle que seule une composante permet de visualiser 90% de l'information totale de l'analyse. Cette information se confirme sur la Figure 11 c) qui montre que la composante 1 suffit à distinguer les différentes familles.

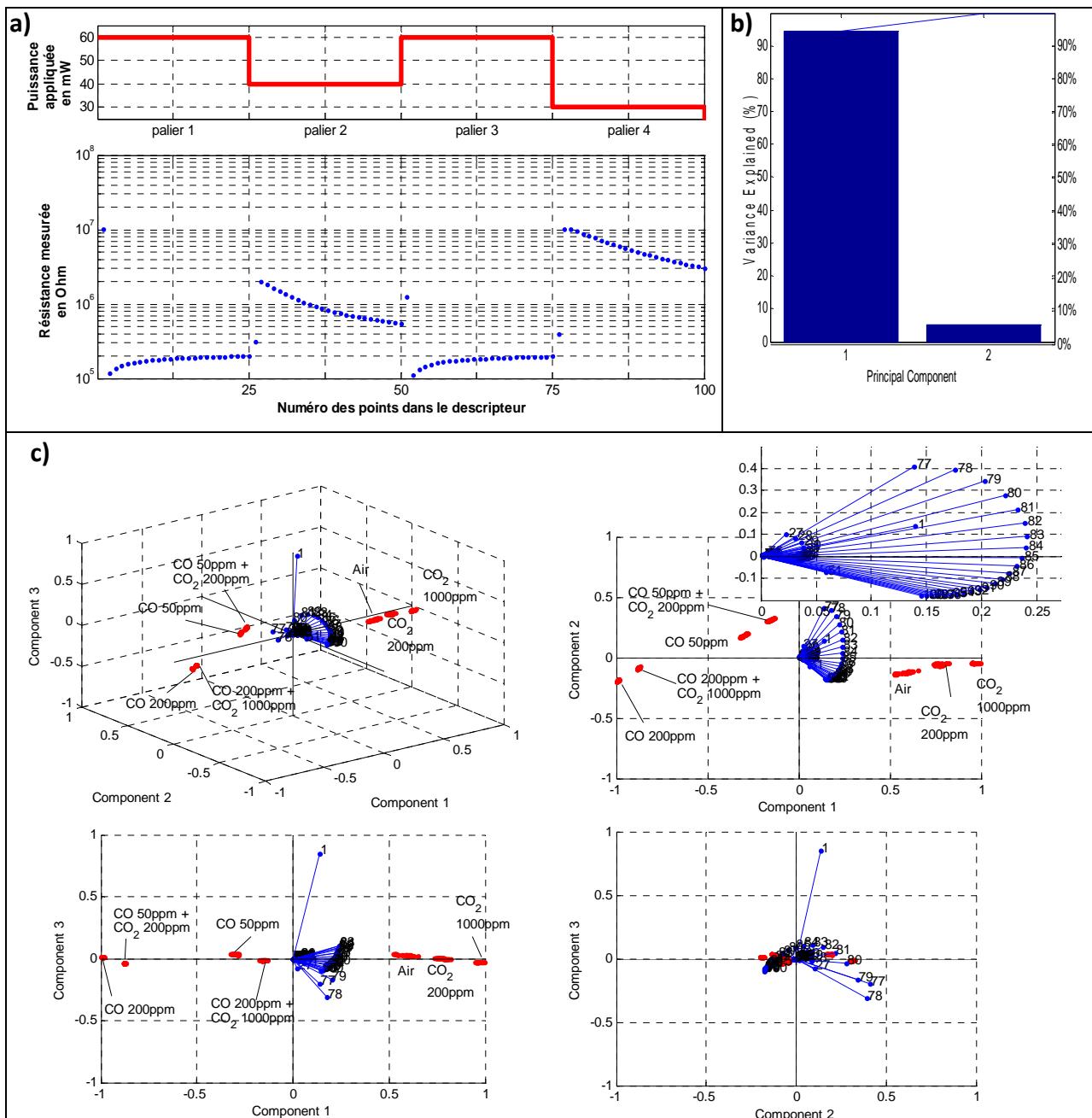


Figure 11 Résultats de l'ACP pour les données brutes. a) allure du descripteur étudié. b) variance exprimée par les composantes principales. c) visualisation des résultats. Les individus sont représentés par les points et les variables par les vecteurs.

Il y a une bonne corrélation pour chaque famille (les points sont bien regroupés entre eux) sauf pour l'Air et le CO₂ 200ppm. Cela signifie que pour ces deux ambiances, les mesures dérivent significativement sur la durée de l'acquisition. De même, nous pouvons voir que plus il y a de CO et plus les mesures sont stables (les points sont bien superposés).

Si nous regardons les informations révélées par le tracé des vecteurs, nous voyons que les composantes 1 et 2 sont principalement décrites par les

variables au-delà de 77, c'est-à-dire les variables du palier 4 (240°C). Il s'agit des vecteurs les plus importants sur les axes 1 et 2.

Pour montrer la bonne interprétation de ces résultats, nous avons fait la même analyse en utilisant seulement le palier 4 comme descripteur. Les résultats sont illustrés sur la Figure 12.

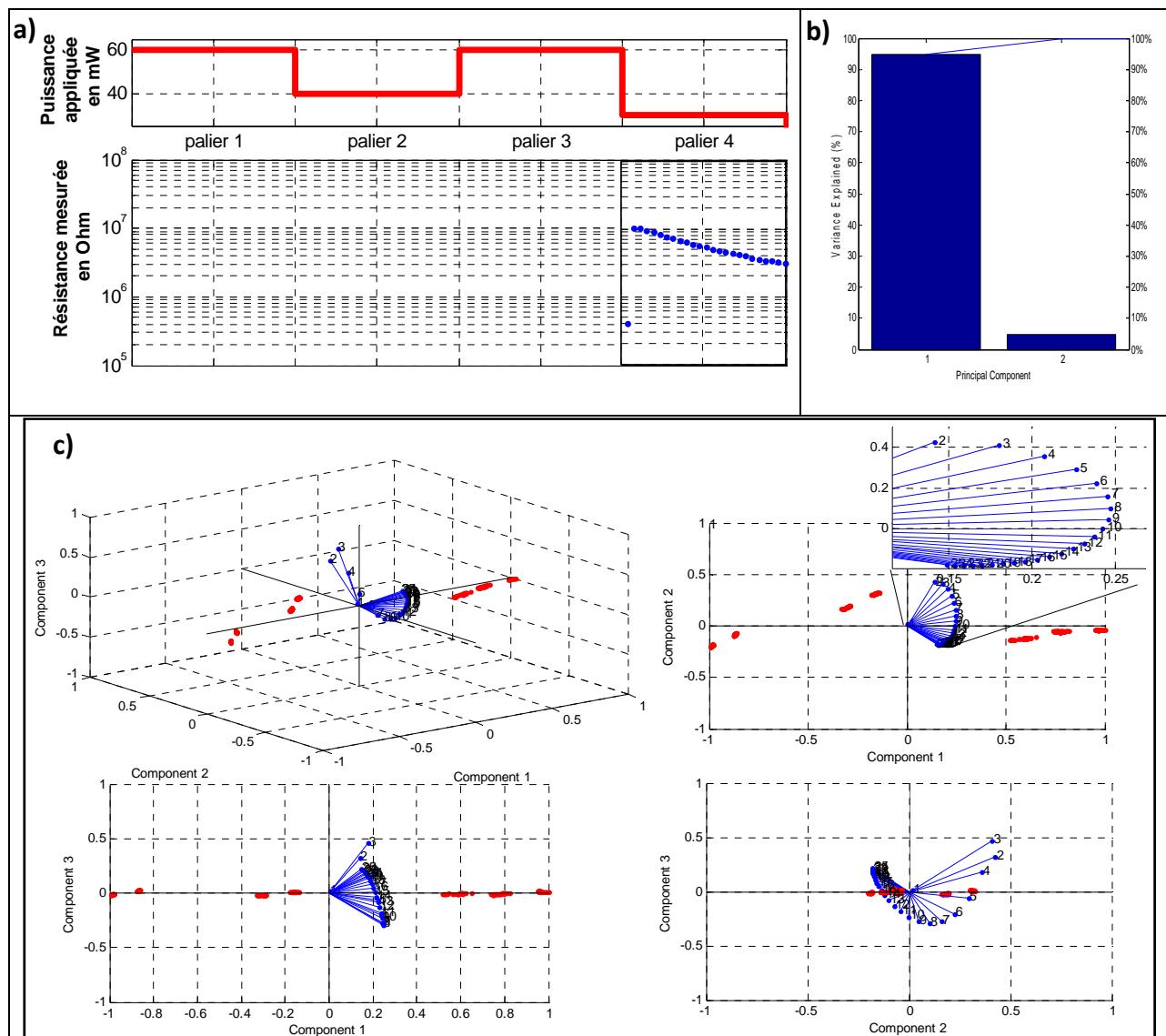


Figure 12 Résultats de l'ACP pour les données brutes pour un seul palier. a) allure du descripteur étudié. **b)** variance exprimée par les composantes principales. **c)** visualisation des résultats. Les individus sont représentés par les points et les variables par les vecteurs.

Les résultats sont identiques. Nous avons une bonne corrélation entre les différents individus d'une famille et la variance des composantes principales est presque identique à celle obtenue dans le cas précédent. Un autre point est la proximité de certaines familles. Nous voyons que les familles “CO₂ 200-CO₂ 1000- Air”, “CO 50-CO 50+CO₂ 200”, “CO 200+CO₂ 1000” sont proches, ce qui montre que le CO₂ n'est pas bien identifié.

Pour l'exercice de classification avec ce jeu de données, nous n'utiliserons donc que les points du palier 4, soit 50 variables pour le descripteur.

II.2.2. Données normalisées

Dans un second temps, nous avons analysé les données après normalisation. Nous utilisons la formule de l'équation 8, déterminée dans les travaux précédents par F.Parret[1].

L'étude faite avec les 5000 points est très difficile à représenter (5000 vecteurs sur la figure). Après s'être assuré des mêmes résultats, nous avons décidé de ne représenter, comme précédemment, qu'un point sur 50. Cela permet d'alléger la visualisation avec seulement 100 vecteurs affichés.

La Figure 13a) donne l'allure des données après normalisation. La ligne de base est supprimée et la forme des courbes est accentuée sur les premiers points.

La variance est exprimée selon une seule composante principale (Figure 13b)). Cela se traduit sur la Figure 13c) par le fait que seule la projection sur l'axe 1 suffit à distinguer les différentes familles.

Le CO₂ ne se distingue pas bien des familles contenant de l'Air ou du CO.

Si nous regardons la corrélation entre les individus d'une même famille, nous voyons que les tendances sont inversées. Les individus de l'air et du CO₂ se retrouvent bien regroupés alors que les points du CO sont plus dispersés que sur la Figure 11c).

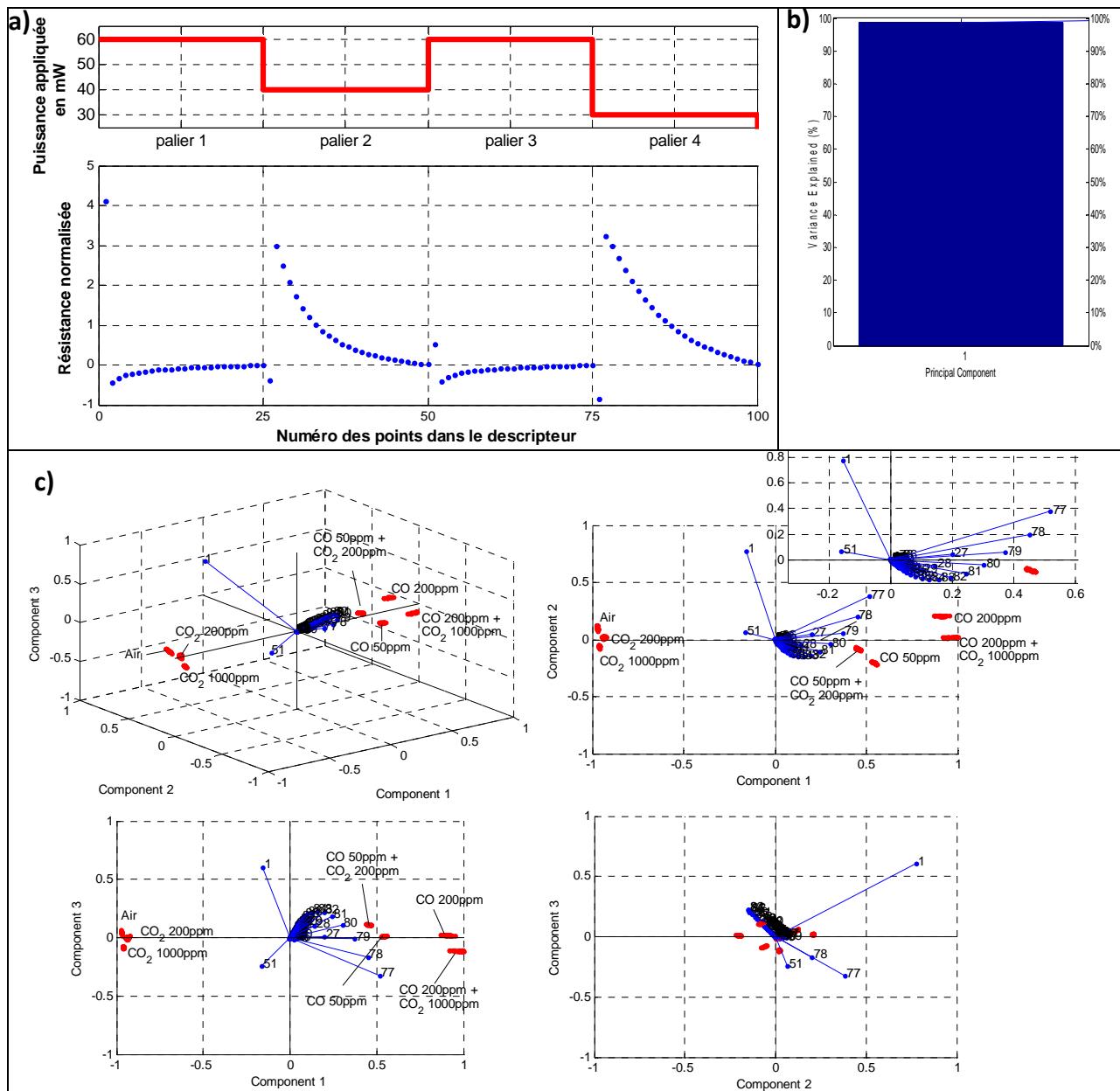


Figure 13 Résultats de l'ACP pour les données normalisées. a) allure du descripteur étudié. b) variance exprimée par les composantes principales. c) visualisation des résultats. Les individus sont représentés par les points et les variables par les vecteurs.

Pour l'AFD, nous utiliserons les points du palier 4.

II.2.3. Coefficients interpolation

Le dernier jeu de données choisi concerne les coefficients d'interpolation du modèle fractionnaire. Conformément aux résultats du Chapitre IV :I.2, nous avons dans ce cas 11 variables pour chaque palier. Le descripteur analysé ne contient donc que 44 variables pour représenter les 5000 points de mesure.

Les Figure 14b) et c) montrent que la variance n'est exprimée qu'avec une seule composante. Les différentes concentrations de CO sont bien identifiées comme

pour les autres descripteurs. Le CO₂ n'est pas différencié de l'Air ou du CO 200ppm. Au contraire, nous pouvons noter un écart net entre « CO50ppm » et « CO50ppm+CO₂200ppm », plus important que pour les autres descripteurs. La corrélation entre les individus d'une même famille n'est pas améliorée et présente les mêmes caractéristiques que pour les données normalisées : bon regroupement des points pour Air et CO₂ (200 et 1000ppm) et un peu de dispersion pour les familles contenant du CO 200ppm.

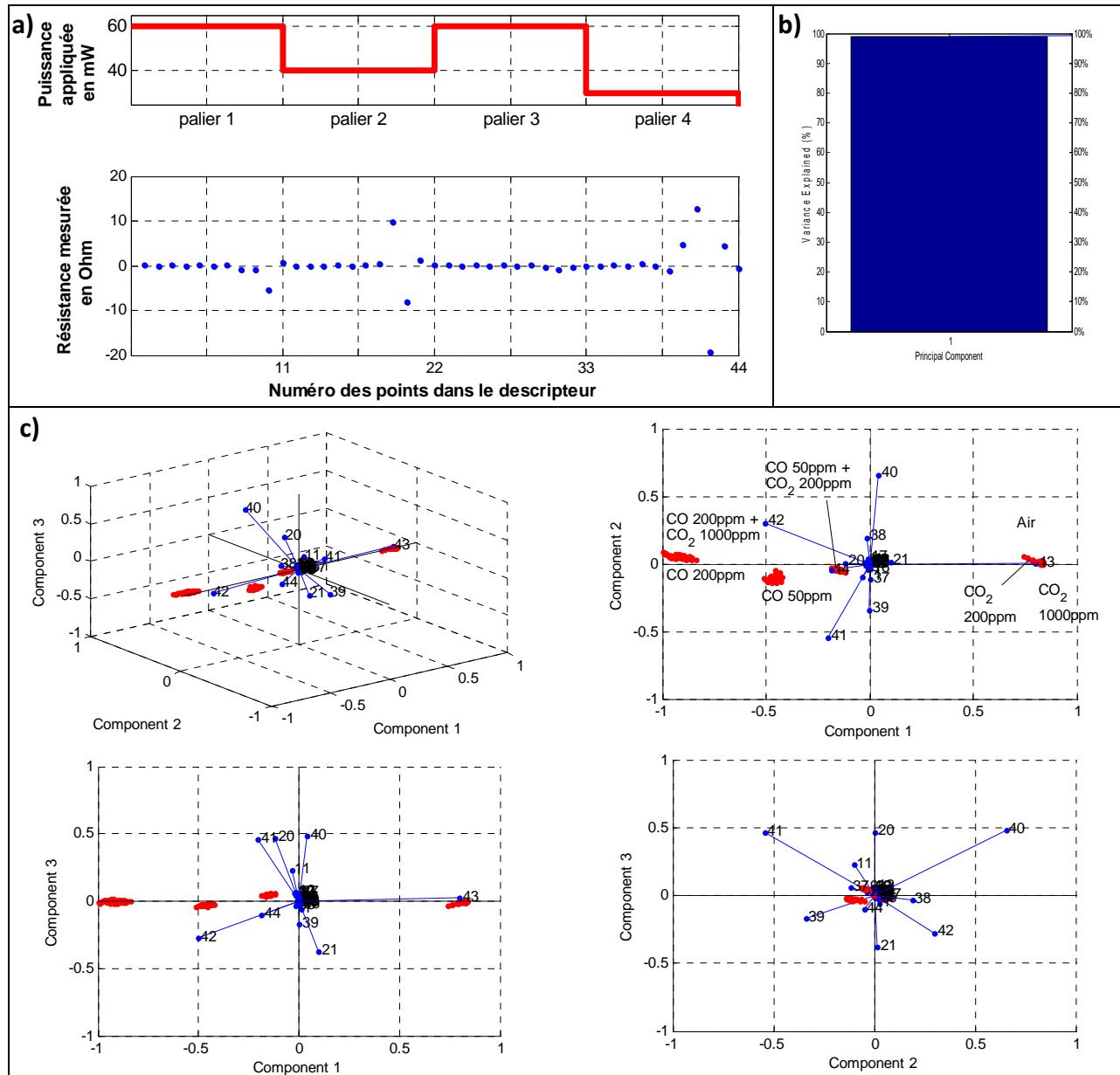


Figure 14 Résultats de l'ACP pour les coefficients de l'interpolation. a) allure du descripteur étudié. b) variance exprimée par les composantes principales. c) visualisation des résultats. Les individus sont représentés par les points et les variables par les vecteurs.

Les vecteurs sur la Figure 14c) montrent que les coefficients 40 à 43 suffisent à exprimer la variance des individus. Il s'agit des coefficients μ_6 , μ_7 , μ_8 et μ_9 du palier 4. Ce sont les variables dont les valeurs nominales sont les plus

importantes, comme nous avons pu le voir sur la Figure 8. Ce sont les variables que nous utiliserons pour l'AFD.

II.3. Analyse factorielle Discriminante

Les analyses en composantes principales nous ont permis de déterminer les prédicteur à utiliser pour la classification. Pour se faire, nous utiliserons une Analyse Factorielle Discriminante, que nous avons choisi pour son côté visuel. Cette analyse est proche d'une ACP avec en plus la faculté de rapprocher des points d'une même famille tout en éloignant au maximum les familles entre elles rappelées dans le Tableau 2.

Pour faire de la classification, il y a deux étapes :

- L'apprentissage. Cette étape permet de fixer les différentes familles et d'ajuster la matrice des vecteurs propres pour les différencier au maximum. Il faut pour cela plusieurs individus, spécifiés par le même descripteur, et leur famille d'appartenance.
- Le test. Il s'agit d'utiliser des individus pour tester si l'analyse permet de les classer dans la bonne famille.

