



HAL
open science

Nez électronique communicant pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur

Aymen Sendi

► **To cite this version:**

Aymen Sendi. Nez électronique communicant pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30245 . tel-03228516

HAL Id: tel-03228516

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03228516>

Submitted on 18 May 2021

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Aymen SENDI

Le 11 décembre 2020

**Nez électronique communicant pour le contrôle de la qualité de
l'air intérieur**

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :
du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par
Philippe MENINI et Pierre FAU

Jury

M. Thierry Toupance, Rapporteur
Mme Maryam SIADAT, Rapporteur
Mme Sandrine Bernardini, Examinatrice
Mme Marie-Pierre Gleizes, Examinatrice
M. Philippe MENINI, Directeur de thèse
M. Pierre FAU, Co-directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit sont les résultats d'une thèse effectuée en collaboration entre le LAAS-CNRS et le LCC-CNRS deux laboratoires de Toulouse, dans le cadre du projet neOCampus. Je tiens donc à remercier en premier lieu M. Liviu NICU, directeur du LAAS-CNRS et M. Azzedine BOUSSEKSOU, directeur du LCC-CNRS, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour m'avoir intégré dans l'une de leurs équipes de travail au cours de ces trois années.

Je remercie également Mme Marie-Pierre GLEIZES, professeure de l'université Toulouse III Paul Sabatier et directrice du GIS neOCampus de m'avoir permis d'obtenir un financement par le biais de ce programme universitaire et d'avoir accepté de participer à mon jury de soutenance. Je remercie aussi l'ensemble des membres de ce jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse : les rapporteurs M. Thierry TOUPANCE, professeur de l'université de Bordeaux, et Mme Maryam SIADAT, maître de conférence de l'université de Lorraine - Metz, ainsi que Mme. Sandrine BERNARDINI, maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille et Mme Emilie BIALIC, PhD R&D TERA Sensor, examinatrice and membre invitée au jury respectivement.

Je tiens absolument à couronner mes deux encadrants M. Philippe MENINI, directeur de thèse et professeur de l'Université de Toulouse Paul Sabatier, et M. Pierre FAU, co-directeur de thèse, docteur et Ingénieur de recherche au LCC, d'un remerciement spécial à la hauteur de leurs sacrifices tout au long de l'élaboration de ces travaux ce qui a permis de mener à bien ce projet. Durant ces 3 années, ils n'ont cessé d'amender mes connaissances par l'intermédiaire de démarches et de conseils scientifiques rigoureux et pertinents.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Mme Katia FAJERWERG, maître de conférences à l'Université Paul Sabatier, pour sa bienveillance et aide ainsi que Mme Myrtil KHAN, Directrice de recherche et M. Vincent BLEY, maître de conférences à l'Université Paul Sabatier pour les réunions enrichissantes partagées ensemble durant ces années de thèse.

Je voudrais dans le même cadre, remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu interagir dans le cadre du projet neOCampus, je cite particulièrement : François Thiebolt, pour son aide au déploiement et à l'intégration des nez électroniques dans l'infrastructure de ce projet.

Merci à l'ensemble des équipes des services techniques et RH du laboratoire, précisément les personnels de l'équipe TEAM avec lesquels j'ai eu l'occasion de collaborer en salle blanche et qui ont permis à mes capteurs d'être à un état de fonctionnement dans lequel ils sont à ce jour. Je remercie dans ce cadre tout particulièrement Véronique, Laurent, Adrian, Guillaume, Fabien, Pascal, Aurélie, David, Samuel, Benjamin sans oublier les personnels techniques d'I2C et IDEA avec lesquels j'ai été en interaction active et régulière sur tout ce qui concerne l'optimisation du banc de tests : Chaabane, Frédéric et Bernard.

Je n'oublierai pas de saluer tous les membres de l'équipe MICA pour les Conseils Scientifiques, et les moments que nous avons pu partager ensemble que ce soit dans le cadre des réunions ou dans le cadre des activités inter-équipes. Singulièrement, je cite M. Thierry CAMPS.

Je remercie tous mes collègues et amis, toutes les personnes que j'ai pu connaître au LAAS et avec lesquels j'ai eu des échanges, des fous-rires et des débats intéressants de tout et de rien au tour d'une

pause-café ou en mangeant à midi à la cantine. Je ne citerai personne, pour ne manquer aucune personne. Cependant, elles se reconnaîtront.

Je remercie également tous mes amis, les personnes avec lesquelles je partage des moments hors du laboratoire, d'avoir été là, pendant les moments les plus particuliers et de m'avoir encouragé jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je ne manquerai à la fin de ces remerciements, de citer ma famille : mes parents, merci infiniment pour tous vos sacrifices et dévouements pendant toutes les années passées. Les mots ne suffisent pour exprimer ma gratitude envers vous, que j'espère avoir révélée avec ce modeste travail. Merci infiniment à mes sœurs aimées d'avoir été là quand il l'a fallu.

Une particulière reconnaissance à la personne la plus chère à mon cœur et à celle qui illumine mes jours, ma fiancée Arij, pour sa patience, son encouragement et son aide inconditionné. Merci du fond du cœur.

Table des matières

Introduction Générale.....	- 7 -
Chapitre I : Contexte et état de l’art.....	- 13 -
I. Introduction.....	- 14 -
II. La qualité de l’air intérieur.....	- 14 -
II.1 Généralités.....	- 14 -
II.2 La qualité de l’air intérieur dans les bureaux et les salles d’enseignement.....	- 15 -
II.3 Les polluants gazeux dans l’air intérieur : sources d’émissions et seuils de détection ...	- 16 -
III. Les technologies des capteurs de gaz pour le contrôle de la qualité de l’air intérieur.....	- 21 -
III.1 Chromatographie en Phase Gazeuse.....	- 22 -
III.2 Spectrométrie de masse et d’absorption.....	- 22 -
III.3 Les micro-capteurs chimiques de gaz.....	- 23 -
III.3.1 Les capteurs optiques IR.....	- 26 -
III.3.2 Les détecteurs à photo ionisation (PID).....	- 27 -
III.3.3 Les capteurs électrochimiques.....	- 27 -
III.3.4 Les capteurs à oxydes métalliques.....	- 28 -
III.4 Récapitulatif.....	- 30 -
III.5 Les capteurs MOS pour le contrôle de la qualité de l’air intérieur.....	- 31 -
IV. Les systèmes multi-capteurs MOS et nez électronique pour le contrôle de la qualité de l’air intérieur.....	- 40 -
IV.1 Généralités.....	- 40 -
IV.2 Le principe de fonctionnement.....	- 40 -
IV.3 Domaines d’utilisation.....	- 40 -
V. Objectifs de notre thèse et déroulement des travaux.....	- 41 -
Conclusion Chapitre 1.....	- 44 -

Chapitre II: Description des capteurs de gaz à oxydes métalliques de notre étude.....	46 -
I. Introduction.....	47 -
II. Plateformes chauffantes du LAAS.....	47 -
II.1 La membrane :.....	48 -
II.2 L'électrode chauffante (heater) :.....	50 -
II.3 L'électrode sensible (sense) :.....	51 -
II.4 Passivation.....	53 -
III. Plateformes chauffantes de l'étude.....	53 -
IV. Choix de notre technologie :.....	55 -
V. Oxydes métalliques.....	56 -
V.1 Dioxyde d'étain (SnO ₂).....	57 -
V.2 Oxyde de cuivre II (CuO).....	58 -
V.3 Synthèse de l'oxyde de tungstène WO ₃	60 -
V.4 Approche des bicouches d'oxydes métalliques.....	62 -
VI. Préparation des capteurs.....	63 -
Conclusion du chapitre II.....	65 -
Chapitre III : Caractérisation et performances des capteurs.....	67 -
I. Introduction.....	68 -
II. Description du Banc de test.....	68 -
II.1 Partie Matérielle.....	69 -
II.2 Partie Logicielle.....	71 -
III. Protocole des Tests.....	73 -
III.1 Mode de fonctionnement isotherme.....	73 -
III.2 Mode de fonctionnement dynamique (modulation de température).....	74 -
IV. Bilan des performances.....	76 -
IV.1 Méthodologie des tests.....	76 -
IV.2 Démarche du lancement des tests.....	78 -

IV.3	Démarche pour l'analyse et la comparaison des résultats des différents capteurs	- 81 -
IV.4	Synthèse des performances	- 82 -
IV.5	Choix des capteurs et leur mode de fonctionnement pour le nez électronique	- 109 -
Conclusion Chapitre III.....		- 112 -
Chapitre IV : Réalisation de la carte électronique		- 114 -
I.	Introduction.....	- 115 -
II.	Cahier des charges.....	- 116 -
III.	Nos choix techniques et méthodologie :	- 118 -
IV.	Réalisation du prototype « carte électronique ».....	- 121 -
IV.1	Choix des composants électroniques :	- 122 -
IV.2	Fabrication du « nez électronique ».....	- 128 -
V.	Infrastructure « neOCampus » et architecture « sensOCampus ».....	- 130 -
VI.	Déploiement des nez électroniques	- 133 -
Conclusion Chapitre VI.....		- 135 -
Conclusion générale		- 137 -
Liste des figures		- 141 -
Liste des tableaux		- 145 -
Annexes		- 147 -
Bibliographie		- 161 -

Introduction Générale

La pollution de l'air est définie comme étant toute contamination de l'air que nous respirons, par l'intermédiaire d'agents chimiques, physiques ou biologiques qui modifient les caractéristiques naturelles de l'atmosphère [1].

La pollution de l'air (intérieur ou extérieur) est le plus grand risque environnemental pour la santé. En 2013, elle a été classée cancérogène par le **CIRC**¹ de l'**OMS**². Aussi, la pollution de l'air affecte tout le monde et elle est considérée comme étant la deuxième cause de décès par **MNT**³ après le tabagisme.

En 2016, elle a été responsable d'environ de 7 millions de décès prématurés dans le monde, dont plus de 4 million étaient liés à la pollution de l'air intérieur. En Europe, la pollution de l'air a été responsable d'environ 348 000 décès sur l'année 2016. La **Figure 1** montre le nombre de décès liés à la pollution de l'air dans le monde selon des sources officielles de l'**OMS** en 2016 [2] [3].

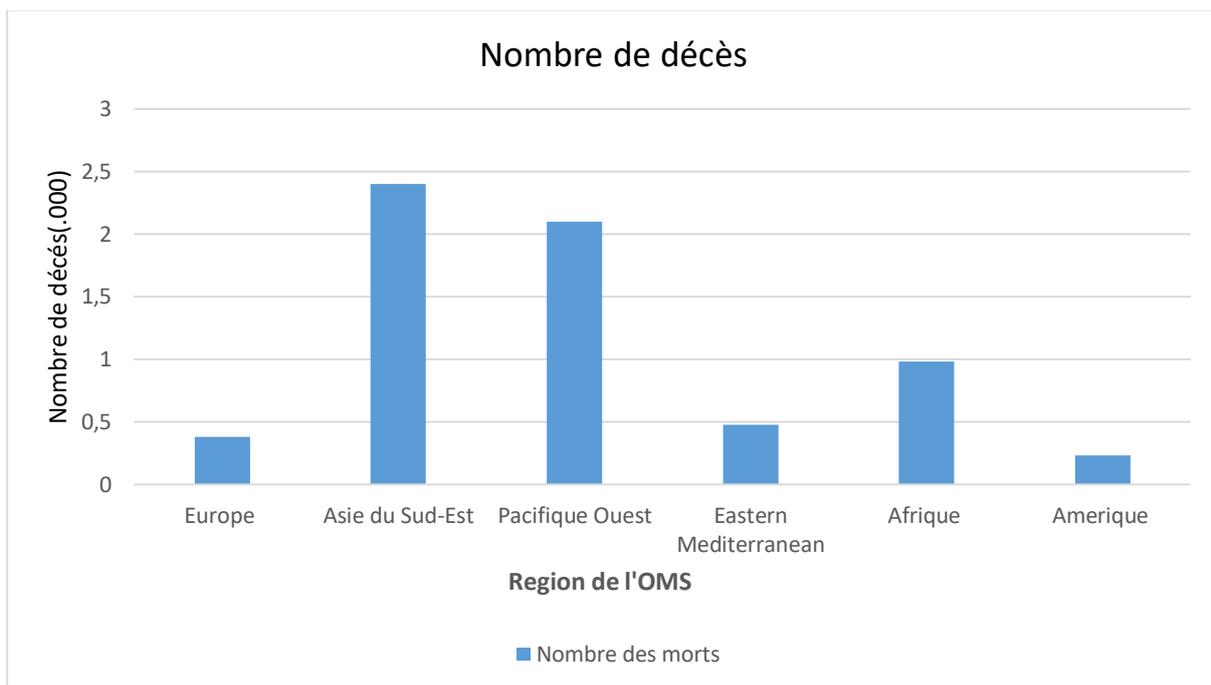


Figure 1: Nombre de décès lié à la pollution de l'air par région de l'OMS [2]

D'un point de vue économique, en 2015, dans la région européenne de l'**OMS** le coût économique annuel des décès prématurés et des maladies causées par la pollution de l'air a été estimé à plus de 1% du **PIB**⁴ pour 44 pays [4], à la suite d'une étude faite sur 48 états de cette région.

En France, selon le rapport N°610 d'une commission d'enquête du Sénat, le coût économique de la pollution de l'air dépasse les 100 Milliards d'euros par an dont 19 milliards d'euros pour la pollution de l'air intérieur [5].

En dépit des efforts menés par les gouvernements et les organismes concernés grâce aux contrôles de la qualité de l'air, les preuves des effets de la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement apparaissent clairement dans toutes les régions du monde, notamment dans la région européenne et plus précisément en France.

¹ Centre International de Recherche sur le Cancer

² Organisation Mondiale de la Santé

³ Maladies Non Transmissibles

⁴ Produit Intérieur Brut

Si nous nous focalisons sur la qualité de l'air intérieur, faisant l'objet de notre étude, nous constatons également que les directives européennes et françaises sont de plus en plus nombreuses depuis le début de ce siècle.

Dans ce contexte, la détection, la mesure et la surveillance des polluants représentent une des priorités sociétales ; la qualité de l'air intérieur, les seuils maximum d'émission et l'évaluation des risques engendrés par la pollution ont été déterminés et sont régulièrement révisés.

Afin de surveiller les polluants gazeux et chimiques dans l'air, il existe diverses techniques : tout d'abord les techniques dites de laboratoire telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) [6], la spectrométrie à mobilité ionique (IMS) et la spectroscopie infrarouge (IR). Ces techniques utilisent du matériel lourd et onéreux pour une analyse précise après prélèvement d'échantillon gazeux. Par ailleurs, il existe des détecteurs miniaturisés dédiés à la surveillance qualitative des polluants ; notamment les détecteurs à photo-ionisation, les capteurs électrochimiques ou encore les capteurs semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques **MOS**⁵....

Plus récemment, sont apparues des technologies connues sous le nom de « nez électroniques » se basant sur un réseau de multi-capteurs de gaz (généralement des associations de plusieurs technologies) couplés à des méthodes d'analyses mathématiques multi-variées. Ces systèmes, bien que beaucoup moins précis, ont l'avantage de pouvoir être placés in situ (mesure en temps réel), d'être peu coûteux, faciles à utiliser et avec un temps de traitement des données réduit. Il est ainsi possible de réduire le besoin de collection des échantillons et d'économiser les coûts d'analyse hors site.

L'utilisation des nez électroniques pour l'analyse et la détection des polluants de l'air intérieur qui ont des effets nocifs sur la santé humaine, est une technique particulièrement étudiée pendant ces dernières années. En effet, ces dispositifs permettraient de détecter en quelques minutes voire en quelques secondes les contaminants existants dans l'environnement et permettant donc de surveiller le niveau de la pollution de l'air intérieur en temps réel et à moindre coût.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du **GIS** (Groupement d'Intérêt Scientifique) « neOCampus » de l'université Paul Sabatier portant sur la réalisation d'un campus connecté et écologique. Un de ses axes de recherche est d'améliorer l'environnement et la vie des usagers sur le campus. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés au suivi de la qualité de l'air intérieur par un réseau de capteurs communicants, notamment dans les bureaux ou les salles de classe.

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons de réaliser un prototype de nez électronique basé sur un multi-capteur de gaz miniaturisé capable de détecter des traces des principaux polluants toxiques de l'air intérieur : le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone et le formaldéhyde.

Ce prototype intégrera donc les capteurs et une électronique dédiée qui permettra d'une part le pilotage et la récupération des données issues des capteurs et d'autre part la communication à distance et sans fil des données en s'appuyant sur des protocoles de communication comme le WiFi ou le **LoRa**⁶ notamment dédié aux objets connectés (**IoT**⁷).

Cette thèse comporte des études sur l'intégration des matériaux pour couches sensibles des capteurs de gaz, sur la caractérisation des capteurs en environnement contrôlé et réel, ainsi que sur la conception électronique et l'optimisation du microsystème communicant.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'un contrat de thèse établi entre l'université Paul Sabatier à Toulouse et la région Occitanie. Ils ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture Système (**LAAS**), dans l'équipe Microsystèmes d'Analyse (**MICA**), en

⁵ Metal Oxide Semiconductor

⁶ Long Range

⁷ Internet of Things

collaboration avec l'équipe Nanochimie Organisation et Capteurs (**NOS**) du Laboratoire de Chimie de Coordination (**LCC**) et avec le laboratoire Laplace de l'université Paul Sabatier.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons un état de l'art décrivant :
 - La surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les milieux scolaires et universitaires plus précisément dans les bureaux et dans les salles d'enseignements avec l'identification des contaminants majeurs et leurs seuils de tolérance.
 - L'opération neOCampus et notre approche pour répondre aux besoins du cahier des charges.
 - Les différentes technologies existantes des capteurs de gaz, en mettant l'accent sur ceux à oxydes métalliques et sur les différents matériaux sensibles utilisés dédiés à la détection des polluants dans l'air intérieur. Ce bilan nous permettra d'effectuer les meilleurs choix au niveau de la structure du capteur semi-conducteur et des matériaux sensibles.
 - L'intérêt de l'association de multi capteurs MOS avec les différentes méthodes d'analyse des gaz implantable dans une électronique de proximité sera aussi étudié afin de s'orienter vers un nez électronique communicant pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons notre cadre d'étude tout en développant la fabrication des micro-plateformes chauffantes au sein de la centrale technologique du LAAS, ainsi que le choix et la synthèse des oxydes métalliques. Une étude spécifique sur les associations binaires et complexes des matériaux sensibles pour la détection de gaz cibles sera menée.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de test des capteurs et le traitement des données. Nous décrirons le dispositif expérimental utilisé au laboratoire avec la méthodologie des tests ainsi que les différents protocoles appliqués pour caractériser les capteurs sous environnement contrôlé. On terminera le chapitre par la mise au point d'un profil optimisé de contrôle des résistances chauffantes et sensibles permettant d'améliorer la sensibilité, la sélectivité et la stabilité des capteurs. Puis nous présenterons le bilan des performances obtenues en décrivant les méthodes de traitements des données multi-variables telles que l'Analyse en Composantes Principales (ACP) ainsi que le système décisionnel que nous avons utilisé. Ceci nous permettra de faire les bons choix des capteurs ainsi que de leurs modes de fonctionnement pour notre prototype de nez électronique.
- Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons les étapes de conception et de réalisation du nez électronique en respectant le cahier des charges en termes de sensibilité et de sélectivité vis-à-vis des gaz cibles mais aussi en termes de compatibilité pour la communication des données vers le réseau de l'université « sensOCampus » du programme « neOCampus ».

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale sur les travaux menés au cours des trois années de thèse ainsi que sur les perspectives envisagées de ce travail.

Chapitre I

Contexte et état de l'art

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le contexte général et l'état de l'art des différentes parties de notre étude.

Tout d'abord, nous rappellerons rapidement la notion de la qualité de l'air intérieur en faisant un focus sur les bureaux et les salles d'enseignement, l'objectif principal de nos travaux de thèse tout en présentant les différents polluants et les gaz cibles, dans le cadre du programme universitaire « neOCampus ».

Ensuite nous exposerons les différentes technologies existantes des capteurs de gaz, dédiés à la surveillance de la qualité de l'air intérieur avec un rapide état de l'art dans ce domaine. Nous mettrons l'accent sur les avancées actuelles reportées sur les capteurs semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques (**MOS**), qui est le cœur de notre étude.

On finira ce chapitre par la présentation de la notion de nez électronique basé sur des multi capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.

I. La qualité de l'air intérieur

II.1 Généralités

Le terme « qualité de l'air intérieur » a vu son émergence au milieu des années 2000, lorsqu'une synthèse sur la réglementation des valeurs limites des polluants atmosphériques a été publiée en juin 2006 par **INERIS**⁸, et mise à jour régulièrement en 2007, 2009, 2013, 2015 et 2017 [7].

En Europe, la surveillance de la qualité de l'air intérieur a été établie, conformément à la directive du conseil de parlement européen qui date du 21 mai 2008 [8].

Depuis plusieurs décennies, la plupart des gouvernements européens ont commencé à appliquer des réglementations sur les valeurs limites de contaminants gazeux présents dans l'air intérieur comme les logements, les bureaux, les écoles, les habitacles de véhicules comme les voitures, les bus, les trains, les cabines d'avions ...etc. En France, par exemple, la volonté d'approfondir les connaissances dans le domaine de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments a été explicitement précisée dans le premier **PNSE**⁹ (2004-2008) [9] [10].

La qualité de l'air intérieur a fait l'objet de trois autres **PNSE** (**PNSE 2**, 2010-2014) [11], (**PNSE 3**, 2015-2019) [12], (**PNSE 4**, 2020-2024) [13], dans le but d'étudier des actions concrètes pour assurer un environnement propre.

En effet, les êtres humains, passent plus de 90 % de leurs temps dans des environnements fermés, et cet environnement intérieur présente une grande variété de polluants gazeux [14] [15]. Ces polluants introduisent de nouvelles sources de risques pour l'homme [7]. En effet, leur présence dans l'air intérieur peut entraîner des réactions chimiques qui peuvent engendrer la formation ou l'accumulation, dans l'environnement, de composés nocifs [14]. Cette accumulation peut occasionner selon les contaminants des effets aigus en cas d'exposition à de fortes doses sur une courte période. Elle provoque également

⁸ L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

⁹ Plan National Santé et Environnement

des maladies chroniques liés à des expositions à de faibles doses sur le long terme, et peut même engendrer des effets cancérigènes d'après le **CIRC** [15]. Il est donc clair que la pollution de l'air intérieur a des conséquences importantes sur la santé des individus. En outre, une mauvaise qualité de l'air intérieur peut entraîner des problèmes de santé tels que des troubles du système respiratoire (rhinite ou bronchite), des maux de tête, de l'asthénie, une irritation des yeux, des nausées, etc... [16] [17]. En France, par exemple, l'asthme touche 3,5 millions de personnes et une insuffisance respiratoire sévère affecte 50000 personnes. Une mauvaise qualité de l'air inspiré par ces personnes fragiles peut être accélératrice de fortes complications voire de mortalité. Cependant, une bonne qualité d'air intérieur a un effet positif sur le bien-être des occupants et leur apprentissage. L'air respiré chaque jour, notamment dans les lieux fermés, doit donc être de bonne qualité.

Aussi, plusieurs études montrent que la qualité de l'air intérieur a un impact direct sur le bien-être et la productivité d'une part, et sur la santé sur le long terme, d'autre part [18] [19], sachant que l'air intérieur est 10 fois plus pollué que l'air extérieur [20].

Dans le prochain paragraphe, on se focalisera sur la qualité de l'air intérieur dans les bureaux et les salles d'enseignement afin de montrer l'importance de la surveillance de l'environnement intérieur dans ces locaux.

II.2 La qualité de l'air intérieur dans les bureaux et les salles d'enseignement

La qualité de l'air intérieur dans les bureaux et les salles d'enseignement, est un véritable sujet de santé publique. En effet, l'environnement intérieur dans ces lieux présente un cas particulier de préoccupation car il a un rôle direct et très important sur le taux d'absentéisme, la concentration, le rendement et les performances des occupants. Ces effets touchent essentiellement, les étudiants, les lycéens, les collégiens et les enseignants et surtout les enfants dans les écoles élémentaires et les crèches qui présentent la population la plus vulnérable et sensible à la qualité de l'air, vu leur faible âge.

En France, plus de 14 millions d'élèves et d'étudiants et près de 1 millions d'enseignants [21] [22] sont exposés à l'air intérieur dans les établissements scolaires et universitaires qui représentent les endroits fermés où ils passent la plupart de leur temps journalier.

Une mauvaise qualité de l'air dans ces établissements peut favoriser l'apparition de plusieurs symptômes non spécifiques chez les occupants tels que la fatigue, les maux de tête ou les irritations, etc. [23]. Elle peut aussi affecter leurs phases de croissance (surtout chez les enfants au primaire ou en crèche), leurs performances d'apprentissage ...etc., elle peut être aussi la cause de plusieurs maladies graves comme le cancer.

Dans ce cadre, le sujet de la qualité de l'air intérieur dans ces établissements publics ou privés, présente un enjeu majeur chez les scientifiques depuis plusieurs décennies.

En France, la **loi Grenelle 2 (Loi N°2010-788)** du 12 juillet 2010 a rendu obligatoire la surveillance périodique dans certains établissements recevant du public, y compris les établissements scolaires et universitaires et les bureaux de travail, à cause de la variété des contaminants qui peuvent être présents dans ces établissements.

Dans la suite, nous présenterons les différents polluants gazeux dans l'air intérieur des bureaux et des salles d'enseignement, ainsi que les différentes sources d'émission et les seuils de détection selon des normes européennes et internationales.

II.3 Les polluants gazeux dans l'air intérieur : sources d'émissions et seuils de détection

Beaucoup de contaminants gazeux peuvent être détectés dans les établissements scolaires et universitaires ainsi que dans les bureaux.

Dans ce cadre, plusieurs études ont été faites par des organismes nationaux comme par exemple **OQAI**¹⁰ ou internationaux comme l'**OMS** pour définir les gaz polluants présents dans l'air intérieur, les différentes sources de pollution, les techniques de détection de ces gaz et les différentes méthodes appliquées pour éviter la hausse du taux de ces polluants dans l'air.

II.3.1 Sources d'émissions

Les sources principales de la pollution de l'air intérieur dans les bureaux et les établissements scolaires et universitaires sont nombreuses. Citons par exemple : les entrées d'air extérieur pollué, le taux d'occupation par pièce, les matériaux de construction et d'ameublement, les produits régulièrement utilisés (activités manuelles, ...), les produits d'entretien des locaux [24].

Dans le **Tableau 1**, nous présentons les différentes sources de pollution de l'air intérieur dans les bureaux et les salles de classe des établissements scolaires et universitaires.

Tableau 1 : différentes sources de pollution de l'air intérieur dans les bureaux et les établissements scolaire et universitaire [25]

Sources extérieures	Bâtiments, équipements, composants et ameublements	Autres sources potentielles
<ul style="list-style-type: none"> • Pollution de l'air extérieur (industrie, trafic routier, agriculture/élevages, poussières/particules/pollens) • Polluants organiques persistants (Pesticides, dioxines, furanes...) • Gaz radioactifs (Radon, ...) 	<ul style="list-style-type: none"> • Equipements de bureau • Equipements de nettoyage • Ordinateurs, imprimante, encre d'impression • Produits de combustion • Poussières • Peinture • Nouveaux meubles et revêtements de sol 	<ul style="list-style-type: none"> • Fournitures de laboratoire scientifique • Matériels de nettoyage • Émission de déchets • Salons fumeurs

Les polluants gazeux dans l'air intérieur peuvent être toxiques comme par exemple le monoxyde de carbone CO (incolore et inodore), le dioxyde d'azote NO (odeur âcre et piquante), les composés organiques volatiles COVs (acétaldéhyde et formaldéhyde principalement), ou asphyxiant comme le dioxyde de carbone CO₂, etc.

Selon une étude faite par l'**OQAI** sur les sources d'émission des polluants gazeux dans les lieux occupés par des enfants, 23 produits dont 19 issus de produits liés aux activités scolaires et 4 produits d'entretien utilisés dans les salles de classes, ont été enregistrés comme des sources principales d'émission de composés organiques volatils (COVs) et d'autres aldéhydes [26].

Ces produits sont principalement les fournitures scolaires comme par exemple la peinture acrylique, l'encre de Chine, le feutre effaçable à sec, la gouache liquide et la peinture. Ces différents produits émettent des quantités variables de certains COVs et aldéhydes comme le **BTEX**¹¹, l'hexane, n-butanol, propylène glycol, 2-éthylhexanol, 2-butoxyéthanol, méthylisobutylcétone (MIBK).

¹⁰ L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

¹¹ Benzène B; Toluène T; Éthylbenzène E; Xylènes X

On trouve aussi d'autres COVs, en particulier l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, qui sont largement utilisés dans la fabrication de nombreux matériaux synthétiques dans les domaines de la construction et l'ameublement tels que le bois, les peintures, les tissus... etc. En plus, l'adoption de nouveaux modes de vie et l'utilisation intensive de produits pour le nettoyage de l'environnement et l'hygiène personnelle ont malheureusement contribué à la détérioration de la qualité de l'air intérieur.

En France, les concentrations de COVs à l'intérieur sont variables et 10 fois plus élevées par rapport à l'air extérieur.

La **Figure 2** montre la répartition des concentrations de quelques composés organiques volatils (COVs) à l'intérieur et à l'extérieur d'un environnement fermé.