Pour l'étape d'apprentissage, nous avons choisi deux critères de visualisation :

- La variance exprimée par les composantes. Elle nous renseigne si l'analyse factorielle a créé des variables pertinentes ou non. Une bonne analyse répartie la majorité de la variance sur 2 ou 3 composantes.
- La représentation des individus de l'apprentissage avec les barycentres des familles suivants les trois axes exprimant le plus de variance.

L'objectif est de voir si les individus d'une même famille sont bien regroupés autour du barycentre de la famille et si les différentes familles sont distinctes.

Pour l'étape de test, nous avons choisi deux visualisations :

- La représentation des individus tests et des barycentres des familles sur les trois axes principaux. Les coordonnées des barycentres sont issues de l'apprentissage. Les coordonnées des individus tests sont calculées à partir des trois premiers vecteurs propres calculés juste avant. Une bonne analyse permet aux individus tests d'être proche du barycentre de sa famille.
- La classification suivant la fonction « classify » de Matlab, utilisant la distance de Mahalanobis⁵.

⁵ Mesure de distance basée sur la corrélation entre des variables entre lesquelles différents modèles peuvent être identifiés et analysés.

II.3.1. Données brutes

La première analyse porte sur un descripteur contenant 25 valeurs du palier 4 des mesures de données brutes (nous prenons un point toutes les 200ms). Nous utilisons les individus spécifiés dans le Tableau 1.

A. Apprentissage

L'apprentissage fournit une matrice de vecteur propre qui permet, à partir des variables fournies, de calculer par combinaison linéaire de nouvelles variables dont la variance est montrée sur la Figure 15. L'utilisation des trois premières variables permet d'exprimer 70% de la variance totale. Le quatrième vecteur, 18% de variance, pourrait aussi faire parti de notre analyse, mais nous avons décidé de n'utiliser que les trois premiers, pour la représentation des nouvelles coordonnées en 3 dimensions.

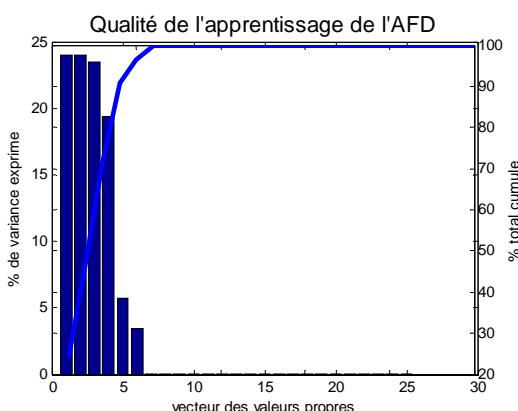


Figure 15 Variance du vecteur propre de l'apprentissage.

La Figure 16 représente les individus d'apprentissage et les barycentres des familles dans l'espace formé par les trois premiers vecteurs de valeurs propres. Les différentes concentrations de CO sont très bien identifiées. Par contre, nous pouvons constater que les familles suivantes sont difficilement discernables :

- « CO 50ppm » et « CO 50ppm + CO₂ 200ppm »
- « CO 200ppm » et « CO 200ppm + CO₂ 1000ppm »
- « CO₂ 200ppm » et « CO₂ 1000ppm »

Cependant, la dispersion entre les points d'une même famille est faible. Les individus d'une même séquence sont bien regroupés dans le même nuage de point autour du barycentre de la famille.

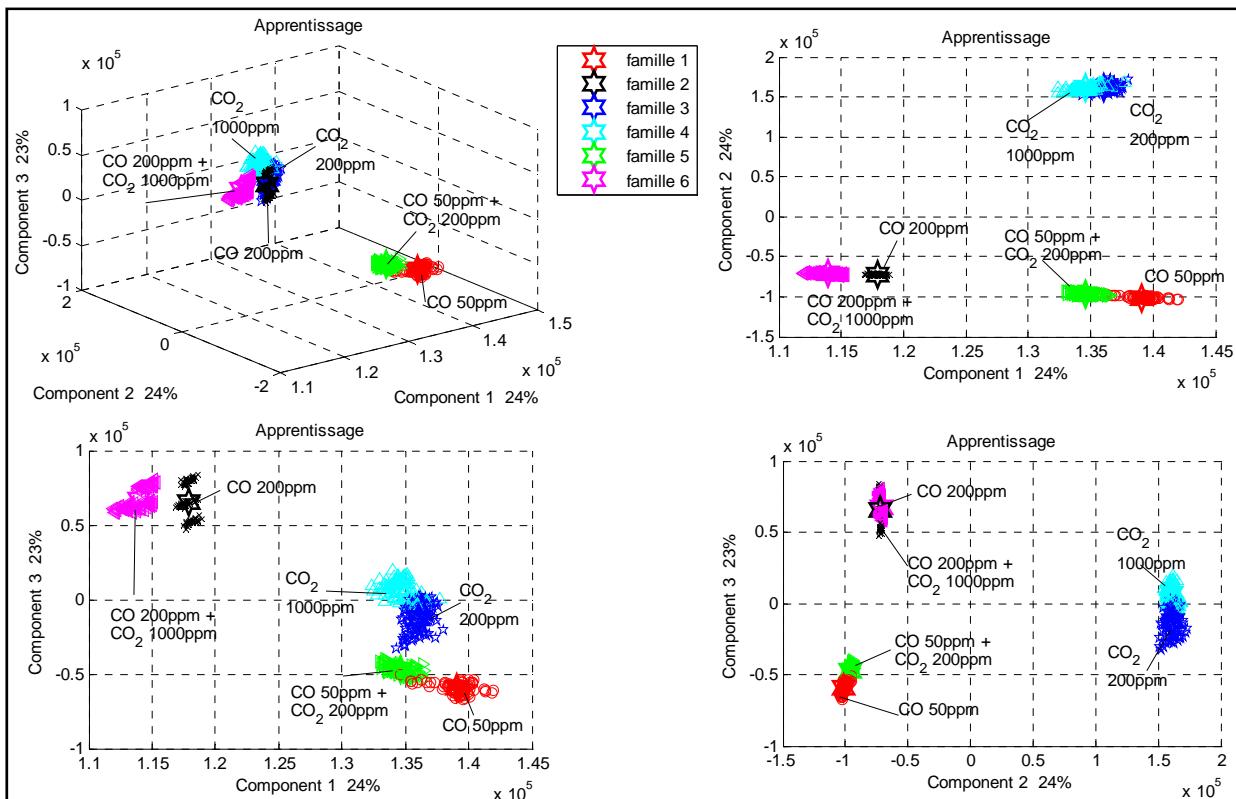


Figure 16 AFD sur les données brutes d'apprentissage.

B. Test

L'étape de test permet de voir si l'analyse classe bien des individus ne faisant pas parti de l'apprentissage dans les familles adaptées. Nous avons 30 individus tests pour chaque famille, soit 180 individus testés.

A partir de la matrice des vecteurs propres issue de l'apprentissage et des valeurs des descripteurs des individus tests, nous calculons les nouvelles coordonnées sur les trois premiers axes. La Figure 17 montre les barycentres des familles calculés lors de l'apprentissage avec les individus tests représentés avec leurs nouvelles coordonnées.

Pour chaque famille les individus tests sont bien regroupés entre eux, mais éloignés du barycentre issu de l'apprentissage. Cela signifie que la dérive entre les trois premières manipulations et la quatrième est significative dans les résultats de l'analyse (séparation de 10 heures entre le test 3 et 4).

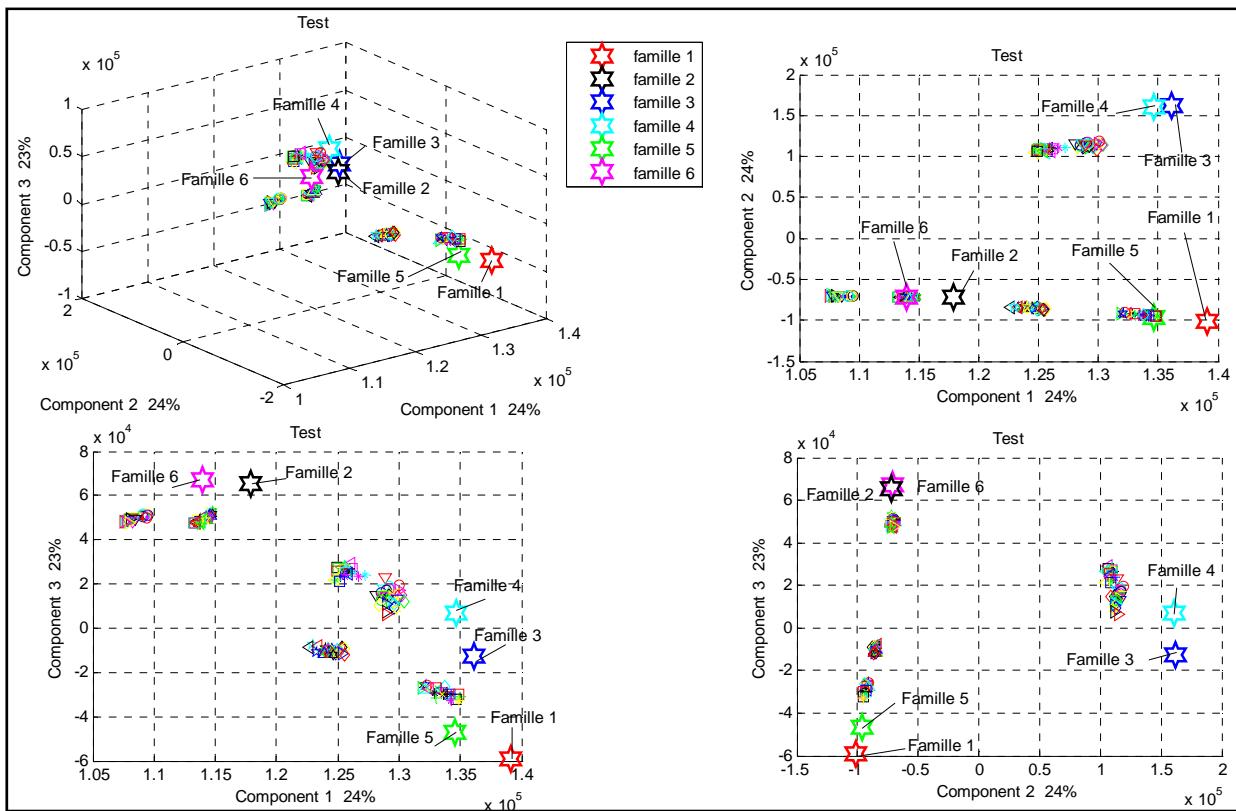


Figure 17 AFD sur les données brutes de test.

En utilisant un système décisionnel pour attribuer une famille à un individu en fonction de sa distance par rapport aux différents barycentres, nous obtenons la Figure 18. Les individus sont dans l'ordre, par paquets de 30, appartenant respectivement aux familles 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

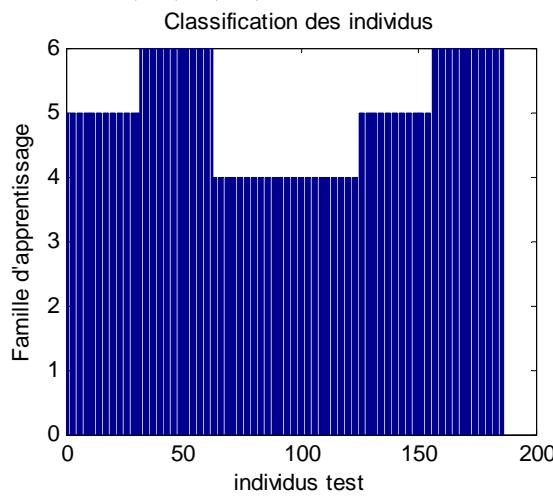


Figure 18 Classification des individus test.

Les 30 premiers individus, de la famille 1, sont classés dans la famille 5. Comme nous l'avons vu précédemment, les familles « CO 50ppm » et « CO 50ppm + CO₂ 200ppm » sont très proches. Le résultat est que la classification ne fait pas de distinction entre les deux familles et que les individus de la

famille 1 sont classés dans la famille 5. Il en est de même pour les individus de la famille 2 classés dans la famille 6 et les individus de la famille 3, classés dans la famille 4.

En conclusion, l'AFD faite sur les données brutes montre qu'il n'est pas possible de détecter le CO₂ avec le signal mesuré. Par contre, il est tout à fait possible de classer la présence ou non de CO, pour plusieurs concentrations malgré une forte dérive de sensibilité de notre capteur.

II.3.2. Données normalisées

Le deuxième descripteur choisi est composé de même de 25 valeurs réparties sur le palier 4 (1 point toutes les 200ms). Les valeurs sont normalisées par rapport au dernier point du palier (Équation 8).

A. Apprentissage

La Figure 19 montre que les trois premières variables créées à partir de la matrice des vecteurs propres suffisent à exprimer 80% de la variance totale, ce qui est un peu mieux que pour les valeurs brutes (70%). Les autres composantes sont négligeables.

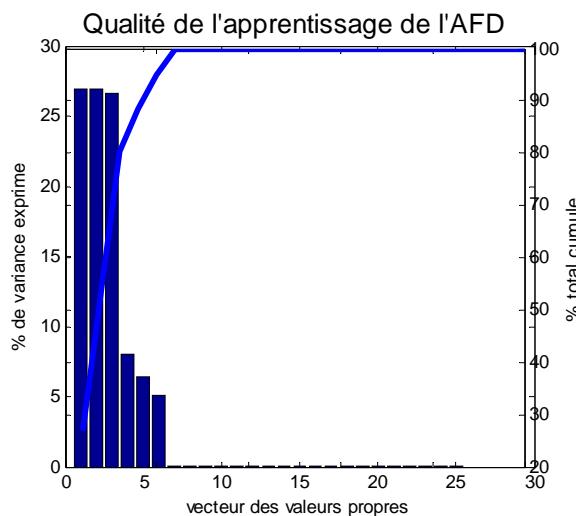


Figure 19 Variance du vecteur propre de l'apprentissage.

Nous avons représentés sur la Figure 20 les différents individus de l'apprentissage et les barycentres des différentes familles. Les résultats montrent une bonne corrélation entre les points d'une même famille et une meilleure distinction entre la famille « CO 200ppm » et « CO 200ppm + CO₂ 1000ppm ». Pour les autres familles, il y a le même problème de proximité.

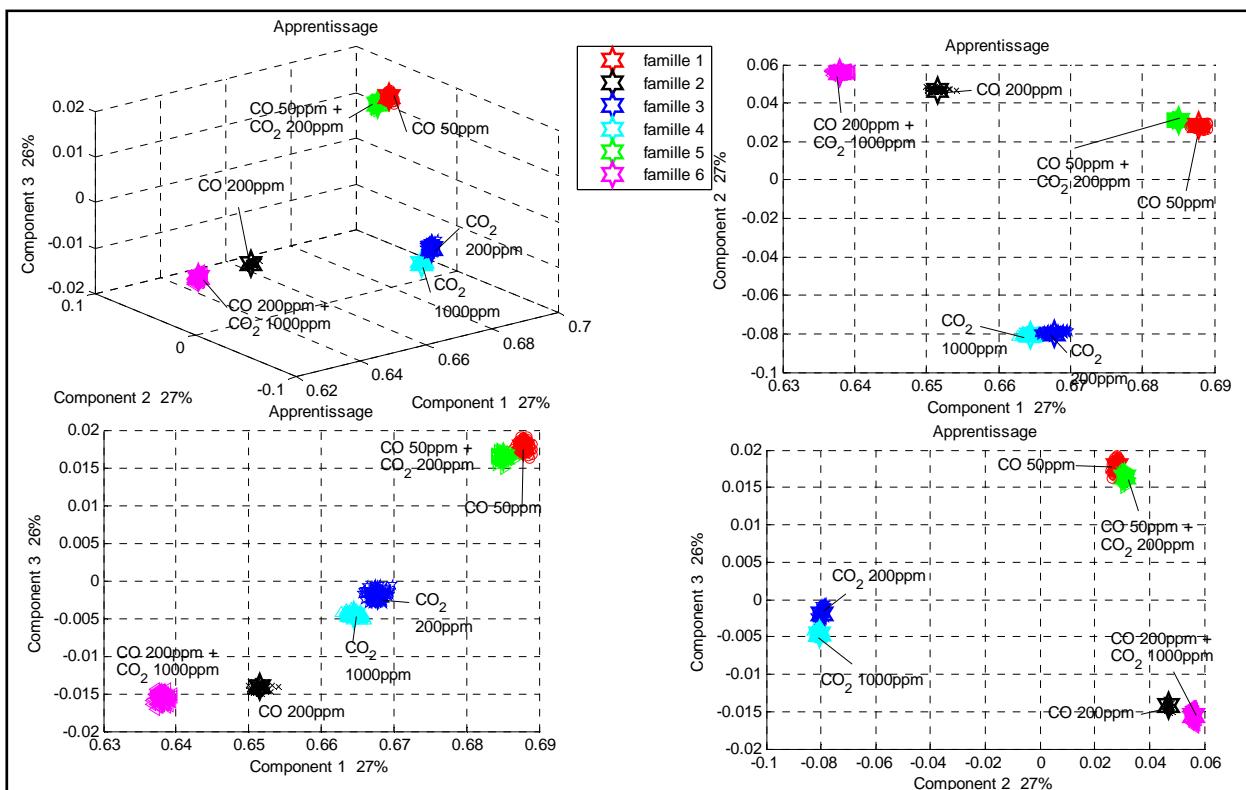


Figure 20 AFD sur les données normalisées d'apprentissage.

B. Test

Les individus testés sont dans le même ordre que précédemment. Nous avons 30 individus pour chaque famille d'apprentissage. Les résultats sont représentés sur la Figure 21.

Pour chaque famille, les points sont bien regroupés. Le problème est qu'entre chaque paquet et le barycentre de la famille respective, il y a un décalage important, sauf pour les familles 3 et 4 (CO_2 200 et 1000 ppm).

L'utilisation de la formule de normalisation permet d'améliorer la corrélation entre les points d'une même famille mais ne compense pas les effets de la dérive du capteur.

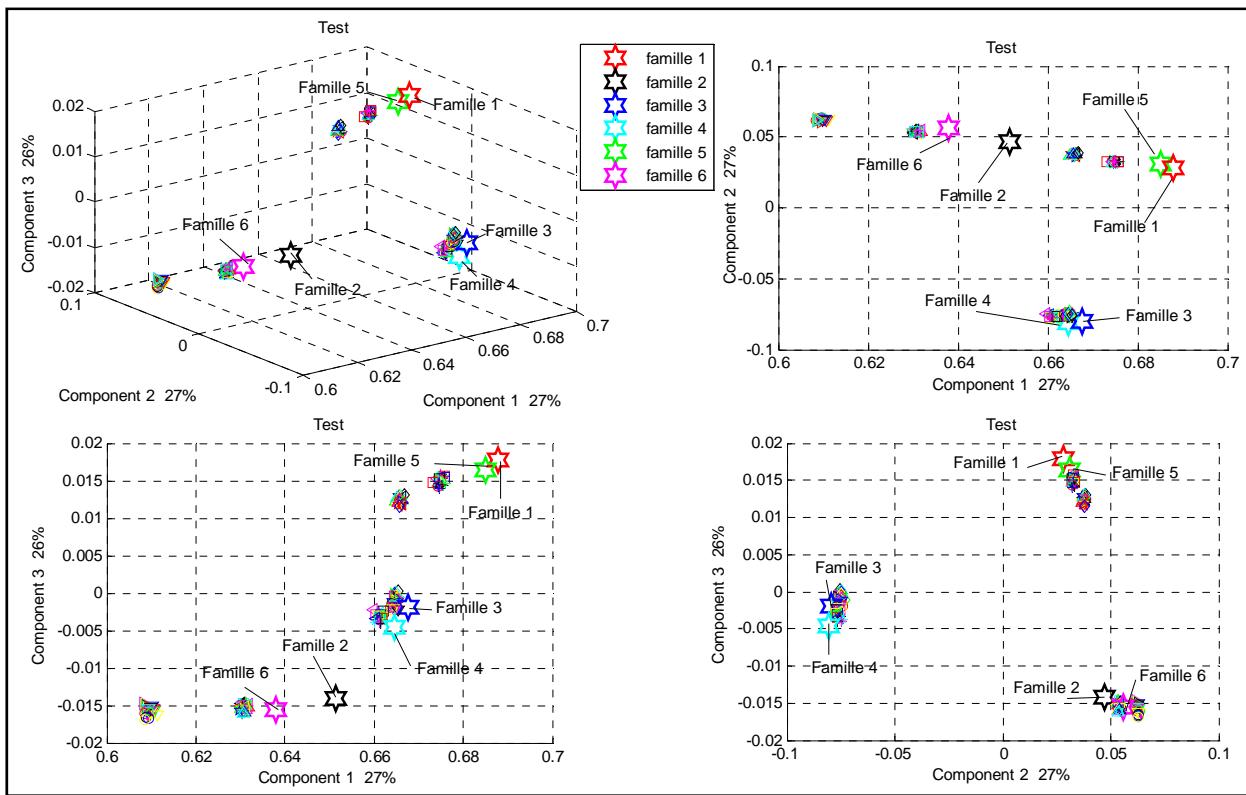


Figure 21 AFD sur les données normalisées de test.

Le résultat du système décisionnel utilisé est le même. La Figure 22 montre qu'il est encore impossible de distinguer le CO₂ et nous ne pouvons classer que les données avec ou sans CO, pour différentes concentrations.

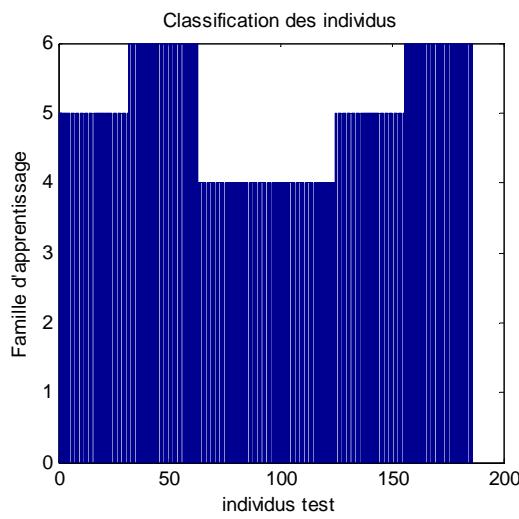


Figure 22 Classification des individus test.

En conclusion, les données normalisées ne permettent donc pas de réduire le nombre de variables, ni de s'affranchir de l'effet de la dérive. Le seul apport par rapport aux données brutes est un meilleur apprentissage avec une distinction

entre « CO 200ppm » et « CO 200ppm + CO₂ 1000ppm » et une meilleure corrélation des points d'une même famille.

II.3.3. Coefficients interpolation

Le dernier descripteur utilisé est composé des coefficients d'interpolation du modèle fractionnaire. Comme nous avons vu dans l'ACP, nous utiliserons les coefficients μ_7 , μ_8 , μ_9 et μ_{10} du palier 4. Nous avons donc bien réduit le nombre de variables à utiliser.

A. Apprentissage

Les résultats de l'AFD sont donnés sur la Figure 23. Il est bien sûr évident qu'avec 4 variables, il est facile de résumer la variance totale sur 3 variables. En utilisant les 3 premières nouvelles variables, nous exprimons 90% de la variance totale.

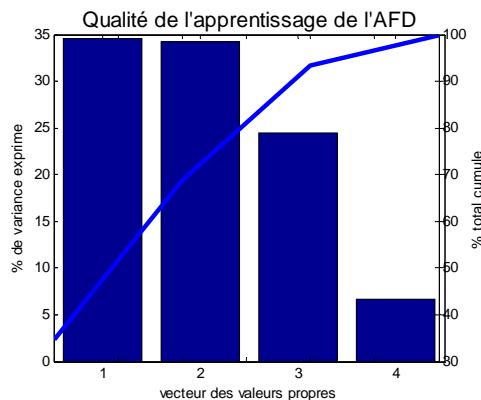


Figure 23 Variance du vecteur propre de l'apprentissage.

Les résultats de l'AFD sont montrés sur la Figure 24. Nous obtenons un bon apprentissage, avec une bonne corrélation entre les points d'une même famille et comme pour les données normalisées, une bonne distinction entre « CO 200ppm » et « CO 200ppm + CO₂ 1000ppm ». Par contre, il est impossible de différencier « CO₂ 200ppm » et « CO₂ 1000ppm ».

Chapitre IV :

Modélisation comportementale

II.3. Analyse factorielle Discriminante

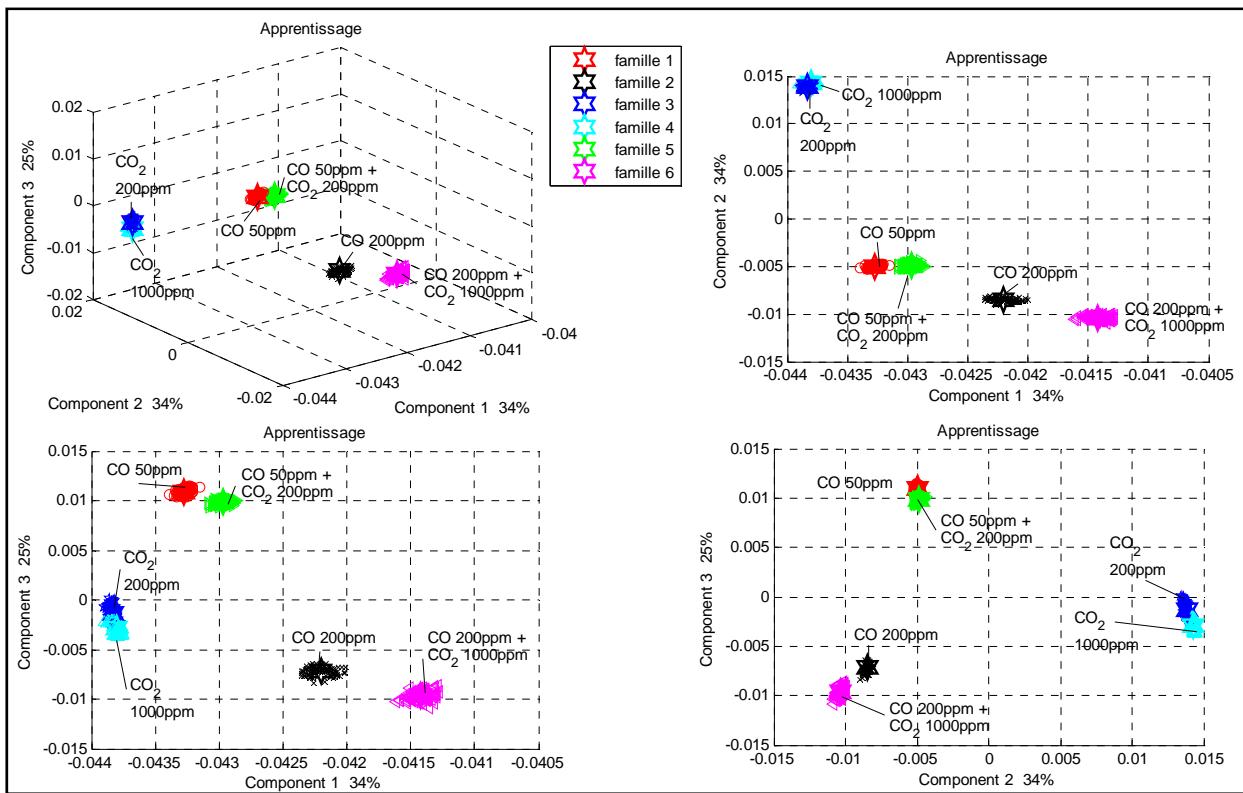


Figure 24 AFD sur les coefficients d'interpolation d'apprentissage.

B. Test

Les résultats du test sont montrés sur la Figure 25. Nous voyons aussi l'effet de la dérive des valeurs.

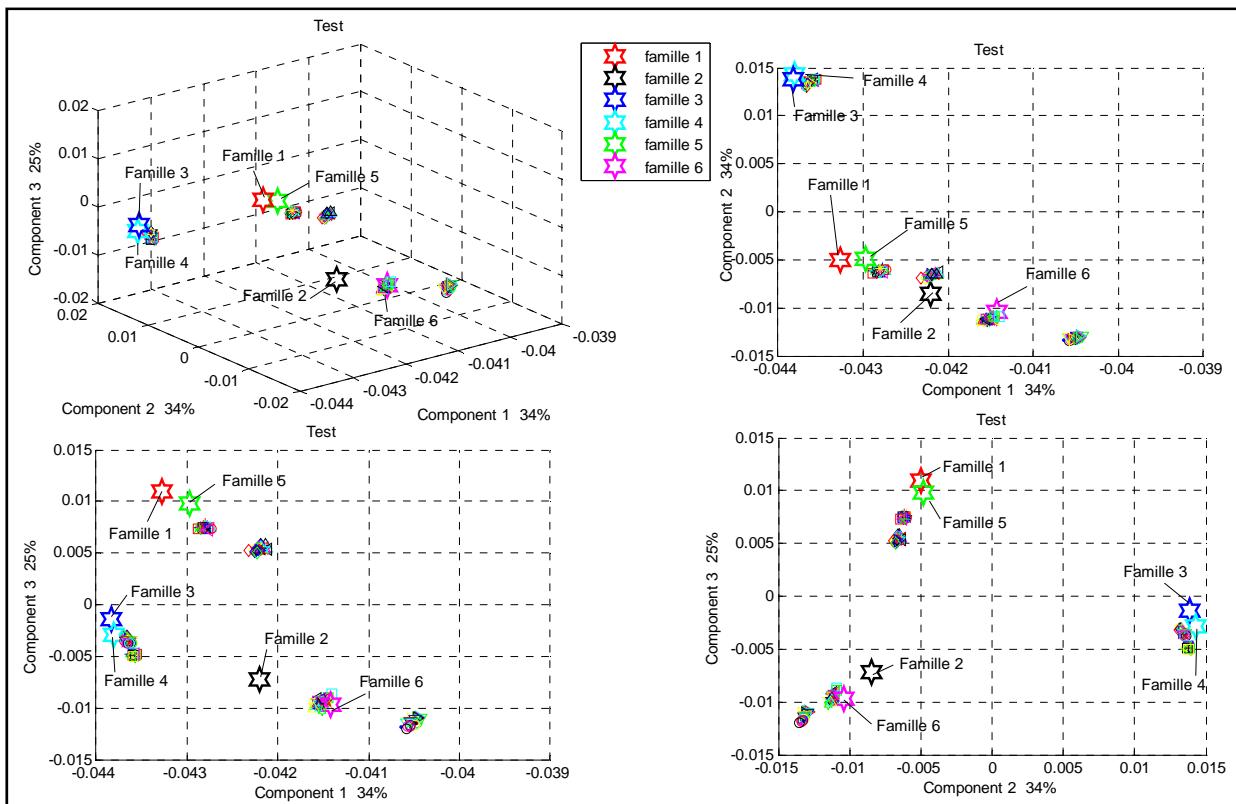


Figure 25 AFD sur les coefficients d'interpolation de test.

Le système décisionnel ne permet donc pas de distinguer les concentrations de CO₂. La Figure 26 montre qu'il n'est encore possible de classer que les mesures suivant la concentration de CO.

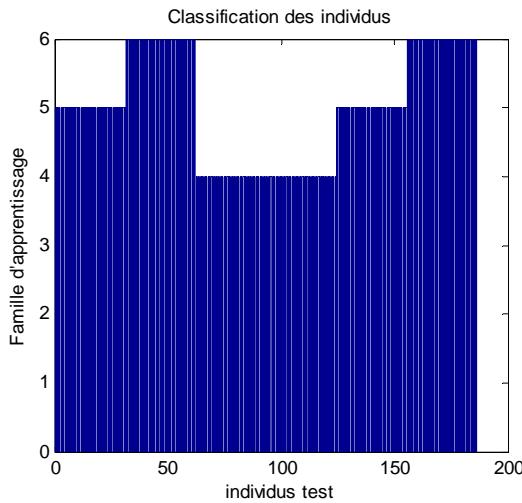


Figure 26 Classification des individus test.

L'utilisation des coefficients d'interpolation a permis d'avoir des performances au moins comparables au niveau de l'Analyse Factorielle Discriminante avec un nombre de variables dans le descripteur divisé par 6. Ceci constitue un résultat intéressant pour l'intégration du traitement du signal dans un système portable.

Conclusions du Chapitre IV

Dans ce Chapitre, nous avons étudié la modélisation comportementale des réponses des capteurs de gaz à base de SnO₂. Cette modélisation a pour but de pouvoir extraire des informations, comme la concentration d'un gaz, à partir de la réponse du capteur. Il existe deux modèles possibles :

- Le modèle contient des coefficients rattachés à une information physique. L'identification de la réponse permet la connaissance de l'information.
- Le modèle est une boîte noire. Il faut alors utiliser un système décisionnel supervisé pour extraire de l'information.

La modélisation des réponses d'un capteur de gaz sur des transitoires thermiques pour des temps inférieurs à 5 secondes n'a jamais été abordé dans la littérature.

La première approche a consisté à utiliser des modèles mathématiques. La modélisation polynomiale n'est pas adaptée. Le modèle « réseau de neurones » a donné un très bon résultat mais présente une difficulté d'utilisation (grand nombre de neurones cachés et temps de calcul pouvant être longs).

Une dernière approche basée sur la modélisation temporelle de systèmes automatiques a donné les meilleurs résultats. Grâce à cette fonction, la réponse est décomposée en dix exponentielles et les coefficients sont calculés très rapidement (calcul matriciel).

L'utilisation d'un système décisionnel a permis d'apporter plusieurs conclusions :

- L'utilisation des coefficients de l'interpolation a montré que c'était une technique d'analyse très performante qui permet de réduire énormément le nombre de variables (d'un facteur 6) dans le descripteur.
- Il n'est pas possible de détecter le CO₂
- Le CO et ses différentes concentrations sont très bien classées.
- La dérive des mesures affecte l'analyse

BIBLIOGRAPHIE

1. F.Parret: **Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire.** Université Paul Sabatier, 2006. Thesis.
2. **Chapitre 3: Mécanismes de génération et recombinaison.** Résumé de cours, Physique du solide, PNS 2A. Online Database.
3. G.Montseny: **Diffusive representation of pseudo-differential time-operators.** *ESAIM: Proceedings Fractional Differential Systems: Models, Methods and Applications* 1998, **5**:159-175. Journal Article.
4. G.Montseny JA, B.Mbodje: **Optimal models of fractional integrators and application to systems with fading memory.** In *Systems, Man and Cybernetics, 1993 Systems Engineering in the Service of Humans*. 1993: 65-70. Conference Proceedings.
5. G.Garcia JB: **Identification of the dynamics of the lead acid battery by a diffusive model.** *ESAIM: Proceedings Fractional Differential Systems: Models, Methods and Applications* 1998, **5**:87-98. Journal Article.

CONCLUSION

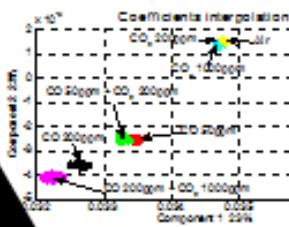
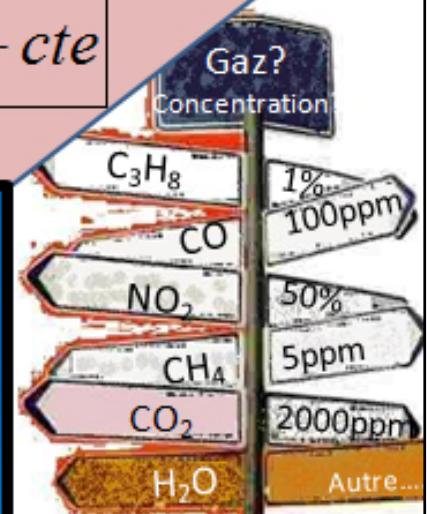
Modélisation Comportementale

$$R_{capteur} = \sum \mu_i \times e^{-\xi t} + cte$$

Caractérisation

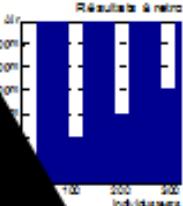
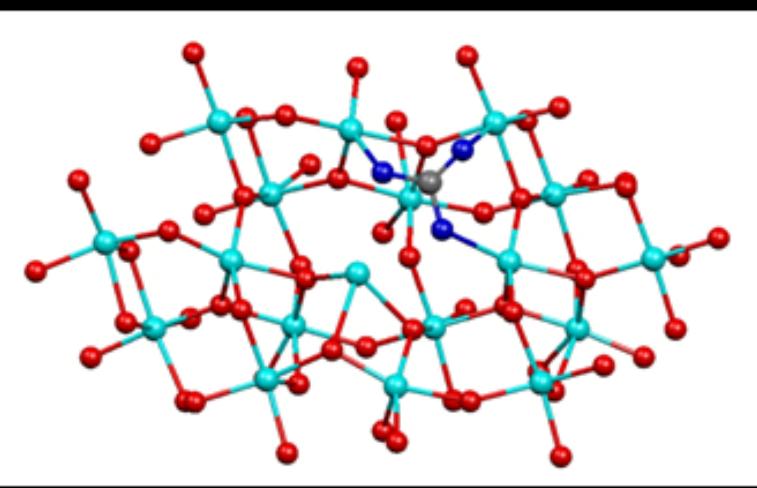
Chauffage

Measure



Système décisionnel

Modélisation Physique



Conclusion Finale

Les capteurs de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire sont des systèmes de détection peu coûteux, miniature, avec une bonne sensibilité à certains gaz mais avec des problèmes de dérive, de sélectivité et de fiabilité. Beaucoup d'applications utilisent ce genre de détecteur, mais leur développement nécessite l'amélioration de leurs performances.

Il existe différentes voies de recherche comme la voie technologique pour chercher de nouveaux matériaux sensibles ou de nouvelles plateformes chauffantes plus stables et adaptés à de plus hautes températures. Il existe aussi l'amélioration du protocole de mesure et l'amélioration de l'extraction des informations à partir des mesures par le biais de techniques de reconnaissances de forme.

Les travaux précédents ont mis en valeur que l'utilisation d'un protocole dynamique de mesure, avec des créneaux de température et une normalisation des données, permettait d'améliorer la sélectivité d'un capteur à base d'oxyde métallique. Dans la continuité de ces travaux, nous avons étudié dans cette thèse les voies d'amélioration pour l'utilisation du capteur mais aussi les connaissances sur son fonctionnement. Toute l'étude a été menée sur la détection du CO et du CO₂ avec une couche de SnO₂. Le premier gaz réagit beaucoup et la détection du second avec notre système est un verrou technologique.

La première étude s'est portée sur la caractérisation de la mesure de nos capteurs. Nous avons mis en évidence que l'utilisation de transitoires thermiques améliorait nettement la sensibilité du capteur au CO, par rapport à une mesure isotherme. Après avoir testé plusieurs profils thermiques, nous préconisons l'utilisation d'un nouveau profil en créneau avec un palier de référence à haute température entre chaque palier de mesure. Cela permet d'améliorer significativement les performances du capteur en termes de sensibilité au CO, stabilité et reproductibilité des réponses à court terme. Une comparaison entre une couche SnO₂ poreuse et compacte a montré des propriétés de détection du CO nettement supérieures pour la couche nanoparticulaire.

Avec ce protocole de mesure, pour nos capteurs, deux résultats sont très importants. Tout d'abord, la sensibilité au CO et d'autant plus importante que la température après le palier de référence est basse. Le second point est le CO₂ qui joue un rôle de gaz réducteur, contrairement à ce que dit la littérature. Il provoque une petite diminution de la résistance mesurée, mais la réponse n'est pas très significative (moins de 10% de modification).

Devant ces résultats, nous avons développé un modèle physique afin d'expliquer et interpréter le fonctionnement du capteur. Le modèle développé

Conclusion Finale

se base sur des simulations à l'échelle atomique de l'interaction des gaz cibles avec un cluster de quelques atomes pour représenter la surface de la couche. Ainsi, il a été possible de déterminer les mécanismes réactionnels prépondérants, les espèces de surface et la cinétique chimique de la surface. Le CO et le CO₂ s'adsorbent mieux à basse température. L'adsorption de CO entraîne une bonne réponse car il consomme très facilement les Oxygènes de surface pour créer des lacunes (principale cause de transfert de charges). Le CO₂ ne peut que former des carbonates ou se dissocier mais aucune réaction ne permet une importante modification des charges. Son adsorption montre un effet oxydant (consommation d'électrons) qui s'oppose à ce qui a été observé au travers des mesures. Nous avons proposé une espèce carbonatée polydentate dont l'adsorption empêche la réoxygénéation de surface en bloquant des lacunes. L'effet réducteur observé en présence de CO₂ s'expliquerait par l'adsorption compétitive entre le dioxygène et ce carbonate.

Ce modèle a permis de bien interpréter les mesures expérimentales mais il est naturellement compliqué pour pouvoir directement le corrélérer à la réponse du capteur. En vue d'extraire des informations à partir de la réponse, il faut donc utiliser un modèle comportemental. L'utilisation de cette approche pour modéliser des courbes de réponses de capteurs de gaz sur des transitoires thermiques rapides n'a jamais été abordée. Nous avons testé trois modèles différents. Le plus satisfaisant est un modèle basé sur la représentation d'état et la représentation diffusive. Il permet d'approximer une courbe de réponse en une somme de dix exponentielles. Le modèle et la mesure coïncident très bien avec moins de 2% d'écart et les calculs des coefficients sont simples et rapides.