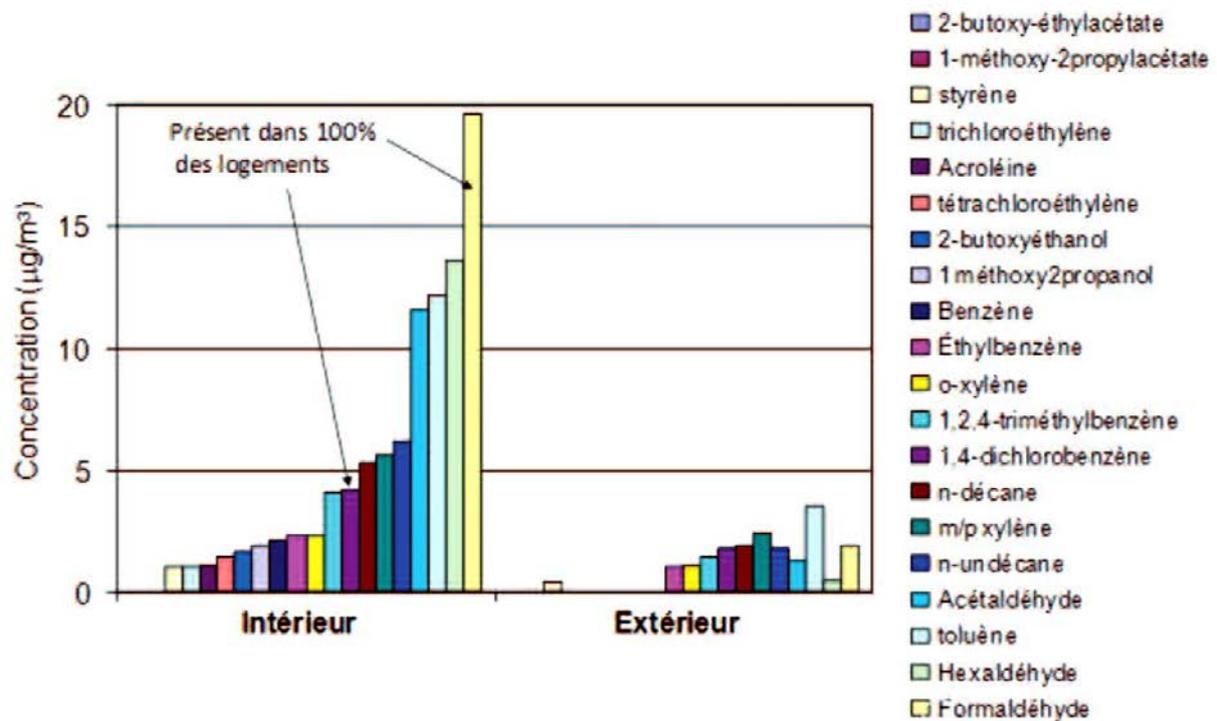


Figure 2: Répartition des concentrations médianes (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des composés organiques volatils (COVs) à l'intérieur et à l'extérieur des logements [20]

D'autres polluants gazeux dans l'air intérieur tels que le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde d'azote (NO_2) qui est un gaz ni inodore ni incolore et qui a une odeur âcre et piquante, peuvent provenir de sources extérieures comme la pollution de l'air liée aux différentes activités humaines (véhicules, industrie, chauffage, ...).

Pour bien définir les sources d'émission des gaz contaminants, plusieurs organismes intéressés par le contrôle de la qualité de l'air intérieur comme l'OMS, l'OQAI, ANSES¹² et CSTB¹³ ont commencé à classer les polluants de l'air intérieur selon plusieurs critères tels que : l'ordre de priorité de détection, leurs lieux d'existence et leurs sources d'émission. Le résumé de cette étude est indiqué dans le **Tableau 2**.

¹² L'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du travail

¹³ Le Centre scientifique et technique du bâtiment

Tableau 2 : Classification des gaz cible selon leur ordre de priorité, lieux d'existence et source des polluants [27]

Gaz cible	Ordre de priorité	Lieux d'existence	Sources de pollution
Acétaldéhyde	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements, Bureaux	Matériaux de construction, matière organique...
Formaldéhyde	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements, Bureaux	Meubles de bureaux, tissus, panneaux, colles.
Benzène	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements, Bureaux	Produits de bricolage, matériaux des immeubles...
Dioxyde de carbone	Hautement prioritaire	Salles d'enseignements	Activité humaine
Dioxyde d'azote	Très prioritaire	Maisons	Sources externes
monoxyde de carbone	Très prioritaire	Maisons	fumé
Toluène	Prioritaire	Bureaux	Plastique
Biocides	Non prioritaire	Bureaux, salles d'enseignements, cybercafé	Ordinateurs, circuits imprimés imprimantes
Tétrachloréthylène	Prioritaire	Maisons, magasins	Produits de nettoyage
Trichloréthylène	Très prioritaire	Maisons	Produits d'entretien
Radon	Hautement prioritaire	Maisons	Sources externes

D'après ce tableau, on constate que les polluants diffèrent d'un milieu à un autre, par ordre de priorité, selon leurs effets nocifs sur la santé.

Des seuils de détection pour chaque polluant ont été établis par l'OMS et les organismes intéressés par la surveillance de la qualité de l'air intérieur.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les valeurs limites pour certains polluants gazeux de l'air intérieur dans les bureaux et les salles d'enseignement.

II.3.2 Seuils de détection

Les seuils de détection des polluants gazeux sont définis par les valeurs limites de leurs concentrations dans l'air. Ce sont des valeurs à ne pas dépasser, à court comme à long termes, pour garantir une bonne qualité de l'air et limiter les effets sur la santé.

Le **Tableau 3** présente les seuils de détection à court et à long terme de quelques polluants gazeux dans les logements, ce qui représente un cas similaire dans les bureaux et les salles d'enseignement, selon différents organismes tels que l'ANSES et l'OMS.

Tableau 3 : Valeurs guides et taux (teneurs) des polluants gazeux mesuré dans l'air intérieur des logements

Valeurs guide des polluants dans l'air intérieur selon différentes sources						
Substance	Temps d'exposition	ANSES		OMS		Références
		VLE ¹⁴ en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VLE en ppm ¹⁵	VLE en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VLE en ppm	
Formaldéhyde	Court terme	50 (2h)	0.040	100 (30min)	0.080	[28] [29]
	Long terme	10	0.008	100*	0.080*	[30] [31]
Acétaldéhyde	Court terme	3000 (1h)	1.79	2000 (24h)	1.19	[28] [29]
	Long terme	160	0.12			
Monoxyde de carbone CO	Court terme	100000 (15min)	81.1	107274 (15min)	87	[28] [32]
		60000 (30min)	48.6	64118 (30min)	52	
	Long terme	30000 (1h)	24.3	32060	26	
		10000 (8h)	8.11	11097	9	
Benzène	Court terme	30	0.01			[28] [30]
	Long terme	30	0.003			
Dioxyde d'azote NO ₂	Court terme	200	103	200	103	[33] [31]
	Long terme	40	20.6	40	20.6	[34] [35]
Toluène	Court terme	15000	4			[28] [30]
	Long terme	300	0.08	260	0.068	[36]
Ammoniac	Court terme	100	0.13			[37]
	Long terme	70	0.09			
Dioxyde de soufre (SO ₂)	Court terme	300 (1h)	0.103	500 (10min)	0.2	[31] [34]
		125 (24h)	0.04	350 (1h)	0.12	[37] [38] [39]
	Long terme	50	0.017	125	0.04	
		(365j)		50	0.02	

(*) Valeur sur 30 min prévient également les effets d'une exposition à long terme

Concernant les valeurs limites de l'exposition au Benzène et à l'Ammoniac à court et à long terme, il n'existe, à ce jour, aucun seuil d'exposition recommandé par l'OMS. Idem, concernant l'exposition à l'Acétaldéhyde à long terme et au Toluène à court terme.

¹⁴ Valeur Limite

¹⁵ Partie par million

II.3.3 Gaz cibles dans le cadre de notre d'étude

Dans le cadre de cette thèse, nous ciblons 3 gaz à étudier, représentant les plus représentatifs mais aussi les plus dangereux contaminants gazeux dans l'air intérieur de bureaux et de salles de classes. Ces gaz sont classés par ordre de priorité comme suit :

1. Le formaldéhyde (CH₂O) : principal composé organique volatil (COV)
2. Le dioxyde d'azote (NO₂)
3. Le monoxyde de carbone (CO)

Ces différents gaz ont des effets néfastes sur la santé, ce qui explique notre choix et ce d'autant plus que plusieurs organismes recommandent des valeurs limites d'exposition. Nous présenterons à la suite les recommandations pour chacun de ces gaz cibles :

a- Le Formaldéhyde :

Le formaldéhyde est un gaz incolore avec une odeur spécifique ; il est classé par le **CIRC** comme cancérigène. Il est facilement absorbé par les voies respiratoires. Une fois dans le système respiratoire, il s'oxyde rapidement et forme le dioxyde de carbone et l'acide formique ce qui endommage les cellules épithéliales du système respiratoire et exerce donc un effet cytotoxique important [14].

D'autres effets aigus sur la santé dus à l'exposition au formaldéhyde à court terme sont résumés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4. Effets aigus sur la santé de l'exposition au formaldéhyde à court terme [28]

Concentration de formaldéhyde en ppb ¹⁶	Effet sur la santé
<50	Aucun effet n'a été signalé
50 à 150	Effets neurophysiologiques
500 à 1000	limite de seuil olfactif
1000 à 2000	Irritation des yeux
2000 à 5000	Irritation des voies respiratoires supérieures
5 000 à 30 000	Irritation des voies respiratoires inférieures et effets pulmonaires
>100 000	Coma, mort

Ce gaz peut avoir des concentrations élevées dans les établissements scolaires et universitaires et notamment dans les bureaux. Les concentrations limites recommandées du formaldéhyde dans ces lieux varient entre 30 et 90 ppb ; ces recommandations varient aussi selon le temps d'exposition, par exemple l'OMS recommande une limite d'exposition aussi faible que 80 ppb pendant 30 minutes [40].

b- Le dioxyde d'azote :

Le NO₂ est un polluant atmosphérique dangereux : il provoque une irritation pulmonaire et provient essentiellement de la combustion du carburant des véhicules fonctionnant au diesel. Ce gaz est aussi précurseur de la formation d'ozone dans les zones urbaines.

Dans l'air intérieur il peut provenir de plusieurs sources telles que l'air extérieur ou de la combustion provenant du tabagisme et des appareils de chauffage.

Selon le **CIRC**, le NO₂ est classé toxique et il peut provoquer des troubles respiratoires, des crises d'asthme et des problèmes bronchiques [41].

¹⁶ Partie Par Billion

L'OMS de la région européenne et des comités scientifiques recommande une valeur limitée à 110 ppb ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour une courte durée (entre 15min et 1 heure), 60 ppb ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour une durée de 8 heures et 10 ppb ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour une exposition annuelle [41].

Le taux de présence du NO_2 est différent selon le lieu de vie. Dans les logements d'habitation les niveaux moyens de NO_2 varient entre 10 ppb et 23 ppb (20 et $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sachant que dans les écoles ils varient entre 5 et 27 ppb (9.5 et $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et dans les bureaux, le taux d'émission est d'environ 25 ppb ($44 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

c- Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est aussi un gaz particulièrement toxique voire mortel à faible concentration. L'InVS¹⁷ rapporte que les accidents liés aux fuites de CO dans l'air intérieur touchent environ 1000 maisons en France chaque année. Il y est responsable de plus de 300 décès par an.

Le monoxyde de carbone provient essentiellement de multiples sources d'émission liées aux activités humaines comme la fumée de tabac, les appareils de chauffage, toute combustion incomplète issue de brûleurs (chauffage, chaudière...).

D'après l'OMS dans la région européenne, les valeurs limites recommandées pour l'exposition face au CO dans l'air intérieur sont les suivantes [40] :

- Pour 15min : 80 ppm ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Pour 1 heure : 28 ppm ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Pour 8 heures : 8 ppm ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Pour 24 heures : 5 ppm ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

La limitation progressive et croissante des émissions de polluants dans l'air intérieur implique la nécessité de concevoir des capteurs de gaz capables de détecter des quantités de polluants de plus en plus faibles et des gaz de plus en plus diversifiés.

II. Les technologies des capteurs de gaz pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur

Dans le but de bien contrôler et surveiller les environnements fermés comme la qualité de l'air intérieur, les recherches s'orientent, depuis plusieurs décennies déjà, vers des technologies de capteurs de gaz fiables, précis, miniaturisés portables et peu coûteux capables de répondre aux besoins croissants du marché.

Même si les technologies de capteurs de gaz « miniaturisés » sont nombreuses, seules quelques-unes d'entre elles sont aujourd'hui commercialisées.

Dans cette partie, nous présenterons d'une façon générale les différentes technologies de référence puis de capteurs de gaz existants pour les mesures des contaminants gazeux dans l'air intérieur, présents sur le marché et dans la littérature.

¹⁷ Institut français de surveillance de la santé

III.1 Chromatographie en Phase Gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est l'une des techniques d'analyse des polluants gazeux dans l'air intérieur les plus performantes, grâce à sa haute précision dans la mesure de très faibles concentrations de nombreuses substances chimiques [42].

Cette technique de laboratoire permet de déterminer d'une manière fiable la composition exacte d'une ambiance gazeuse composée d'un mélange de gaz quelle que soit la nature et la composition des gaz présents. La chromatographie en phase gazeuse, nécessite néanmoins un appareillage très volumineux et très onéreux. De fait, même s'il s'agit d'une technologie de référence en termes de précision et de sensibilité y compris pour des mélanges gazeux complexes, elle présente néanmoins des limitations en raison de sa non portabilité et de ses temps de réponse élevés ce qui exclut son utilisation en temps réel sur site. En effet, il est nécessaire d'effectuer un prélèvement gazeux pour pouvoir ensuite l'analyser en laboratoire avec ce type d'appareil. Cet appareil de mesure peut être aussi couplé avec d'autres équipements comme la spectrométrie de masse (CPG-SM) [6]. La **Figure 3** présente un exemple d'une chromatographie en phase gazeuse couplée avec une spectrométrie de masse de la société « Agilent Technologies » [43] dédiée à la caractérisation de produits volatils de synthèse ou de matières premières.



Figure 3 : Chromatographie en phase gazeuse couplée avec une spectrométrie de masse [43]

Il existe aussi des mini chromatographies en phase gazeuse (miniGC), révélé pour la première fois en 1979 par SC. Terry, JH. Jerman et JB. Angell dans un article présentant leurs fabrications (les mini GC) sur une plaque de silicium [44]. Le développement et la miniaturisation de cette technologie a continué à évoluer. Des laboratoires tels que CEA LETI et FEMTO-ST [45], disposent actuellement de tel dispositifs développés au sein de leurs locaux. Le prix d'un mini GC ne dépassant pas une dizaine de milliers d'euros.

III.2 Spectrométrie de masse et d'absorption

La spectrométrie, comme la chromatographie en phase gazeuse, est aussi l'une des techniques les plus utilisées dans le domaine de la reconnaissance des compositions chimiques dans l'air intérieur d'une manière fiable et précise [46].

La spectrométrie a deux principes physiques de mesure des concentrations des gaz : spectrométrie de masse et spectrométrie d'absorption infra-rouge ou ultra-violet.

La spectrométrie de masse est basée sur le principe d'ionisation des gaz à analyser suite à un bombardement d'électrons, d'ions ou de photons. La trajectoire des ions est modulée en fonction de leur rapports masse/charge sous l'application d'un champ électrique ou magnétique [47]. Son principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure 4**.



Figure 4 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse [48]

La spectrométrie d'absorption optique est basée sur le principe d'absorption d'un rayonnement électromagnétique par les molécules gazeuses à détecter. Son principe de fonctionnement est illustré par la **Figure 5** [49].

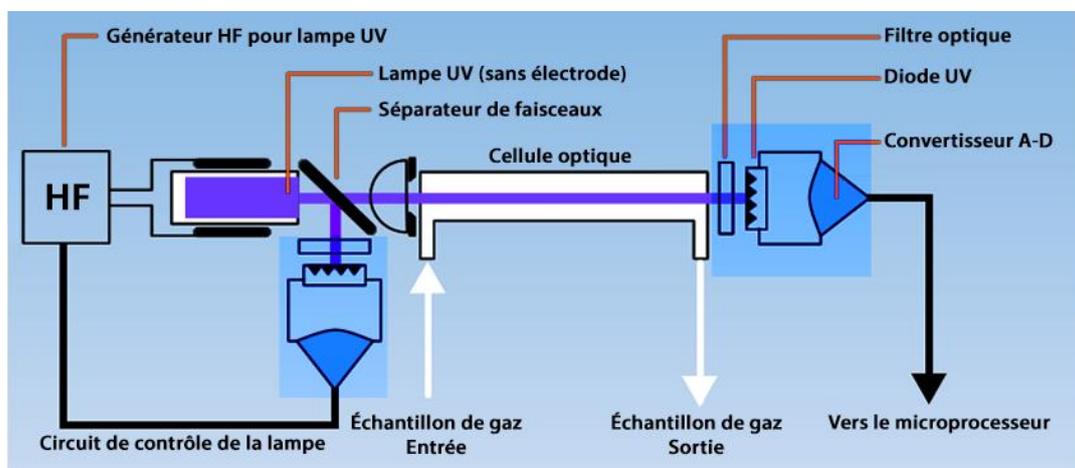


Figure 5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre d'absorption [49]

Les appareils de spectrométrie sont très performants grâce à leur sensibilité élevée et leur limite de détection très basse (ppb voire en dessous) [50]. Ils sont également utilisés comme appareils de mesure dits de référence. Néanmoins, ils sont très volumineux et onéreux ce qui limite leur utilisation sur site et sur une grande échelle comme la technique précédente.

III.3 Les micro-capteurs chimiques de gaz

Les capteurs chimiques de gaz sont des dispositifs qui traduisent une information chimique liée à la réaction d'un gaz sur le capteur en un signal électrique mesurable. Cette information provient d'une réaction chimique entre les molécules de gaz et une couche sensible du capteur, ce qui engendre un

changement dans ses propriétés physico-chimiques qui se traduit par une modification d'un paramètre électrique tel que la conductivité, la résistivité, l'impédance ... etc. Ces paramètres sont mesurés à travers un transducteur qui représente un élément essentiel pour un détecteur de gaz.

Les capteurs chimiques de gaz sont parmi les capteurs les plus répandus dans l'industrie Ils sont utilisés pour la détection des contaminants gazeux grâce à leur grande sensibilité pour de nombreuses substances chimiques, leur temps de réponse rapide (quelques secondes), leur faible coût de fabrication (en grand volume) et bien sûr leur portabilité. Néanmoins, ils souffrent d'un manque de sélectivité (capacité à différencier la réponse d'un gaz parmi d'autres interférents), et éventuellement de reproductibilité et/ou de stabilité au cours du temps.

Compte tenu d'une forte demande depuis plusieurs années, le marché des « micro » capteurs de gaz ne cesse d'augmenter chaque année. Selon YOLE Développement [51], en 2018, il atteint 809 Millions de dollars réparti sur 7 domaines dont l'environnement, la défense et sécurité, le HVAC, le domaine médical ... etc. Ce marché devrait dépasser 1 Milliard de dollars en 2023 selon la même source, comme le montre la **Figure 6**.

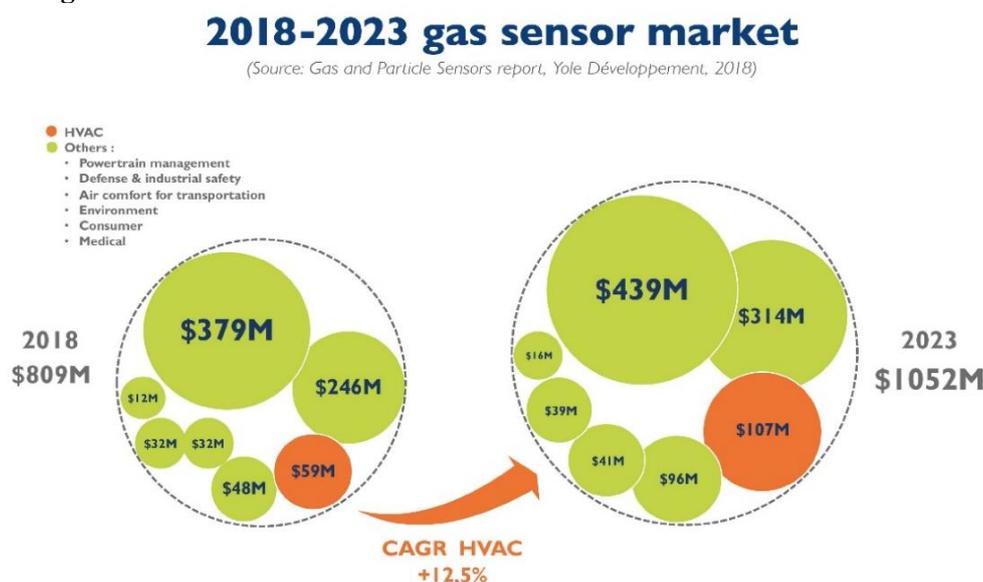


Figure 6 : L'évolution du marché des capteurs de gaz [51]

Pour pouvoir évaluer puis comparer les performances de ces capteurs, il faut étudier leurs caractéristiques principales qui sont :

a- Sensibilité :

La sensibilité d'un capteur chimique est le rapport de la variation de sa réponse électrique sur la variation de la concentration de gaz à mesurer. Elle peut exister sous plusieurs formes telles que la sensibilité relative, différentielle ou fractionnelle. L'équation 1 montre un exemple d'une sensibilité relative (la plus utilisée pour évaluer la sensibilité d'un capteur de gaz) [52] [53].

$$S = \frac{\Delta X}{\Delta C} \tag{eq.1}$$

Avec X la réponse électrique du capteur (résistance, conductance, fréquence ...) et C la concentration du gaz. Cette réponse électrique peut aussi être préalablement normalisée comme nous le verrons au chapitre III.

b- Sélectivité

La sélectivité est le plus important paramètre pour caractériser et différencier un gaz par rapport à un autre, son étude est donc indispensable. Un capteur est dit sélectif s'il est capable de détecter un gaz cible dans un mélange gazeux et/ou en présence de gaz interférents [52] [53]. Ce paramètre peut être calculé par le rapport de la sensibilité au gaz cible S_1 et de celle au gaz interférent S_2 soit S_1/S_2 . Ces calculs ne sont pas génériques car ils sont spécifiques à chaque gaz et à un interférent donné et donc propre à chaque application visée (notamment pour le choix des gammes de concentrations).

c- Stabilité

La stabilité est l'un des paramètres les plus étudiés pour évaluer les performances d'un capteur car il caractérise le vieillissement de la couche sensible avec la dérive d'un signal et donc sera corrélée à la durée de vie d'un capteur. Ce paramètre, généralement défini par la variation ΔX sur une base de temps (jour, mois, an), peut être caractérisé régulièrement au cours de la vie du capteur, notamment après des séries de mesures sous différentes conditions et sur une longue durée en laboratoire comme dans des conditions réelles. Nous pouvons également parler de dérive de l'offset du capteur.

d- Reproductibilité

C'est le paramètre qui définit la capacité d'un capteur à reproduire une même réponse sous exposition aux gaz dans les mêmes conditions après un certain temps d'utilisation d'une manière stable et avec la même sensibilité [53]. La non reproductibilité de la réponse sous gaz peut être estimée comme une dérive de sensibilité donc exprimée sous la forme de $\Delta S/\Delta t$.

Par ailleurs, le mot reproductibilité est également utilisé pour estimer la variabilité des réponses de capteur à capteur technologiquement identiques. En effet, suivant la technologie, cette variabilité peut être si importante qu'elle nécessite un pré-tri des capteurs pour ensuite les regrouper par lots semblables.

e- Temps de réponse

C'est le temps nécessaire que prend le capteur pour atteindre son amplitude maximale pour se stabiliser lorsqu'il est exposé à un gaz. On le mesure comme étant le temps que met le capteur pour atteindre 90% de sa variation maximum (même chose pour le retour à l'équilibre : temps pour atteindre 90 % de la variation de retour vers la ligne de base ; ce temps s'appelle généralement le temps de recouvrement). Il dépend essentiellement de la nature et de la structure des matériaux utilisés, de la température de fonctionnement et de la cinétique de réponse des matériaux par rapport au gaz [52] [53] [54]. Plusieurs techniques sont déployées pour minimiser ce temps soit pour atteindre plus rapidement la valeur stabilisée, soit pour estimer l'information pertinente en considérant par exemple la dérivée du signal.

Il existe de nombreuses familles de capteurs de gaz. Ces familles sont généralement classées selon le principe de détection du capteur. Le **Tableau 5** illustre les différentes familles des capteurs de gaz.

Tableau 5 : Classification des différentes familles des gaz selon leur principe de détection

Famille des capteurs	détecteur	Principe de détection	Grandeur mesurée
Semi-conducteur	MOS	Résistif	Résistance
	GasFET	Potentiométrique	Tension ou Courant
Thermique	Pellistors	Calorimétrique	Température
Electrochimique	Cellule électrochimique	Potentiométrique	Tension
		Ampérométrique	Courant
Optique	PID	Optique	Rayonnement UV
	Détecteur IR	Optique	Pic d'absorption
	Fibre optique	Fluorescence	Intensité lumineuse
Mécanique et Piézoélectrique	Capteur à microbalance	Gravimétrique	Masse
	Capteur à ondes de surface	Résonance	Fréquence

Par la suite nous présenterons quelques exemples des capteurs chimiques et leur principe de détection.

III.3.1 Les capteurs optiques IR

Les capteurs optiques IR sont connus pour leur précision et leur fiabilité pour la détection des gaz dans l'air intérieur et la mesure précise des concentrations [55]. Leur principe de détection est basé sur l'absorption infrarouge des molécules gazeuses à reconnaître, en utilisant des sources laser à cascade quantique de différentes longueurs d'ondes. La **Figure 7** décrit succinctement son principe de base et montre un exemple de ce type de capteurs.

Très largement utilisés dans le commerce notamment pour la détection du CO₂, ce type de capteurs a certains inconvénients comme la limitation du nombre de gaz détectés (un seul gaz par source optique donc par capteur), un coût de fabrication et une consommation énergétique élevés. ...

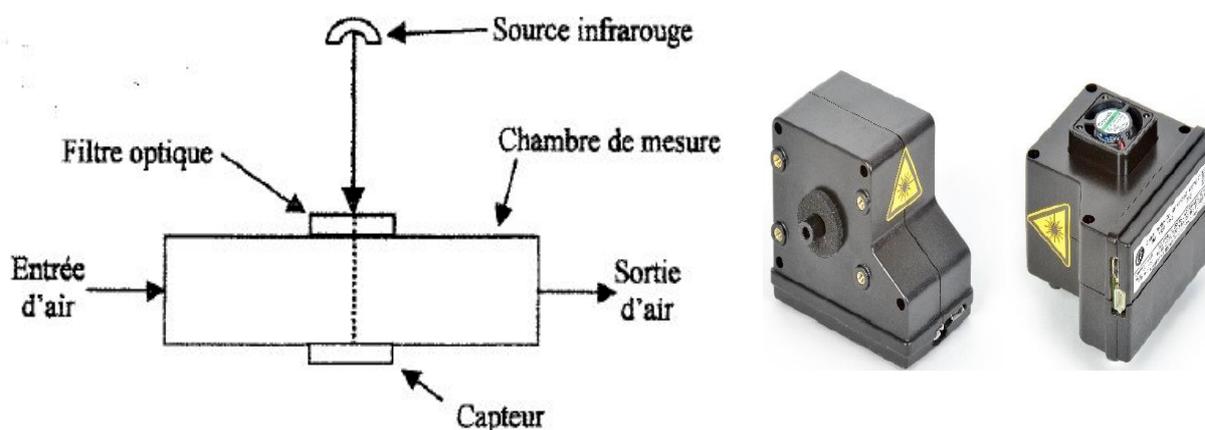


Figure 7 : Exemple et schéma de principe d'un capteur de gaz optique infrarouge

De nos jours, la tendance à la miniaturisation des dispositifs évolue sans cesse. Les capteurs IR, comme d'autres d'ailleurs, sont également concernés par cet élan.

III.3.2 Les détecteurs à photo ionisation (PID)

Les capteurs à photo ionisation sont basés sur le principe d'ionisation du gaz à mesurer par un rayonnement ultraviolet avec des photons d'énergie voisine de 10 eV. La détection se fait lorsque la lampe UV du détecteur génère des photons qui ionisent les molécules de gaz dans la chambre de mesure dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie de la lampe. Les ions formés sont collectés par des électrodes entre lesquelles est établie une différence de potentiel. Les ions se déplacent dans le champ magnétique et génèrent un courant proportionnel à la concentration en molécules ionisées. Le courant est alors amplifié et la mesure affichée sur l'appareil en "ppm" [56]. Cette méthode est l'une des méthodes électriques utilisée dans le domaine des capteurs de gaz. La limite principale de cette technique est qu'elle ne permet pas de détecter les molécules dont le potentiel d'ionisation est supérieur à 11 eV [57]. Ce capteur nécessite un nettoyage régulier de la cellule et un étalonnage pour régler la dérive de la lampe.

Ce type de capteurs est largement utilisé dans les secteurs industriels, notamment pour la détection des Composés Organiques Volatils (COVs). Il possède certains points forts comme la haute sensibilité de détection, un temps de réponse rapide et une faible dépendance de l'humidité et de la température. En revanche, il possède certains inconvénients : comme une consommation énergétique élevée, une déviation de la linéarité entre les mesures de concentrations faibles et élevées, un forte dérive à court terme, etc.

Le principe de fonctionnement du capteur PID est présenté dans la **Figure 8**.

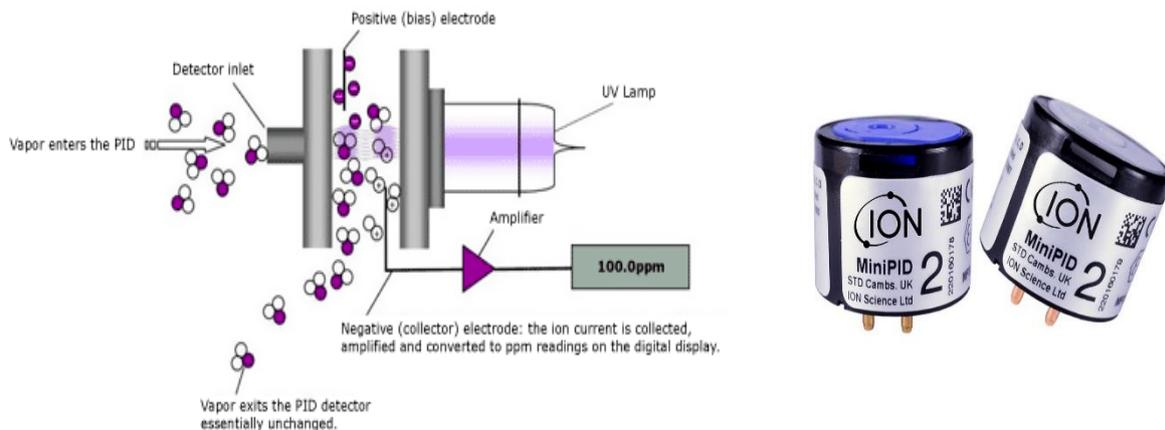


Figure 8 : Exemple et représentation classique du fonctionnement du capteur à photo ionisation [58]

III.3.3 Les capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont composés essentiellement de deux électrodes immergées dans un électrolyte et séparées par une membrane (barrière de diffusion). Leur principe de fonctionnement repose sur les réactions d'oxydo-réduction se déroulant sur les électrodes.