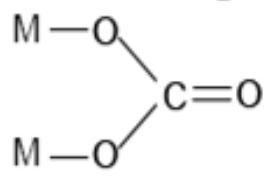
L'utilisation de ce modèle dans un système décisionnel a ensuite été testée. Nous avons comparé l'intérêt du modèle fractionnaire par rapport aux données de mesure brutes ou normalisées. Les trois jeux de données permettent d'arriver aux mêmes conclusions : la sensibilité du capteur au CO est importante par contre il n'est pas possible d'identifier la présence de CO₂ à partir des mesures de notre capteur. Le grand intérêt de notre modèle comportemental réside dans la grande réduction du nombre de variables. Il permet d'obtenir des résultats équivalents à partir de seulement 4 variables au lieu de 25 pour les autres approches. La formule de normalisation utilisée n'apporte pas un grand intérêt et ne permet pas de s'affranchir de la dérive du capteur, ce qui reste un problème à résoudre.

Conclusion Finale

Cette étude révèle deux problèmes :

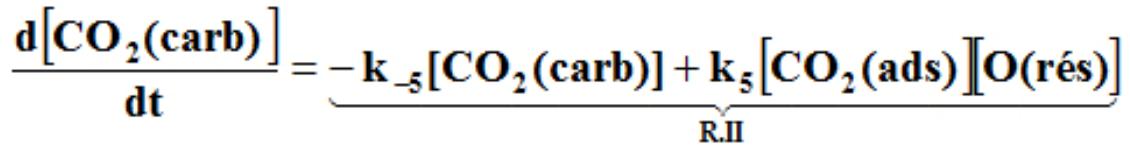
- Le CO₂ n'est quasiment pas détectable avec un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire. Même si sa présence provoque une petite réponse, elle est de l'ordre de grandeur de la dérive du capteur. Les voies à utiliser sont l'utilisation de nouvelles couches sensibles, de dopages ou de filtres. Le protocole de mesure doit aussi être étudié pour des créneaux de température plus bas. En effet, comme l'adsorption est plus favorable à basse température (d'après le modèle physique), il est primordial d'explorer un nouveau profil test avec des paliers en dessous de 240°C.
- La dérive de la réponse de nos capteurs actuels n'est pas contrôlable. L'étude de reproductibilité de la sensibilité à moyen terme (Chapitre II) a montré que les performances de ces capteurs ne sont pas reproductibles. La classification des mesures (chapitre IV) a montré une grande efficacité de la méthode d'analyse mais aussi une trop grande sensibilité à la dérive des capteurs. Pour s'affranchir de cet effet, l'utilisation de mesures différentielles ou relatives peut être une solution. Nous avons vu que la formule de normalisation des travaux précédents ne le permettait pas. Une étude sur la normalisation des données serait donc adaptée. L'explication de cette dérive est un point important, aussi nous pouvons nous poser les questions suivantes :
 - La dérive signifie-t-elle que le capteur n'est pas stabilisé ?
Problème irréversible de pollution des couches ?
 - Le capteur doit-il être toujours en fonctionnement pour minimiser ce genre d'effet ? Si le capteur subit une période d'arrêt, une longue stabilisation en température suffit-elle à lui faire retrouver ses performances ?
 - La dérive est-elle un phénomène chimique ou physique ?
dépend-elle de la morphologie de la couche ?

Toutes ces questions devront être soulevées voire résolues dans une perspective d'industrialisation de nos capteurs. Cette étude constitue donc également une méthode de travail de référence qu'il faudra compléter pour chaque application par davantage de mesures notamment avec des capteurs à différents dopages ou différentes couches sensibles mieux adaptés au(x) gaz cible(s).



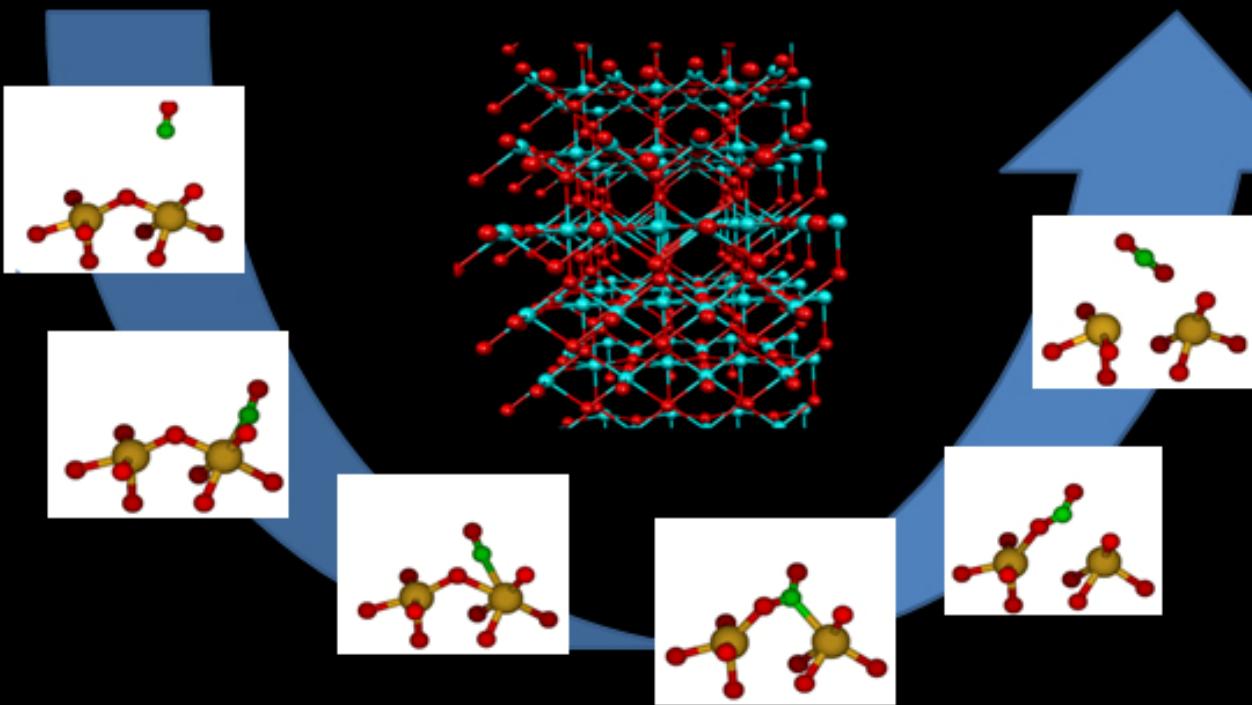
$$\sigma = e \times n \times \mu_n \times \left(1 + \frac{n_i^2 \times \mu_p}{n^2 \times \mu_n} \right)$$

$$\text{ARX: } A(q) y(t) = B(q) u(t-nk) + e(t)$$



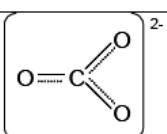
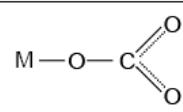
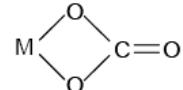
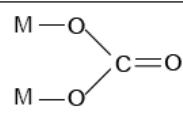
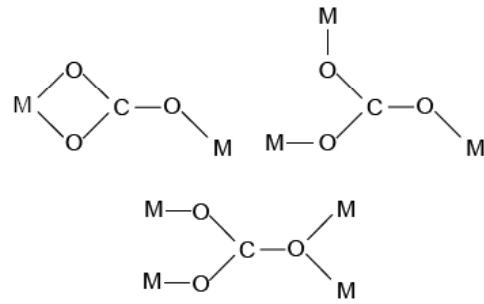
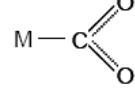
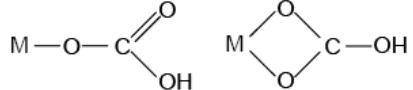
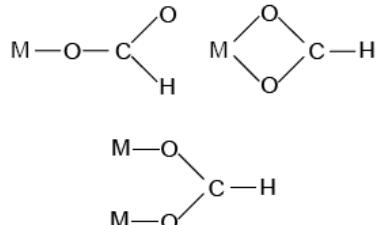
$$G(X, T) = \frac{W_{eff}}{L_{eff}} q \mu [n_{d0} + \Delta n_d(X, T)] \exp \left(\frac{-(E_C - E_d + E_{gibbs})}{kT} \right)$$

Annexes

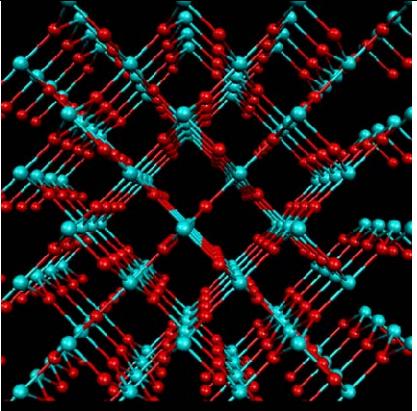
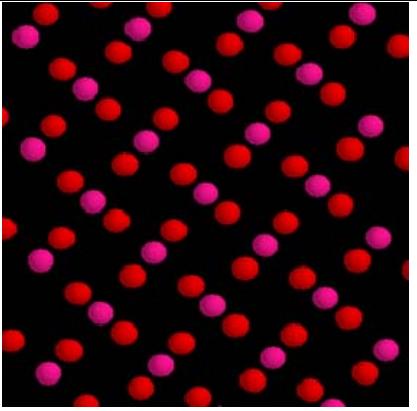
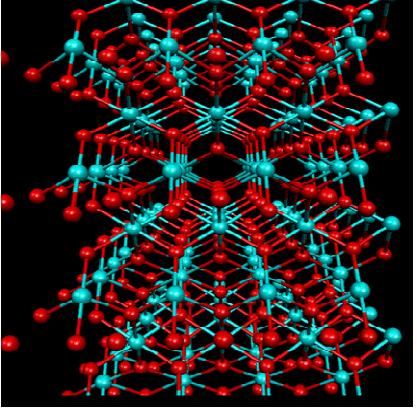
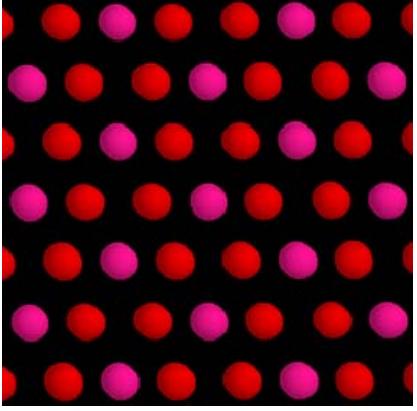
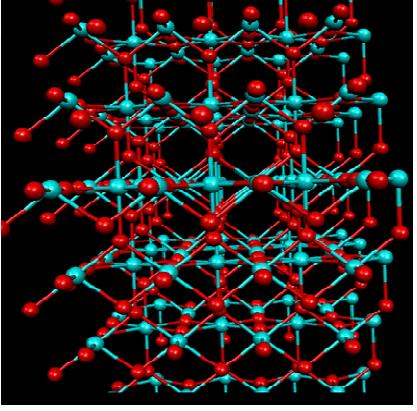
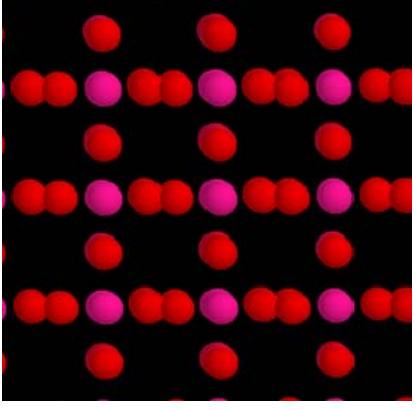


I...Les espèces carbonées identifiées à la surface du SnO ₂ par spectroscopie infrarouge [1]	214
II. Les autres types de surface du SnO ₂	215
III. Etat de l'art des modèles comportementaux.....	216
IV. Le banc de mesure.....	221
V. Détails des réactions de surface du modèle.....	226
VI. Constantes de vitesses	230
VII. Equations cinétiques de tout le modèle.....	231
VIII. Modèle dynamique linéaire d'entrée-sortie	233
IX. Etude du modèle fractionnaire	234
BIBLIOGRAPHIE	243

I. Les espèces carbonées identifiées à la surface du SnO₂ par spectroscopie infrarouge [1]

	<i>Espèces</i>	<i>Structure</i>	<i>Domaines de fréquence / cm⁻¹</i>
(I)	Carbonate libre (CO ₃ ²⁻)		1470-1420
(II)	Carbonate monodenté		1530-1450 ; 1370-1300
(III)	Carbonate bidenté		1630-1590 ; 1270-1250
(IV)	Carbonate ponté		1870-1750 ; 1280-1150
(V)	Carbonate polydenté		1570-1420 ; 1425-1350
(VI)	Carboxylate		1760-1500 ; 1360-1150
(VII)	Hydrogénocarbonate		1660-1585 ; 1440-1290 ; 1240-1215
(VIII)	Formiate		2920-2870 ; 1600-1575 ; 1400-1380 ; 1385-1345

II. Les autres types de surface du SnO₂

Type de surface	Surface en 3D	Surface vue de dessus
(001)		
(100)		
(110)		

III. Etat de l'art des modèles comportementaux

Le tableau suivant permet de récapituler la majorité des modèles comportementaux présents dans la littérature.

Modèle comportemental		Ref
$\sigma = e \times n \times \mu_n \times \left(1 + \frac{n_i^2 \times \mu_p}{n^2 \times \mu_n} \right)$		[2]
Entrée(s)	Sortie(s)	Commentaires
paramètres intrinsèques (n_i , μ_n , μ_p) et le nombre n d'électrons en surface	conductivité	Modèle classique, pour un matériau compact. Pas de temps ni de température pris en compte. Le nombre n peut ensuite être relié à la chimie de surface.
	$\sigma = \sigma_0 p(O_2)^{-\beta} (1 + k_{CH_4}[CH_4] + k_{H_2O}[H_2O] + k_{CO}[H_2O][CO] + k'_{CO}[H_2O][CO]^2)^\beta$	[3]
concentration de gaz et constantes de vitesse k, pression d' O_2	conductivité	Modèle isotherme sans le temps. La chimie de surface est implantée par le biais des réactions considérées et non une variable global regroupant tous les transferts électroniques existants.
	$G(X, T) = \frac{W_{eff}}{L_{eff}} q \mu [n_{d0} + \Delta n_d(X, T)] \exp \left(\frac{-(E_c - E_d + E_{gibbs})}{kT} \right)$	[4, 5]
Paramètres géométriques de la couche et paramètres intrinsèques	Conductance	Le modèle prend en compte la température et la profondeur de la couche.
Avec	$R(t) = R_0 + \text{Coeff} \left[Nt - \sum_{n=1}^N Np_{gaz(n)} a(n) \right]$	[6]

Annexe 3 Etat de l'art des modèles comportementaux

$Np_{gaz(n)}(t) = \frac{C_{Gaz(n)}[Gaz(n)]Nt}{E_{gaz(n)} + C_{gaz(n)}[Gaz(n)]} \left(1 - e^{-(E_{gaz(n)} + C_{gaz(n)}[Gaz(n)])t} \right)$ $+ Np_{gaz(n)}(0)e^{-(E_{gaz(n)} + C_{gaz(n)}[Gaz(n)])t}$		
Nombre de sites d'adsorptions libres ou occupés	Résistance	Ce modèle part d'une vision de surface (presque ab-initio) du problème pour remonter au comportement global. L'étude est simplifiée en ne prenant pas la température en compte.
		$S = 1 + \frac{a \times C_{gaz}}{L\sqrt{k/D_k}} \times \tanh\left(L \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{D_k}}\right)$ [7]
L longueur de Debye et D _k coefficient de diffusion de Knudsen du gaz dans le matériau	Résistance	La réponse est exprimée en fonction des paramètres géométriques et de paramètres liés au gaz étudié.
	$G(t) = G_0 + G_1 R(t)$	[8]
Avec $G_1 = e \times \mu_e \times A_i \times C_0 \times \left(\frac{1}{w}\right) \times y_0$ et $R(t) = \text{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) + \sqrt{\frac{t}{\tau \times \pi}} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)\right)$		
Paramètres géométriques de la couche, paramètres intrinsèques	Conductance	La résistance est exprimée en fonction du temps avec la loi de diffusion Fick du gaz dans la couche
	$G(T, V_S) = G'_0 \times T^{-3/2} \exp\left(\frac{-N_S'^2}{T}\right) + G_C$	[9]
Température, concentration d'électrons en surface	Conductance	La chimie de surface est exprimée au travers de la barrière de surface V _S .
	$\frac{R(t)}{R(0)} = \exp\left(Z \times \Theta_{A0}^2 \left(\left(1 - \frac{q\eta}{\Theta_{A0}} \frac{1 - \exp(-t/\tau)}{1 - q/p \times \exp(-t/\tau)}\right)^2 - 1 \right)\right)$	[10]

Adsorption en surface et constante de temps	Résistance	Modèle avec le temps
	$G = gq\mu_s N_d \exp\left(\frac{-qV_S}{kT}\right)$	[11]
Paramètres intrinsèques et barrière de surface	Conductance	Modèle sans le temps.
	$R = \delta \left(1 + \frac{N_D}{n_b}\right) \left\{ 1 + \left[\frac{N_D/n_b}{1 + (N_D/n_b)} \right]^{1/2} \right\}$	[12]
Concentration d'électrons bulk et surface	Résistance	Pour une couche épaisse
	$\sigma = \frac{hw}{l} \chi_0 + \frac{hw}{l} \chi_1 p^0(A)^\beta \int_0^1 \left\{ \frac{\cosh[X(K)^{1/2}]}{\cosh(K)^{1/2}} \right\}^\beta dX$	[13]
Paramètres géométriques de la couche.	Conductivité	Couche épaisse
	$\sigma = \left(\frac{e\mu N_D h^2}{N_S K_1^0} \right) \left\{ \exp \left[\frac{-(E_S - E_D)}{kT} \right] \right\} [p(O_2)^{-m/2} (K_{-1}^0 + K_2^0 p(R)^m)]$	[13]
Paramètres électroniques de la couche, constantes de réaction chimique, pression partielle de gaz.	conductivité	Pour un gaz sous Oxygène avec 2 réactions possibles.
	$\frac{G}{G_0} = \left(\frac{P_{CO}}{P_{0,CO}} \right)^{n_{CO,G}} \times \left(\frac{P_{H2O}}{P_{0,H2O}} \right)^{n_{H2O,G}}$	[14]
Pression partielle du CO et de l'humidité avec des puissances empiriques.	Conductivité normalisée	En utilisant une formule normalisée, on obtient une expression simplifiée en loi puissance.
	$G = e \times \mu_n \times \frac{s}{L} \times (n_0 + \delta_n) \text{ et } S_{\delta G}(f) \propto S_{\delta n}(f)$	[15]
La conductance est reliée à des paramètres géométriques et aux concentrations d'électrons à l'équilibre (n_0) et dû aux réactions de surface (δ_n). On étudie ici le bruit de	Ce papier porte sur la modélisation du bruit dans un capteur de gaz. La formule de la conductivité est classique mais le raisonnement et les formules de spectres appliqués à nos	

mesure du matériau et on définit la densité spectrale de puissance de la conductance proportionnelle à celle des variations d'électrons en surface.	capteurs sont originaux.
$\sigma(\delta, T) = ne\mu \times \exp(-\beta\delta) \times \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ avec $E_A = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta}\right)$	[16]
La conductivité est reliée à la température T et à la distance δ entre les particules de SnO ₂ . L'influence de la température est une loi Arrhenius (avec E _A activation de la conductivité), la distance entre les particules est une loi de type « effet tunnel ».	Une étude intéressante sur l'influence de l'espacement des grains dans le matériau sur sa conductivité.
$\Delta G(t) = 2^m S C_0^m \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]^m$	[17]
Modèle temporel pour un capteur de gaz à capillaire (Capillary-attached Gas Sensor). La modification de conductance est liée à la diffusion D du gaz dans le capillaire avec des constantes expérimentales.	Modèle non directement lié à nos capteurs mais utilisant une loi de diffusion d'un gaz dans un matériau (fonction erreur complémentaire).
$G(T, N_S) = G_0 \exp\left(-\frac{q^2 N_S^2}{2\epsilon N_d k T}\right) + G_C$	[11, 18, 19]
La conductance du capteur est reliée à la température et à la densité des états de surface N _S (relatifs aux espèces adsorbées).	Modèle sans le temps pour un film poreux, à large grains connectés par de petites surfaces.
$S = A_1 \frac{2d}{D} \frac{C^n}{n_b} \exp\left[\frac{q^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 k} \left(\frac{[O^-]^2}{[V_O]T}\right)_{avg}\right]$	[20]
La sensibilité de l'oxyde métallique est liée à des paramètres géométriques (d, D), intrinsèques (n _b , ε) et à la chimie de surface avec la concentration d'oxygène O ⁻ et de lacunes V _O , de gaz. La température	Modèle générique pour les oxydes métalliques de type n, basé sur une vision « monocristal ».

est prise en compte.	
$R = R_0 [1 + k_1 C_1^{\varepsilon_1} + k_2 C_2^{\varepsilon_2} \dots]^{-\beta}$	[21]
La résistance globale est la somme de puissances des concentrations des différents gaz, élevée à une autre puissance.	Ce modèle est utilisé pour pouvoir simuler sur ordinateur les effets de deux gaz, sur deux capteurs différents. Cela ressemble à une modélisation comportementale.
$\sigma = \sigma_0 + \frac{(\sigma_{MAX} - \sigma_0)}{\left(1 + AP_{O_2}/P_R\right)}$	[22]
On relie la conductivité du capteur à la concentration des réactifs. Le paramètre A regroupe les hypothèses faites sur la chimie considérée (réaction en 2 étapes).	Modèle simple sans le temps ni la température, prenant en compte des mécanismes de surface.
.....	[23-32]

IV. Le banc de mesure

Nous présentons ici les différents éléments du banc de mesure non-développés dans le Chapitre II. L'ensemble est présenté sur la Figure 1 suivante.