Après avoir appliqué une différence de potentiel entre les deux électrodes pour activer le fonctionnement de la couche de diffusion, l'adsorption de la molécule provoque un transfert de charges entre le gaz et la cellule électrochimique ce qui induit une force électromotrice mesurable. Le principe de fonctionnement s'appuie sur la mesure du courant généré par la réaction d'un gaz aux électrodes de la cellule [59].

Cette force est liée à plusieurs paramètres tels que la concentration et la nature du gaz détecté. La **Figure 9** montre le principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.

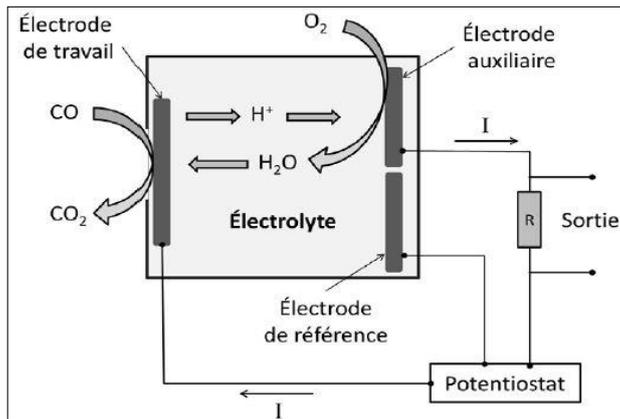


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique [59]

Ce type de capteur a une sensibilité et une sélectivité au gaz élevées [60] ce qui fait de lui le capteur le plus utilisé sur le marché. Cependant, il souffre d'un manque de stabilité, d'une dérive de leur réponse au cours du temps avec une durée de vie limitée à 2-3 années, et enfin d'une consommation électrique relativement élevée.

III.3.4 Les capteurs à oxydes métalliques

Depuis les années 60 [61], les capteurs de gaz semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques (MOS) sont très répandus. Ils sont parmi les plus utilisés des divers capteurs chimiques existants et introduits dans les applications des systèmes miniaturisés, notamment dans le domaine de la détection des gaz et surtout dans le contrôle de la qualité de l'air extérieur comme intérieur.

Les capteurs de gaz à oxydes métalliques ont beaucoup d'avantages technologiques comme leur faible coût de fabrication à grande échelle (processus adaptés à la microélectronique) la miniaturisation pour diminuer la consommation énergétique, la sensibilité à une large gamme de gaz, la facilité d'intégration dans des systèmes portables et une longue durée de vie (10 ans et +).

Les capteurs MOS présentent aussi quelques inconvénients comme le manque de sélectivité, la dérive au cours du temps du signal mesuré et un manque de reproductibilité.

Depuis des dizaines d'années, de très nombreuses recherches visent à éliminer ses défauts de performances tout en améliorant les siennes ce qui rendrait cette technologie la plus intéressante du marché pour un grand nombre d'applications compte tenu de son évolution vers des solutions digitales très miniaturisées.

Le principe de la détection de gaz avec des capteurs MOS, repose sur la variation de la conductivité électrique de l'oxyde métallique, sa température de fonctionnement, lors d'un changement de l'environnement gazeux

La conductivité est un paramètre important pour expliquer le fonctionnement basique du phénomène de conduction dans un semi-conducteur ou d'un oxyde métallique, elle est définie par l'équation 2 :

$$\sigma = q * (n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{eq.2})$$

Avec q est la charge de Coulomb, n la concentration en électrons, p la concentration des trous, μ_n la mobilité électrique des électrons et μ_p la mobilité électrique des trous.

Cette variation est liée essentiellement aux propriétés physico-chimiques de la couche sensible et aux propriétés d'oxydo-réduction du gaz.

Elle peut être expliquée par une augmentation de la conductivité si l'oxyde métallique est de type N avec un excès d'électrons définis comme porteurs de charge majoritaires (conduction par électron) associé à un gaz réducteur, ou une diminution de la conductivité si le gaz est oxydant.

La conductivité avec l'oxyde métallique de type N diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Le phénomène inverse peut être observé avec un oxyde métallique type P où les porteurs majoritaires sont des trous (conduction par trous). La conductivité avec l'oxyde métallique type P augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène.

Le **Tableau 6** présente le phénomène d'oxydo-réduction du gaz selon la nature de l'oxyde métallique.

Tableau 6 : Phénomène d'oxydo-réduction

Nature de l'oxyde métallique	Gaz oxydant	Gaz réducteur
Oxyde métallique type N	Diminution de la conductivité	Augmentation de la conductivité
Oxyde métallique type P	Augmentation de la conductivité	Diminution de la conductivité

L'interaction entre la couche d'oxyde métallique et le gaz à détecter se fait par interaction des molécules gazeuses avec la surface de la couche sensible lié au phénomène d' « adsorption » [62].

L'adsorption existe sous forme de deux types :

- La physisorption qui est liée aux faibles interactions entre les molécules gazeuses et la couche sensible : ce phénomène se produit à température ambiante sans échange de charges entre les molécules gazeuses et l'oxyde métallique.
- La chimisorption qui est liée aux fortes interactions entre les molécules gazeuses et la couche sensible. Elle se produit à des températures plus élevées ce qui engendre une modification de la répartition des charges électriques des molécules adsorbées et altère le comportement électronique de l'oxyde métallique et donc produit un signal électrique mesurable. Ce signal électrique est l'image de la variation de la conductivité provoqué par le changement de l'ambiance gazeuse. Cette variation est due au changement de la densité des porteurs libres (électron ou trou) dans l'oxyde métallique lorsque la température du fonctionnement de la couche sensible est élevée (>150°C). Cette variation de la densité est expliquée par le passage des porteurs de charges de la bande de valence vers la bande de conduction de l'oxyde métallique. La température à partir de laquelle ce phénomène apparait varie selon plusieurs paramètres tels que la nature de l'oxyde métallique, son épaisseur, sa morphologie, le type de gaz cible...etc.

La **Figure 10** présente le principe de fonctionnement d'un capteur à base d'oxyde métallique.

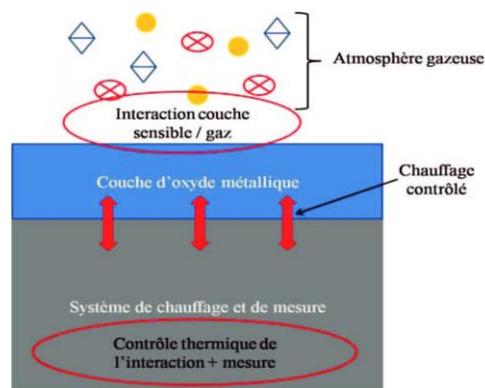


Figure 10 : Représentation du principe de fonctionnement classique d'un capteur MOS [53]

III.4 Récapitulatif

A la suite de cette brève description des principales technologies commercialisées de capteurs et équipements dédiés à la détection des gaz, nous présentons dans le **Tableau 7** les différentes caractéristiques et performances de ces technologies afin de les comparer à celle que nous allons utiliser pour notre application : les capteurs MOS pour nez électronique.

Tableau 7 : Récapitulatif des différentes technologies et leurs caractéristiques

Technologie	Gaz détecté	Seuil minimal de détection	Temps de réponse	Avantages	Inconvénients
Chromatographie en Phase Gazeuse	Toutes substances gazeuses selon le détecteur et les colonnes utilisées	Quelques ppb	>10min	Sensible, sélectif, haute précision des mesures ...	Étalonnage, peu portable, temps de réponse élevé
Spectrométrie de masse	Toutes substances gazeuses	Quelques ppb	1 min	Sélective, sensible, quantification parfaite	Matériel lourd, interprétation de spectres
Spectrométrie d'absorption	Toutes substances gazeuses selon la longueur d'onde	Quelques ppb	min	bonne sélectivité et précision de mesure, sensibilité élevée	Interférence avec vapeur d'eau, très volumineuse et onéreuse
Capteurs optiques IR	COVs, CO, CO ₂ , NO ₂ , NH ₃ ...	ppb et ppm	min	bonne sélectivité et précision de mesure, Robuste	consommation énergétique élevée, prix élevé
Détecteurs à Photo Ionisation (PID)	COVs, CO, CO ₂ ect...	1 ppm	min	Sensible, précise, robuste, intégrable dans les systèmes portable	Non sélectif Onéreux, étalonnage, nécessite un nettoyage régulier de la cellule
Capteurs électrochimique	Gaz oxydant et réducteur	< 10ppm	>10sec	bonne sélectivité et précision de mesure, prix acceptable	Faible reproductibilité, Vieillessement, non stable, dérive au cours du temps, consommation énergétique élevée
Capteurs à Oxydes Métalliques	Gaz oxydant et réducteur	Selon l'oxyde métallique et le gaz	>2sec	Prix faible, Robuste, miniaturisé, intégrable dans les systèmes portables	Faible sélectivité, Sensible à l'humidité, vieillissement

D'après le tableau ci-dessus, nous pouvons constater que les meilleures précisions de mesure, sensibilité et sélectivité sont obtenues pour des équipements complexes comme la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse, la spectrométrie d'absorption et les capteurs optiques infrarouge.

Ces technologies malgré leurs performances élevées, sont très volumineuses, onéreuses et nécessitent un étalonnage régulier. Ce sont des équipements destinés aux usines et aux laboratoires. Cependant, si l'application est destinée à la détection d'un gaz ou à la recherche d'une ou de plusieurs substances gazeuses pour définir l'état d'un environnement gazeux et donner une indication sur la pollution gazeuse (comme notre cas d'étude), il existe des technologies plus adéquates à ces applications telles que les capteurs électrochimiques et les capteurs de gaz à oxyde métallique facilement déployables sur site.

La **Figure 11** montre que ces deux types des capteurs couvrent plus de 80% du marché des capteurs de gaz selon une étude de YOLE développement [51].

2017 gas sensing technologies market share in value

(Source: Gas and Particle Sensors 2018 report, Yole Développement, November 2018)

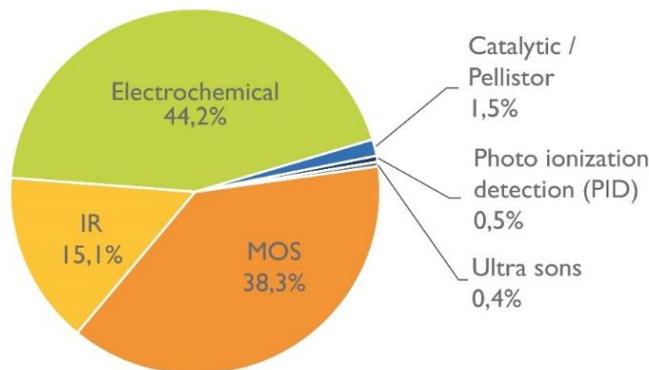


Figure 11 : Marché des capteurs de gaz selon la technologie de détection [51]

Les capteurs MOS représentent de bons candidats pour notre application de nez électronique permettant le contrôle de la qualité de l'air intérieur. De plus, ils ont un bas coût de fabrication et peuvent être intégrés dans des systèmes portables grâce à leur forte miniaturisation et leur facilité d'interfaçage électronique.

III.5 Les capteurs MOS pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur

De nombreux travaux de recherche sont toujours en cours pour améliorer les performances des capteurs MOS. Ces études, concernent surtout la sélectivité et la stabilité au cours du temps des dispositifs.

L'évolution du nombre d'articles publiés pendant les deux dernières décennies souligne ces efforts de recherche constants. Par exemple, sur la plateforme « **ScienceDirect** » [63], le nombre annuel des articles sur les capteurs MOS passent de 1153 en 2000 à 8245 en 2019, comme le montre la **Figure 12**.

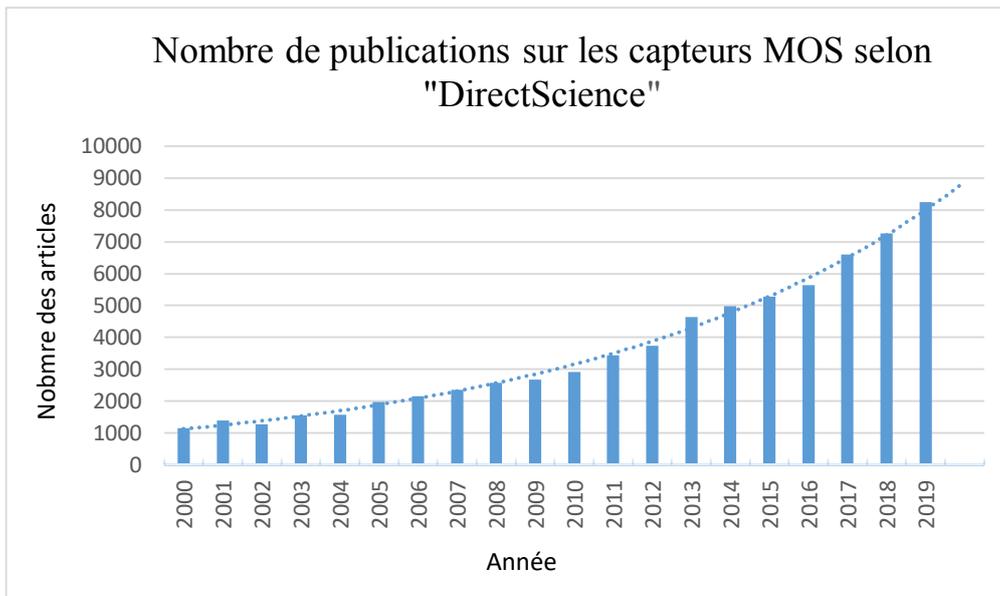


Figure 12 : Nombre de publications annuelles sur les capteurs MOS pendant les deux dernières décennies* [63]

* Mots clés pour réaliser la recherche : Capteurs de gaz, MOS, sensibilité, sélectivité.

III.5.1 La structure des capteurs MOS

Les capteurs MOS sont généralement composés de deux éléments essentiels : une plateforme chauffante et une couche sensible. Dans un premier temps nous présenterons les différentes catégories des plateformes chauffantes existantes dans la littérature et sur le marché des capteurs de gaz. Dans un deuxième temps, nous présenterons quelques exemples d'oxydes métalliques dédiés à la détection des gaz polluants même s'il serait trop long et difficile d'être exhaustif.

a- Plateformes chauffantes

La plateforme chauffante est un substrat en silicium, en céramique, en verre ou en polymère comprenant une résistance chauffante et des électrodes de mesure. La résistance chauffante appelée « heater » sert à contrôler la température de fonctionnement de la couche d'oxyde métallique qui est déposée à sa surface. Les électrodes de mesure appelées « sense » permettent de mesurer la variation de la conductivité de l'oxyde métallique. Il existe dans la littérature plusieurs types de plateformes : les plateformes chauffantes en céramique tubulaire, les plateformes planaires sur membrane silicium ou sur céramique épaisse. Ces plateformes miniaturisées peuvent être sur membranes fermées comme sur membranes suspendues (ouvertes).

- Les plateformes en céramique tubulaire sont les premières qui ont été développées et commercialisées par la société Figaro Engineering [64]. La plateforme est sous la forme d'un tube en céramique contenant à l'intérieur un fil de platine bobiné pour chauffer la couche sensible déposée sur ce tube. Elles ont une longue durée de vie et un procédé technologique simple de fabrication. Néanmoins, elles souffrent d'un temps de réponse long et d'une consommation énergétique élevée compte tenu de leur volume actif important (masse thermique importante).

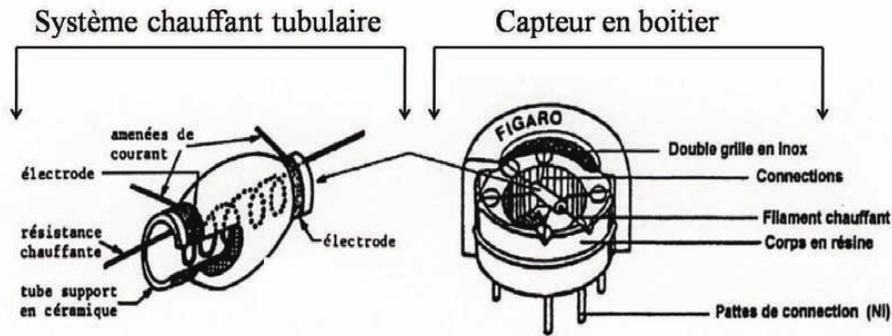


Figure 13 : Capteur chimique MOS de type céramique [65]

- Les plateformes planaires permettent d'obtenir des capteurs MOS miniaturisés ; elles se trouvent sous deux types :
 - Des plateformes sur substrat céramique composées de deux électrodes déposées de part et d'autre d'un substrat. Ce type de plateformes consomme beaucoup d'énergie car le substrat épais est chauffé en même temps que la couche sensible et les pertes thermiques par dissipation nécessitent l'application de puissance plus élevée pour atteindre la température souhaitée.

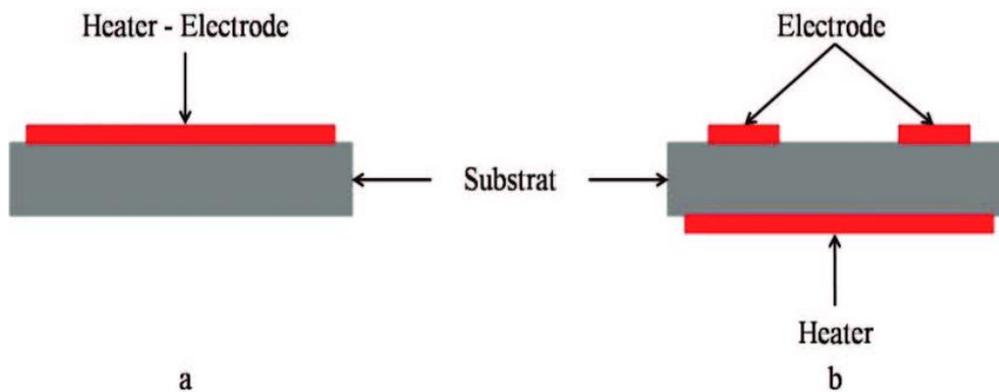


Figure 14 : Exemple d'une plateforme chauffante sur substrat céramique [53]

- Les plateformes silicium chauffantes sur membrane sont des micro-dispositifs support des capteurs de gaz à oxyde métalliques. Il existe de nombreuses publications et travaux scientifiques portant sur ce type de plateformes [66], [67], [68], [69], [70] illustrant leurs performances et décrivant leurs avantages majeurs obtenus grâce aux processus de microélectronique. Composées par une membrane de SiO_2 et/ou Si_3N_4 de 1 à 2 microns d'épaisseur déposée sur un support en silicium, les plateformes chauffantes sont, simultanément, des systèmes de chauffage et de mesure. Elles se composent, chacune :

- ✓ D'une électrode de chauffage appelée « heater » qui sert à chauffer l'oxyde métallique pour l'amener à sa température de fonctionnement.
- ✓ D'une électrode de mesure appelée « sense » sur laquelle on dépose la couche d'oxyde métallique qui sert à mesurer la résistance de la couche sensible.

Ces des deux électrodes sont isolées électriquement soit par une couche de passivation si les deux électrodes sont superposées, soit au travers d'un design spécifique qui évite tout contact si les deux électrodes sont sur le même niveau [67].

Une isolation électrique de bonne qualité est importante pour le bon fonctionnement du capteur, elle doit empêcher l'existence des courants de fuite parasites entre les deux électrodes. Une bonne isolation permet d'assurer des mesures correctes de la conductivité sur le courant de « sense » ainsi qu'un bon chauffage de la couche sensible. Les électrodes sont déposées sur la face avant d'une membrane de 2 microns d'épaisseur environ, constituée d'un matériau isolant thermique et électrique. La face arrière du silicium est gravée pour libérer la membrane au centre de la puce afin de réduire la consommation énergétique lorsque le dispositif fonctionne à haute température. En effet, la dissipation thermique par conduction est ainsi limitée à celle de la membrane de quelques microns d'épaisseur, permettant d'atteindre des températures élevées ($> 500^{\circ}\text{C}$) avec des puissances très basses ($< 50\text{ mW}$).

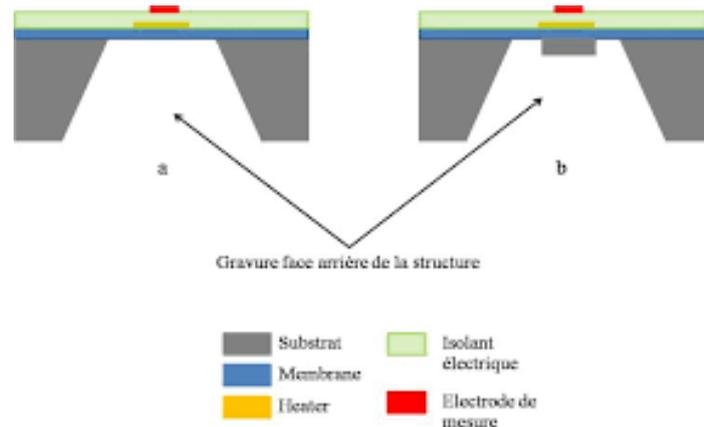


Figure 15 : Exemple d'une plateforme sur membrane [53]

Les plateformes chauffantes sur membrane existent sous différentes architectures. La différence entre les architectures se situe essentiellement au niveau de la membrane (suspendue ou fermée) d'une part et au niveau de la géométrie des électrodes (de chauffage et de mesure) d'autre part.

- Les plateformes chauffantes avec une membrane suspendue présentent des bras la reliant à la structure de base en silicium. Comme exposé dans les exemples présentés dans la **Figure 16**, ceux sont des structures avec une membrane de taille réduite et uniquement localisée sur la zone active du dispositif.

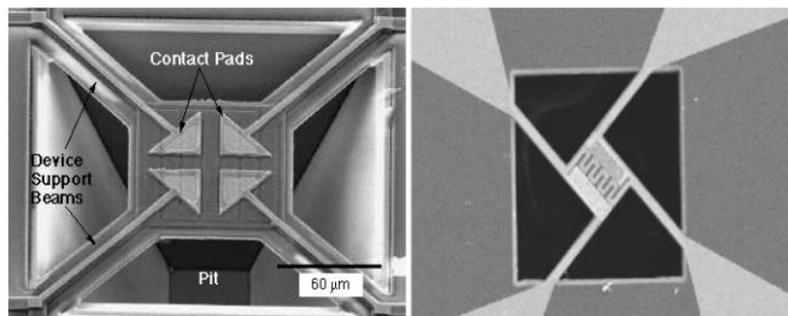


Figure 16 : Exemples de membranes suspendues [71]

Cette membrane est reliée sur la base de silicium et à l'aide des bras de suspension [70] [71]. Sa libération se fait par une attaque de la face avant par un procédé de gravure humide ou sèche comme montré dans la **Figure 17**.

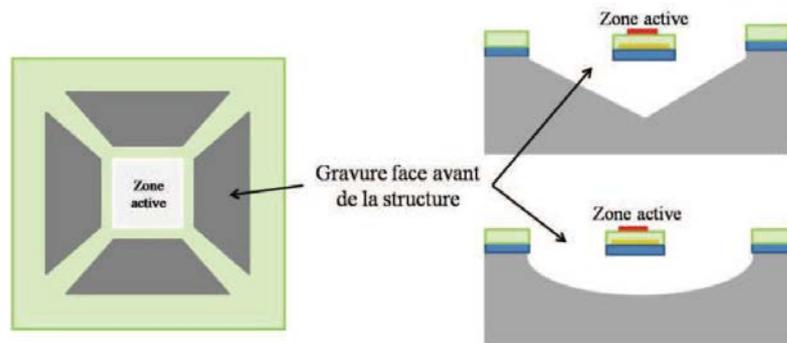


Figure 17 : Exemple d'une plateforme chauffante suspendue avec gravure de la face avant (en haut, gravure humide ; en bas gravure sèche)

Les structures des plateformes chauffantes suspendues peuvent atteindre des hautes températures pour une faible consommation énergétique et ceci est dû à la réduction de la taille de la zone active ce qui améliore ses performances électrothermiques [70] [72]. Ce type de structure a aussi d'autres avantages comme la rapidité de fabrication et la réduction du coût de la fabrication puisque la gravure se fait uniquement sur la face avant ce qui simplifie grandement les étapes de photolithographie (pas d'alignement face avant/ face arrière du wafer) [73].

Malgré ces avantages, les structures suspendues ne sont pas toujours assez stables mécaniquement ni assez robustes pour certaines applications. Ces effets peuvent impacter la stabilité de la couche sensible déposée et générer soit l'apparition des fissures ou, plus problématique, le décollage de la couche sensible.

b- Les oxydes métalliques pour la détection des polluants gazeux

Un oxyde métallique est un élément essentiel pour la conception des capteurs de gaz MOS. C'est l'élément sensible responsable de la détection des polluants suite à un changement d'environnement gazeux du capteur. Ce changement provoque une variation de la conductivité de la couche sensible produisant ainsi un signal électrique mesurable comme nous l'avons décrit précédemment.

Chaque oxyde métallique semi-conducteur ayant une structure de bande d'énergie différente, a une température de fonctionnement qui varie entre 200 et 500°C selon la nature de l'oxyde et selon le gaz cible. Dans la littérature, il existe une très grande variété d'oxydes métalliques sensibles pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur et la détection des polluants gazeux [74] [75]. Il est d'ailleurs très difficile d'être exhaustif car depuis plusieurs décennies, la majeure partie des recherches est focalisée sur la découverte de nouveaux matériaux sensibles à base d'oxydes métalliques, dopés/découverts ou non, associés à d'autres matériaux de différents types.

De manière basique, ces oxydes métalliques peuvent être classés en deux familles : les oxydes métalliques de type P comme l'oxyde de cuivre (CuO) [76] ou de type N tels que le dioxyde d'étain (SnO₂) [77], le trioxyde de tungstène (WO₃) [78], ou encore l'oxyde de zinc (ZnO) [79].

Depuis quelques années, les mélanges d'oxydes métalliques de différents type (hétérojonctions n-p) [80] [81] ainsi que les systèmes bicouches [82] [83] sont de plus en plus étudiés car ils présentent de bonnes performances de détection notamment en termes de sélectivité.

Ces dépôts d'oxydes métalliques peuvent se présenter sous la forme de couches épaisses (épaisseur de l'ordre du micron et au-delà) généralement mises en œuvre soit via une pâte de sérigraphie (comme dans notre étude) soit par jet d'encre [84]. Des couches minces (quelques dizaines de nanomètres) sont déposées par des méthodes physiques comme la pulvérisation cathodique et l'évaporation [85] par des méthodes chimiques comme la CVD [86], l'ALD [87] [88] ou encore par spray [89]

Le **Tableau 8** rassemble les principaux différents oxydes métalliques utilisés pour la détection des polluants gazeux classés selon leur type.

Tableau 8 : Récapitulatif des oxydes métalliques pour la détection des polluants gazeux

Oxyde métalliques	Type	Gaz cibles	Température de fonctionnement	Référence
SnO ₂	N	O ₂ , CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ SO ₂ , C ₂ H ₄ O	400-500 °C	[77] [90] [91]
WO ₃	N	O ₂ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , O ₃ , H ₂ S, NO ₂	200-300 °C	[92] [93] [94] [95]
ZnO	N	CO, NO _x , CH ₄ , NH ₃ , CH ₂ O H ₂ , C ₂ H ₄ O	250-400 °C	[96] [97] [98] [99]
TiO ₂	N	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ SO ₂ , H ₂ S	450-500 °C	[100] [101]
CeO ₂	N	H ₂ S, O ₂	700-1000 °C	[102]
CuO	P	NH ₃ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ O, H ₂ S	300-350 °C	[103] [104] [105]
CrNbO ₄	P	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	250 °C	[106]
CoTa ₂ O ₆	P	H ₂ , CO, NH ₃	500 °C	[107]
SnO ₂ -CuO	Mélange Hétérojonction N-P	H ₂ S, CH ₂ O	300-350 °C	[108] [109] [110]
SnO ₂ -TiO ₂	Mélange Homojonction N-N	CH ₂ O, CO, NH ₃	50 °C	[111] [112] [113]
SnO ₂ -WO ₃	Mélange Homojonction N-N	NO ₂	200-250 °C	[114] [115]
SnO ₂ /CuO	Bicouche Hétérojonction N-P	CH ₂ O	200-500 °C	[116]

Malgré la multitude de travaux sur un certain nombre de matériaux, il ressort, aussi bien en recherche qu'en développement, quatre principaux matériaux qui sont le SnO₂, le ZnO, le WO₃ et le CuO. Par la suite, nous présenterons ces différents oxydes métalliques en expliquant l'intérêt de leur utilisation seuls ou associés sous forme de mélange ou en plusieurs couches. En effet, les recherches récentes montrent un intérêt particulier à l'utilisation de matériaux dits hybrides ou association de matériaux différents ou de différente structure.

- Le dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain (SnO₂) représente l'un des premiers oxydes métalliques utilisés dans les applications des capteurs de gaz MOS dans les années 60 par la société Figaro [64]. Depuis, le SnO₂ est toujours utilisé dans les applications des capteurs de gaz sous différentes morphologies. L'importance du SnO₂ provient du fait qu'il soit un matériau sensible à plusieurs gaz aussi bien oxydants que réducteurs (voir tableau ci-dessus), à différentes concentrations, et qu'il soit stable au cours du temps ce qui le rend plus avantageux par rapport à d'autres matériaux.

En contrepartie, le SnO_2 souffre d'un manque de sélectivité, une caractéristique qui représente toujours un défi essentiel pour les capteurs MOS en général. Pour améliorer la sélectivité des capteurs SnO_2 , il existe plusieurs méthodes comme par exemple l'utilisation de différentes températures de fonctionnement. En outre, parmi les méthodes d'amélioration de la sélectivité des capteurs SnO_2 , on peut employer le dopage par des métaux nobles comme l'or, le platine, le palladium...etc. [117] [118] [119]. Ce dopage permet de catalyser des réactions spécifiques vis-à-vis de certains gaz. La présence de ces métaux sur la surface de l'oxyde peut former des îlots métalliques permettant de créer de nouveaux sites d'adsorption sur la surface du SnO_2 . En effet il existe deux voies possibles selon la nature du métal utilisé : effet « spillover » avec Pt et la « sensibilisation » avec Pd (qui change de degré d'oxydation sous forme de PdO et forme une jonction p/n à la surface du SnO_2).