1	Cellule test
2	Armoire distribution gaz
3	Armoire alimentation gaz
4	Four
5	Bouteille gaz avec matériel détente
6	Conduit extraction
7	Hotte extraction
8	Platine support
9	Ventilateur
10	Lyre refroidissement
11	Table de travail

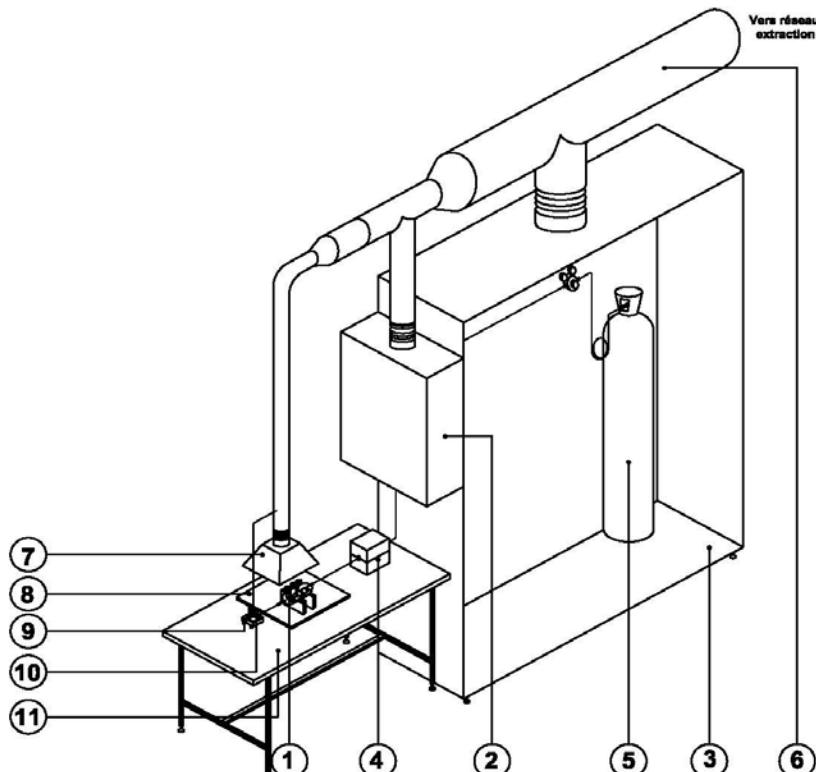


Figure 1 Schéma global du banc de mesure, vue physique des composantes

A. Les bouteilles et MFC

La première partie de la réalisation est la génération d'une ambiance gazeuse contrôlée. On doit pouvoir choisir facilement la composition de l'enceinte de mesure. Nous avons prévu 7 voies différentes :

- Air sec (N_2 80% + O_2 20%), en bouteille
- Air humide, obtenu en faisant barboter l'air sec dans de l'eau
- CO dilué dans l'air, en bouteille
- CO_2 dilué en bouteille
- C_3H_8 dilué, en bouteille
- NO_2 dilué, en bouteille
- N_2 pur, provenant d'un réseau du laboratoire

Les 5 bouteilles utilisées, format B50, sont stockées dans un châssis spécial en acier inoxydable. Chacune de ces bouteilles possède son propre support, box à chaîne, dans lequel il est impératif de les accrocher afin d'éviter tout accident.



Figure 2 Stockage des bouteilles de gaz dans un châssis spécial

Dans cette armoire de stockage est fixée une platine sur laquelle sont montés le matériel de détente et les différents éléments nécessaires à l'utilisation des gaz. Cette platine est composée :

d'un détendeur haute pureté "tescom" avec soupape de sécurité tarée à 20PSI

de manomètres de contrôle de pression

de lyres haute-pression raccordant les bouteilles aux détendeurs

A sa sortie, les voies des gaz se retrouvent toutes dans une armoire avec des débitmètres massiques numériques "BROOKS" 5860S. Chacun de ces débitmètres est dédié à un gaz avec une ligne supplémentaire pour l'utilisation de la ligne air synthétique en condition humide.

Chaque ligne est équipée :

- D'une vanne manuelle 1/4 tour – raccord vcr
- D'un clapet anti-retour – raccord vcr
- D'un débitmètre massique "brooks" 5860S – 11/mn max – raccord vcr
- D'une vanne à membrane pneumatique basse pression- normalement fermée –raccord vcr



Figure 3 Armoire du contrôle de débit des voies de gaz

Les électrovannes sont commandées par le PC grâce à un module USB-9472 de National Instrument, positionné dans l'armoire de distribution ; elles sont alimentées en air comprimé par le réseau du laboratoire. Chacun des débitmètres est commandé par liaison série RS232 par le PC, qui contient une carte PCI Moxa à 8 ports série. Une alimentation 24V continu placée dans l'armoire de distribution fournit la tension à la commande des électrovannes et des débitmètres.

Toutes les lignes se rejoignent en une seule pour aller à l'enceinte de mesure.

B. L'enceinte de mesure

L'enceinte de mesure est détaillée sur la Figure 2.

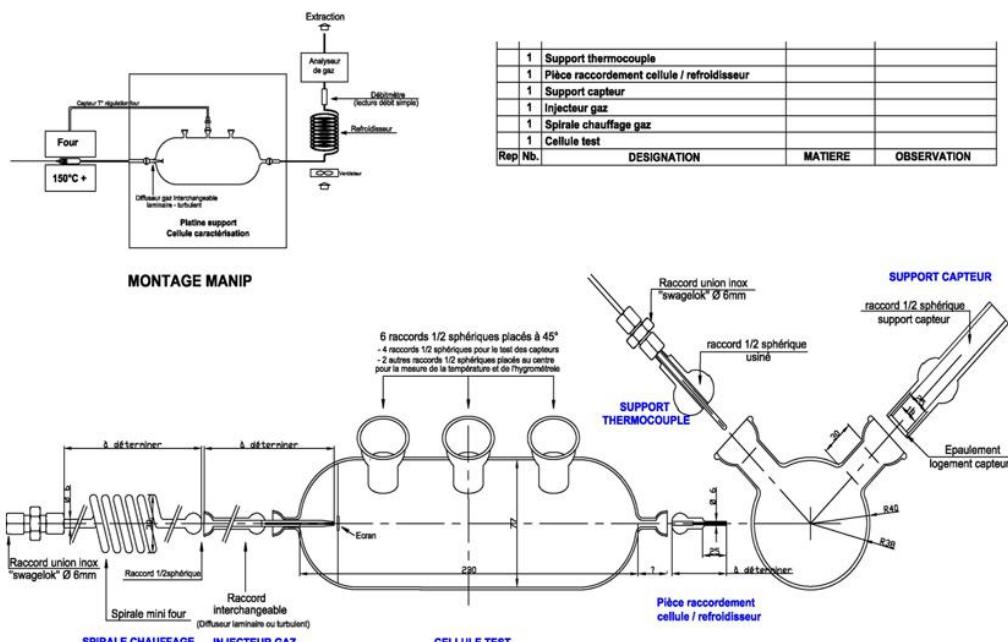


Figure 4 Schéma de l'enceinte de mesure

C'est une bouteille en verre (pyrex) de 1L contenant 8 ouvertures :

- Entrée et sortie du gaz dans l'enceinte
- 6 raccords Rotulex pour pouvoir brancher :
 - o 4 supports capteurs
 - o 1 capteur de température et d'humidité pour surveiller les conditions expérimentales
 - o 1 thermocouple pour réguler la température de commande du four

1. Air humide



Figure 5 Barboteur avec double enveloppe contenant l'eau du bain et l'éthylène-glycol. Photo du bain thermostaté utilisé.

L'air humide est obtenu en dérivant la ligne d'air sec dans un bain thermostaté d'eau déionisée. L'air sec bulle dans l'eau pure ce qui va le charger en humidité. Le pourcentage d'humidité va dépendre essentiellement de la température de l'eau (autres facteurs d'influence : taille des bulles, pression, température du gaz, ...). Afin d'avoir une reproductibilité du taux d'humidité de l'enceinte pour un même débit de la ligne d'air humide envoyé, il nous faut contrôler la température de l'eau du barboteur.

On utilise un bain thermostaté d'éthylène-glycol¹ à 35°C. Le liquide régulé en température circule dans la double enveloppe de la bouteille contenant l'eau.

2. Four

Le four utilisé est un MVC-002X, fournit par AET, d'une puissance de 500W. Il permet d'atteindre une température in-situ de 650°C. La ligne principale traverse un serpentin² lui-même placé dans le four. On chauffe ainsi le gaz avant l'enceinte de mesure.

¹ L'eau s'évapore trop rapidement, il faut donc utiliser un liquide moins volatile et qui n'émet pas de vapeurs nocives. On peut utiliser de l'éthylène-glycol (le moins cher), le propylène-glycol (moins nocif mais plus cher) ou des huiles siliconées (très cher mais le plus efficace, surtout utilisé pour les températures extrêmes).

² Forme utilisée pour maximiser le volume de la ligne en contact avec le four



Figure 6 Mini Four utilisé (système fermé et ouvert. On peut observer le serpentin à l'intérieur de la zone de chauffage. Photo des modules Eurotherme de pilotage.

La commande du four se fait à travers un module Eurotherme (2404 et 2132i) intégré au boîtier de commande électronique du Mini four AET. Ce même module effectue la lecture de la température dans le four et dans l'ampoule de test.

La température limite fixée pour l'enceinte de mesure est 150°C, au-delà les connectiques et l'électronique atteindraient des limites critiques.

3. Modules électroniques

Le chauffage est commandé en tension, avec une mesure du courant faite par un shunt. La tension est adaptée suivant la puissance de consigne. Nous avons donc une commande de la résistance chauffante en tension contrôlée en puissance. Pour une même puissance, chaque module peut générer une tension propre à chaque capteur et à sa résistance chauffante.

La mesure de la résistance est basée sur le principe du pont diviseur de tension (montage suiveur de tension). Un multiplexeur permet d'adapter la résistance de charge. Sept gammes de mesure ont été prévues (20k, 100k, 330k, 1M, 3.3M, 10M et 33M), la valeur de la gamme étant la valeur mesurable la plus élevée

V. Détails des réactions de surface du modèle

Nous présentons ici le détail des schémas réactionnels implémentés dans le modèle développé Chapitre III.

A. Réaction I : CO(g) sur la surface

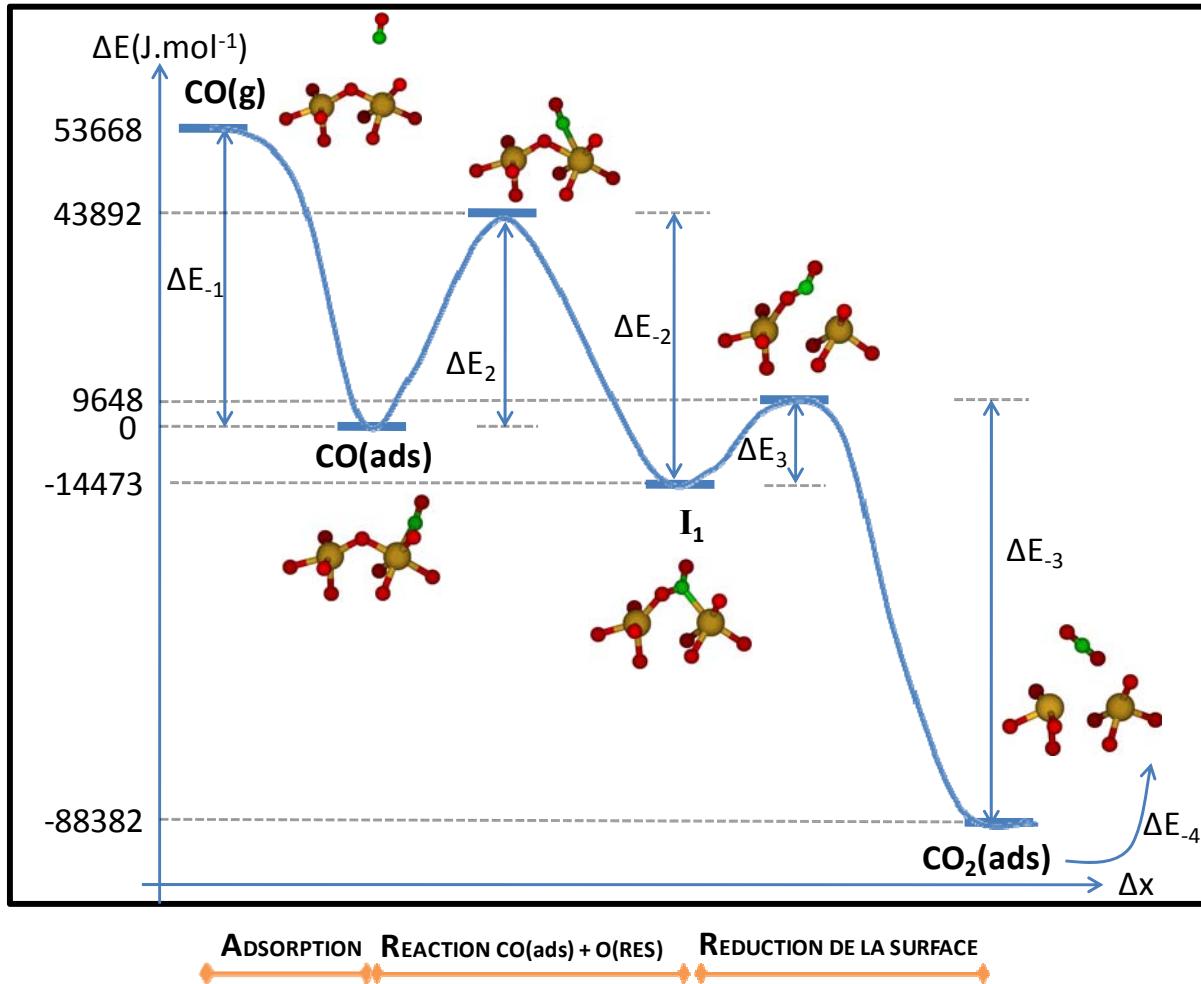


Figure 4 : Diagramme énergétique de la réaction générale I de CO gazeux avec la surface jusqu'à la réduction partielle de la surface du capteur. Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé pour une meilleure lisibilité. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'étain sont en jaune et les atomes de carbone sont en vert. Le zéro en énergie est pris à CO(ads) i.e. quand la molécule de CO(g) est adsorbée sur la surface.

B. Réaction II : CO₂(g) sur la surface

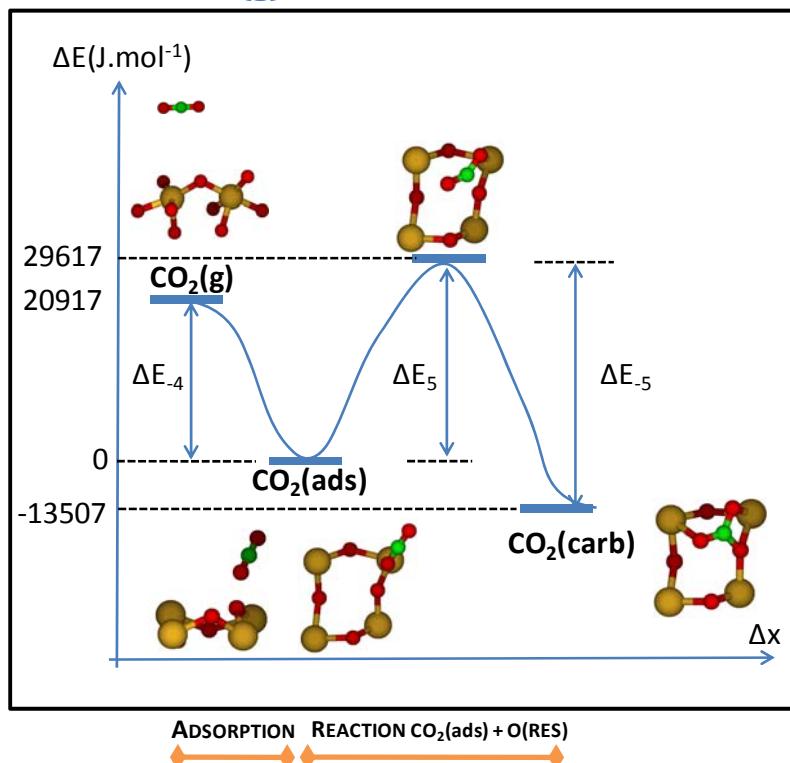


Figure 5 : Diagramme énergétique de la réaction générale II de CO₂ gazeux avec la surface de la couche sensible jusqu'à l'obtention d'une espèce carbonatée (CO₂ (carb)). Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé, vue de profil et vue de dessus pour la réaction d'adsorption, pour une meilleure lisibilité. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'étain sont en jaune et les atomes de carbone sont en vert. Le zéro en énergie est pris à CO₂(ads) i.e. quand la molécule de CO₂(g) est adsorbée sur la surface.

C. Réaction III : O₂(g) avec une lacune présente sur la surface

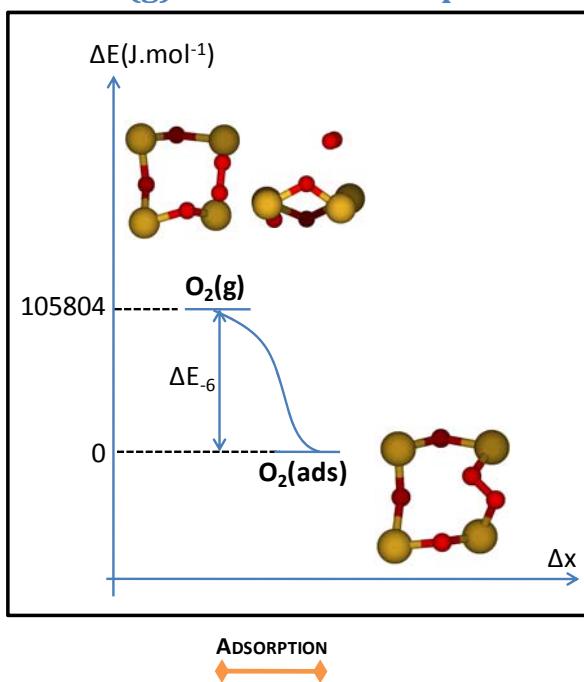


Figure 6 : Diagramme énergétique de la réaction générale III de O₂ gazeux avec une lacune présente sur la surface de la couche sensible jusqu'à adsorption de l'oxygène moléculaire sous une forme peroxy. Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé, vue de dessus (et aussi vue de profil pour la configuration de départ), pour une meilleure lisibilité. Les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes d'étain sont en jaune. Le zéro en énergie est pris à O₂(ads) i.e. quand la molécule de O₂(g) est adsorbée sur la surface.

D. Réaction IV : H₂O(g) sur la surface

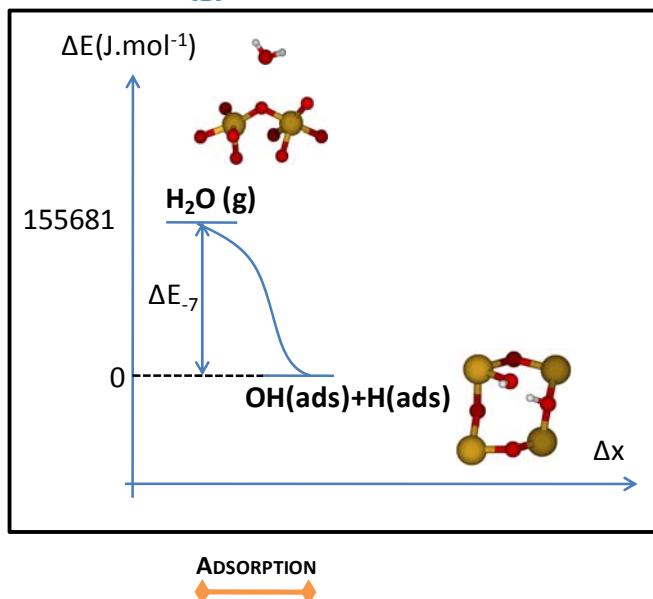


Figure 7 : Diagramme énergétique de la réaction générale IV de H₂O gazeux sur la surface de la couche sensible. Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé, à la fois vue de dessus pour la configuration adsorbée et vue de profil pour le système initial, afin d'avoir une bonne lisibilité. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'étain sont en jaune et les atomes d'hydrogène sont en blanc. Le zéro en énergie est pris à H₂O(ads) i.e. quand la molécule de H₂O(g) est adsorbée sur la surface.

E. Réaction V : O₂(ads) et CO(ads) sur la surface

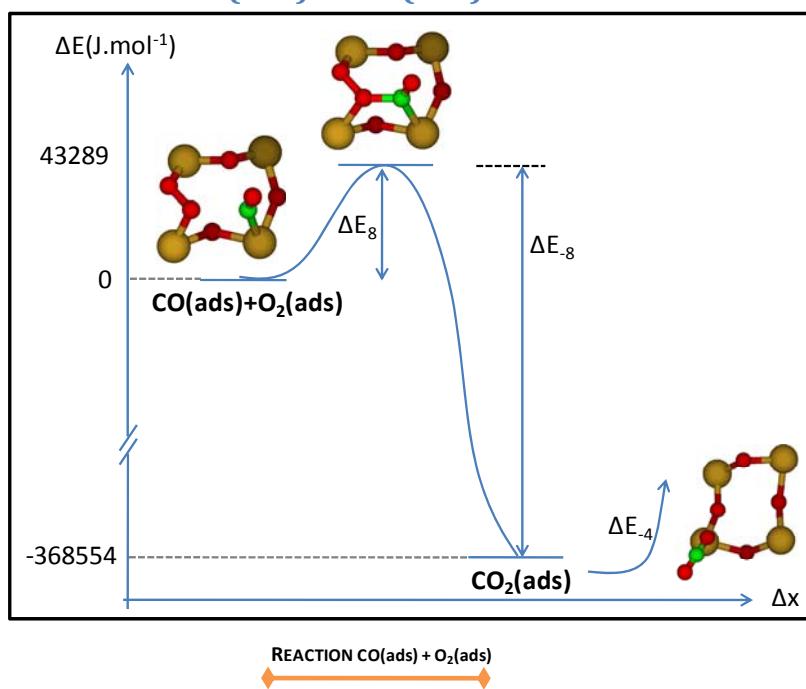


Figure 8 : Diagramme énergétique de la réaction générale V entre CO sous sa forme adsorbée en surface et O₂ adsorbée sur une lacune de la surface. Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé pour une meilleure lisibilité. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'étain sont en jaune et les atomes de carbone sont en vert. Le zéro en énergie est pris en considérant le système CO(ads)+O₂(ads).

F. Réaction VI : H₂O(ads) et CO(ads) sur la surface

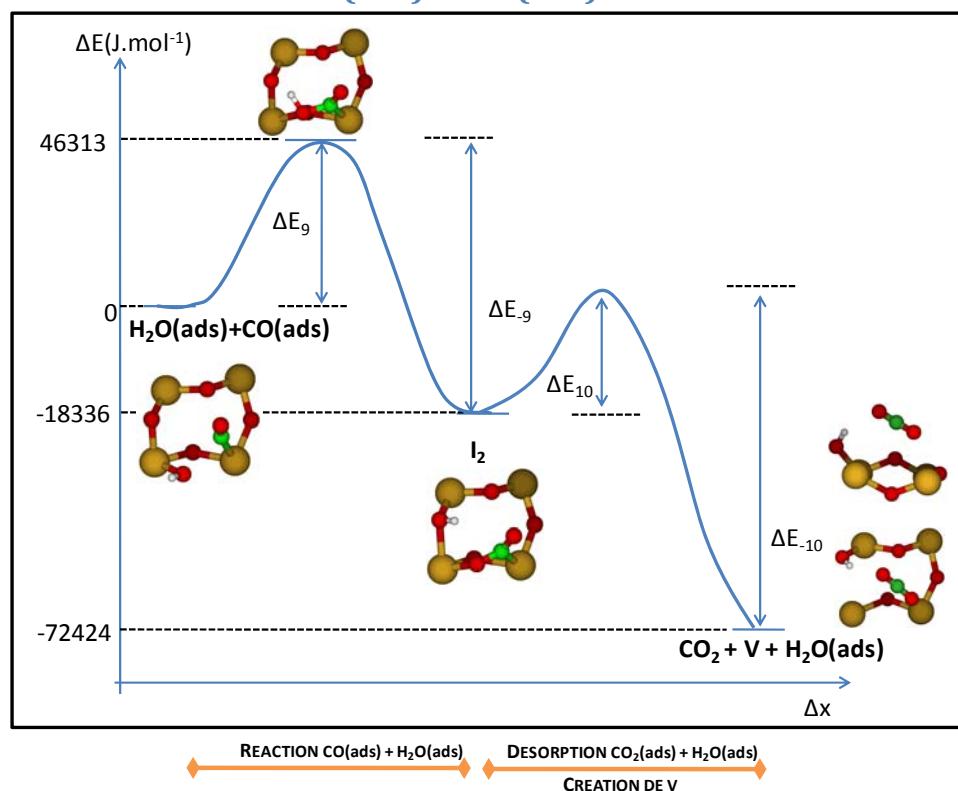


Figure 9 : Diagramme énergétique de la réaction générale VI de CO adsorbé sur la surface à proximité d'une molécule d'H₂O dissociée sur la surface. Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé vues de dessus pour une meilleure lisibilité (également vue de profil dans le cas de la configuration finale). Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'étain sont en jaune, les atomes de carbone sont en vert et les atomes d'hydrogène sont en blanc. Le zéro en énergie est pris à CO(ads)+H₂O(ads), i.e. quand les deux espèces sont adsorbées sur la surface.

G. Réaction VII : ré oxygénation de la surface

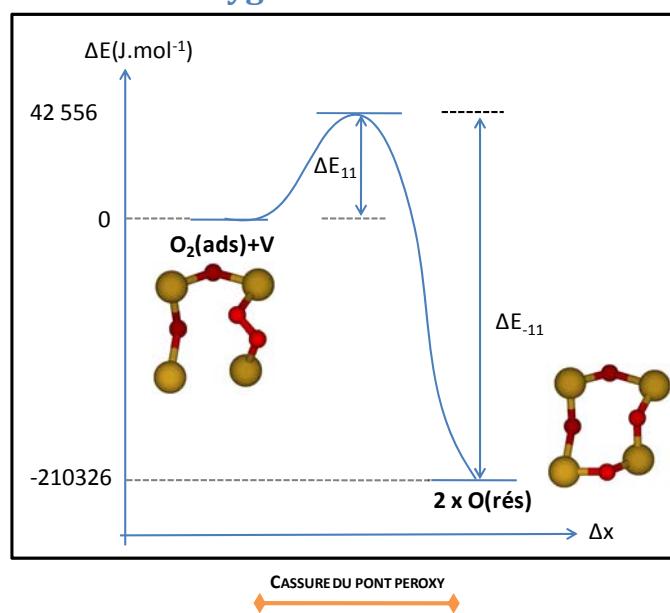


Figure 10 : Diagramme énergétique de la réaction générale VII de O₂ adsorbé avec une lacune présente sur la surface de la couche sensible jusqu'à la décomposition du pont peroxy et la réoxygénation de la surface. Les figures données sont des figures réduites de la surface du cluster utilisé, vues de dessus, pour une meilleure lisibilité. Les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes d'étain sont en jaune. Le zéro en énergie est pris à O₂(ads) en présence d'une lacune avoisinante.

VI. Constantes de vitesses

Dans le Chapitre III, pour définir les cinétiques de réaction, nous avons utilisé une formulation d'Arrhénius. Pour ces mécanismes très connus en chimie et dans le domaine expérimental, il existe trois formulations différentes :

-Équation d'Arrhénius:
$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right)$$

-Équation d'Arrhénius-Kooij
$$k = A \times T^b \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right)$$

-Équation d'Eyring
$$k = \frac{k_b \times T}{h} \times \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \times T}\right)$$

L'équation d'Arrhénius est une formulation empirique. Elle est reconnue expérimentalement pour un grand nombre de cas. C'est la forme la plus connue et la plus utilisée.

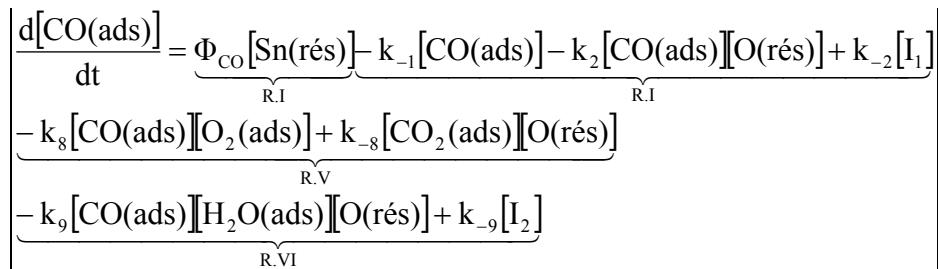
L'équation d'Arrhénius-Kooij est une variante de la précédente. Elle prend en compte la variation non linéaire de la constante de vitesse en fonction de la température. En effet, la loi d'Arrhénius n'est valable que sur une certaine plage de température. Si l'utilisateur veut travailler sur une grande plage thermique ($>500^\circ\text{K}$), il convient d'appliquer ce facteur correctif. Le coefficient b se détermine expérimentalement.

L'équation d'Eyring est une formulation théorique de la loi d'Arrhénius. Elle correspond à la première formulation avec des considérations de la théorie thermodynamique.

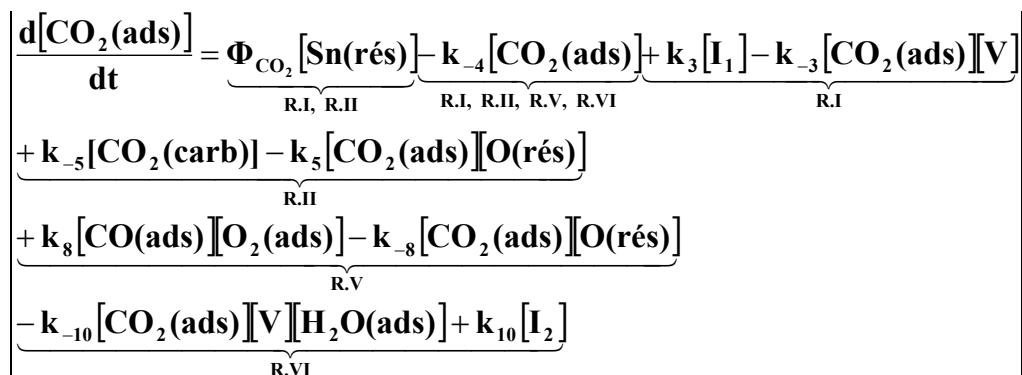
VII. Equations cinétiques de tout le modèle

Nous détaillons ici toutes les équations cinétiques implémentées dans notre modèle prédictif de simulation des variations de concentrations des différentes espèces et des transferts de charge en surface de la couche, développé dans le Chapitre III.

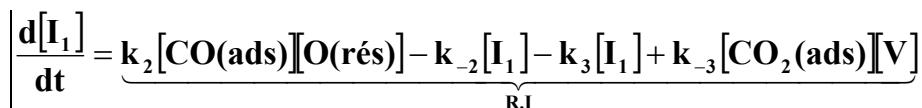
- La variation de la concentration des espèces de type « CO adsorbé » sur la surface :



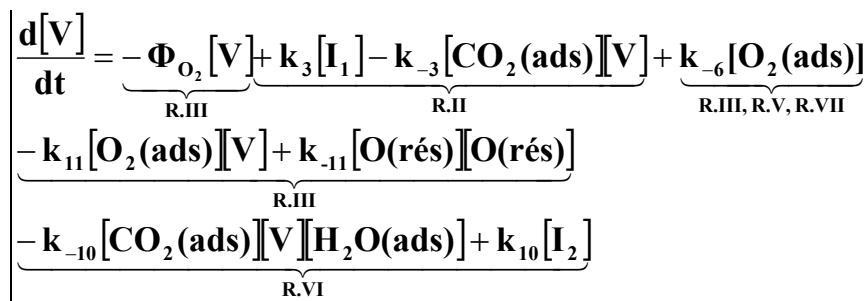
- La variation de la concentration des espèces de type « CO₂ adsorbé » sur la surface :



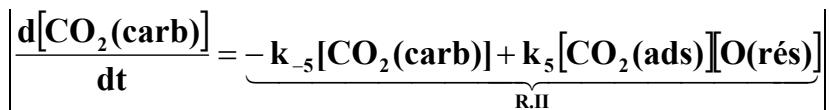
- La variation de la concentration de l'intermédiaire de réaction I₁ :



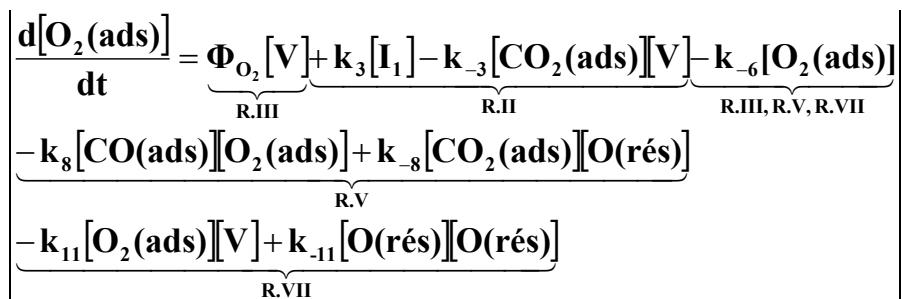
- La variation de la concentration de lacunes sur la surface :



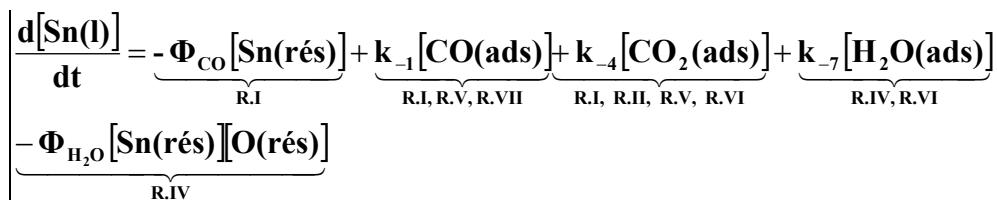
- La variation de la concentration des espèces de type « CO₂ présent sous une forme carbonate » sur la surface :



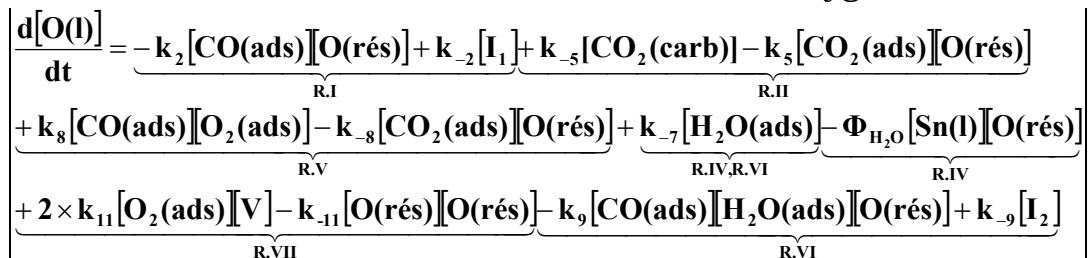
- La variation de la concentration des espèces de type « O₂ adsorbé » sur la surface :



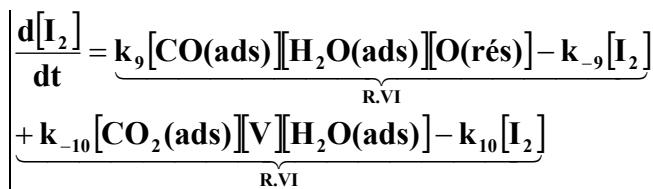
- La variation de la concentration d'atomes d'étain sur la surface :



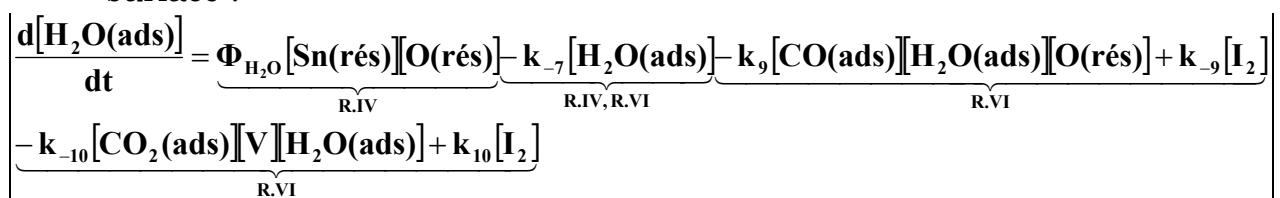
- La variation de la concentration d'atomes d'oxygène du réseau :



- La variation de la concentration de l'intermédiaire de réaction I₂ :



- La variation de la concentration de molécules d'eau dissociées sur la surface :



VIII. Modèle dynamique linéaire d'entrée-sortie

Un modèle dynamique linéaire d'entrée-sortie est un modèle utilisant des équations différentielles linéaires pour relier l'entrée à la sortie. Les équations suivantes en montrent l'expression et la forme générale.

$$A(q)y(t) = \sum_{i=1}^{nu} [B_i(q)/F_i(q)]u_i(t-nk_1) + [C(q)/D(q)]e(t)$$

Équation 1

$$y(t) + a_1(t-1) + \dots + a_{na}y(t-na) = b_1u(t-nk) + \dots + b_{nb}u(t-nk-nb+1) + e(t) \\ + c_1e(t-1) \\ + \dots + e_{nc}e(t-nc)$$

Équation 2

L'entrée $u(t)$ est reliée à la sortie $y(t)$ par des vecteurs de coefficients (A, B, C, D, E, F) et un signal stochastique $e(t)$ équivalent à du bruit. La complexité du modèle est définie par le nombre de pôles na , le nombre de zéros nb et le temps de retard nk . Il va exister plusieurs modèles. Nous en rapportons 4 différents, suivants les complexités prisent en compte (complexité de l'entrée et du bruit, expression générale considérée).

ARX: $A(q)y(t) = B(q)u(t-nk) + e(t)$

ARMAX: $A(q)y(t) = B(q)u(t-nk) + C(q)e(t)$

OE: $y(t) = [B(q)/F(q)]u(t-nk) + e(t)$ (Output-Error)

BJ: $y(t) = [B(q)/F(q)]u(t-nk) + [C(q)/D(q)]e(t)$ (Box-Jenkins) Équation 4

Il existe aussi les modèles à représentation d'état, comme exposé dans le Chapitre IV du manuscrit.

IX. Etude du modèle fractionnaire

Nous avons utilisé dans le Chapitre IV un modèle d'ordre 10, sur 3 décades, avec une entrée échelon idéale. Nous présentons ici les études menées pour aboutir à ces conclusions.

A. Influence de l'ordre du modèle

Nous allons d'abord étudier l'influence de l'ordre du modèle N sur les résultats. Pour simplifier les résultats, nous fixons le nombre de décades à 3 (nombre optimal) et nous ne montrerons les résultats que sur la mesure du palier 1 du profil.

1. Sortie du modèle

Nous avons choisi cinq valeurs pour l'ordre du modèle : N=5, 10, 20, 50 et 100. Nous parcourons ainsi un large panel des valeurs possibles. Comme nous le verrons prendre un ordre inférieur ou supérieur à cet intervalle est inutile pour la bonne utilisation de ce modèle.

La Figure 7 montre la superposition des courbes simulées par le modèle pour les cinq valeurs de N choisies, confrontées à la mesure expérimentale. Nous observons qu'à partir de l'ordre 10, les courbes sont confondues. Il est donc inutile d'augmenter le nombre de coefficients du modèle. Même un nombre très supérieur comme 100 n'ajoute aucune performance supplémentaire aux résultats.