La morphologie de la couche sensible du SnO_2 joue aussi un rôle très important dans l'amélioration des performances de cet oxyde métallique. En effet, la nano structuration des couches de SnO_2 sous formes de nanoparticules [120], de nano fil (**Figure 18**) [121] ou de nano bâtonnets permet de travailler à des températures plus basses grâce à l'augmentation de l'adsorption de surface et de l'activité catalytique.

Au LCC-CNRS, dans l'équipe Nanochimie Organisation et Capteurs, le SnO_2 synthétisé présente des morphologies et des tailles différentes et contrôlées, comme par exemple les nanoparticules sphériques (**Figure 19-a**) [52] ou sous forme de structures micrométriques octaédriques (**Figure 19-b**) [120]. Chacune de ces morphologies a montré des performances de détection particulière soit en termes de sensibilité exacerbée soit en termes de sélectivité vis-à-vis de certains interférents.

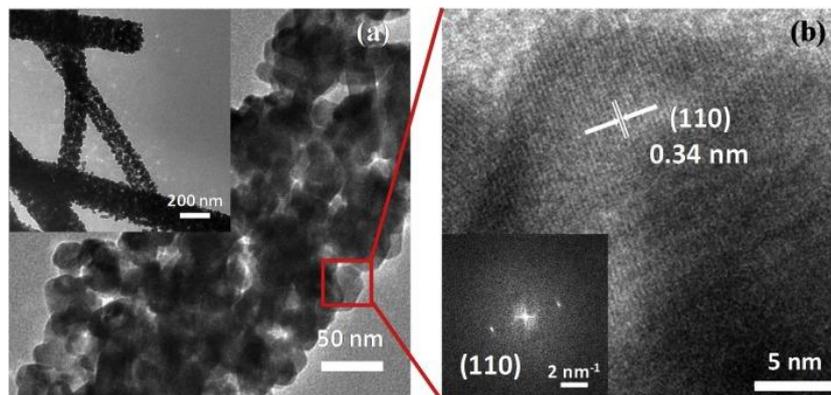


Figure 18 : Nano fils de dioxyde d'étain (SnO_2) [121]

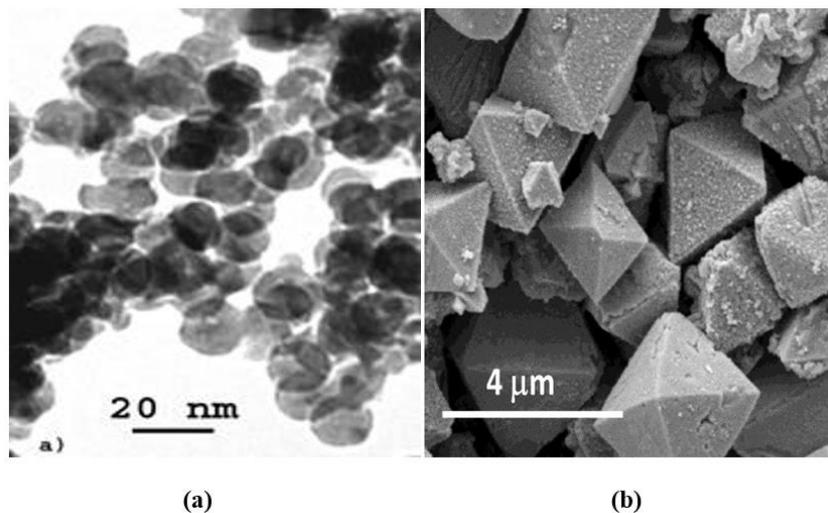


Figure 19 : Nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO_2) : a) sphériques [52], b) octaédriques [120]

- L'oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO comme le SnO₂ est un oxyde métallique de type n qui fait partie des premiers oxydes métalliques développés par la société Figaro Ing dans les années 60 pour les applications des capteurs de gaz MOS. Le développement de ce matériau intéresse toujours les chercheurs car il présente de bonnes performances au niveau de la détection d'une large gamme de gaz à des faibles températures de fonctionnement de 100°C jusqu'à 250°C. Son grand gap et ses multiples caractéristiques physiques (piézoélectrique, photosensible, thermosensible...) font de ce matériau un des plus étudiés.

Le ZnO existe lui aussi à partir de différents types de dépôt (PVD, CVD, spray, jet d'encre et sérigraphie) et sous différentes morphologies telles que des nanoparticules, des nano-fils (**Figure 20**) [122], des nano-bâtonnets, des nano-dots.

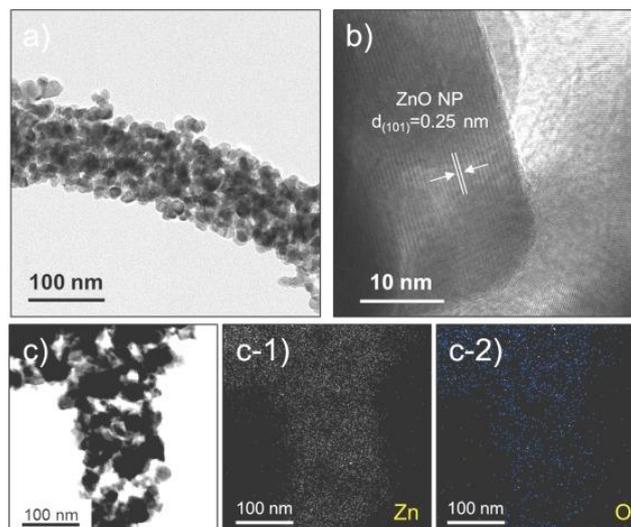


Figure 20 : Nano fil d'oxyde de zinc (ZnO) [122]

- Le trioxyde de tungstène (WO₃)

Le WO₃ est un matériau de type N, capable de détecter plusieurs gaz à une température de fonctionnement basse par rapport à d'autres matériaux (SnO₂ par exemple), ce qui représente un avantage pour la réduction de la puissance consommée. De plus, le WO₃ est très sensible au NO₂ à de très faibles concentrations par rapport à d'autres gaz cibles ou interférents. Aussi, il est capable de détecter de l'ammoniac [123] et du H₂S [124]. L'inconvénient de cet oxyde métallique est qu'il présente une résistivité particulièrement élevée (quelques GigaOhms) [125] ce qui complique la conception des capteurs de gaz (électrodes inter-digitées, gestion d'impédances élevées) notamment pour les dépôts en couches minces de quelques dizaines de nanomètres.

- L'oxyde de cuivre (CuO)

L'oxyde de cuivre (CuO) est un matériau type P, utilisé dans les applications pour la détection des gaz polluants et dangereux. C'est un oxyde métallique qui a une bande interdite étroite comprise entre 1.2 et 1.9 eV [126] ce qui lui confère entre autre une faible résistivité. Il existe également sous différentes morphologies tels que des nano-fils [127] et des nanoparticules (**Figure 21-a**) [128]. Il est aussi utilisé comme un dopant ou un catalyseur pour d'autres oxydes métalliques [129] ou en mélange avec d'autres oxydes métalliques comme le ZnO pour améliorer la détection et la sélectivité des capteurs MOS pour le CO [80] (**Figure 21-b**). Il est également capable de détecter certains gaz polluants et dangereux à basses températures de fonctionnement (200-300°C) comme le H₂S [104], ce qui rend aussi sa consommation énergétique faible.

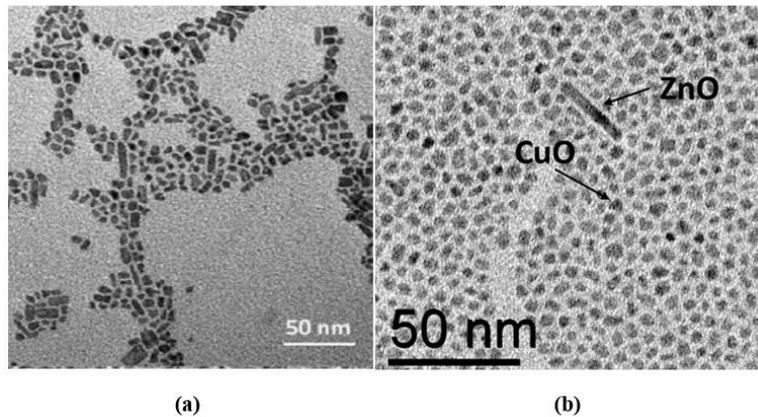


Figure 21 : Nanostructures de CuO : a) nanoparticules, b) mélange CuO-ZnO

La Figure 22 montre le résultat d'une étude bibliographique qui compare l'évolution du nombre de références pour chacun de ces quatre oxydes métalliques.

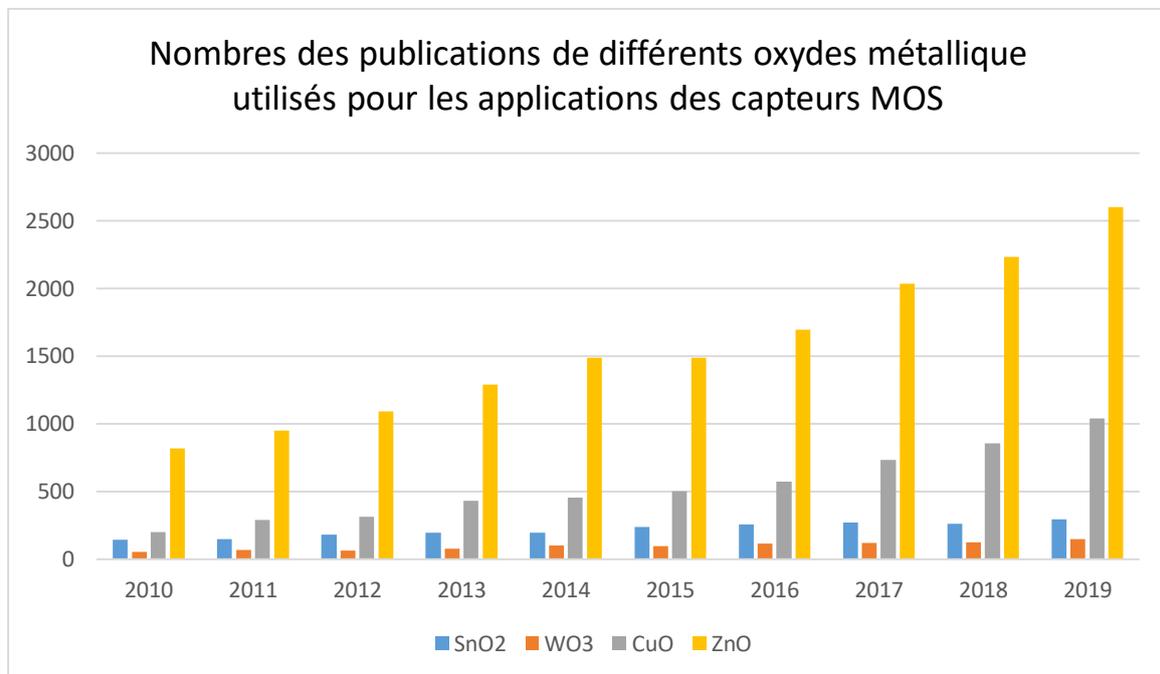


Figure 22 : Nombres de publications de différents oxydes métalliques utilisés pour les applications des capteurs de gaz MOS [63]

- Les mélanges d'oxydes métalliques

Les mélanges d'oxydes métalliques sont de plus en plus étudiés en raison des performances différentes et souvent accrues des hétérojonctions P-N, des jonctions N-N ou des jonctions P-P dans la détection de certains gaz, que ce soit qualitativement ou quantitativement. Dans la littérature, on retrouve plusieurs mélanges associés à du SnO₂ pour améliorer la sélectivité des capteurs MOS. Parmi les mélanges existants, on constate que le SnO₂/CuO a été développé pour une détection sélective du H₂S par rapport à d'autres gaz. En effet, en présence de ce gaz, le CuO se transforme en CuS (qui présente une conduction métallique par trous [130]) provoquant une forte chute de résistance électrique du dispositif [131]. Par ailleurs, le mélange SnO₂/WO₃ est plus performant pour la détection du NO₂ à de très faibles concentrations (quelques dizaines de ppb) [132], ainsi que le mélange SnO₂/TiO₂ capable de détecter des faibles taux de concentration des CH₂O, CO et NH₃ [111] [112] [113]...

III. Les systèmes multi-capteurs MOS et nez électronique pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur

IV.1 Généralités

Les systèmes multi-capteurs de gaz MOS et le nez électronique pour la surveillance de la qualité de l'air représentent une alternative prometteuse pour la détection des polluants gazeux dans l'air intérieur.

Depuis les années 80, faisant suite à l'évolution des micro-technologies et des microsystèmes d'analyse, les systèmes de nez électroniques ont connu un fort développement grâce à leurs nombreux avantages : compacité, utilisation facile, fiabilité et faible coût de fabrication par rapport aux différents types d'appareils disponibles sur le marché des capteurs de gaz.

IV.2 Le principe de fonctionnement

Le nez électronique, à travers le système multi-capteurs MOS qui le constitue, est capable d'analyser la composition d'un environnement gazeux en se référant à l'exploitation des signaux mesurés et à leur comparaison avec des signatures de gaz définies déjà installées dans une base des données.

Le système nez électronique gère également l'alimentation électrique des capteurs MOS pour leur permettre de détecter les gaz cibles dans les conditions prévues (alimentation des couches sensibles et pilotage individuel de chaque élément chauffant pour chaque capteur du système).

Les nez électroniques peuvent être connectés avec d'autres capteurs ou d'autres serveurs ou réseaux à travers une communication filaire ou sans fil. Ce type de dispositif permet d'envoyer les données et les signaux mesurés et de recevoir des commandes ou des ordres.

IV.3 Domaines d'utilisation

Les nez électroniques sont largement utilisés dans l'industrie comme par exemple pour le suivi de la conservation d'aliments dans les grands réservoirs de stockage et pour le contrôle et la surveillance des chaînes de production en entrée et en sortie, surtout dans les industries agroalimentaire [133] [134], afin de détecter des défauts de production. Les nez électroniques sont aussi utilisés dans plusieurs autres domaines comme le médical [135] [136], l'industrie automobile [137], l'environnement pour la surveillance de la qualité de l'air... Le tableau suivant résume les domaines d'application des nez électroniques et les principaux fabricants en France.

Tableau 9 : Domaines d'application et principaux fabricant des nez électronique en France

Domaine d'application	Fabricant	Modèle du nez électronique	Références
Application environnemental Surveillance de la qualité de l'air intérieur et extérieur	Rubix	Watchtower - WT1 Rubix PoD	[138] [139]
Applications industriels et pharmaceutiques Analyse l'odeur des produits	Alpha MOS	HERACLES	[140]
Applications industriels Industrie Médical	Aryballe Technologies	NeOse Pro	[141]
Application environnemental Surveillance en continu des odeurs	Odotech	OdoWatch	[142]
Application environnemental Surveillance en continu des odeurs	GERSTEL	ODP	[143]

IV. Objectifs de notre thèse et déroulement des travaux

Cette thèse est inscrite dans le cadre de neOCampus dans laquelle nous nous intéressons à la mesure et à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les bureaux et les salles d'enseignements dans le campus de l'université Paul Sabatier, afin d'assurer une vie saine pour les étudiants, les enseignants et les administrateurs de l'université [144].



Figure 23 : Opération neOCampus « Santé et Confort » dans les bâtiments du campus universitaire [144]

Dans ce contexte, ces travaux de thèse se focalisent sur le développement d'un multi-capteurs de gaz à oxydes métalliques semi-conducteurs intégrables dans une électronique pour réaliser un nez électronique communicant. Ce dispositif mesurera et enverra des informations par transmission sans fil ainsi que des valeurs d'indice sur la qualité de l'air intérieur dont l'objectif final sera de :

- Contrôler la ventilation dans les bâtiments.
- Réduire la consommation énergétique dans les bâtiments.
- Alerter en cas d'une mauvaise qualité d'air intérieur.

Les informations récoltées par les capteurs et les nez électroniques sont destinées en premier lieu aux occupants et aux visiteurs des bâtiments, des bureaux et des salles d'enseignement au sein de l'université Paul Sabatier à travers une application téléphonique de neOCampus. En deuxième lieu, elles sont adressées aux gestionnaires et aux responsables du projet neOCampus et de l'université pour suivre et surveiller la qualité de l'air intérieur afin de mieux suivre et piloter la gestion technique des bâtiments et de prendre les décisions nécessaires face à des événements de pollution de l'air intérieur.

La démarche scientifique relative à la réalisation du nez électronique, sujet de notre, étude est établie comme suit :

- Tout d'abord, nous présenterons les avancées actuelles des multi-capteurs MOS, en mettant l'accent sur les progrès portant sur les plateformes chauffantes et les avancées des matériaux des couches sensibles (mélange entre les MOS et les bicouches) tout en montrant l'intérêt d'utiliser ces compositions pour la détection des gaz cibles.
- Ensuite, nous détaillerons les différentes caractéristiques des couches sensibles afin de choisir, les plus adaptées pour notre application. Ceci sera fait en précisant les techniques d'analyse multi variées employées pour améliorer la sélectivité, la sensibilité, la stabilité et la reproductibilité des multi capteurs, ainsi que les protocoles de fonctionnement optimisés et leurs modes opératoires.
- Enfin nous décrivons la partie électronique responsable de la commande des multi capteurs, capable de contrôler la température de fonctionnement des capteurs, l'alimentation de la couche sensible, la récupération des données mesurées et l'envoi des signaux sans fils au serveur des données de neOCampus.

L'ensemble multi capteurs et la carte électronique représentent le nez électronique de notre application de contrôle de la qualité de l'air dans les locaux de l'université Paul Sabatier. Ce nez électronique doit être intégré dans l'architecture des capteurs connectés de l'infrastructure « neOCampus » appelé « sensOCampus », présenté dans la **Figure 24**, dans le but d'assurer un bon fonctionnement, un bon acheminement des signaux et des données vers les serveurs avec une bonne fiabilité du transfert des données.

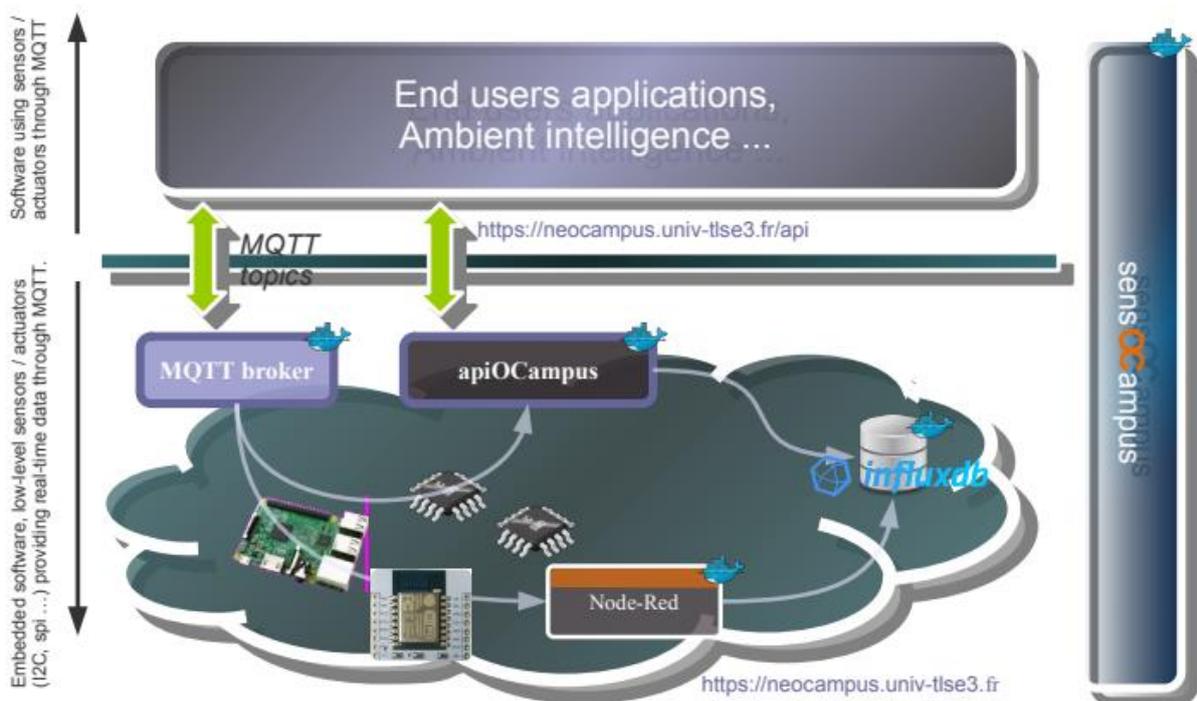


Figure 24 : Architecture des capteurs connectés « sensOCampus » [145]

- L'élément principal du nez électronique est un multi capteur de gaz capable de détecter des traces des polluants gazeux (formaldéhyde, le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone) dans l'air intérieur.
- Les capteurs fonctionnent d'une façon continue avec deux modes : isotherme et dynamique.
- Les mesures prises chaque 1 minute, doivent être corrélées avec les données de l'hygrométrie et de la température afin d'affiner l'information sur la qualité de l'air intérieur envoyée.
- Les données liées à la qualité de l'air intérieur doivent être exploitées et accessibles facilement et d'une manière directe par tout utilisateur de « noOCampus ».
- Selon la norme NF ISO 16000 [146] le nez électronique doit être placé dans un endroit dans lequel la position assise de l'occupant de la pièce (bureau ou salle d'enseignement) est normale. Il doit donc être placé à une hauteur maximale de 1,50 m, en évitant les endroits où il sera exposé au soleil, à proximité des systèmes de chauffage ou de ventilation.

Conclusion Chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu les principaux enjeux relatifs au contrôle de la qualité de l'air intérieur dans les bureaux et dans les salles d'enseignement. Compte tenu des enjeux, nous avons mis l'accent sur les différents polluants gazeux et leurs seuils de détection et les différentes sources d'émission. Nous avons fini cette partie en établissant les principaux contaminants et les gaz cibles de notre étude.

Ensuite, nous avons décrit l'approche de l'opération scientifique neOCampus ayant principalement pour but l'amélioration de la qualité de vie des usagers sur le campus Paul Sabatier, y compris la qualité de l'air intérieur.

En deuxième lieu, nous avons présenté les principales techniques de mesure et les équipements de détection de gaz. Ces équipements tels que la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse sont précis, fiables, sensibles et sélectifs. En revanche, ils sont volumineux et très coûteux et nécessitent bien souvent des protocoles opératoires relativement lourds.

Nous avons aussi rappelé les technologies existantes des capteurs de gaz telles que les capteurs optiques, les capteurs à photo ionisation, les capteurs électrochimiques et les capteurs semi-conducteurs à oxydes métalliques (MOS).

Après avoir fait quelques comparaisons de quelques caractéristiques, nous nous sommes orientés vers la technologie basée sur les capteurs MOS pour notre application de « nez électronique ». Ces capteurs présentent plusieurs avantages : la miniaturisation, la possibilité d'intégration dans des systèmes portatifs et la compatibilité avec la microélectronique ce qui diminue leur coût de fabrication.

En troisième lieu, nous avons brièvement rappelé la structure technologique des capteurs MOS en exposant les parties essentielles de ces capteurs tels que les différentes plateformes chauffantes et les principales couches sensibles existantes dans la littérature comme sur le marché des capteurs de gaz.

Nous avons fini ce chapitre par une présentation du nez électronique tel que nous le concevons pour notre l'application.

Chapitre II

Description des capteurs de gaz à oxydes métalliques de notre étude

I. Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différentes technologies de détection des gaz, en mettant en exergue les technologies dédiées au contrôle de la qualité de l'air intérieur, et adaptables avec les systèmes portables et les nez électroniques.

Nous avons fait une comparaison des performances et des caractéristiques des systèmes de détection de gaz pour notre application de contrôle de la qualité de l'air intérieur. Nous avons ainsi pu déterminer que les multi-capteurs de gaz semi-conducteurs à oxydes métalliques ont un fort potentiel pour produire des capteurs miniaturisés à bas coût et capables de détecter plusieurs gaz en même temps.

Pour ces raisons, nous avons retenu cette technologie pour développer notre application en raison de ses performances élevées et de sa capacité d'intégration dans un système portable communicant et avec une faible consommation énergétique.

Dans le premier chapitre, nous avons également montré que les capteurs de gaz MOS se composaient de deux éléments essentiels : la plateforme chauffante et la couche sensible d'oxydes métalliques.

Les plateformes chauffantes existent sous plusieurs formes telles que les plateformes en céramique et les plateformes sur substrat silicium avec membrane isolante fermée ou suspendues.

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons les plateformes silicium avec membrane fabriquées au LAAS. Puis nous justifions notre choix du dispositif final après une étude comparative entre deux architectures différentes d'électrodes de mesures. Nous prendrons en compte des paramètres comme la compatibilité avec la résistivité des différents matériaux sensibles, les différents modes de fonctionnement (pulsé, continu) et la stabilité de la structure au cours du temps.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous intéresserons aux oxydes métalliques. Nous présenterons les méthodes de synthèse des différentes couches sensibles développées pour notre application. Dans ce contexte, nous présenterons les méthodes de synthèses des nanoparticules SnO₂, CuO et WO₃, conçues au LCC ainsi que les associations binaires et ternaires de ces oxydes. Le mélange de poudres d'oxydes ou le dépôt de 2 oxydes superposés (bicouches) nous permettront de créer des homo-jonction de type N-N et/ou des hétérojonctions P-N.

II. Plateformes chauffantes du LAAS

Depuis quelques années, les travaux antérieurs à cette thèse, dans l'équipe MICA du LAAS, ont permis de faire évoluer la technologie des plateformes chauffantes sur membranes fermées afin d'optimiser leurs performances à la fois thermomécaniques et thermoélectriques [53] [147] [148]. Ce type de structures est représenté par une membrane déposée sur un substrat silicium, puis qui est libérée complètement par une ouverture en face arrière par une gravure soit humide soit sèche par RIE/DRIE (Deep reactive Ion Etching) [149], [150]. La **Figure 25** montre un exemple de cette structure.

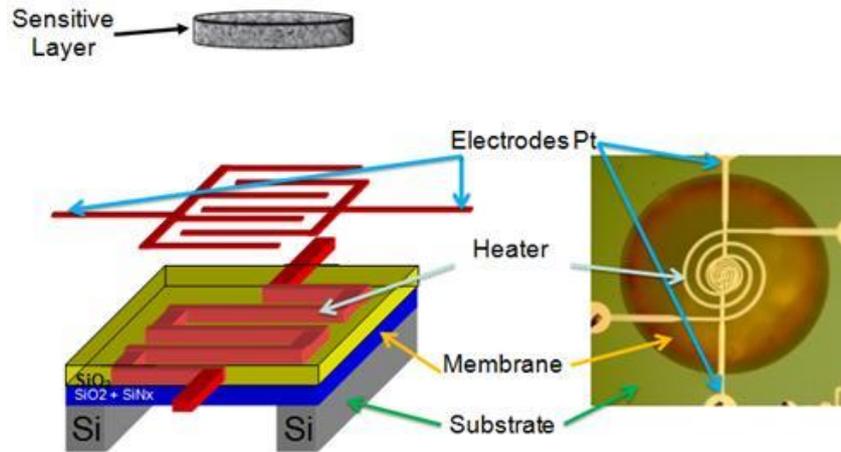


Figure 25 : Exemple d'une plateforme chauffante sur membrane fermée

Cette structure permet d'obtenir une membrane fermée robuste présentant des contraintes mécaniques résiduelles plus faibles (<20MPa) en comparaison avec celles obtenues sur les membranes suspendues. Elle permet de supporter le système de chauffage et de mesure constitué par des électrodes métalliques ainsi que des couches d'oxydes métalliques de différentes épaisseurs (de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns) sans engendrer, par leur déformation, de fissures ou de décollement de celles-ci.

Ce type de membranes permet aussi de supporter les hautes températures jusqu'à 600°C, ce qui convient pour le domaine de fonctionnement des différents oxydes métalliques utilisés pour nos capteurs de gaz. Une telle structure permet aussi un mode de fonctionnement dynamique du capteur (changement cyclique et rapide des puissances électriques appliquées) avec une modulation rapide des températures de la couche sensible compte tenu de la très faible inertie thermique de ce type de membrane (<50ms sur la pleine échelle de température).

Le principal point faible de cette architecture par rapport aux structures à membrane suspendue, est une moins bonne homogénéité de températures dans la zone active, ce qui se traduit, à température égale, par une augmentation de la consommation énergétique du dispositif d'un facteur 10. Cependant, l'homogénéité de la température sur la zone centrale de nos plateformes reste suffisante (20°C sur un rayon de 200µm) [147] avec une consommation maximale de 55mW à 500°C. A ce jour, malgré un coût de fabrication plus élevé (lié à la gravure face arrière) et une consommation plus élevée, nous considérons que la structure avec une membrane fermée sur silicium reste le meilleur candidat pour les micros capteurs de gaz miniaturisés embarqués ; étant robustes, mécaniquement stables avec un coût de fabrication et une consommation raisonnables, cette structure sera notre choix pour la suite de nos travaux de thèse.

II.1 La membrane :

a- Matériaux

Elle représente l'élément principal de la plateforme chauffante en termes de performances électro et thermomécaniques car elle joue le rôle d'un support pour le système de chauffage et de mesure (« heater » et « sense »), isolée thermiquement du substrat en silicium. Cette isolation thermique permet la diffusion de la majorité de la chaleur produite par le « heater » à la couche sensible ce qui permet d'atteindre les températures de fonctionnement très élevées avec une faible puissance consommée et d'éviter la perte thermique par conduction [151]. Pour atteindre cet objectif, il faut trouver un bon compromis entre la forme géométrique, les dimensions et l'épaisseur de la membrane.

La membrane est réalisée avec des matériaux diélectriques tels que le dioxyde de silicium (SiO₂) et le nitrure de silicium (SiN_x) [151].

Le SiO₂ est obtenu par une croissance sur silicium par oxydation thermique sous O₂ et vapeur d'eau dans un four à 1000°C. Ensuite, le SiN_x est déposé sur le SiO₂ par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [152].

Des études précédentes [151], [153], [147], [53] ont été faites pour optimiser les épaisseurs des deux couches, dont l'objectif est de trouver un bon compromis entre une épaisseur minimale pour avoir une faible consommation énergétique et une épaisseur maximale pour avoir une bonne stabilité mécanique. D'après ces études, les bonnes épaisseurs sont de 0.8µm pour le SiO₂ et de 0.6µm pour le SiN_x (x=1.2). Lors de chaque procédé réalisé, il est nécessaire de vérifier ces épaisseurs et les contraintes mécaniques de la membrane, grâce à une étape de caractérisation avant et après dépôt de cette bicouche avec un ellipsomètre et un profilomètre mécanique est indispensable. Le premier outil, nous permet de vérifier les épaisseurs déposées alors que le deuxième nous permet de contrôler le stress résiduel de la membrane.

b- Géométrie

Afin de minimiser les contraintes et les déformations multimodales, les travaux de thèse de Pamela Yoboue [53] ont permis d'optimiser la géométrie de cette plateforme chauffante notamment en réalisant une membrane circulaire plutôt que carrée.

La **Figure 26-a** montre les courbes de déflexion en fonction de différentes tensions appliquées sur la résistance chauffante (qui représente différentes températures de fonctionnement) d'une membrane carrée **Figure 26-b** et d'une autre circulaire **Figure 26-c**.

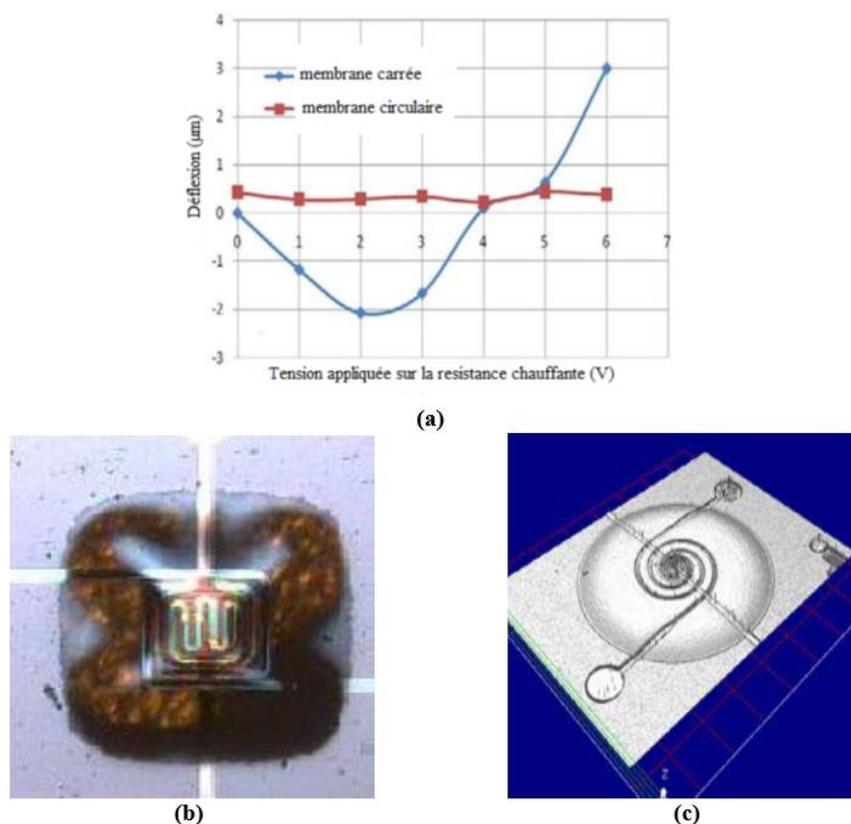


Figure 26 : Présentation de : a) la courbe de déflexion en fonction de la tension appliquée sur la résistance chauffante d'une : b) membrane rectangulaire, c) une membrane circulaire [53]

Cette comparaison nous indique que, à température équivalente, la membrane de forme circulaire présente une bien moindre déformation sur toute sa surface ce qui est plus favorable pour la tenue mécanique de la future couche sensible.

Le diamètre de cette membrane est de 1200 μm , un bon compromis pour d'une part bien isoler thermiquement la zone centrale (zone active du capteur) et d'autre part pour garder une bonne tenue thermomécanique.

II.2 L'électrode chauffante (heater) :

La résistance chauffante a pour but d'amener la couche sensible du capteur à sa température de fonctionnement afin de catalyser les réactions chimiques d'adsorption et de désorption des molécules gazeuses à détecter. Elle est située au centre de la membrane et doit assurer une certaine homogénéité de température sur une surface maximale. D'après la littérature, pour atteindre une température maximale avec une bonne homogénéité ($DT < 20^\circ\text{C}$), la surface de la résistance chauffante doit être inférieure au 1/3 de la surface de la membrane [149].

a- Matériaux

La plupart des oxydes métalliques utilisés pour la détection des gaz fonctionnent à des températures élevées (de 150°C jusqu'à 600°C). Afin d'atteindre cet objectif, les matériaux des électrodes chauffantes doivent résister à des hautes températures, rester stables au cours du temps, supporter des transitions rapides entre des hautes et des basses températures lors du fonctionnement en mode dynamique. Il existe plusieurs matériaux répondant à de tels besoins tels que le polysilicium [154], ou des métaux tels que le platine (Pt), le tungstène (W) qui ne doivent pas s'oxyder dans la plage de température de fonctionnement.

Le polysilicium, bien que facile à utiliser en microélectronique, n'est plus beaucoup utilisé compte tenu de sa dérive au cours du temps dès 450°C . Aujourd'hui, les résistances chauffantes sont réalisées à base de métaux réfractaires. Les métaux réfractaires comme le platine ont une résistance stable au cours du temps, Ils peuvent atteindre des températures élevées allant jusqu'à 600°C , couvrant ainsi les températures de fonctionnement de la plupart des oxydes métalliques [155]. De plus, les métaux nobles sont insensibles aux attaques physiques et chimiques réalisées lors du procédé technologique. Cependant, ce métal présente une faible adhérence sur les surfaces de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, il est donc nécessaire de pré-déposer une couche d'accrochage pour améliorer l'adhérence du platine. Parmi les matériaux employés comme couche d'adhérence on trouve le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le tantale (Ta) le titane (Ti) etc... [155].

Afin de choisir le meilleur adhérent pour une électrode en platine, il faut qu'il présente la plus faible diffusion dans le métal d'électrode de chauffage pour ne pas modifier la résistance finale du « heater » et les températures applicables souhaitées. A haute température, à partir de 400°C , le chrome comme l'aluminium, sont diffusés fortement dans le platine ce qui introduit du stress dans ce métal [155], alors que le titane [72] [156] ne diffuse dans ce métal qu'à partir de 550°C , ce qui explique sa forte utilisation comme matériau d'accroche pour le platine.

b- Géométrie

L'électrode chauffante peut exister sous différentes géométries telles qu'en spirale circulaire [53] (**Figure 27-a**) en rectangulaire (**Figure 27-b**) [149], [148], en serpentín rectangulaire [70] (**Figure 28-a**) ou en forme parallèle avec des bras opposés [154] (**Figure 28-b**).

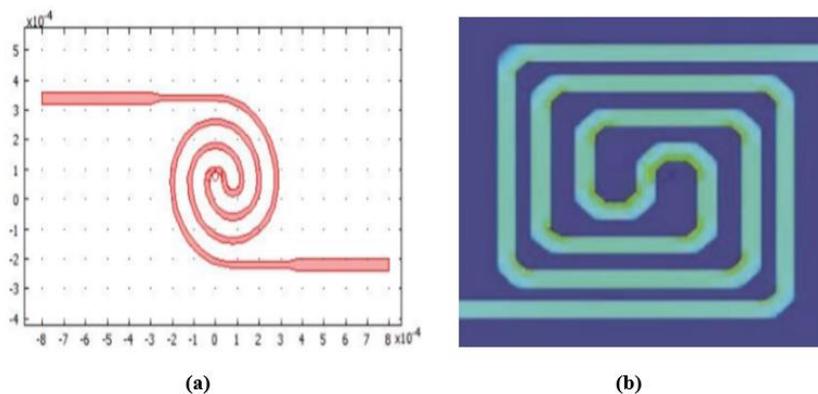


Figure 27 : Géométrie d'une électrode chauffante en spirale : a) circulaire [53], b) rectangulaire [153]

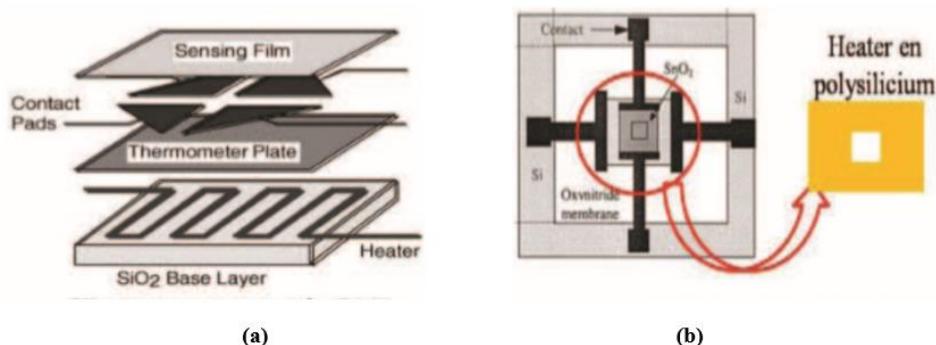


Figure 28 : Géométrie d'une électrode chauffante de forme rectangulaire : a) en serpentins [70], b) parallèle avec des bras opposés [154]

En comparant ces différentes géométries et d'après les études faites par Habib Chalabi [148], Pamela Yoboue [53] et Nicolas Dufour [147] dans le cadre de leurs travaux de thèses, l'électrode avec la forme en spirale circulaire en platine avec une couche d'accrochage en titane représente le meilleur choix d'une électrode chauffante. En effet, ce type révèle un bon compromis entre l'homogénéité de température et la puissance électrique consommée.

II.3 L'électrode sensible (sense) :

L'électrode sensible est généralement déposée, soit au-dessus de l'électrode chauffante, soit en interdigité avec ce dernier. Ces deux électrodes sont dans tous les cas isolés électriquement par une couche de passivation. Elle sera présentée dans le paragraphe suivant. Cette électrode sensible, qui est composée de deux parties symétriques et discontinues, a pour but de réaliser un contact électrique avec la couche sensible pour son alimentation et sa mesure. Ce contact électrique assure la connexion entre les deux parties constitutives de l'électrode sensible afin de mesurer le changement de la résistivité des oxydes métalliques lors d'une modification d'une ambiance gazeuse.

Cette électrode, doit être un bon conducteur dans le but d'assurer le transfert des charges de la couche d'oxyde métallique vers un circuit électrique compatible qui reçoit le signal électrique mesuré. De plus, elle doit être stable au cours du temps pour ne pas influencer les mesures et supporter en même temps des températures de fonctionnement élevées sans causer de diffusion dans la couche sensible.

a- Matériaux

Comme le « heater », les électrodes sensibles doivent être réalisées avec des matériaux qui résistent et qui supportent des températures élevées, puisqu'ils vont être exposés à la même température de

fonctionnement. Les matériaux ou les métaux constitutifs des électrodes sensibles doivent présenter une bonne conduction ainsi que de bonnes propriétés électriques. Aussi, ils doivent être stables au cours du temps dans les différentes conditions de fonctionnement, citons par exemple : l'application d'un mode de fonctionnement dynamique avec des transitions de température rapides. Comme pour le « heater », le platine est le métal d'électrode de choix le plus utilisé pour sa stabilité au cours du temps et sa résistance à l'oxydation.

b- Géométrie

L'électrode sensible peut présenter différentes géométries pour s'adapter aux différentes résistivités des couches sensibles et pour être compatible avec la géométrie de l'électrode « heater ». Ces électrodes sensibles sont soit de forme parallèle (**Figure 29-a**) [157], de forme rectangulaire inter-digitée (**Figure 29-b**) [158], ou en spirale circulaire inter-digitée de forme arrondie (**Figure 30**) [159].

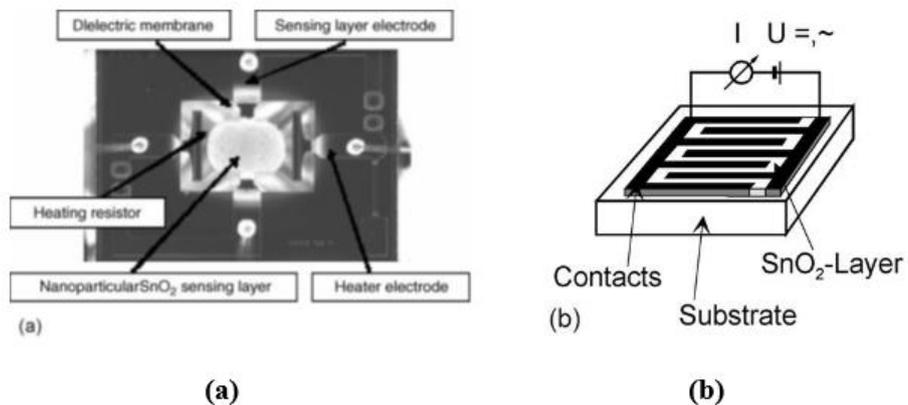


Figure 29 : Exemples d'électrodes sensibles : (a) parallèles [157], et (b) inter digitées rectangulaire [158]

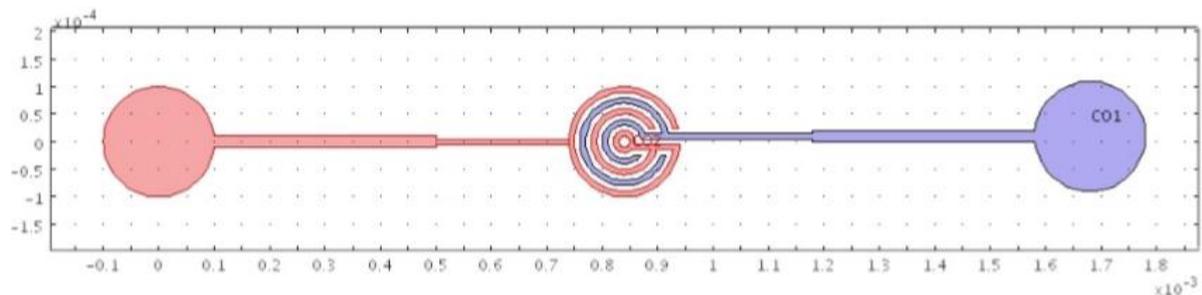


Figure 30 : Exemples d'une électrode sensible inter-digitée de forme arrondie [159]

Il existe aussi d'autres formes géométriques plus complexes avec plusieurs électrodes dans la même structure (**Figure 31**) ce qui permet d'avoir plus d'informations et forme un système avec de multiples électrodes de mesure.

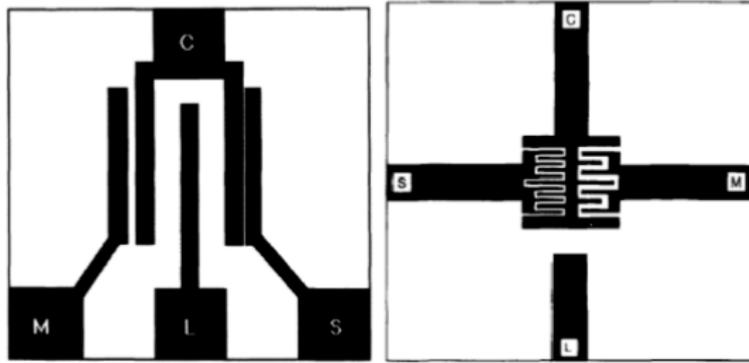


Figure 31 : Exemple de multiples électrodes de mesure [159]

Il est important de bien choisir la forme géométrique de l'électrode sensible pour atteindre une efficacité de mesure pour la sensibilité et de la sélectivité du capteur. En effet, cette électrode est responsable de la circulation du courant dans la couche sensible. En se basant sur les différents paramètres suivants : l'espacement inter-électrode, la surface de l'électrode, sa forme, sa position par rapport au « heater » ainsi que la surface de contact adéquate avec la couche sensible, nous pouvons déterminer le meilleur système de « sense ».

II.4 Passivation

Comme nous l'avons présenté précédemment, les électrodes chauffantes et les électrodes sensibles doivent être séparées électriquement afin d'éviter tout dysfonctionnement électrique : court-circuit ou apparition des courants de fuites, qui peuvent influencer les mesures de la résistance ou l'application de la température souhaitée.

Cette couche permet aussi de protéger le « heater » et de l'encapsuler afin de limiter les pertes de chaleur. Ainsi, on assure une stabilité de la température de surface sur la zone active.

Cette couche de passivation est composée d'une couche de 700nm de SiO₂ déposé par un procédé basse température : le PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Après un rappel des différents composants d'une plateforme chauffante sur membrane, nous présenterons dans le paragraphe suivant, les plateformes chauffantes de notre étude.

III. Plateformes chauffantes de l'étude

Le développement des plateformes chauffantes au LAAS a commencé en 1995 avec la thèse Cifre de Stéphane Astié (1995-1998) portant sur les membranes en oxynitride de silicium déposé par PECVD dans le cadre du laboratoire de recherche commun avec Motorola en 1995. Le développement des plateformes a continué jusqu'à aujourd'hui dans le cadre de plusieurs travaux de thèses. Ces plateformes chauffantes sur membrane ont une structure générique compatible avec les différentes techniques de dépôt des couches d'oxydes métalliques comme par exemple la sérigraphie et le jet d'encre pour les couches épaisses, le spin coating, la PVD et la CVD pour des couches minces.

Parmi les dernières générations réalisées au LAAS, deux sont à ce jour utilisées :

- **La structure 1** : Elle est caractérisée par sa membrane circulaire et comprend deux niveaux de métallisations en Ti/Pt : l'une en serpentín circulaire pour le heater et l'autre pour les électrodes de mesure circulaires et interdigitées, superposées et séparées par une couche de passivation.

La **Figure 32** montre la structure de cette plateforme.

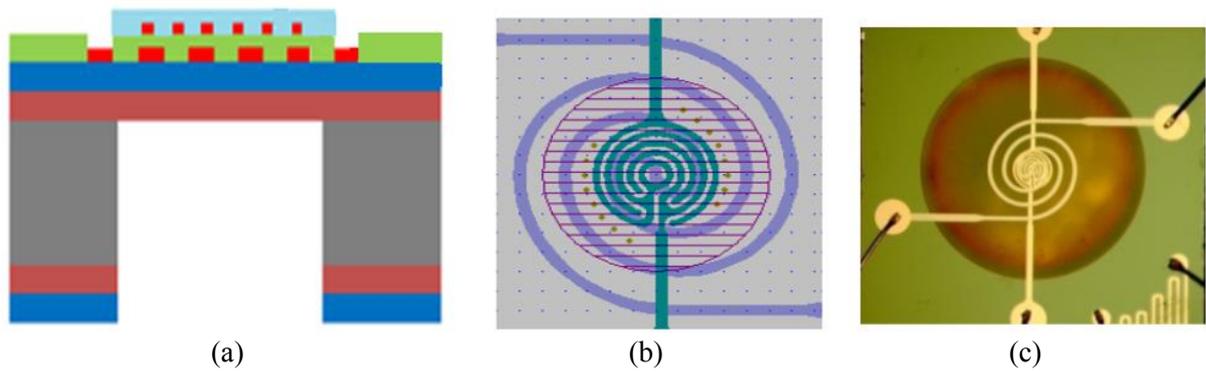


Figure 32 : Exemple de la plateforme chauffante développée au LAAS avec des électrodes de mesure et de chauffage superposées en forme d'un serpentín circulaire (structure 1) : a) vue en coupe, b) vue en dessus, c) photo réelle

- **La structure 2** : Dans le but de minimiser les étapes de procédé technologique et donc le coût de fabrication, cette nouvelle structure consiste à mettre les deux électrodes (heater et sense) sur un même niveau, en les espaçant de $20\mu\text{m}$ au minimum, puis on dépose une couche de passivation sur l'ensemble. Une ouverture localisée de la passivation au centre de la membrane sur l'électrode sensible est faite afin de permettre un contact avec la couche de l'oxyde métallique qui sera déposée par-dessus. La **Figure 33** montre cette structure.

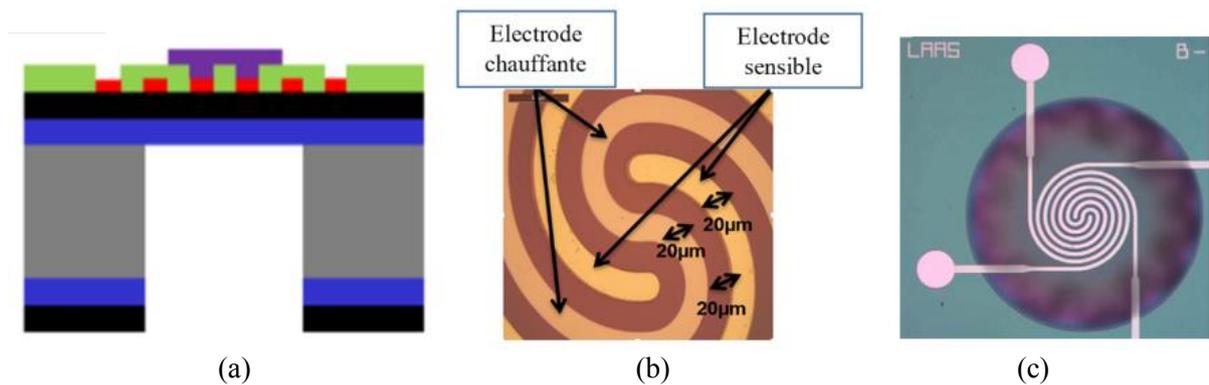


Figure 33 : Exemple la plateforme chauffante développée au LAAS avec des électrodes de mesure et de chauffage inter digitées en spirale circulaire (structure 2) : a) vue en coupe, b) vue en dessus, c) photo réelle

Il est bien entendu possible de décliner cette technologie, aussi bien sur les deux structures précédentes, en une version multi-capteurs avec quatre capteurs dans la même puce (**Figure 34**).



Figure 34 : Exemple d'un multi capteur développé au LAAS

Ces deux types de plateformes multi-capteurs ont été réalisés pour cette étude. Le premier type est basé sur la structure 1 réalisée avec les électrodes (de chauffage et de mesure) superposées (**Figure 35–a**) alors que le deuxième a été basé sur la structure 2 comprenant deux électrodes inter digitées situées sur un même niveau (**Figure 35–b**).

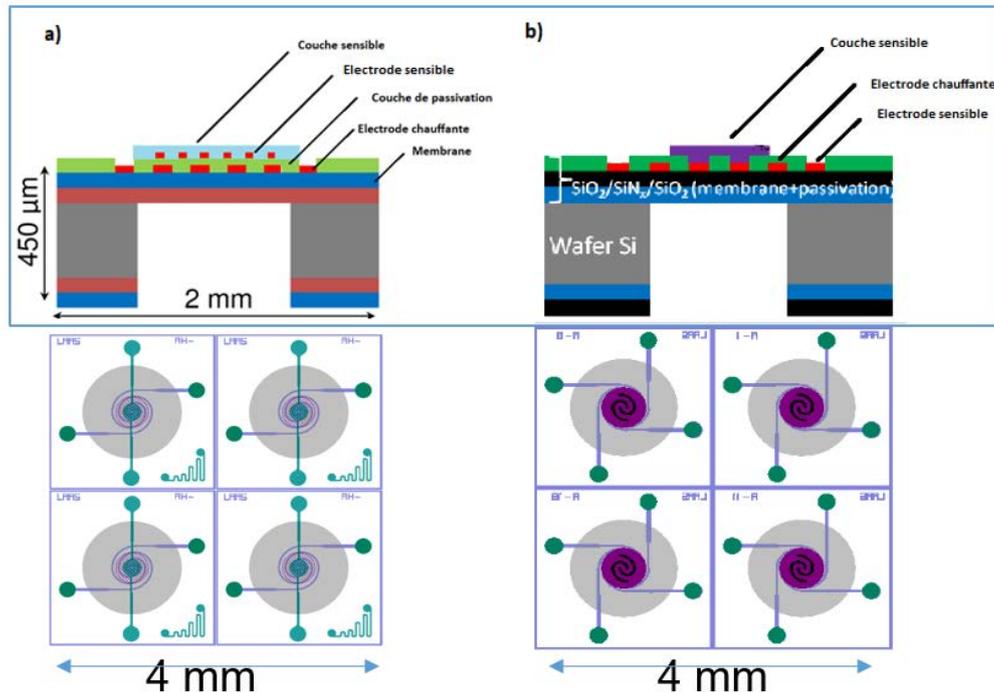


Figure 35 : Schémas d'une plateforme chauffante avec : a) des électrodes superposées (structure 1), b) et des électrodes inter digitées au même niveau (structure 2) [147]

IV. Choix de notre technologie :

Parmi les deux structures de plateformes développées au LAAS décrites précédemment, nous avons dû faire un choix sur celle la plus adaptée à notre cahier des charges. Pour justifier notre choix, nous avons réalisé une pré-étude portant sur deux paramètres importants :

- La surface de contact entre l'électrode sensible et la couche d'oxyde métallique ainsi que l'espacement entre les deux parties discontinues du « sense »
- Le vieillissement de la couche sensible au cours du temps (nous avons également regardé l'effet de différents types de stockage : sous air libre, sous N₂, sous air et sous tension permanente)

Nous avons détaillé cette étude dans l'**Annexe 1** afin de montrer la pertinence de notre sélection entre ces deux architectures en adéquation avec nos matériaux sensibles, présentés dans la partie suivante.

En se basant sur ces résultats (**Annexe 1**), la plateforme chauffante avec la technologie des électrodes superposées (**structure 1**) et séparées par une couche de passivation, présente les meilleures performances pour le fonctionnement de nos capteurs de gaz (**Figure 36**) réalisés avec des poudres d'oxydes métalliques mélangées dans une pâte de sérigraphie élaborée par le LCC. Cette approche aboutit à un dépôt épais (quelques µm) de matériaux généralement très résistifs. C'est donc la technologie que nous retenons pour la suite de nos travaux pour des raisons de robustesse, de stabilité et d'adéquation de la géométrie des électrodes avec nos matériaux.

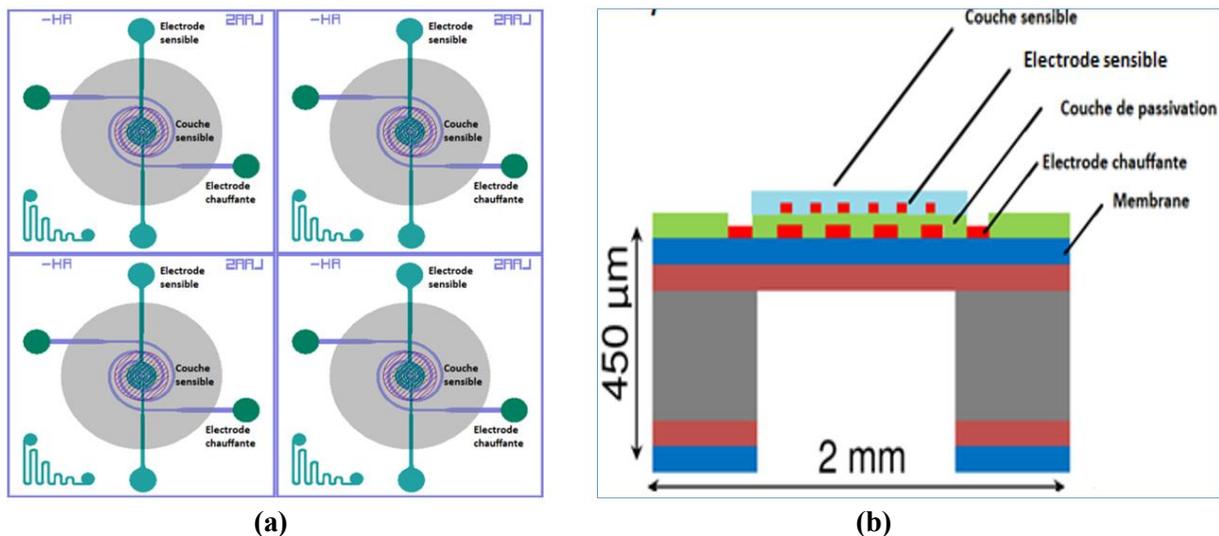


Figure 36 : Plateforme multi capteur : a) vu de face, b) vu de coupe

En effet :

- C'est la plus adaptée à la détection des matériaux les plus résistifs ce qui peut être le cas pour le WO_3 par exemple. En effet, même si le volume de matériau sondé est plus grand sur la structure 2, la structure 1 comprend un nombre de doigts inter-digités plus important et avec un espacement 3 fois plus resserré.
- Les tests de stabilité et de reproductibilité sont bien meilleurs sur la structure 1 avec des sensibilités au CO également meilleures par rapport à la structure 2 (avec un matériau sensible identique).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons les différents oxydes métalliques conçus dans l'équipe NOS (Nanochimie Organisation et Capteurs) du LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) qui seront ensuite utilisés dans les travaux de la thèse.

V. Oxydes métalliques

Dans le premier chapitre, nous avons exposé d'une manière générale quelques oxydes métalliques utilisés pour la détection des gaz polluants. Dans cette partie, nous présenterons les méthodes de synthèse des oxydes métalliques qui ont été choisis pour notre application de nez électronique. Ces oxydes métalliques sont des nanoparticules de SnO_2 , de CuO et de WO_3 , ils ont été synthétisés au LCC par l'équipe NOS.

Une nouvelle approche dite de « bicouches » associant ces oxydes métalliques a été aussi développée dans le cadre de cette thèse. Le but de ces associations est de caractériser les différents types de jonctions afin d'étudier leurs effets sur la détection des polluants gazeux pour différents modes de fonctionnement. On espère par ces approches obtenir une meilleure sélectivité des capteurs pour les des gaz à détecter.

Ces oxydes métalliques ont été conçus sous forme de poudres et mises sous forme de pâtes de sérigraphie (mélange de la poudre avec un liant organique). Ces pâtes sont déposées localement sur la plateforme chauffante de chaque capteur. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons la synthèse de fabrication des poudres de SnO_2 , de CuO et de WO_3 ainsi que la méthode de la réalisation des bicouches et la préparation des mélanges binaires pour cette approche.

V.1 Dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain est un oxyde métallique de type N, sensible à plusieurs gaz oxydants comme réducteurs à des faibles concentrations de l'ordre de quelques ppm et quelques ppb selon le gaz détecté. C'est un matériau stable au cours du temps.

Au LCC, le SnO₂ est synthétisé sous forme des nanoparticules. L'avantage des nanomatériaux est de présenter un rapport surface / volume favorable pour l'absorption des espèces gazeuses à leur surface. Pour augmenter la réponse du capteur il est important de pouvoir bénéficier de grandes surfaces réactionnelles apportées par des nanoparticules d'oxydes métalliques [160].