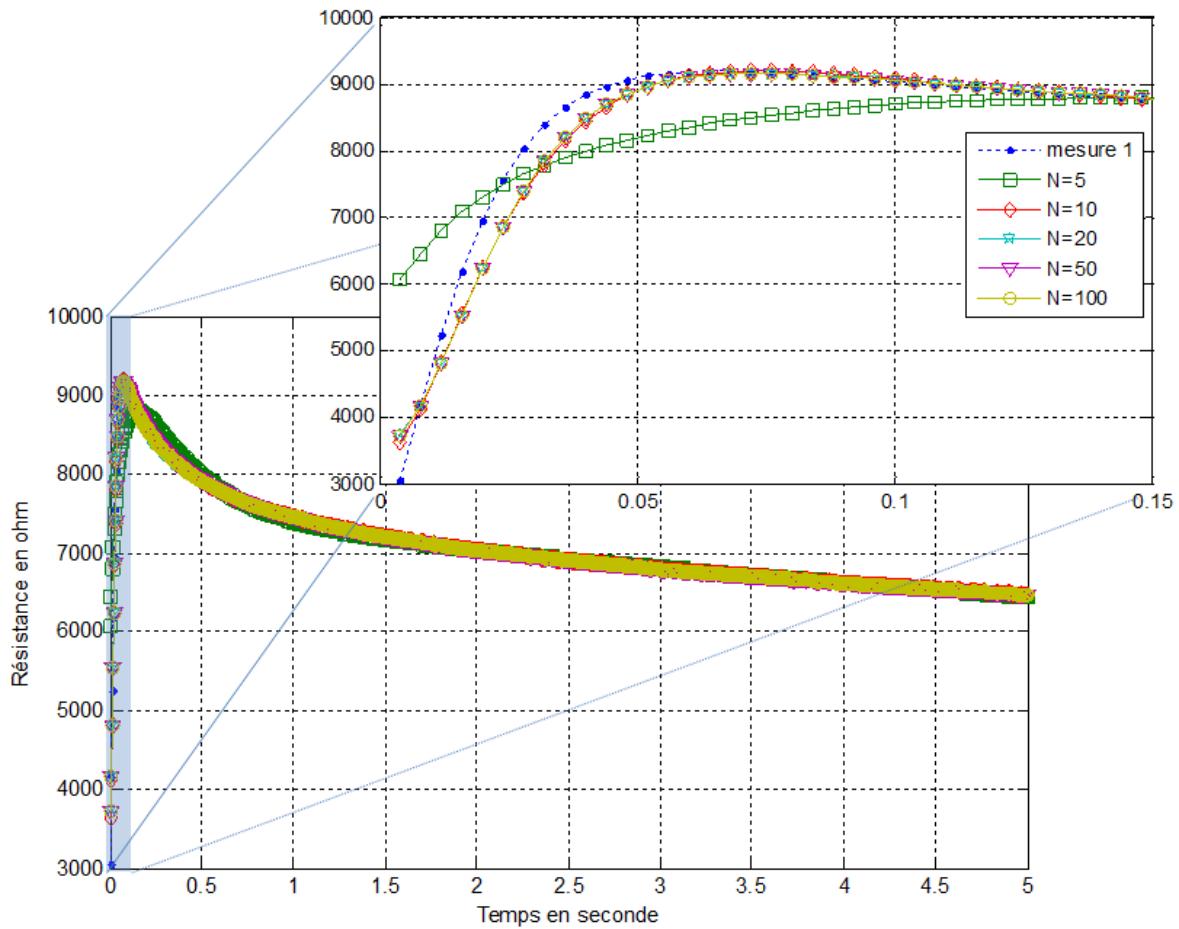


Figure 7 Influence de l'ordre du modèle sur la réponse simulée pour la mesure 1. Nous avons simulé le modèle pour 5 valeurs différentes de N. Nous voyons qu'à partir de l'ordre 10, les courbes sont superposées, il apparaît donc inutile d'augmenter la complexité du modèle au dessus d'un ordre 10.

En regardant l'erreur relative entre la mesure expérimentale et la courbe simulée, cette tendance se confirme (Figure 8). L'écart entre la cible et les valeurs calculées est le même pour les 4 sorties du modèle pour N supérieur ou égal à 10. On obtient une différence de moins de 2% après 50ms et autour de 10 à 20% pour les premiers points. Ceci s'explique par l'allure de nos réponses, la variation très abrupte sur les 50 premières millisecondes suivie d'une variation très lente représente une non-linéarité très difficile à intégrer dans un modèle d'interpolation. Comme nous avons pu le dire, ce modèle est le plus performant au niveau des performances, avec une grande simplicité d'utilisation.

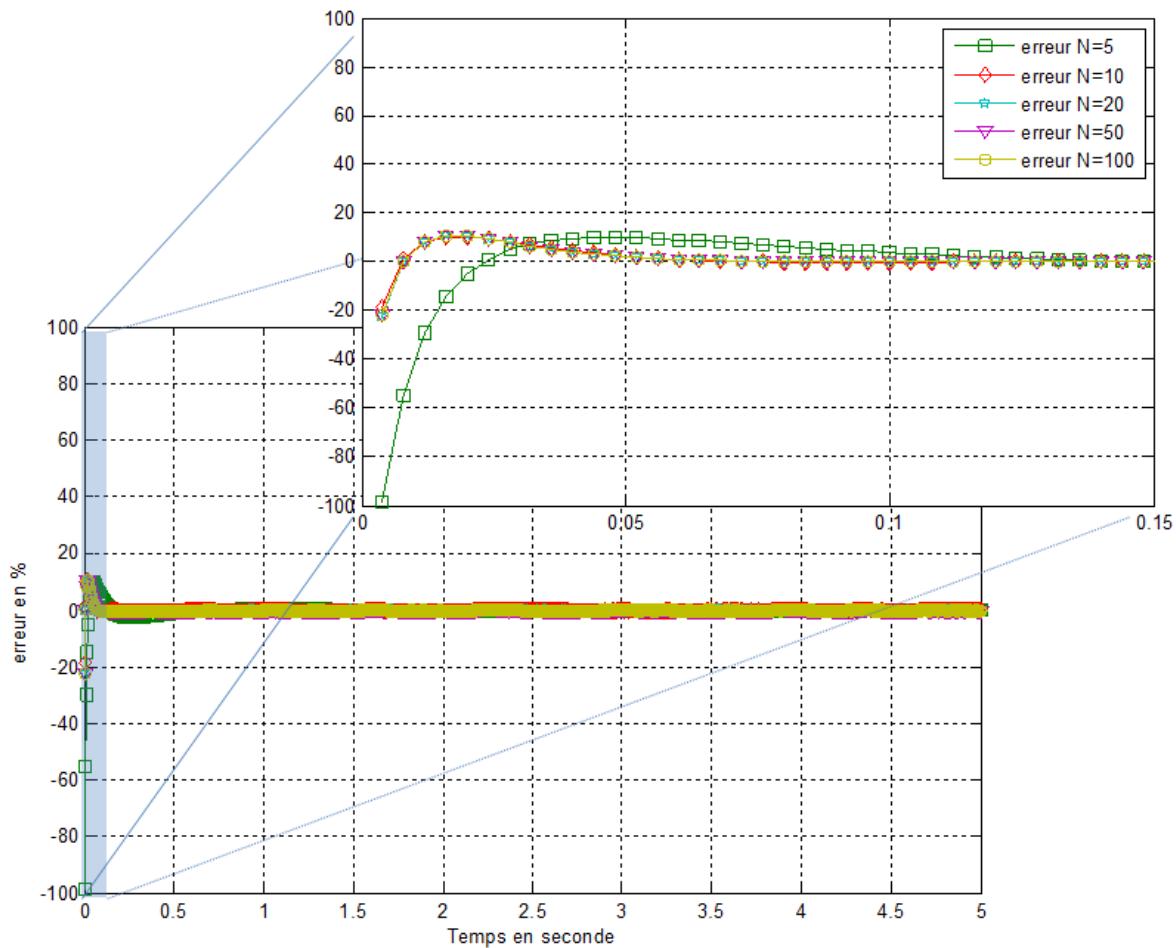


Figure 8 Erreur relative entre la mesure expérimentale et les courbes simulées. Les tendances se confirment, il apparaît inutile d'augmenter l'ordre du modèle au dessus de 10.

Pour toutes les autres simulations que nous avons pu effectuer, ce résultat se confirme ; l'étude de l'influence de l'ordre sur notre modèle à représentation d'état montre que le nombre optimal est N=10.

2. Coefficients du modèle

L'ordre du modèle définit donc le nombre de variables d'états utilisées. Le nombre de variables d'états définit le nombre de variables fréquentielles ξ utilisées pour l'identification du modèle. Pour chaque valeur de ξ , on calcule une valeur μ , représentative de la distribution spécifique aux mesures entrées/sorties identifiées. En résumé, un jeu entrée/sortie donne un vecteur μ de N valeurs spécifiques.

Si nous observons ces paramètres μ en fonction des variables fréquentielles ξ associées, nous obtenons la Figure 9. L'ordre de grandeur étant très différent suivant la valeur N, nous avons utilisé une échelle logarithmique pour la représentation. Cette figure nous permet d'avoir une idée de la répartition des distributions suivant N.

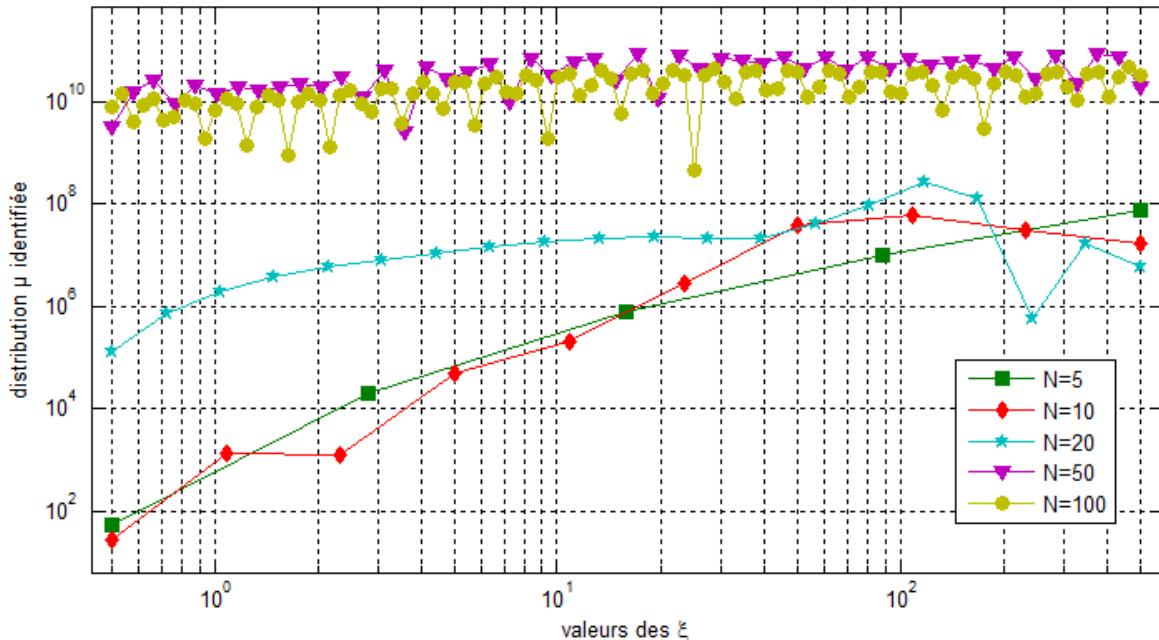


Figure 9 Allure des coefficients du modèle fractionnaire utilisé pour les différents ordres de simulation. Les échelles en abscisse et ordonnée sont logarithmiques pour des commodités de représentation. Nous avons reportés la valeur absolue des coefficients μ .

La valeur de l'ordre choisi influence énormément sur la valeur du vecteur μ identifié. Nous voyons que pour les ordres faibles (5, 10 et 20), les valeurs de μ les plus importantes sont pour les hautes valeurs de fréquences (ξ). Cela signifie que seuls quelques coefficients seront importants pour la reconstruction de la réponse. Pour les ordres importants (50 et 100), la valeur des coefficients est du même ordre de grandeur quelque soit la fréquence. Nous n'avons pas approfondi l'interprétation des coefficients et nous avons opté pour un ordre 10, l'ordre le plus faible qui permet de bien modéliser la réponse.

Il est à noter que pour afficher les distributions μ , il a été nécessaire de prendre la valeur absolue des coefficients. Ils sont en réalité alternativement positifs et négatifs.

B. Influence du nombre de décades utilisées

Pour étudier l'influence du nombre de décades, nous avons fixé l'ordre du modèle à 10 (défini précédemment). Pour simplifier l'étude, nous ne reporterons que les résultats sur la mesure du palier 1 du profil.

1. Sortie du modèle

Nous avons étudié l'influence du nombre de décades pour 5 valeurs : 1, 2, 3, 5 et 10. La Figure 10 montre La superposition de la mesure du palier 1 et des 5 courbes simulées. Pour 1 et 2 décades, courbes ont une allure

Annexe 9 Etude du modèle fractionnaire

différente de la cible, ce qui entraîne une erreur relative importante (Figure 11).

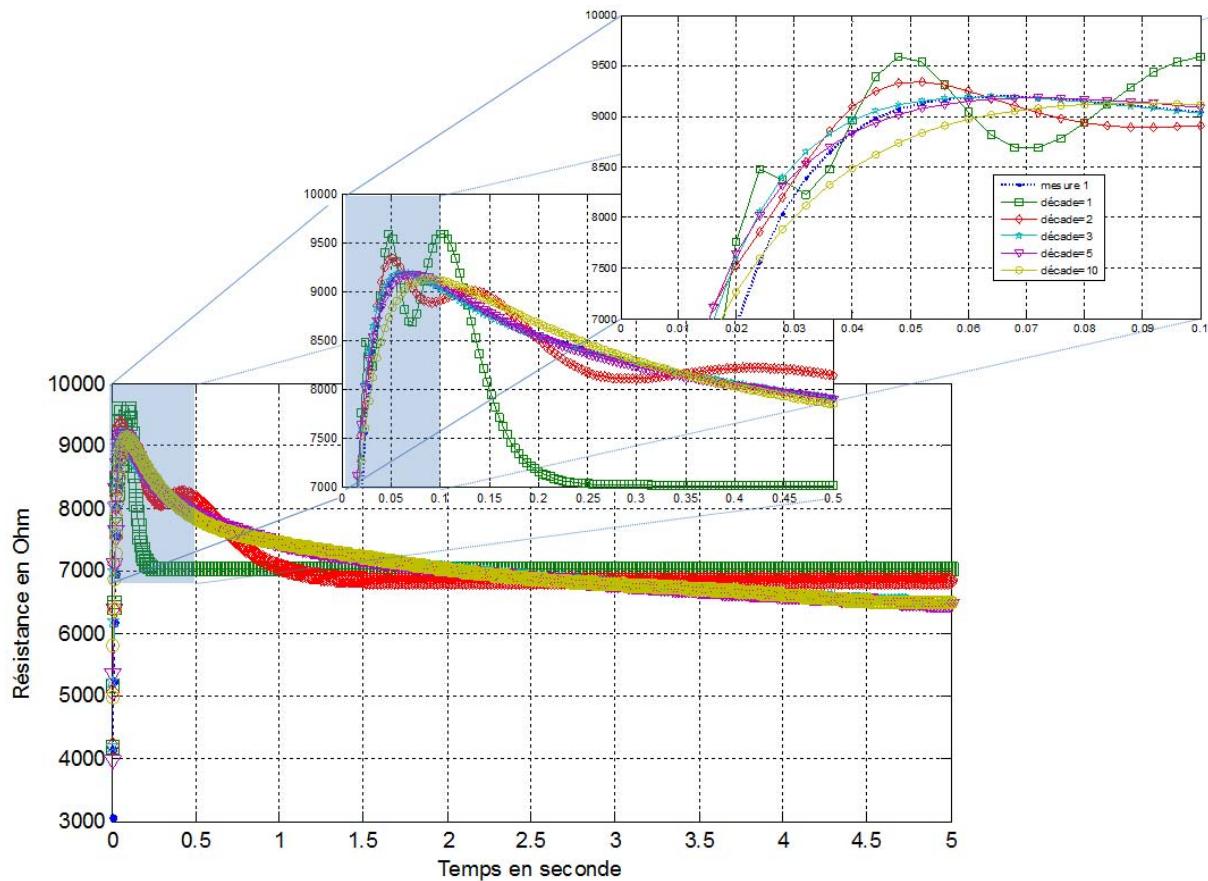


Figure 10 Influence du nombre de décades sur la réponse simulée pour la mesure 1. Nous avons simulé le modèle pour 5 valeurs différentes de décades. Nous voyons que pour 3 et 5 décades, les courbes sont superposées, les autres étant plus éloignées de la mesure.

Pour 3 et 5 décades, nous obtenons les meilleurs résultats avec une erreur relative de moins de 2% après les 7 premiers points. Si on augmente jusqu'à 10, nous détériorons les performances du modèle et l'erreur relative augmente. Le modèle est alors défini par une valeur par décade, ce qui n'est sûrement pas suffisant.

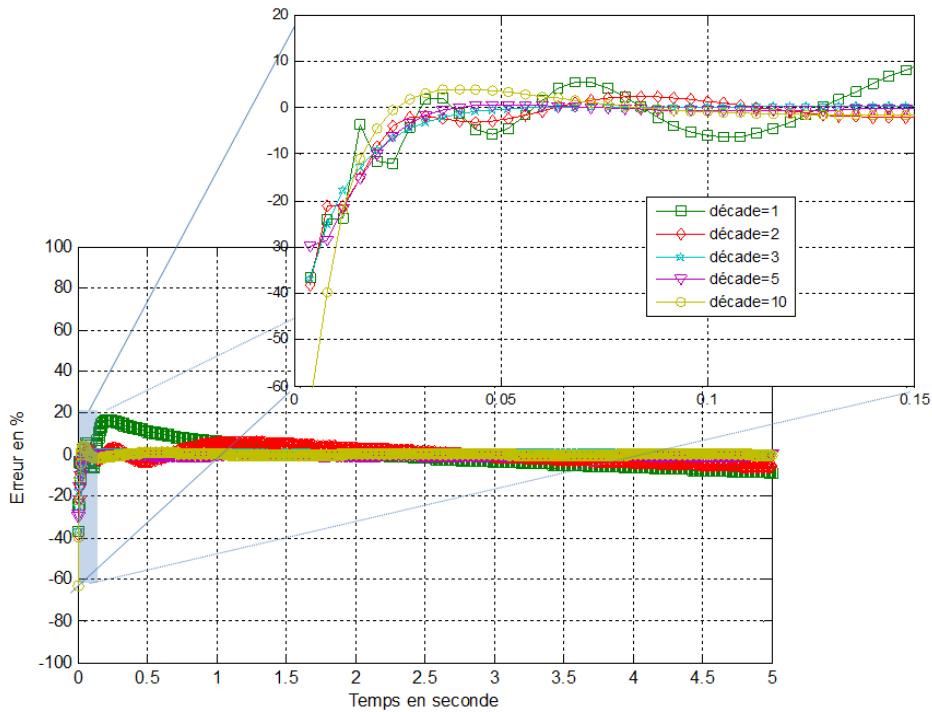


Figure 11 Erreur relative entre la mesure expérimentale et les courbes simulées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 3 et 5 décades.

Cette étude nous montre qu'il est important d'avoir plusieurs points sur les premières décades.

2. Coefficients du modèle

Nous avons reporté sur la Figure 12 la répartition de la valeur des coefficients en fonction du nombre de décades. Nous voyons la même tendance que précédemment. Pour un nombre faible de coefficients (>10 / décade), les valeurs des coefficients sont plus importantes pour les hautes valeurs de fréquence. Leur valeur devient très importante pour des fréquences inférieures à 10mHz.

Il serait intéressant d'étudier la corrélation entre les coefficients et les phénomènes physiques. De ces observations se détachent deux tendances :

- Les hautes fréquences (>10 Hz) et basses fréquences (<10 mHz) semblent décrire les coefficients les plus importants, donc les phénomènes physiques les plus importants : les phénomènes chimiques (lents) et thermiques/électriques (rapides).
- Un ordre 10 sur 3 décades est suffisant pour une très bonne interpolation des courbes de réponse.

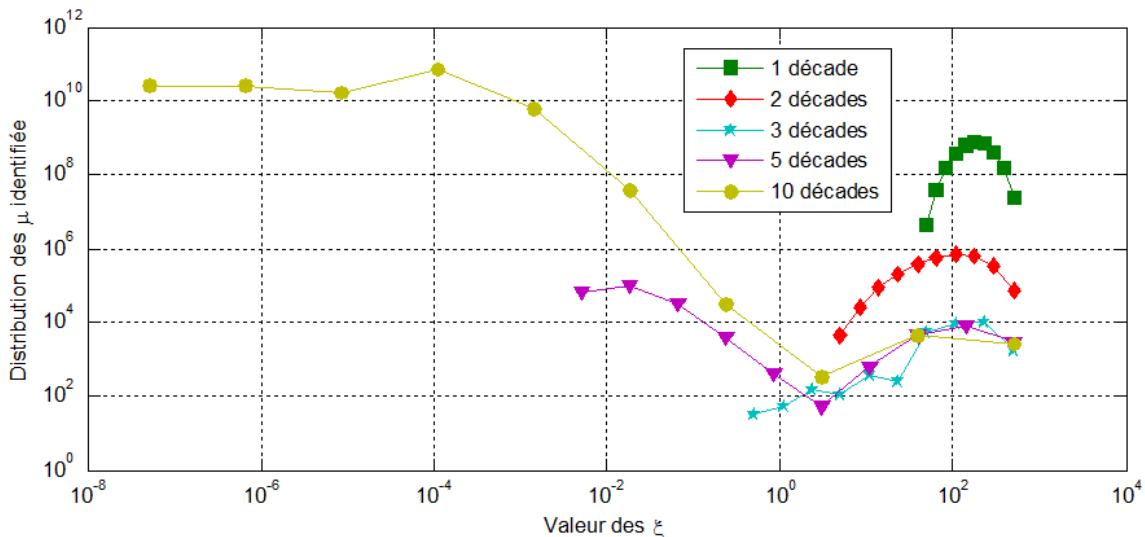


Figure 12 Allure des coefficients du modèle fractionnaire utilisé pour les différents nombres de décades. Les échelles en abscisse et ordonnée sont logarithmiques pour des commodités de représentation. Nous avons reporté la valeur absolue des coefficients μ .