Les nanoparticules du SnO₂ ont été obtenues par la réaction de quantités contrôlées d'eau (8 équivalents molaires) sur le précurseur de bis(diméthylamido) étain (II) [(Sn((NMe)₂)₂)₂] en présence de dodécylamine (C₁₂H₂₇N) (DDA) (10 équivalent molaire). La solution a été laissée 4 jours sous air synthétique à température ambiante dans un pilulier afin d'obtenir des nanoparticules de Sn₂O₃(OH)₂ se présentant sous forme d'une poudre blanche. (**Figure 37**).

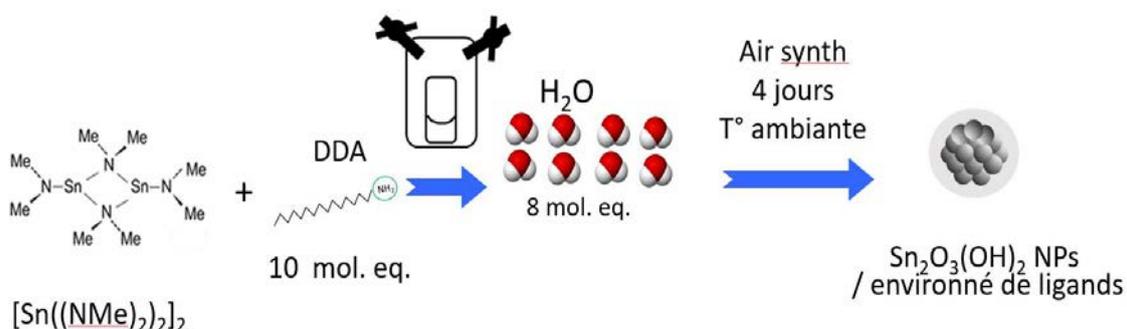


Figure 37 : Représentation schématique de la synthèse des nanoparticules Sn₂O₃(OH)₂

Cette poudre a été lavée par THF pour éliminer les ligands en excès avant de la calciner en four sous air ambiant à 350 °C ou 500°C pour former le SnO₂ (voir **Figure 38**). La poudre calcinée est directement utilisée pour faire une pâte de sérigraphie pour les capteurs à base de SnO₂.

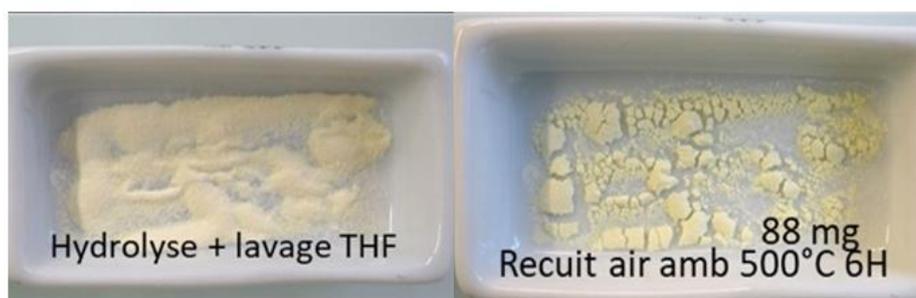


Figure 38 : Poudre des nanoparticules Sn₂O₃(OH)₂ lavée par THF avant et après recuit

La caractérisation par diffraction des rayons X de cette poudre a été faite avant et après recuit à 500 °C. Avant calcination, la phase présente est l'oxo-hydroxyde d'étain Sn₃O₂(OH)₂ (**Figure 39**). Après calcination sous air on ne retrouve que la phase cassitérite du SnO₂.

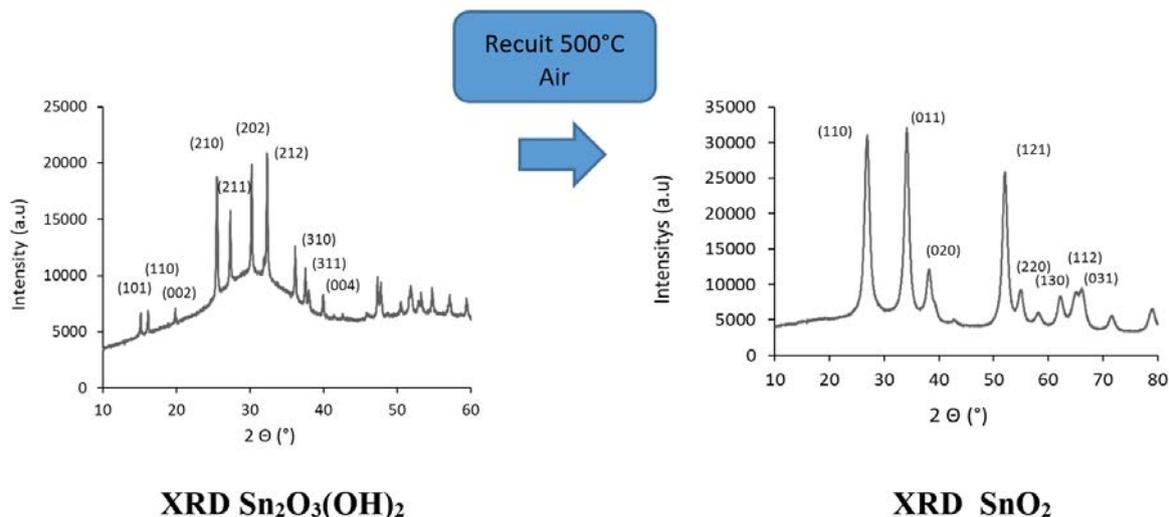


Figure 39 : Caractérisation de la poudre $\text{Sn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ et SnO_2 par diffraction des rayons X avant et après recuit et comparaison des tailles de grains à partir de DRX

Les nanoparticules du SnO_2 ont été observées par MEB à différents grossissements, les photos obtenues sont présentées dans la **Figure 40**.

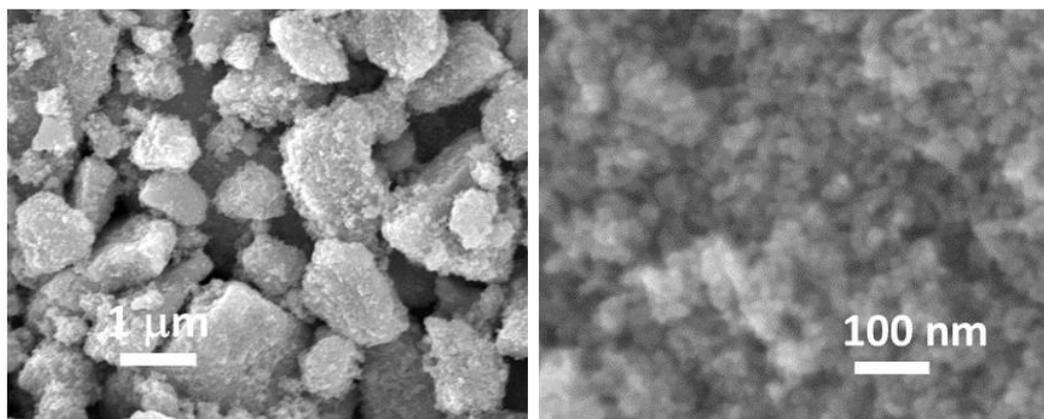


Figure 40 : Images MEB de nanoparticules de SnO_2

On voit que la poudre se présente sous forme d'agglomérats de taille de l'ordre de quelques microns. Chaque agglomérat est lui-même constitué de l'assemblage de nanoparticules inférieures à 10 nm de diamètre.

V.2 Oxyde de cuivre II (CuO)

L'oxyde de cuivre II (CuO) est un matériau de type P, il est utilisé dans les applications de détection des gaz polluants et dangereux dans l'air intérieur. La synthèse des nanoparticules de cet oxyde métallique a été faite au LCC. Le protocole de cette synthèse est décrit par Justyna Jonca et al. [128].

Une approche métal-organique a été utilisée pour la préparation de cet oxyde métallique présentant des nanoparticules de petite taille. Ces nanoparticules du CuO ont été obtenues par le mélange du précurseur amidinate de cuivre (CuAmd) et de 16 équivalents molaires d'octylamine (OA) sous une pression de 0,5 bar de dioxygène à température ambiante pendant 24 heures. L'excès d'OA dans le milieu est ensuite éliminé par plusieurs étapes successives de lavage par du THF et précipitation par centrifugation La

Figure 41 montre le schéma de réaction de l'amidinate de cuivre avec l'OA dans les conditions présentées ci-dessus et les nanoparticules du CuO obtenues.

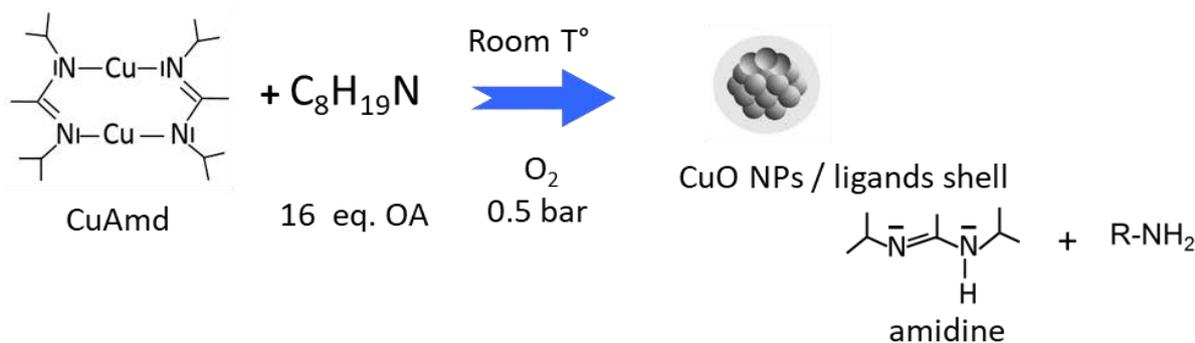


Figure 41 : Schéma de réaction de l'amidinate de cuivre avec l'OA dans des conditions d'air ambiant et pression atmosphérique ambiante et les nanoparticules de CuO obtenus

Cette poudre est utilisée pour faire des pâtes de sérigraphie pour les capteurs de gaz à base de CuO, ou pour la mélanger avec d'autres poudre d'oxydes métalliques tels que du SnO₂ ou du WO₃.

La poudre de CuO obtenue a été caractérisée par microscopie électronique à transmission TEM, la microscopie électronique à balayage MEB et par diffraction des rayons X sur poudre (DRX).

La **Figure 42** montre les diagrammes de DRX.

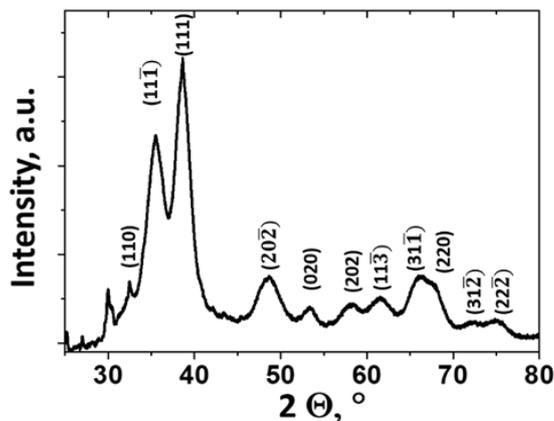


Figure 42 : Diffraction des rayons X sur poudre de CuO (structure monoclinique)

Les images MEB montrent que la poudre de CuO est constituée d'agglomérats de taille micronique (**Figure 43**). Comme pour le SnO₂, chaque agglomérat est lui-même constitué d'un assemblage de nanoparticules de très faible taille. Ces nanoparticules sont mises en évidence en dissolvant dans un solvant organique un peu de poudre et en déposant une goutte de cette solution sur une grille de microscopie TEM.

La **Figure 43-b** montre une assemblée de nanoparticules de CuO de très petite taille (environ 6 nm de moyenne).

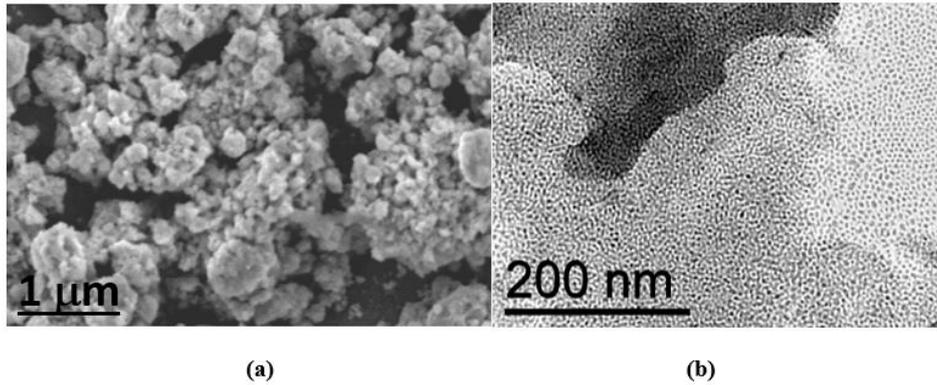


Figure 43 : Image d'une poudre de CuO : a) en microscope électronique à balayage (MEB) et b) en microscope électronique en transmission (TEM)

V.3 Synthèse de l'oxyde de tungstène WO₃

Le trioxyde de tungstène WO₃ est un oxyde métallique couramment employé pour la détection de gaz sur capteurs MOS. C'est un oxyde de type N comme le SnO₂. Le WO₃ est obtenu au LCC par voie aqueuse selon une procédure décrite dans la littérature [161] [162].

Une solution aqueuse de tungstate de sodium Na₂WO₄ est transformée en acide tungstique H₂WO₄ lors de son élution à travers d'une résine échangeuse d'ions. L'acide H₂WO₄ polymérise spontanément en solution sous 48H environ et donne lieu à la formation de plaquettes d'acide polytungstique insolubles dans l'eau et de couleur jaune. La polymérisation du H₂WO₄ peut être fortement ralentie par la présence d'éthanol dans le milieu réactionnel.

La Figure 44 illustre le procédé de synthèse utilisé.

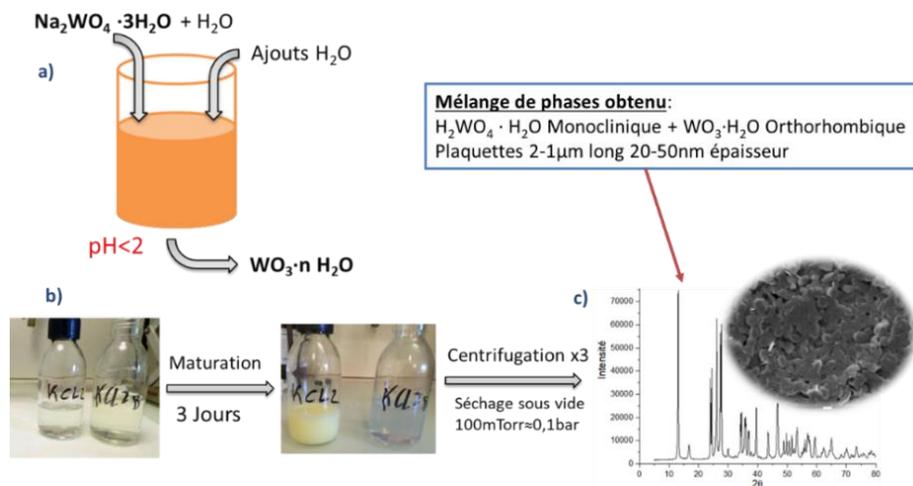


Figure 44 : a) Procédé de synthèse des plaquettes de WO₃·nH₂O (n= 1 ou 2) grâce à une colonne échangeuse d'ions. b) Maturation des solutions avec éthanol (flacon de droite) et sans éthanol (flacon de gauche). c) DRX du H₂WO₄ obtenu et images MEB des plaquettes obtenues

La Figure 45 montre une suspension de plaquettes de H₂WO₄ dans l'eau.



Figure 45 : Suspension de plaquettes de H_2WO_4 dans l'eau

La suspension de plaquettes d'acide polytungstique H_2WO_4 est ensuite centrifugée et lavée deux fois à l'eau afin de stopper la polymérisation et éliminer le H_2WO_4 n'ayant pas encore polymérisé, puis une lavée une dernière fois à l'éthanol afin de permettre un séchage aisé sous vide primaire.

La poudre obtenue est constituée de plaquettes de H_2WO_4 et de $H_2WO_4 \cdot H_2O$ de 1 μm de long et de 50 nm d'épaisseur comme illustré sur les images MEB (voir **Figure 46**).

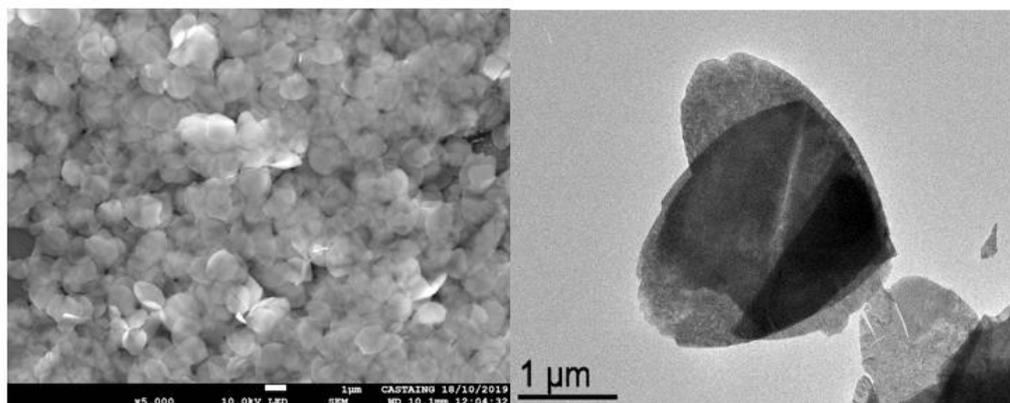


Figure 46 : Image MEB des plaquettes de H_2WO_4

La poudre est ensuite passée au four sous air à 450°C pendant 2 heures (5°C/min). Ce traitement produira une déshydratation et une transformation topotactique du H_2WO_4 en WO_3 monoclinique (voir **Figure 47**).



Figure 47 : Poudre de WO_3 après recuit à 450°C

Les DRX et les images MEB présentés dans la **Figure 48** montrent cette transformation de phase et l'état des plaquettes après traitement.

On constate que la morphologie 2D des plaquettes est préservée après le traitement thermique malgré une légère agrégation des plaquettes.

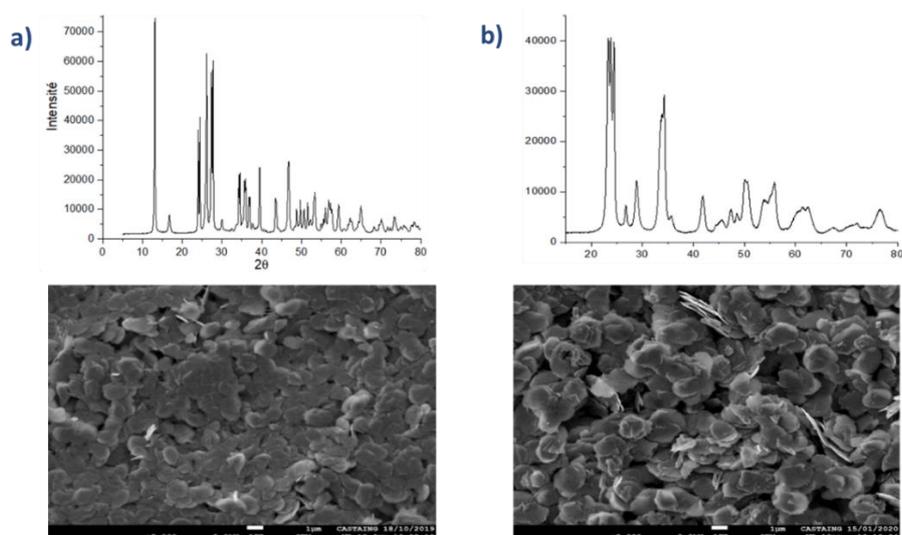


Figure 48 : a) DRX du H_2WO_4 et images MEB de la poudre montrant les plaquettes. b) DRX après traitement thermique sous air, phase WO_3 monoclinique et l'image MEB de la poudre

V.4 Approche des bicouches d'oxydes métalliques

Les mélanges bicouches d'oxydes métalliques sont de plus en plus étudiés en raison de l'intérêt pour les hétérojonctions type P-N et les homo-jonctions N-N pour les propriétés des capteurs de gaz. Au LCC, des nouvelles approches des mises en forme par association de bicouches (superposition de 2 couches sensibles différentes composées par deux matériaux ou par un matériau et un mélange binaire d'oxydes métalliques) ont été étudiées. Dans ce cadre, différentes combinaisons ont été préparés dans le but d'améliorer la sélectivité, la sensibilité et la stabilité des capteurs.

Nous proposons de préparer une variété des mélanges de MOS, en jouant sur la composition du mélange (binaire), sur la quantité en pourcentage de masse de chaque oxyde métallique existante dans le mélange ou sur le type de jonction (hétérojonction P-N ou homo-jonction N-N). Ces différentes variétés sont obtenues à partir des poudres d'oxydes préalablement préparées. Les poudre ont ensuite été mélangées à des liants organiques de la société ESL (proportion massique environ 30% de liant pour 70% de poudre) afin de préparer des pâtes de sérigraphie destinées au dépôt sur des plateformes chauffantes de capteur de gaz.

Les capteurs préparés sont présentés dans le tableau ci-dessous et classés selon plusieurs critères.

Tableau 10 : Récapitulatif des couches sensibles préparées par le LCC

Nature de la couche sensible	Type de la couche sensible	Type de porteur	Composition de la couche sensible	Composition en% de masse
Unitaire	Un mono oxyde métallique	N	SnO_2	100%
			WO_3	100%
		P	CuO	100%
Bicouche	Binaire	Hétéro-jonction type P-N	SnO_2/CuO	50%-50%
		Homo-jonction type N-N	SnO_2/WO_3	50%-50%
	Ternaire	Hétéro-jonction type P-N	SnO_2/WO_3-CuO	Bicouche avec un mélange binaire de WO_3-CuO (50%-50%)

VI. Préparation des capteurs

Après avoir fait le choix de la plateforme chauffante et la préparation des différentes couches sensibles nous allons caractériser les capteurs pour la détection des gaz cibles définis précédemment. Nous présenterons dans cette partie les étapes à suivre afin d'obtenir des capteurs prêts à être utilisés sur banc du test.

Ces étapes commencent par :

- La préparation des plateformes chauffante en salle blanche, en réalisant les différentes briques du procédé technologique de fabrication :
 - Sur un substrat en silicium on dépose, avec PECVD, la membrane diélectrique en bicouche $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$.
 - Puis on dépose l'électrode chauffant en platine avec une couche fine d'accrochage en Titane.
 - Ensuite une couche de passivation en SiO_2 est déposée sur la métallisation.
 - Gravure chimique pour libérer les contacts métalliques
 - Dépôt de l'électrode de mesure en platine et avec la couche d'accrochage en titane.
 - La dernière étape de ce procédé consiste à réaliser une gravure profonde (DRIE/RIE) sur face arrière pour libérer la membrane.

Ces différentes étapes sont présentées dans la **Figure 49**.

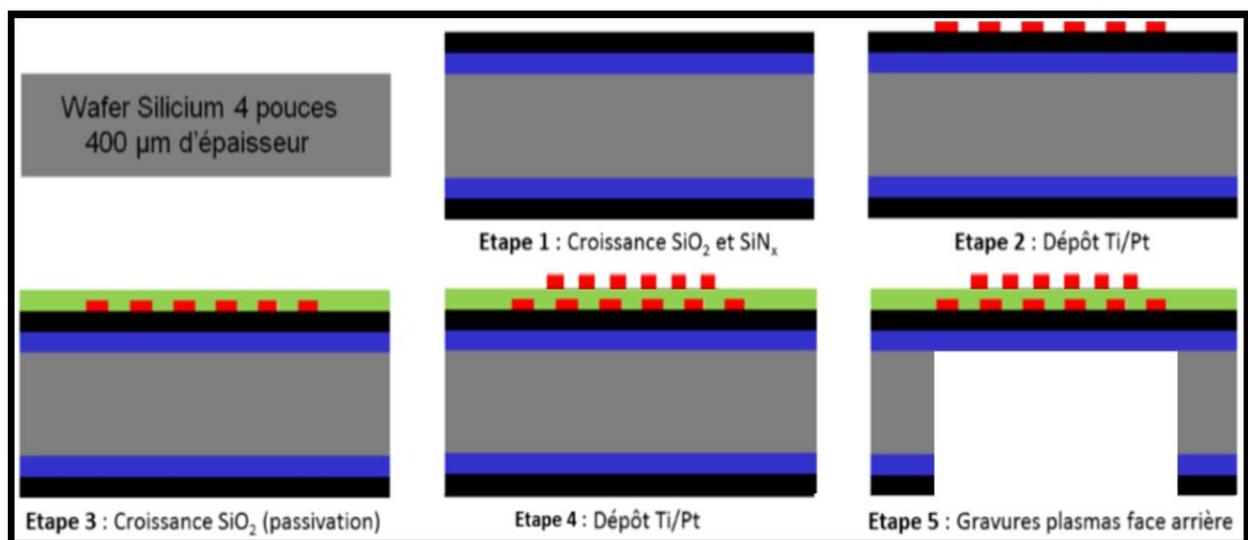


Figure 49 : Différentes étapes du procédé technologique de fabrication d'un capteur de gaz du LAAS

Après la préparation des capteurs sur un wafer en silicium nous faisons la découpe de ce dernier en micro puce (multi capteurs avec quatre cellules sur chacune des puces ou cellules mono capteur). Une fois les puces découpées, nous faisons leur montage sur un boîtier T08 : collage manuel de la puce avec une colle Epoxy HE70-Type A/Type B et bonding avec fil d'or de 25 microns d'épaisseur à l'aide de la Micro soudeuse KnS 4526 (Voir **Figure 50**).



Figure 50 : Micro soudeuse KnS 4526

La dernière étape de la préparation des capteurs est le dépôt localisé des couches sensibles des oxydes métalliques au centre de la plateforme chauffante. Le dépôt de la pâte de sérigraphie au LCC se fait manuellement et sous binoculaire avec un outil adapté respectant l'intégrité de la membrane du capteur (Voir Figure 51).

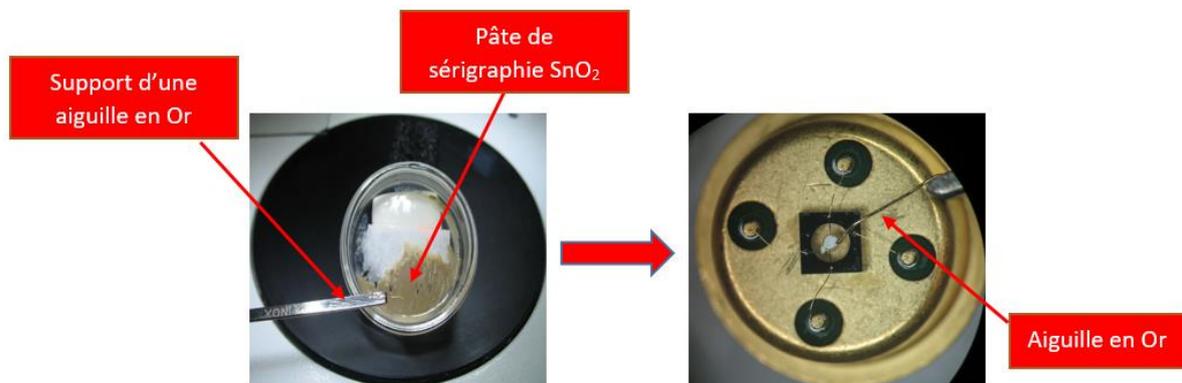


Figure 51 : Exemple de dépôt manuel d'une pâte de sérigraphie d'un oxyde métallique sur une plateforme chauffante avec une aiguille en Or

Une fois cette étape réalisée, le capteur ou multi capteur est finalement prêt pour être caractérisé sous banc de test.

Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre II, nous avons fait un descriptif détaillé du capteur de gaz à semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques utilisés dans ces travaux de thèse. Dans ce descriptif, nous avons fait dans un premier temps, un rappel des différentes structures de base de ce type de capteurs et les différents oxydes métalliques utilisés ainsi que leurs synthèses de fabrication et les différentes associations des MOS proposées dans le cadre de cette thèse.

Concernant la structure de base, nous nous sommes focalisés sur la structure comprenant une plateforme chauffante sur membrane déposée sur un substrat en Silicium, qui fait l'objet de notre étude, tout en justifiant notre choix. Nous avons ensuite décrit les éléments constitutifs de cette plateforme chauffante en exposant à chaque fois les géométries existantes et les matériaux utilisés en précisant à la fin de chaque partie le choix fait pour nos capteurs.

Nous avons déterminé notre choix final du multi-capteur avec la technologie des électrodes de chauffage et de mesure superposées. En effet, l'utilisation de la structure choisie est justifiée par les résultats d'une étude comparative entre deux technologies, qui détermine la meilleure entre elles en termes de stabilité au cours du temps.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté les différents oxydes métalliques faisant l'objet de notre étude. Dans ce contexte, nous avons détaillé la synthèse de fabrication de chacun, ainsi que les différentes associations des MOS proposées pour les caractériser dans le but d'obtenir des couches sensibles performantes dédiées à la détection des polluants gazeux dans l'air intérieur.

A la fin de ce chapitre, nous avons décrit les différentes étapes de la préparation des multi-capteurs de gaz.

Chapitre III

Caractérisation et performances des capteurs

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la description du capteur de gaz semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques qui fait l'objet de notre étude en mettant l'accent sur les avancées actuelles et les dernières générations de ce type de capteurs conçus et fabriqués au LAAS. Nous avons ensuite justifié la sélection de notre choix en se basant sur les caractéristiques de la plateforme chauffante, des électrodes de mesure et de chauffage et des oxydes métalliques à intégrer.

Ces capteurs miniaturisés ou multi-capteurs sont dédiés à être intégrés dans un système portable communicant. Ils représentent l'unité de base pour la réalisation de notre « nez électronique » permettant le contrôle de la qualité de l'air intérieur.

Après avoir préparé les capteurs avec leurs différentes couches sensibles comme présenté dans le chapitre précédent, une étape essentielle se présente : la caractérisation des performances sous gaz. Il est important de décrire ces tests avec les conditions de mesure en laboratoire pour bien analyser les réponses des capteurs sous atmosphère contrôlée. Ces essais doivent également « simuler » les conditions réelles mais bien entendu de manière très simplifiée. Cette caractérisation permet aussi, d'élaborer un protocole de test spécifique pour chaque couche sensible afin d'obtenir une réponse optimisée (en termes de sensibilité et de sélectivité) mais aussi pour réduire la consommation énergétique du système.

Pour ce faire, nous avons utilisé, tout au long de cette thèse, un banc de dilution de gaz disponible au LAAS. Ce banc a été développé et amélioré au cours du temps depuis quelques années pour répondre aux différentes conditions de tests en essayant de les rendre optimales.

Dans ce troisième chapitre, nous allons d'abord présenter les différentes parties matérielle et logicielle du banc de test semi-automatique utilisé.

Dans la deuxième partie, nous présenterons les différents protocoles de tests appliqués, en mettant en exergue les plus adaptés pour notre application. Ces derniers seront ensuite appliqués sur les différents capteurs (ayant différentes couches sensibles) dans le but d'évaluer leurs performances.

Dans la troisième partie, nous présenterons les résultats des différents tests de caractérisation tout en tenant compte de la spécificité de chaque couche sensible et en présentant les différentes techniques utilisées pour le traitement des données multi-variées.

Nous achevons ce chapitre par une synthèse comparative des résultats qui nous amènera à faire les choix les plus adéquats des couches sensibles et de leur protocole de fonctionnement optimal répondant à nos besoins. Les paramètres pris en compte pour ce choix sont les suivants : la sensibilité aux gaz, la sélectivité, la stabilité au cours du temps et la reproductibilité.

II. Description du Banc de test

Le banc de dilution des gaz du LAAS (**Figure 52**) a été réalisé et développé par les services techniques du laboratoire dans le but de pouvoir caractériser des mono et des multi capteurs de gaz conductimétriques sous atmosphères contrôlées (mélanges gazeux injectés en contrôlant les concentrations, contrôle du flux total, contrôle de l'humidité relative et de la température de la chambre de mesure ...).

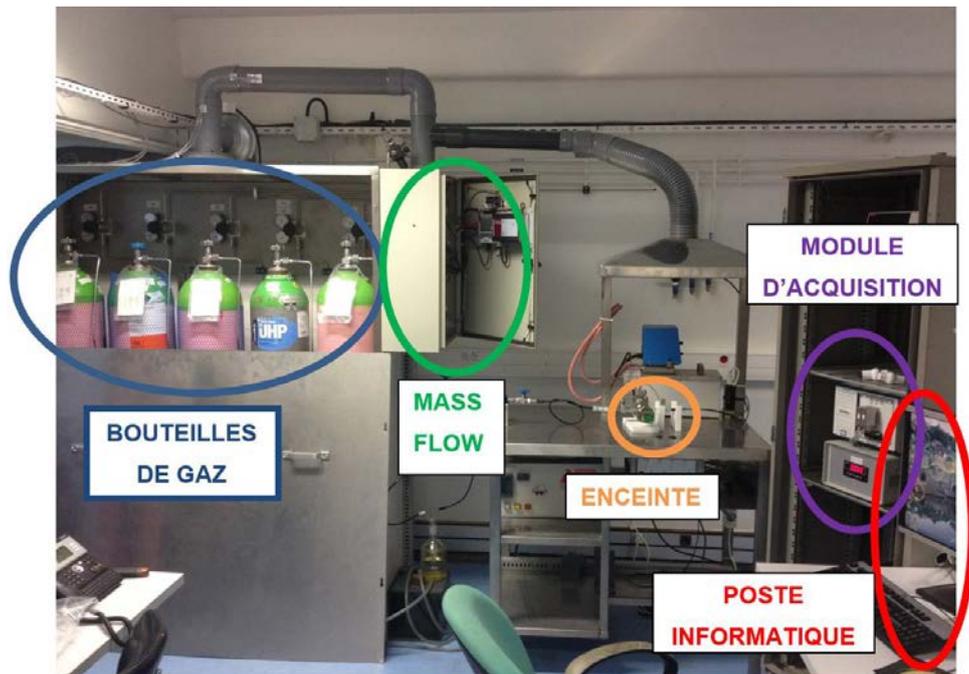


Figure 52 : Banc de dilution de gaz du LAAS

Par l'intermédiaire de l'interface utilisateur de ce banc (développée sous LabwindowsCVI), nous pouvons également agir sur les capteurs par des contrôles fins de la température de chauffage appliquée, de l'alimentation des couches sensibles, de la mesure des variations de la conductivité qui peuvent varier entre quelques Kilo Ohms et quelques Méga Ohms. Aussi, il nous permet d'enregistrer les mesures à différentes vitesses d'acquisition et sur une longue durée de fonctionnement (plusieurs heures à quelques dizaines d'heures).

Ce banc de test semi-automatique, se compose essentiellement de deux parties, matérielle et logicielle, qui seront présentées dans les paragraphes suivants.

II.1 Partie Matérielle

La partie matérielle du banc de test contient une partie mécanique et une partie électronique.

II.1.1 Partie fluidique :

Elle se compose essentiellement d'une armoire d'alimentation de gaz qui contient 5 bouteilles en format B50 parmi lesquelles une d'air synthétique pur 6.0 (gaz référent ou gaz vecteur). Cette armoire de gaz contient nos gaz cibles définis et présentés dans le chapitre 1, à savoir : (Voir **Annexe 2**)

- Une bouteille d'Acétaldéhyde C_2H_4O d'une concentration de 1 ppm dans l'air (avec 80 % d'azote et de 20 % d'oxygène).
- Une bouteille de Formaldéhyde CH_2O d'une concentration de 20 ppm dans l'azote.
- Une bouteille de dioxyde d'azote NO_2 d'une concentration de 1 ppm dans l'air .
- Une bouteille de monoxyde de carbone CO d'une concentration de 200 ppm dans l'air.
- Une bouteille d'air synthétique pur avec 80 % d'azote et de 20 % d'oxygène

Ces bouteilles sont reliées à des tuyaux en inox qui font la liaison avec des détendeurs puis des débitmètres massiques (Mass-flow controllers) (MFC) de la marque Brooks (Voir **Annexe 3**) (voir

Figure 53). De chaque côté des MFC, nous pouvons voir une vanne d'isolation manuelle en amont et une vanne électropneumatique en aval ainsi que des clapets anti-retour. La ligne d'air pur se divise en deux : une ligne pour de l'air sec et une autre pour de l'air humidifié grâce à un bulleur.



Figure 53 : Armoire de distribution des gaz

Le mélange gazeux se retrouve ensuite dans une chambre de mesure : une cellule de test sphérique en verre d'un volume de 250 ml avec une entrée et une sortie de gaz bien étanche. Elle contient aussi deux ouvertures, la première permet le passage du support de capteurs de gaz à caractériser et la deuxième est dédiée pour le support d'un capteur de température et d'humidité (**Figure 54**). La sortie d'air de cette cellule est branchée à un débitmètre afin de contrôler le flux total passé dans cette chambre de mesure et de détecter d'éventuelles fuites. (Voir **Annexe 4**)

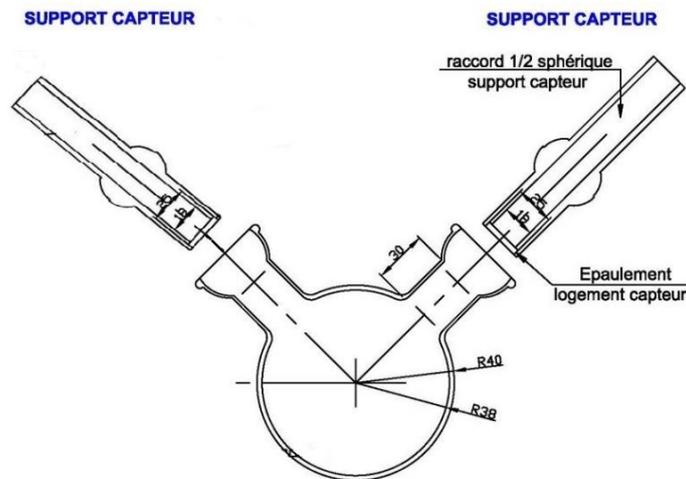


Figure 54 : Cellule de test

L'ensemble du banc de test (essentiellement la partie mécanique) est placé sous extraction permanente d'air qui sert à aspirer d'éventuelles fuites de gaz toxiques (Voir **Annexe 2**).

II.1.2 Partie électronique :

La partie électronique du banc de test est composée d'un module d'acquisition des données PXI (**PCI eXtensions for Instrumentation**) de « National Instrument » avec deux cartes d'acquisition des données constituées de 4 SMU chacune, sachant que pour un multi-capteur avec 4 puces, nous avons besoin de 8 SMU (deux par puce, un pour le contrôle du « heater » et un pour le contrôle du « sense »). La **Figure 55** montre ce module d'acquisition des données avec ses deux cartes et leur connecteur.



Figure 55 : Module d'acquisition des données PXI

Ce module est commandé à distance par un PC à travers une liaison USB. Les capteurs de gaz caractérisés sont également reliés au module PXI par câbles USB (1 câble par capteur). Il est alors possible de générer les signaux nécessaires pour plusieurs fonctionnalités parmi lesquelles on cite :

- Le contrôle des capteurs
- L'application des tensions sur le « heater » permettant sa montée en température
- L'alimentation de la couche sensible par l'application d'un courant « I_s »
- La réalisation des mesures de la résistance des couches sensibles « R_s »
- Le renvoi des résultats au PC.

Par ailleurs, le capteur Sensirion SHT15 [163] (Voir **Annexe 5**) délivre directement à une carte d'acquisition du PC sous format numérique, les valeurs de la température et de l'humidité de la chambre de mesure. Les différentes mesures seront ensuite récupérées et sauvegardées dans ce PC afin de les traiter a posteriori.

L'ensemble des parties du banc du test sont commandées par ce poste informatique à travers une interface Homme-Machine.

Dans la partie suivante, nous présentons cette interface et ses fonctionnalités.

II.2 Partie Logicielle

La partie logicielle, développée au LAAS, est représentée par une interface programmée en « **Labwindows CVI** » qui sert à automatiser le banc de dilution de gaz. A partir de cette interface informatique, nous pouvons piloter l'ensemble des éléments matériels du banc, fluide comme électronique. La **Figure 56** montre la configuration de cette interface.

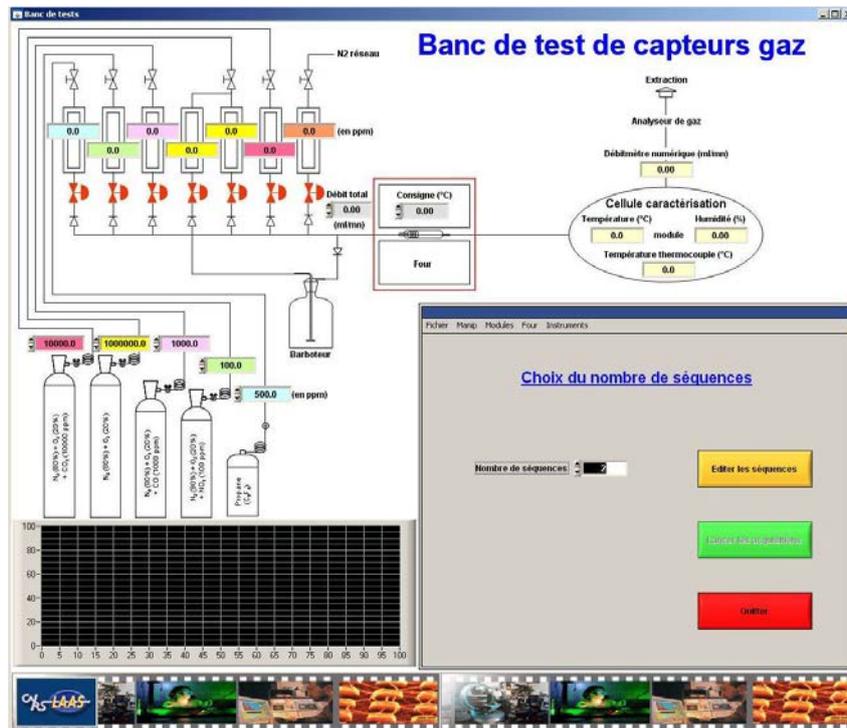


Figure 56 : Configuration de l'interface graphique de pilotage du banc de dilution de gaz

A l'aide de cette interface graphique, nous pouvons définir :

- Le choix des capteurs de gaz à caractériser (4 capteurs au maximum par expérience)
- Le débit total
- Le déroulement des injections de gaz dans la cellule du test (appelé « séquence ») et leurs durées
- Le choix des concentrations à appliquer par séquence
- Le choix du taux d'humidité relative par séquence
- L'alimentation de la résistance chauffante « heater » en mode isotherme ou en mode dynamique (alimentation en tension à partir de la puissance choisie)
- L'alimentation de la couche sensible (alimentation en courant)
- La période d'échantillonnage
- L'enregistrement ou pas des mesures par séquence

L'enregistrement des données est effectué à la fin de chaque séquence dans un fichier CSV. Dans ce fichier, nous obtenons les valeurs mesurées de la résistance des couches sensibles à l'aide du SMU (Signal Measurement Unit) ainsi que tous les paramètres et les caractéristiques du test (temps, numéro des séquences, tensions, courants de mesure, courant de heater, humidité et température de la chambre de mesure, débit total, etc...).

A la fin de chaque test nous récupérons l'ensemble des fichiers enregistrés (un fichier pour chaque capteur avec un fichier descriptif de l'expérience afin de les traiter soit avec un tableur (excel, origin, ...) soit avec un logiciel de traitement de données dédié sous Matlab par exemple suivant la complexité du traitement (normalisation, sensibilité, analyse multi-variée, ...).

Après avoir présenté les différentes parties du banc de test du LAAS et leurs fonctionnalités, nous nous intéresserons maintenant à la caractérisation des nos capteurs de gaz et plus précisément aux différents protocoles de test possibles.

III. Protocole des Tests

Dans cette partie, nous commencerons par la présentation des deux modes de fonctionnement thermique, isotherme et dynamique, appliqués sur le « heater » ainsi que les différents profils de chauffés possibles. Cette présentation s’instaure dans l’optique de choisir un protocole de fonctionnement optimal pour chaque couche sensible choisie. Ensuite, nous présenterons les résultats majeurs des différentes couches sensibles et le profil thermique optimal pour chaque oxyde métallique.

Selon la littérature, les capteurs de gaz à semi-conducteurs à base d’oxydes métalliques ont une large gamme de détection de polluants gazeux dans l’air intérieur. Citons comme exemple, un capteur MOS avec une couche de SnO₂ qui a le pouvoir de détecter une grande majorité des gaz oxydants et réducteurs à différents niveaux de concentrations, ce qui fait de lui un capteur non-sélectif. Dans le but d’améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs MOS face aux gaz cibles présentés précédemment, nous allons jouer sur le protocole de mise en chauffe de chaque oxyde métallique et son mode de fonctionnement. Ceci sera déterminé tout en observant l’effet de chaque température de chauffe et de chaque mode de fonctionnement sur l’amplitude de la réponse des capteurs d’une part et sur leur sélectivité d’autre part.

Concernant les modes de fonctionnements pour l’alimentation de la résistance chauffante, il en existe deux dans la littérature : le mode isotherme et le mode dynamique avec modulation des températures.

III.1 Mode de fonctionnement isotherme

Le mode de fonctionnement isotherme, appelé aussi continu, consiste à fixer une température de fonctionnement unique et constante tout au long du test. Cette température du « heater » est obtenue grâce à l’application d’une puissance électrique constante sur la résistance chauffante. Chaque valeur de température est l’image de la puissance électrique appliquée sur le « heater ». Concernant les capteurs utilisés dans cette thèse, nous nous sommes basés sur des valeurs de températures précédemment résumées dans la thèse de Nicolas Dufour [147]. Des mesures sous caméra Infra Rouge (mesures IR) et des simulations sous Comsol Multiphysics ont été faites sur la résistance chauffante afin de déterminer l’image en température de chaque puissance électrique appliquée sur le « heater » (**Figure 57**) [164].

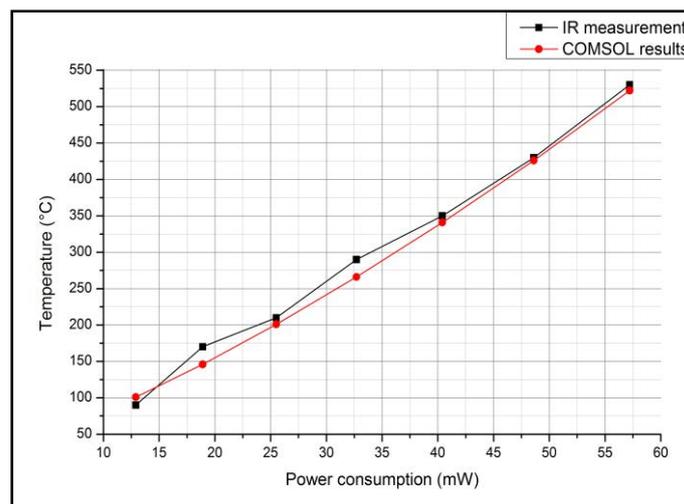


Figure 57 : Température de chauffage en fonction de la puissance appliqué sur le « heater » [164]

Dans le cadre de ces travaux de thèse, la température maximale à appliquer sur les plateformes chauffantes se limitera à 500°C couvrant ainsi le domaine du fonctionnement des oxydes métalliques utilisés.

A l'application d'une température constante tout au long du test, nous réussissons à cerner le comportement de la couche sensible lorsqu'elle est soumise à différentes ambiances gazeuses. Ce comportement, est lié à plusieurs paramètres parmi lesquels on cite : la température de chauffe, la valeur de l'humidité, le type de la couche sensible et son épaisseur et la nature du gaz injecté. En fonction de ces paramètres, il existe une seule température optimale pour chaque oxyde métallique à un gaz donné où l'amplitude de la réponse est maximale [165]. Bien choisir cette température de fonctionnement pourrait être un facteur essentiel pour l'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité du capteur.

L'un de nos objectifs dans cette thèse est d'étudier ce mode de fonctionnement optimal et de l'appliquer sur les couches sensibles présentées dans le chapitre 2, dans le but d'extraire les résultats majeurs liés à ce mode et de réussir à améliorer la sélectivité des capteurs MOS. Les différents résultats seront présentés dans la suite de ce chapitre.

III.2 Mode de fonctionnement dynamique (modulation de température)

Le mode de fonctionnement dynamique est un mode qui se base sur la modulation de la température de chauffe appliquée sur le « heater » par l'intermédiaire d'une puissance électrique. En effet, cela consiste à faire varier la puissance de manière cyclée ou périodique de manière à faire varier la sensibilité du capteur au cours du temps.

Dans la littérature, plusieurs types de profils périodiques existent : sinusoïdal, triangulaire, carré ou encore avec une succession de paliers différents. C'est sur ce dernier type de profil que nous avons travaillé, dans la continuité des recherches menées au LAAS.

Le profil dynamique opté au début du test est gardé tout au long de l'expérience dans le but d'évaluer les performances des capteurs sous différentes ambiances gazeuses en modulant la température. Dans le cas d'une modulation par paliers, il existe aussi plusieurs profils tels que :

- **Un profil en escalier descendant** en commençant par l'application d'une haute température égale à 500°C arrivant ensuite jusqu'à 100°C par un pas de 100°C (Voir **Figure 58 - a**).
- **Un profil en escalier montant** tout en commençant par l'application d'une basse température égale à 100°C, arrivant ensuite jusqu'à 500°C par un pas de 100°C (Voir **Figure 58 - b**).

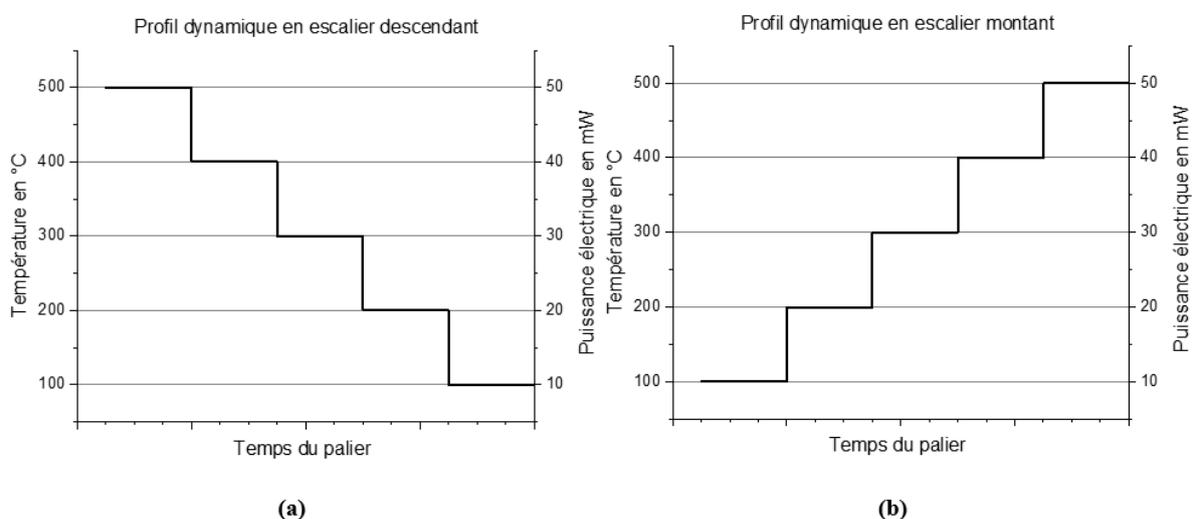


Figure 58 : Profil dynamique : a) en escalier descendant, b) en escalier montant

Ces profils permettent de suivre l'évolution de la résistance de la couche sensible en passant d'une haute température décroissante ou croissante tout en couvrant les températures intermédiaires (200, 300 et 400°C). Par ailleurs, chaque palier peut avoir une durée qui peut aller de 500ms (voire moins) à la minute (voire au-delà).

- **Un profil avec des pulses descendants**, en partant d'une température de référence égale à 500°C passant à 400°C puis remontant à la température de référence, tout en suivant le même séquençement pour les autres températures (300°C, 200°C et à 100°C) par un pas de 100°C (Voir **Figure 59- a**).
- **Un profil avec des pulses montants**, en partant d'une température de référence égale à 100°C passant à 200°C puis descendant à la température de référence, tout en suivant le même séquençement les autres températures (300°C, 400°C et à 500°C) par un pas de 100°C (Voir **Figure 59 - b**).

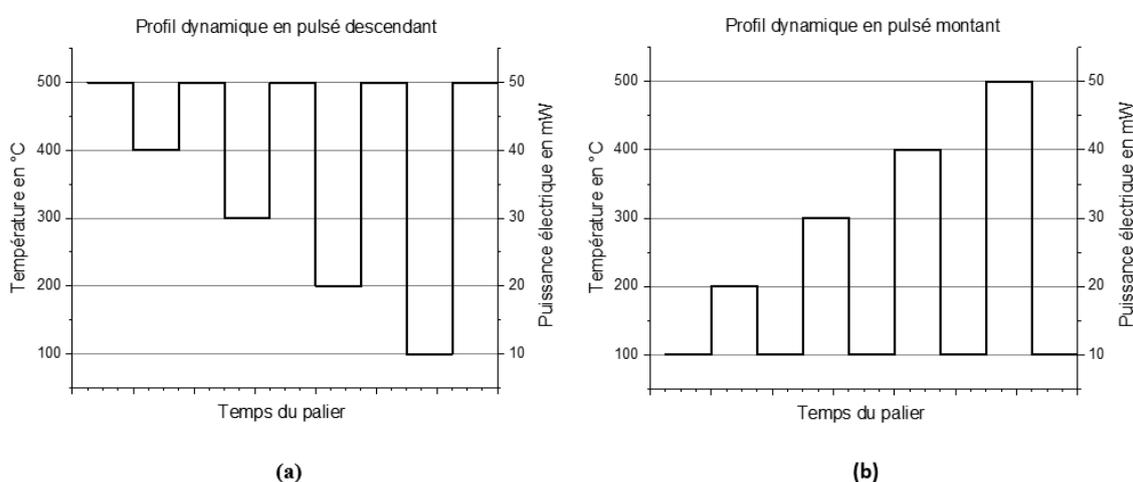


Figure 59 : Profil dynamique : a) en pulsé descendant et b) en pulsé montant

Le profil avec des pulses permet de retourner à la température de référence. Dans le cas du profil en pulsé descendant, la température de référence est égale à 500°C, chaque passage par ce palier permet de nettoyer la couche sensible par désorption des molécules gazeuses greffées sur sa surface. Les autres températures permettent de suivre le changement de la résistance de la couche sensible face aux changements des ambiances gazeuses car ils sont responsables du phénomène de l'adsorption. Dans le cas du profil en pulsé montant, la température de référence est fixée à 100°C. Cette technique, permet de suivre la cinétique de la réponse des gaz en passant d'une faible température à une autre plus haute.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les quatre profils décrits précédemment dans la finalité de déterminer un profil de température optimal qui réponde à nos besoins en termes d'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité d'une part et de la réduction de la consommation énergétique des capteurs d'autre part. Nous avons, aussi, étudié la durée des paliers de température car nous nous sommes rendu compte que le phénomène observé qui décrit la cinétique de la réponse de la couche sensible pour un gaz donné varie selon cette durée de palier. En effet, lorsque nous appliquons des paliers de températures avec une durée importante, cela nous permet de suivre le phénomène de la diffusion. En revanche, avec les paliers de températures très courts, nous n'observons que les transitoires chimiques de la couche sensible.

Nous présenterons, dans la partie du bilan des performances de nos capteurs MOS en mode dynamique, le profil optimisé sélectionné.

IV. Bilan des performances

Dans cette partie du chapitre, nous présenterons le fruit de nos travaux de thèse concernant la caractérisation des différentes couches sensibles dédiées à la détection des polluants gazeux dans l'air intérieur des bureaux et des salles d'enseignement, principalement les gaz cibles définis précédemment (le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde d'azote (NO₂) et le formaldéhyde (CH₂O)). Nous terminerons ce bilan de performances par une conclusion argumentant le choix des capteurs et leurs modes de fonctionnement optimum pour notre application visée.

Dans la partie qui suit, nous présenterons notre méthodologie de test utilisée ainsi que la démarche suivie pour le lancement des tests, l'analyse et la comparaison des résultats des différents capteurs. Ensuite, nous présenterons la synthèse des performances.

IV.1 Méthodologie des tests

La méthodologie de nos expériences réalisées aux LAAS est basée sur l'injection des gaz cibles (seul puis en mélange) dans notre chambre de mesure où se trouve le multi-capteur à caractériser. Une injection de gaz est appelée « **une séquence** ».

Pour pouvoir comparer les résultats des différents capteurs, nous avons choisi de fixer quelques paramètres importants qui sont mis en jeu dans chaque expérience. Ces paramètres sont :

- Le volume de la chambre de mesure est fixé à 250 ml
- Le débit total du flux de gaz passant dans la chambre de mesure est fixé à 200 ml/min et contrôlé par un débitmètre numérique
- La température de la chambre de mesure (et de l'ambiance gazeuse) prend la valeur de la température ambiante de la pièce soit à peu près 23 °C, elle est surveillée par un capteur de température qui se trouve à l'intérieur.
- L'humidité dans la chambre de mesure est fixée à 50 %, soit l'humidité relative moyenne dans une pièce d'un logement, un bureau ou une salle d'enseignement. Elle est obtenue suite à un bullage d'air synthétique contrôlé par un régulateur d'un débitmètre massique et elle est surveillée par un capteur d'humidité qui se trouve dans la chambre de mesure.
- La période d'échantillonnage est fixée à 500 ms.

Chaque expérience est composée d'une série de séquences qui font généralement suite à une phase de stabilisation du capteur pendant une durée de 2 heures. Durant cette phase, nous n'injectons dans la chambre de mesure que de l'air synthétique à 50 % d'humidité relative afin de stabiliser la surface de la couche sensible dans une ambiance de référence. Cette phase de stabilisation est répétée à chaque fois entre deux séquences successives (sauf dans certains cas où nous appliquons des protocoles de tests spécifiques) dans le but de re-nettoyer la surface de la couche sensible de toutes molécules gazeuses cumulées de la séquence qui précède. La **Figure 60** montre le synoptique représentatif d'une expérience composée de plusieurs séquences de gaz entrecoupées de séquences de retour à l'air de référence.

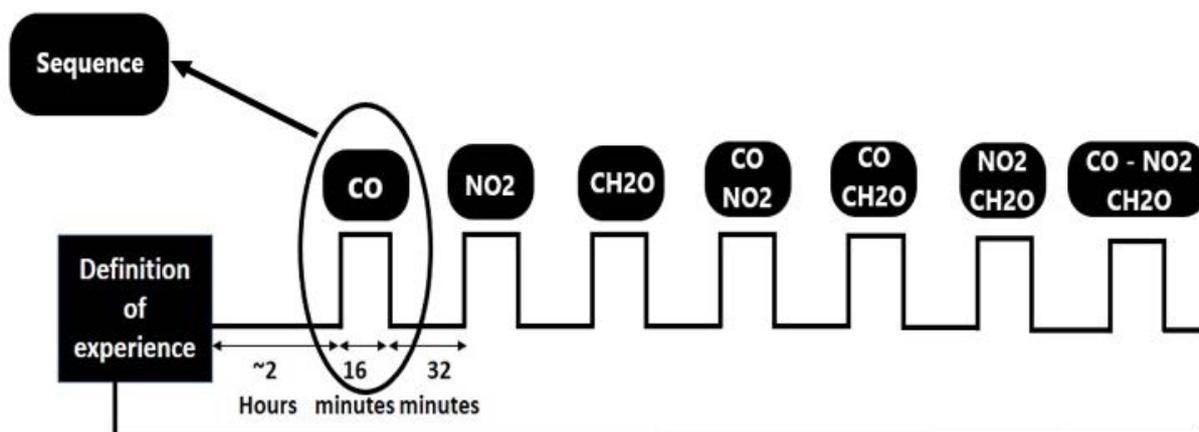


Figure 60 : Synoptique représentatif d'un exemple d'expérience sous gaz

Dans chaque séquence, nous définissons un ou plusieurs cycles (périodes) de fonctionnement à température variable. Chaque cycle est composé d'un profil de température de chauffage du « heater », par succession de paliers (voir protocoles définis précédemment). Lorsqu'on définit un profil de chauffage, celui-là est cyclé non seulement durant toute la séquence d'injection de gaz comme le montre la **Figure 61** mais aussi durant toute la durée du test (durant chacune des séquences que comprend le test).