De cette étude, nous choisissons de travailler avec un ordre 10 sur 3 décades, pour avoir le nombre minimal de coefficients pour le traitement du signal. Une autre étude serait nécessaire pour faire la corrélation entre la valeur des coefficients et la physique du capteur.

C. Influence de l'entrée du modèle utilisée

La dernière étude porte sur l'entrée du modèle. Comme nous l'avons vu sur les interpolations précédentes, les premiers points (<50ms) sont ceux qui représentent le plus d'erreur entre la sortie réelle et la sortie simulée. Une des raisons possibles est que nous prenons pour nos simulations une entrée échelon idéale (la valeur est constante sur les 5 secondes). Afin de valider ou non cette hypothèse nous avons comparé l'influence d'une entrée réelle et de l'entrée idéale utilisée.

La forme réelle de l'entrée a déjà été abordée dans le Chapitre II. Elle est rappelée sur la Figure 13.

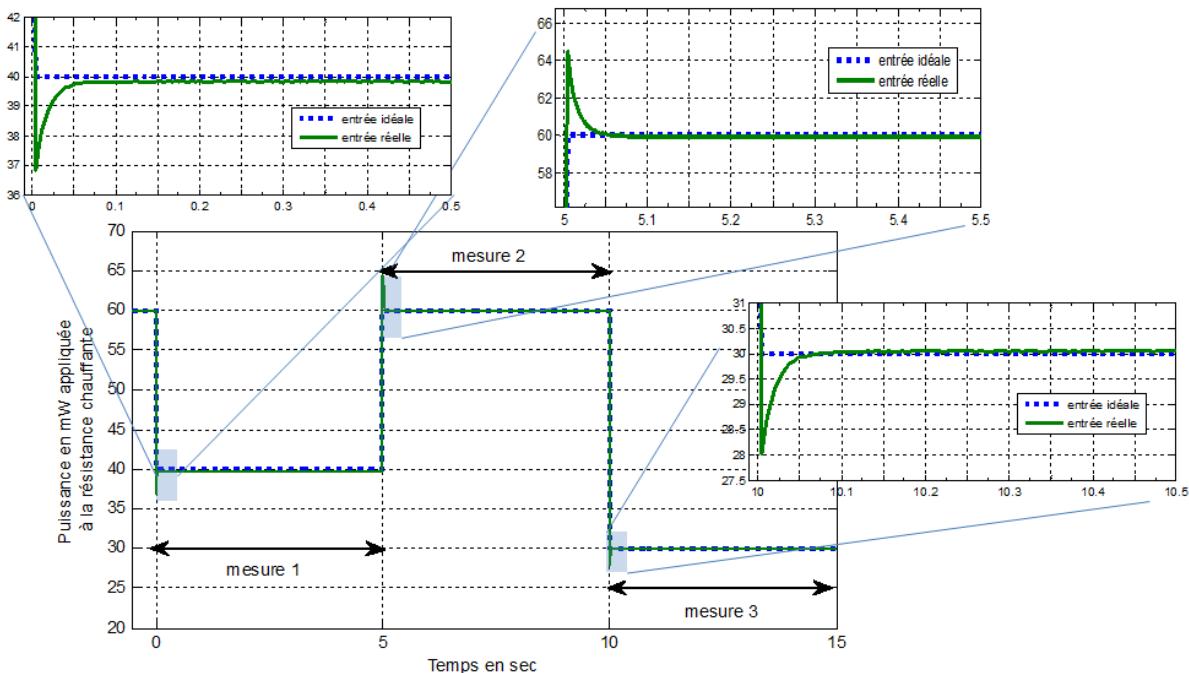


Figure 13 Comparaison entre l'entrée réelle du modèle (puissance réelle appliquée à la résistance chauffante) et l'entrée idéale. Il y a une différence sur les 50ms du début.

1. Sortie du modèle

Nous avons étudié la sortie du modèle pour un ordre 10 sur 3 décades, avec les deux entrées présentées précédemment. Les résultats sont reportés sur la Figure 14. Nous voyons qu'il n'y a pas de différence notable entre les deux sorties simulées. L'erreur relative est donc très proche pour les deux cas. L'utilisation d'un vecteur avec des valeurs constantes est suffisant pour notre utilisation.

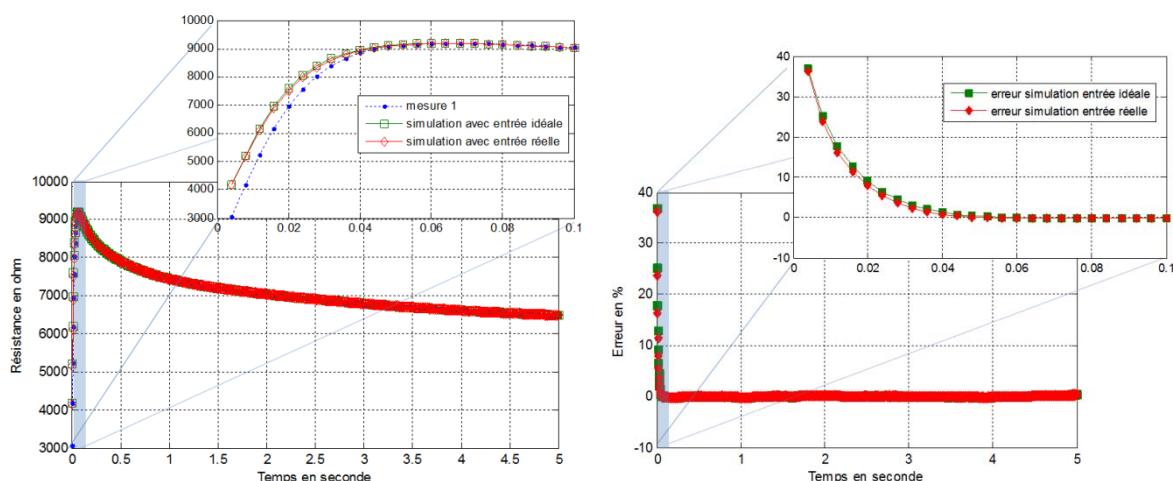


Figure 14 Influence de l'entrée sur la sortie du modèle. Les calculs sont effectués pour un ordre 10 sur 3 décades. La mesure et les simulations sont sur le graphique de gauche. A droite, nous avons représenté l'erreur relative entre la réponse et la simulation.

2. Coefficients du modèle

La valeur des coefficients a été représentée sur la Figure 15 pour les deux entrées étudiées. Nous voyons ici que les valeurs sont les mêmes quelque soit l'entrée utilisée. De cette étude, nous concluons que le choix de l'entrée n'a pas d'influence sur les simulations de notre modèle.

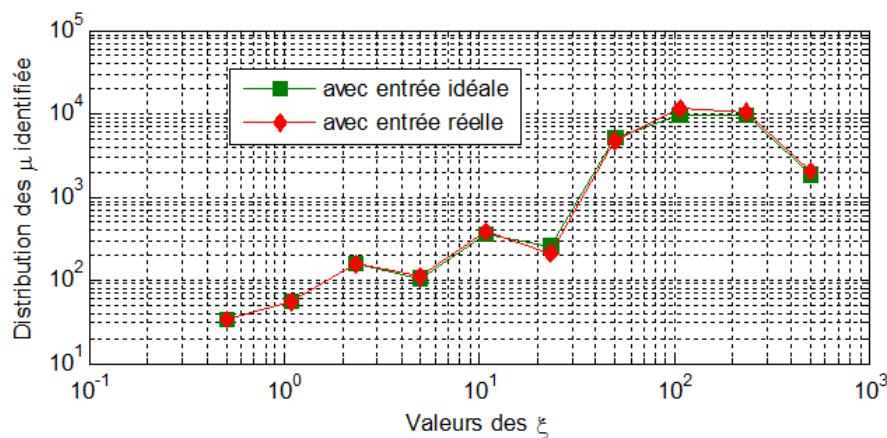


Figure 15 Valeur des coefficients du modèle pour une entrée réelle et idéale.

De cette étude nous concluons donc à l'utilisation :

- d'un modèle d'ordre 10, sur 3 décades (nombre minimal suffisant de coefficients, pour optimiser le traitement du signal)
- avec une entrée idéale (valeur constante, donc plus simple à implémenter)

BIBLIOGRAPHIE

1. N.Sargent: **Dioxyde d'étain: synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. Application à la catalyse de NO_x.** Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2003.
2. V.V.Kissine VVS, S.A.Voroshilov: **Conductivity of SnO₂ thin films in the presence of surface adsorbed species.** *Sensors and Actuators B* 2001, **79**:163-170.
3. P.K.Clifford DTT: **Characteristics of semiconductor gas sensors 1. Steady state gas response.** *Sensors and Actuators* 1982/83, **3**:233-254.
4. X.Vilanova EL, R.Alcubilla and al: **Analysis of the conductance transient in thick film tin oxide gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1996, **31**:175-180.
5. X.Vilanova EL, X.Correig: **Model for the elctrical conductance transient behavior in thick film SnO₂ semiconductor gas sensors.** *IEEE conference* 1995:473-476.
6. T.Viard: **Traitemet du signal appliquéd aux capteurs chimiques. Amélioration des performances: précision, sélectivité, fiabilité.** UPS, 1999.
7. G.Sakai: **theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor.** *Sensors and Actuators* 2001, **B**:125-131.
8. J.W.Gardner: **Electrical conduction in solid-state gas sensors.** *Sensors and Actuators* 1989:373-387.
9. A.Fort MM, S.Rocchi and al: **Simplified model for SnO₂ sensors during chemical and thermal transients in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases.** *Sensors and Actuators B* 2007, **124**:245-259.
10. A.Setkus: **Heterogeneous reaction rate based description of the response kinetics oxide gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 2002, **87**:346-357.
11. J.Ding TJM, R.E.Cavicchi and al: **Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors.** *Sensors and Actuators B* 2001, **77**:597-613.
12. N.Barsan: **Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence.** *Sensors and Actuators B* 1994, **17**:241-246.
13. P.T.Moseley BCT: *Solid states gas sensors.* 1987.
14. N.Barsan RI: **The mechanism of the interaction between CO and SnO₂ surface: the role of water vapour.** *Sensors and Actuators B* 1993, **12**:71-75.

15. S.Gomri JLS, K.Aguir: **Modeling on oxygen chemisorption-induced noise in metallic oxide gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 2005, **107**:722-729.
16. Y.J.Shin QZ, F.Hua: **Time dependant conductive behavior of the layer-by-layer self-assembled SnO₂ nanoparticle thin film.** *Thin film solid* 2008, **516**:3167-3171.
17. B.Bahraminejad MI, S.Basri and al: **A novel approach in detecting gas mixture.** In *Eurosensors; Dresden.* 2008: 1064-1067.
18. A.Depari GF, A.Flammini and al: **CO detection by MOX sensors exploiting their dynamic behavior.** In *Eurosensors.* pp. 1070-1073. Dresden; 2008:1070-1073.
19. R.Ionescu EL, S.Al-Khalifa and al: **Response model for thermally modulated tin oxide-based microhotplate gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 2003, **95**:203-211.
20. S.Shukla SS: **A novel theoretical model for semiconductor oxide gas sensor.** In *Mater Res Soc Symp Proc.* Edited by Society MR. 2005: A4.2.1-A4.2.6.
21. R.Grace AMG, M.A.Portnoff and al: **Computational enhancement of MOS gas sensor selectivity.** *Sensors and Actuators B* 1991, **5**:193-197.
22. V.Vorotyntsev NM: **adsorption semiconductor gas sensors and heterogeneous catalytic reaction mechanisms.** *Sensors and Actuators* 1996, **B 35-36**:333-337.
23. J.W.Gardner: **A non-linear diffusion-reaction model of electrical conduction in semiconductor gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1990, **1**:166-170.
24. K.D.Schierbaum UW, W.Gopel: **Conductance, work function and catalytic activity of SnO₂ based gas sensors.** *Sensors and Actuators B* 1991, **3**:205-214.
25. A.D.Brailsford EML: **A steady-state diffusion model for solid-state gas sensors.** *Sensors and Actuators* 1985, **7**:39-67.
26. S.Strassler AR: **Simple models for N-type metal oxide gas sensors.** *Sensors and Actuators* 1983, **4**:465-472.
27. J.N.Zemel: **Theoretical description og gas-film interaction on Snox.** *Thin Solid Films* 1988, **163**:189-202.
28. V.Brynzari: **Chemisorbtional model of thin film gas sensor.** *Eurosensors XI* 1997, **1P1**:91-94.
29. V.Brynzari SD, G.Korotchenkov: **Theory of the thin film gas sensor design.** In *Transducers 97.* Chicago: IEEE; 1997.

Bibliographie Annexes

30. V.I.Brynzari SVD, G.S.Gorotchenkov: **Electronic model of thin film gas sensor (TFGS) on the base of SnO₂**. In *20th international conference on microelectronics (MIEL95); Nis*. Edited by IEEE. 1995: 585-588.
31. J.W.Gardner: **A diffusion-reaction model of electrical conduction in tin oxide gas sensors**. *Semicond Sci Technol* 1989, **4**:345-350.
32. J.W.Gardner: **A diffusion-reaction model of electrical conduction in tin oxide gas sensors**. *Semicond Sci Technol* 1989:**345-350**.

Publications

- [CO and CO₂ detection by SnO₂: a DFT study](#) (09529)
J.M.DUCERE, A. HEMERYCK, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, G. LANDA, C. TROPIS, P. MENINI, A. MAISONNAT, P. FAU, B. CHAUDRET. EMRS 2009
- [Modélisation multi-échelle de capteurs chimiques à base de SnO₂](#) (09528)
J.M.DUCERE, A. HEMERYCK, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, G. LANDA, C. TROPIS, P. MENINI, A. MAISONNAT, P. FAU, B. CHAUDRET. GDR-DFT++ 2009
- [Multiscale modelling of gas sensors response to mixture of CO, CO₂ and H₂O exposure](#) (09527)
A. HEMERYCK, J.M.DUCERE, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, G. LANDA, C. TROPIS, P. MENINI, A. MAISONNAT, P. FAU, B. CHAUDRET. EMRS 2009
- [Une interprétation atomique du fonctionnement d'un capteur de gaz. De l'ab initio au mésoscopique](#) (09454)
A. HEMERYCK, J.M.DUCERE, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, G. LANDA, C. TROPIS, P. MENINI. Rapport interne LAAS
- [Characterization of dynamic measurement with nanoparticulate SnO₂ gas sensors](#) (09393)
C. TROPIS, P. MENINI, A. MARTINEZ, N. YOBOUE, B. FRANC, F. BLANC, P. FADEL, D. LAGRANGE, P. FAU, A. MAISONNAT. conférence MME 2009
- [Banc de caractérisation pour capteurs de gaz](#) (09097)
D. LAGRANGE, P. FADEL, B. FRANC, C. TROPIS. rapport interne LAAS
- [Modélisation multi-échelle de capteurs à gaz: de la DFT au macroscopique](#) (08871)
J.M.DUCERE, A. HEMERYCK, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, G. LANDA, C. TROPIS, P. MENINI, A. MAISONNAT, P. FAU, B. CHAUDRET. GDR-DFT++ 2008
- [Multi-scale modeling: SnO₂-based gas sensors](#) (08870)
J.M.DUCERE, A. HEMERYCK, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, G. LANDA, C. TROPIS, P. MENINI, A. MAISONNAT, P. FAU, B. CHAUDRET. NAMIS 2008
- [Modélisation de capteurs de gaz chimiques à base de SnO₂ nanoparticulaire](#)
C. TROPIS, P. MENINI. JNRDM 2008
- [Etude comportementale de capteurs de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire](#)
C. TROPIS, P. MENINI. journée école doctorale GEET 2008
- [Capteurs de gaz à base de SnO nanoparticulaire : théorie, modélisation comportementale et mesures en mode de fonctionnement dynamique pour améliorer la sélectivité](#) (07072)
C. TROPIS, P. MENINI. JNRDM 2007

- Accurate measurement of CO concentration in gas mixture with a single SNO₂ semi-conducting gas sensor (06671)
P.MENINI, F.PARRET, C.TROPIS, A.MARTINEZ. Eurosensors 2006
- Nanosensoflex. Final report (05518)
P.MENINI, E.SCHEID, F.PARRET, H.CHALABI, C.TROPIS, A.MARTINEZ

En cours:

- Multiscale Approach for Numerical Predictions of Metal Oxide Gas Sensor Responses to CO, O₂ and H₂O gases
A. Hemeryck^{1,3}, J.-M. Ducré^{1,3}, A. Estève^{1,3}, M. Djafari Rouhani^{1,3}, G. Landa^{1,3}, P. Menini^{1,3}, C. Tropis^{1,3}, A. Maisonnat^{2,3}, P. Fau^{2,3} and B. Chaudret^{2,3}
1CNRS ; LAAS ; 7 avenue du colonel Roche, F-31077 Toulouse, France
2CNRS-LCC ; 205 route de Narbonne F-31077 Toulouse, France
3Université de Toulouse ; UPS, INSA, INP, ISAE, LAAS ; F-31077 Toulouse, France

AUTEUR : TROPIS Cyril

TITRE : *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂.*

DIRECTEUR DE THESE : Philippe MENINI

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Salle Europe, LAAS-CNRS, 20 Octobre 2009

Les micro-capteurs de gaz connaissent un intérêt croissant avec le développement des applications « bas-coût » dans les domaines de l'automobile, la domotique ou l'environnement. Pour répondre à cette demande, les micro-capteurs à base d'oxyde métallique présentent des avantages uniques comme leur faible coût, une grande sensibilité, un temps de réponse bref et facile à intégrer dans un système portable miniaturisé. Cependant, ces capteurs tels qu'ils sont aujourd'hui, souffrent d'un manque de sélectivité et d'une dérive de leurs performances à long terme, ce qui freine leur développement. D'autre part, la détection du dioxyde de carbone, qui représente un intérêt grandissant, semblait particulièrement difficile avec ce type de capteur. Dans ce contexte, l'objet de ce travail consiste d'une part à bien comprendre les phénomènes réactionnels observés grâce à la simulation numérique « gaz-surface », d'autre part à définir un mode opératoire « robuste » permettant d'obtenir une meilleure stabilité et surtout améliorer la sélectivité.

Tout d'abord, nous avons étudié les paramètres d'un profil de température dynamique pour améliorer significativement les performances du capteur. Par la suite, un modèle de connaissance des mécanismes de réaction a été développé afin de mieux interpréter, comprendre et prévoir le comportement de ces capteurs. Ce modèle a la particularité de simuler les transferts de charge en surface de la couche sensible en s'appuyant sur des calculs ab-initio. Enfin, nous avons travaillé sur la modélisation de la réponse. Un modèle d'interpolation très performant adapté au problème a été étudié dans un système décisionnel. La convergence de ces trois approches a permis une meilleure compréhension du fonctionnement du capteur avec du CO et du CO₂ et la détermination d'un protocole de mesure optimal avec une optimisation du traitement du signal de la réponse électrique.

MOTS-CLES :

Capteurs de gaz, Dioxyde d'étain nanoparticulaire, Banc de mesure, Profil de mesure dynamique, Modélisation physique, Simulations ab-initio, Modélisation comportementale, Systèmes décisionnels, Analyse Factorielle D, CO et CO₂.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Microélectronique

TITLE : *Analysis and performances optimization of a nanoparticulate SnO₂ gas sensor: Application to detection of CO and CO₂.*

Gas micro-sensors have an increasing interest with the development of "low-cost" applications in automotive, home automation or environment fields. To reply to this request, micro-sensors based on metallic oxides have unique advantages like their low-cost, an important sensitivity, a short time response and easy to integrate in a miniaturized portable system. Nevertheless, these sensors present nowadays a lack of selectivity and a long term performances drift, which slow down their development. On another side, detecting carbon dioxide, which represents an increasing interest, seemed to be particularly difficult with this type of sensor. In this context, the aim of this work consists in on the one hand to understand the observed reaction phenomenon with "gas-surface" numerical computations, on the other hand to definite a "robust" operating mode permitting to obtain a better stability and particularly to improve the selectivity.

First, we have studied the parameters of a dynamic temperature profile to improve significantly the sensor performances. Afterwards, a knowledge model of reaction mechanisms has been developed to better interpret, understand and predict the sensors behavior. The specificity of this model is to simulate surface charge transfers of the sensitive layer using ab-initio computations. Finally, we have worked on the modeling of the response. A very suitable interpolation model has been investigated in a decisional system. The convergence of these three approaches had permitted a better sensor functioning understanding under CO and CO₂ and the determination of an optimal measurement protocol with an optimization of the electric response data treatment.

KEYWORDS

Gas sensors, Nanoparticulate tin dioxide, Test bench, Dynamic measurement profile, Physical Modeling, Ab-initio computations, Behavioral Modeling, Decisional Systems, Factorial Discrimination Analysis, CO and CO₂.