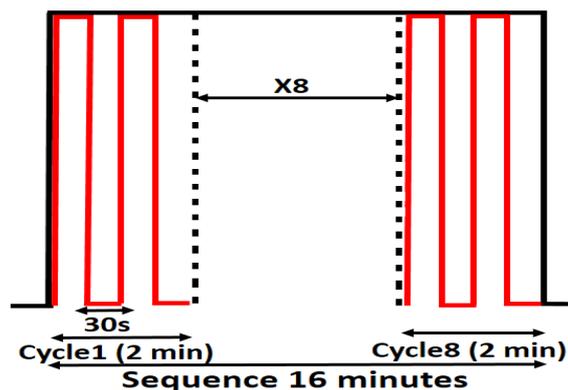


Figure 61 : Diagramme d'une séquence d'injection de gaz en mode de fonctionnement dynamique [166]

La définition d'une séquence de gaz avec sa composition en cycles et en paliers de température varie d'un mode à un autre. Par exemple, dans le cas du mode de fonctionnement continu, une séquence est composée d'un seul cycle qui est lui-même composé d'un seul palier de température conservé tout au long de l'opération d'injection de gaz. Dans le cas du mode de fonctionnement dynamique, la séquence est composée de plusieurs cycles et chaque cycle se compose de plusieurs paliers de température.

Le nombre des cycles est calculé à partir de la durée du palier et donc de la durée totale du profil de chauffage dans le but d'obtenir à la fin une séquence avec une durée déterminée par l'opérateur (16 minutes dans le cas du schéma présenté). Par exemple, si la durée d'un palier de température est fixée à 30 secondes et que le profil de chauffage d'un cycle est composé de 4 paliers de températures (2 minutes), dans ce cas nous aurons besoin de 8 cycles pour constituer une séquence de 16 minutes (Voir **Figure 61**).

Lors du déroulement de test, le PXI (**PCI eXtensions for Instrumentation**) pilote le multi-capteur. Ce module applique des puissances sur le « heater » pour atteindre la température souhaitée, alimente la couche sensible par l'application d'un courant constant tout au long du test et mesure la variation de sa résistance. Cette grandeur mesurée, est ensuite sauvegardée dans des fichiers exploitables à la fin de

chaque séquence. Cet enregistrement après chaque séquence assure la pérennité des mesures en cas de coupure de l'alimentation électrique du banc.

A la fin de chaque expérience nous obtenons cinq fichiers contenant les données nécessaires :

- Un fichier « info » contenant tous les paramètres du test et la description de l'expérience. On cite : le nombre de séquences, de paliers et de cycles, les gaz injectés et leurs concentrations etc.
- Quatre fichiers (sachant qu'on a 4 capteurs sur le multi-capteur, on aura un fichier par capteur) qui contiennent chacun les mesures de la résistance de la couche sensible toutes les 500ms (période d'échantillonnage choisie) sur la durée totale ainsi que d'autres paramètres comme la tension et le courant du « heater », la tension et le courant de la couche sensible, les mesures de l'humidité et de la température de la chambre de mesure etc.

L'ensemble de ces fichiers pourra ensuite être traité à l'aide d'un logiciel de traitement de données. Dans notre cas, un programme sous Matlab a été développé lors des précédents travaux notamment pour traiter les nombreuses données de mesure récupérées lors de test en mode dynamique.

IV.2 Démarche du lancement des tests

Nous allons rappeler dans cette partie l'ensemble des couches sensibles préparées et conçues au LCC et précédemment présentées dans le deuxième chapitre, qui font l'objet de notre étude concernant la caractérisation d'un multi capteur de gaz pour la détection des polluants gazeux dans l'air intérieur. Ces couches sensibles, comme cela sera présenté dans le **Tableau 10**, sont classées selon plusieurs critères.

Tableau 10 : Récapitulatif des couches sensibles préparées par le LCC

Nature de la couche sensible	Type de la couche sensible	Type de porteur	Composition de la couche sensible	Composition en% de masse
Unitaire	Un mono oxyde métallique	N	SnO ₂	100%
			WO ₃	100%
		P	CuO	100%
Bicouche	Binaire	Hétéro-jonction type P-N	SnO ₂ /CuO	50%-50%
		Homo-jonction type N-N	SnO ₂ /WO ₃	50%-50%
	Ternaire	Hétéro-jonction type P-N	SnO ₂ /WO ₃ -CuO	Bicouche avec un mélange binaire de WO ₃ -CuO (50%-50%)

Avant le lancement du premier test sur chaque multi-capteur, une étape de recuit in-situ est réalisée sur les couches sensibles afin de supprimer tous les ligands et les solvants existants dans la couche. En effet, les couches, sont préparées sous forme de pâtes de sérigraphie en mélangeant la poudre des oxydes métalliques avec des solvants et des liants temporaires. Cette étape du traitement thermique de la couche sensible est nécessaire afin d'obtenir des vraies réponses du gaz détecté. Dans nos démarches, nous avons opté pour un profil de recuit, tout en montant à petit pas en température jusqu'à un palier de 250°C puis de 500°C pendant une heure, car le domaine de fonctionnement des couches sensibles couvre bien cette plage de température. Le prétraitement thermique est aussi nécessaire pour éliminer doucement les ligands organiques et les solvants et assurer une densification, et donc une continuité électrique entre les grains de l'oxyde métallique. Ce prétraitement thermique permet aussi de générer une espèce d'oxygène ionisé sous forme atomique ou moléculaire à la surface de l'oxyde métallique pour améliorer la réactivité entre le gaz et la surface de la couche sensible [167] [168] .

Afin de caractériser les couches des oxydes métalliques présentés ci-dessus, nous avons réalisé une série d'expériences sur le banc de dilution de gaz. En respectant la méthodologie de test présentée précédemment, dont l'optique est d'évaluer les performances des multi capteurs sous gaz tels que la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la reproductibilité, nous avons classé les expériences sous gaz en deux catégories :

- Des tests avec des mono injections de gaz où nous injectons un seul gaz dans chaque séquence (voir **Tableau 11**).
- Des tests avec des multi injections où nous injectons des mélanges de gaz binaires ou ternaires dans chaque séquence, en identifiant plusieurs scénarios de mélanges de gaz (**voir Tableau 12**).

Sur toutes les couches sensibles, et pour les deux modes de fonctionnement (continu et dynamique) nous avons lancé les tests suivants :

- **1^{ère} série de tests :**

Tableau 11 : Récapitulatif de l'ensemble des injections des gaz en première série de tests

Numéro d'injection des gaz	Gaz	Concentration en ppm
1	Monoxyde de carbone (CO)	100
2	Monoxyde de carbone (CO)	50
3	Dioxyde d'Azote (NO ₂)	0.5
4	Dioxyde d'Azote (NO ₂)	0.2
5	Formaldéhyde (CH ₂ O)	5
6	Formaldéhyde (CH ₂ O)	2

- **2^{ème} série de tests :**

Tableau 12 : Récapitulatif de l'ensemble des injections des gaz en deuxième série de tests

Numéro d'injection des gaz	Mélange du gaz	Concentration en ppm
1	CO / NO ₂	50 – 0.2
2	CO / CH ₂ O	50 – 2
3	NO ₂ / CH ₂ O	0.2 – 2
4	CO / NO ₂ / CH ₂ O	50 – 0.2 – 2

Les concentrations appliquées pour ces tests ont été choisies par compromis entre les valeurs limites « officielles » de ces polluants d'une part et les limitations techniques de notre banc de dilution de gaz qui nous empêche de réaliser la caractérisation des capteurs sous gaz à des concentrations plus faibles et de manière parfaitement maîtrisée.

Pour les tests nous avons respectés les paramètres suivants :

- La durée de chaque injection de gaz (séquence) est de 16 minutes.
- Entre deux séquences de gaz successives, nous introduisons une séquence d'air humide d'une durée de 16 minutes pour re-nettoyer la surface de la couche sensible et la préparer pour la prochaine injection.
- L'humidité relative est fixée à 50 %.
- La période d'échantillonnage est fixée à 500 ms (1800 mesures dans chaque séquence).

Ces deux séries de tests, ont été lancées avec les deux modes de fonctionnement, décrits précédemment, isotherme et dynamique.

chaude à 500°C sert à nettoyer la surface de la couche sensible et à la préparer pour l'adsorption des molécules gazeuses et la détection des gaz à une plus basse température (100°C), contrairement au mode de fonctionnement isotherme où la détection des gaz se réalise généralement à des températures élevées.

En se basant sur ces résultats, nous avons choisi de travailler avec seulement deux paliers de températures pour l'ensemble des tests et des couches sensibles. En effet, le profil avec une modulation de température entre deux paliers, un chaud à 500°C et un froid à 100°C, permet d'une part d'abaisser la consommation énergétique du capteur et d'autre part de suivre la cinétique de réponse des couches sensibles pour une courte durée d'environ 30 secondes, en passant d'un palier chaud à un palier froid et inversement. La **Figure 64** montre ce profil de test retenu.

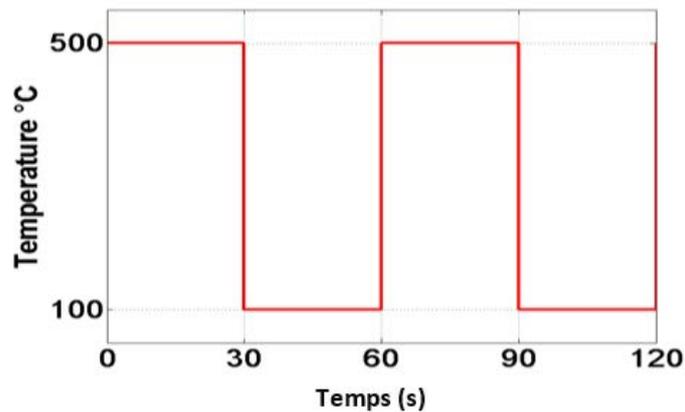


Figure 64: Profil dynamique optimisé de la modulation de température [166]

IV.3 Démarche pour l'analyse et la comparaison des résultats des différents capteurs

Afin d'analyser et de comparer les données issues des différents tests lancés sur les couches sensibles, nous avons suivi une démarche et une méthodologie de traitement de données spécifiques. Dans cette démarche, nous avons analysé, tout d'abord, les données brutes de chaque capteur dans l'optique de voir la réponse globale du capteur pour toutes les injections de gaz et afin d'évaluer dans un premier temps la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la reproductibilité des couches sensibles par rapport aux gaz injectés.

Ensuite, pour chaque test, nous avons normalisé les données en respectant la formule suivante :

$$R_{\text{norm}}(\%) = \frac{R_{\text{gaz}} - R_{\text{ref}}}{R_{\text{ref}}} \times 100 \quad (\text{eq.3})$$

Avec :

- R_{norm} : la résistance normalisée (pour une concentration donnée)
- R_{ref} : la résistance de la couche sensible sous air humide
- R_{gaz} : la résistance de la couche sensible sous gaz

La normalisation des données nous permet de simplifier la représentation des résultats obtenus afin qu'elle soit plus compréhensible et représentative. D'autre part, elle permet aussi de comparer des réponses de différents capteurs ayant des résistances brutes différentes. La variation de cette réponse normalisée correspond à la sensibilité du capteur. C'est pourquoi, même s'il s'agit d'un abus de langage,

l'observation de R_{norm} à différentes concentrations revient à observer la sensibilité de nos capteurs. Nous avons aussi réalisé des traitements multi-variés sur les résultats de tests sous gaz. Dans ce contexte, nous avons utilisé la technique d'Analyse en Composante Principale (ACP) à l'aide d'un programme spécifique sous Matlab développé au LAAS. Cette technique, va nous aider à déterminer le pouvoir de séparation des gaz dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, ce qui permet d'évaluer la sélectivité des capteurs.

La méthodologie pour comparer les résultats, classer les capteurs du plus performant au moins performant et sélectionner le plus adéquat avec notre application, a été basée sur :

- La comparaison de leurs sensibilités par rapport aux gaz cibles à différentes températures et selon différents modes de fonctionnement.
- La comparaison de leurs sélectivités par rapport aux gaz cibles dans des mélanges gazeux composés par ces gaz à différentes températures et selon différents modes de fonctionnement.
- L'évaluation de leurs stabilités au cours du temps
- L'évaluation de leur reproductibilité

Cette étude comparative va nous permettre de créer des « signatures » pour chaque couche sensible et pour chaque association ou mélange de gaz. Ces signatures seront ensuite utilisées pour alimenter la base de données du nez électronique. Elles nous permettront l'identification des polluants détectés dans un air intérieur grâce aux croisements de données entre les mesures récoltées en temps réel et les signatures existantes.

IV.4 Synthèse des performances

Dans cette partie, nous présenterons la synthèse des performances de l'ensemble des couches sensibles présentées précédemment. Nous allons présenter, dans un premier temps, les résultats des capteurs selon le mode de fonctionnement continu. Ces résultats, concernent les deux séries de tests présentés dans les **Tableaux 11 et 12**. Pour chaque série, nous présenterons les résultats des données brutes, ceux des données normalisées et ceux de l'Analyse en Composant Principale pour chaque capteur et pour trois températures différentes de fonctionnement (500, 300 et 200°C). En l'occurrence, ceci permet l'évaluation des performances de chaque capteur : sa sensibilité, sa sélectivité, sa stabilité et sa reproductibilité. Ensuite, nous utiliserons la même démarche de traitement de données pour le mode de fonctionnement dynamique.

Enfin, nous allons procéder à une comparaison entre les résultats pour les deux modes de fonctionnement, dont l'objectif est d'identifier les meilleurs capteurs et leurs modes de fonctionnement pour la réalisation du nez électronique.

IV.4.1 Mode continu

Nous allons commencer par la présentation des résultats de la première série de tests sur nos six capteurs suivants :

- a) SnO_2
- b) WO_3
- c) CuO
- d) SnO_2/CuO : La bicouche composée du SnO_2 et du CuO , avec une structuration de couches comme suit : le SnO_2 est au-dessous du CuO .
- e) SnO_2/WO_3 : La bicouche composée du SnO_2 et du WO_3 , avec une structuration de couches comme suit : le SnO_2 est au-dessous du WO_3 .

- f) $\text{SnO}_2/(\text{CuO-WO}_3)$: La bicouche composée du SnO_2 et du mélange composé par du WO_3 et du CuO , avec 50% de la quantité de masse pour chaque oxyde métallique, la couche du SnO_2 est au-dessous de la couche du mélange CuO-WO_3 .

Les trois premiers capteurs permettent d'avoir le comportement sous gaz de chaque matériau pris séparément ; les trois suivants sont les nouvelles compositions de bi-couches explorées dans cette thèse.

A. Première série de tests (gaz seuls)

Dans le **Tableau 13**, nous présentons les résultats des données brutes et normalisées pour chaque capteur aux trois températures de fonctionnement.

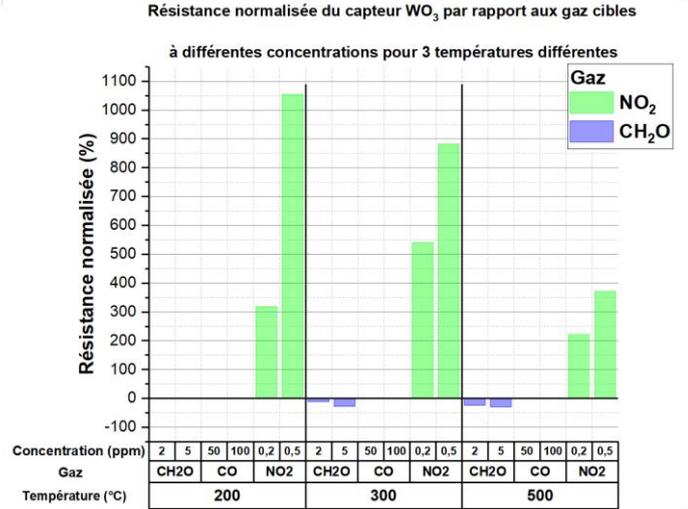
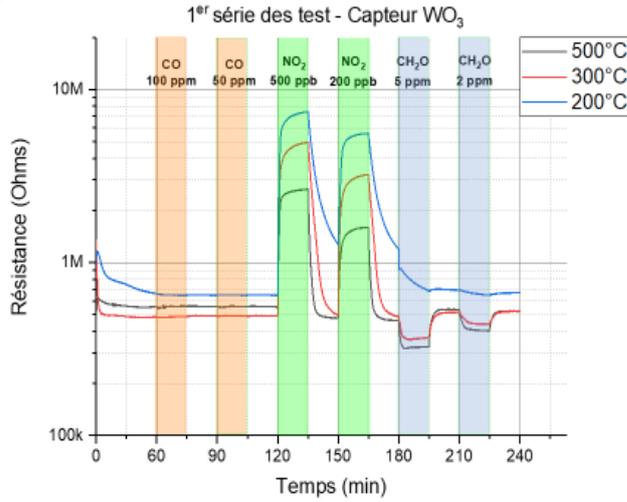
Les données brutes présentent trois courbes correspondant à la réponse des capteurs par rapport aux injections des gaz cibles à deux concentrations différentes pour chaque gaz.

Comme nous l'avons vu, les données normalisées (selon l'équation 3), sous forme d'histogramme permettent de visualiser une image de la sensibilité des capteurs par rapport aux gaz cibles à deux concentrations différentes pour chaque gaz et pour les trois températures de fonctionnement.

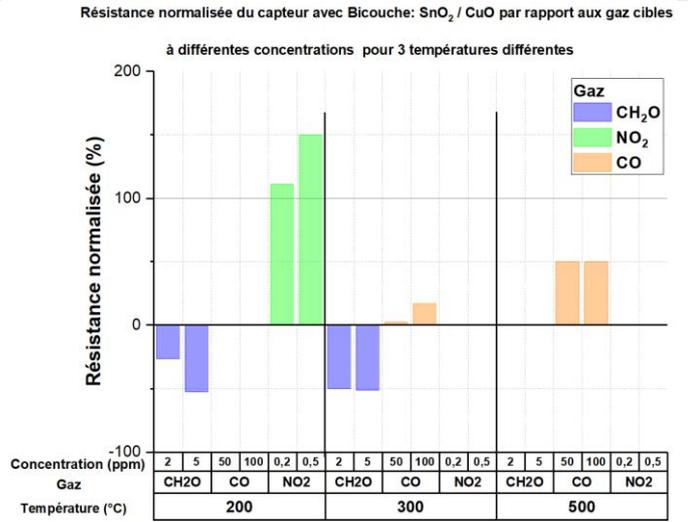
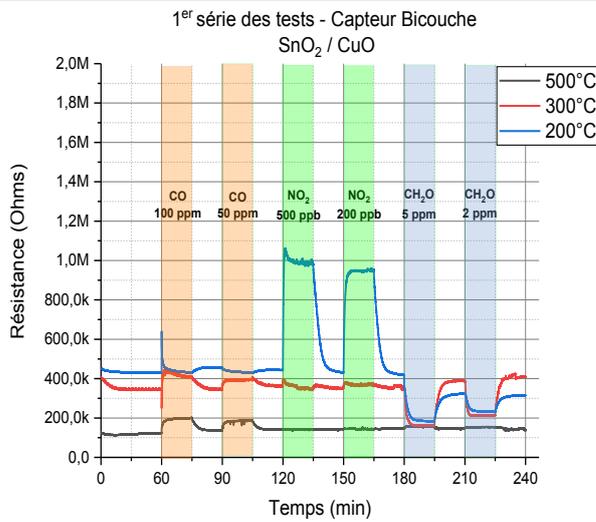
Tableau 13 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode continu – 1er série de tests

Capteur	Données brutes	Données normalisées																																																																															
SnO_2	<p>1^{er} série des test - Capteur SnO_2</p> <p>Résistance (Ohms)</p> <p>Temps (min)</p>	<p>Résistance normalisée du capteur SnO_2 par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations pour 3 températures différentes</p> <p>Résistance normalisée (%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Concentration Gaz (ppm)</th> <th colspan="3">200</th> <th colspan="3">300</th> <th colspan="3">500</th> </tr> <tr> <th>CH2O</th> <th>CO</th> <th>NO2</th> <th>CH2O</th> <th>CO</th> <th>NO2</th> <th>CH2O</th> <th>CO</th> <th>NO2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0,2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0,5</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table> <p>Température (°C)</p>	Concentration Gaz (ppm)	200			300			500			CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Concentration Gaz (ppm)	200			300			500																																																																										
	CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2																																																																								
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
100	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
CuO	<p>1^{er} série des test - Capteur CuO</p> <p>Résistance (Ohms)</p> <p>Temps (min)</p>	<p>Résistance normalisée du capteur CuO par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations pour 3 températures différentes</p> <p>Résistance normalisée (%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Concentration Gaz (ppm)</th> <th colspan="3">200</th> <th colspan="3">300</th> <th colspan="3">500</th> </tr> <tr> <th>CH2O</th> <th>CO</th> <th>NO2</th> <th>CH2O</th> <th>CO</th> <th>NO2</th> <th>CH2O</th> <th>CO</th> <th>NO2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>20</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>95</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>35</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>125</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>125</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0,2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0,5</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table> <p>Température (°C)</p>	Concentration Gaz (ppm)	200			300			500			CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2	2	20	0	0	95	0	0	100	0	0	5	35	0	0	125	0	0	125	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Concentration Gaz (ppm)	200			300			500																																																																										
	CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2	CH2O	CO	NO2																																																																								
2	20	0	0	95	0	0	100	0	0																																																																								
5	35	0	0	125	0	0	125	0	0																																																																								
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
100	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								
0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0																																																																								

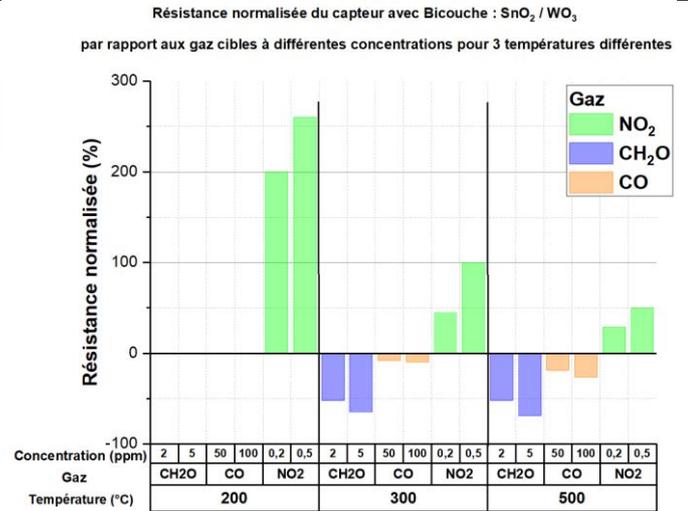
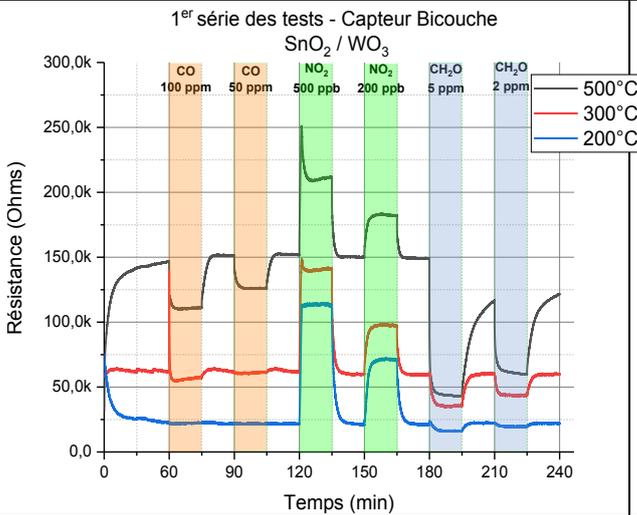
WO₃



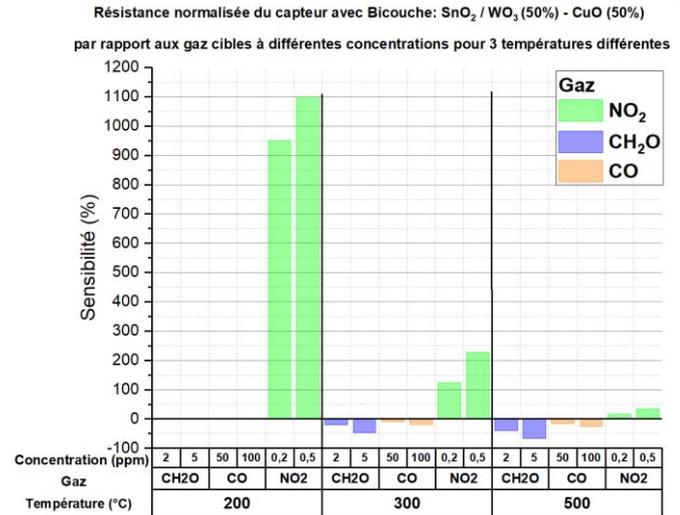
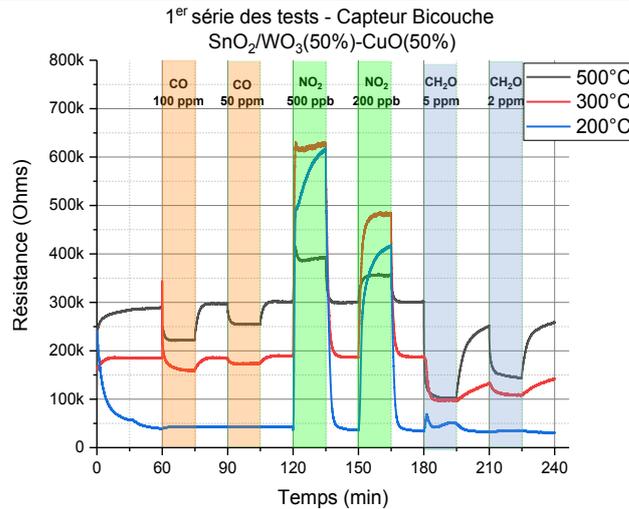
Bicouche SnO₂/CuO



Bicouche SnO₂/WO₃



**Bicouche
SnO₂/WO₃
(50%)-CuO
(50%)**



A.1. Sensibilité

Comme nous l'avons dit, nous nous basons sur les réponses normalisées des capteurs pour évaluer leur sensibilité. Cette sensibilité aux gaz cibles (seuls) varie selon plusieurs critères comme la nature et le type de la couche sensible, la température de fonctionnement, la nature des gaz et leurs concentrations.

- **a) Le capteur SnO₂ :**

Nous voyons tout d'abord que ce capteur détecte préférentiellement le NO₂ quelle que soit sa température de fonctionnement. Sa sensibilité maximale est observée pour T°=200°C avec Rnorm > 1000 % pour seulement 0.2 ppm de NO₂. Notons également qu'à cette température-là, les autres gaz ne sont pas détectés !

Nous voyons également que ce capteur est aussi capable de détecter les trois gaz notamment à des températures de fonctionnement élevées (T°=500°C). Les sensibilités sont d'ailleurs très intéressantes : CH₂O - 2 ppm (Rnorm = 100 %), CO-50 ppm (Rnorm=150 %) et NO₂ - 0.2 ppm (Rnorm=300 %).

- **b) Le capteur CuO :**

Nous notons initialement que ce capteur est sensible au CH₂O quelle que soit sa température de fonctionnement. Sa sensibilité maximale est observée pour une température supérieure ou égale à T°=300 °C avec Rnorm > 100 % pour 2 ppm de concentration.

Nous voyons également que ce capteur est aussi capable de détecter les deux autres gaz notamment à des températures de fonctionnement différentes (T°=500 °C pour le CO et T°=200 °C ou 300 °C pour le NO₂). Les sensibilités sont dans ce cas, un peu moins intéressantes : CO-100 ppm (Rnorm <= 40 % pour T= 500 °C) et NO₂-500 ppb (Rnorm=20 % pour T=300 °C et Rnorm = 70 % pour T=200 °C).

- **c) Le capteur WO₃ :**

Nous soulignons que ce capteur possède une résistance très élevée, elle est de l'ordre de quelques Méga Ohms et qu'il détecte sélectivement le NO₂ pour les différentes températures de fonctionnement. Ses sensibilités pour une température T°=200 °C, à titre d'indication, sont comme suit : NO₂-200 ppb (Rnorm>=300 %) et NO₂-500 ppb (Rnorm>=1000 %).

Nous remarquons également que ce capteur est aussi en mesure de détecter le formaldéhyde pour (T°=300 °C et T°=500 °C) avec cependant une faible sensibilité (Rnorm <= 50 %). Néanmoins, ce capteur est insensible envers le CO.

- **d) Le capteur SnO₂ /CuO :**

La première remarque à faire concernant ce capteur c'est qu'il se comporte de la même façon que celle du capteur CuO à haute température (T=500 °C) vis-à-vis des gaz, à l'exception du CH₂O pour lequel il devient insensible. A basses températures (T=300 °C et T=200 °C), celui-ci suit le comportement du capteur SnO₂.

Nous concluons de ce fait que ce capteur est capable de détecter les trois gaz notamment à des températures de fonctionnement différentes. Les sensibilités sont d'ailleurs variables : CH₂O 5 ppm (R_{norm}=50 % à T=200 °C et T=300 °C.), CO-50ppm (R_{norm}=50 % à T=500 °C) et NO₂-200 ppb (R_{norm} >= 100 % à T=200 °C).

- **e) et f) Les deux capteurs SnO₂ /WO₃ et SnO₂ – (CuO/WO₃),** suivent globalement le comportement du capteur a) SnO₂. En effet, pour nos tests les jonctions n-n et de type p-n ne présentent pas d'effet majorant sur la détection de gaz et la sensibilité de ces capteurs reste proche de celle du capteur SnO₂. Dans ce mode de fonctionnement continu, les bi-couches contenant du WO₃ n'apportent rien, en termes de sensibilité, par rapport aux capteurs à base de monocouche de SnO₂.

Pour conclure, nous présentons dans le **Tableau 14**, le récapitulatif de cette étude sur la sensibilité de chaque couche sensible, pour chaque gaz et pour chaque température de fonctionnement.

Tableau 14 : Sensibilités des capteurs par rapport aux gaz cibles et aux températures de fonctionnement en mode continu

Capteurs	Sensibilité								
	NO ₂			CO			CH ₂ O		
	200°C	300°C	500°C	200°C	300°C	500°C	200°C	300°C	500°C
SnO ₂	++	++	++	--	--	+	--	+	+
CuO	+	--	-	--	--	-	-	+	+
WO ₃	++	++	++	--	--	--	--	-	-
Bicouche SnO ₂ -CuO	+	--	--	--	--	+	+	+	--
Bicouche SnO ₂ -WO ₃	++	+	-	--	--	-	--	+	+
Bicouche SnO ₂ /WO ₃ -CuO	++	++	-	--	--	--	--	-	+

Avec :

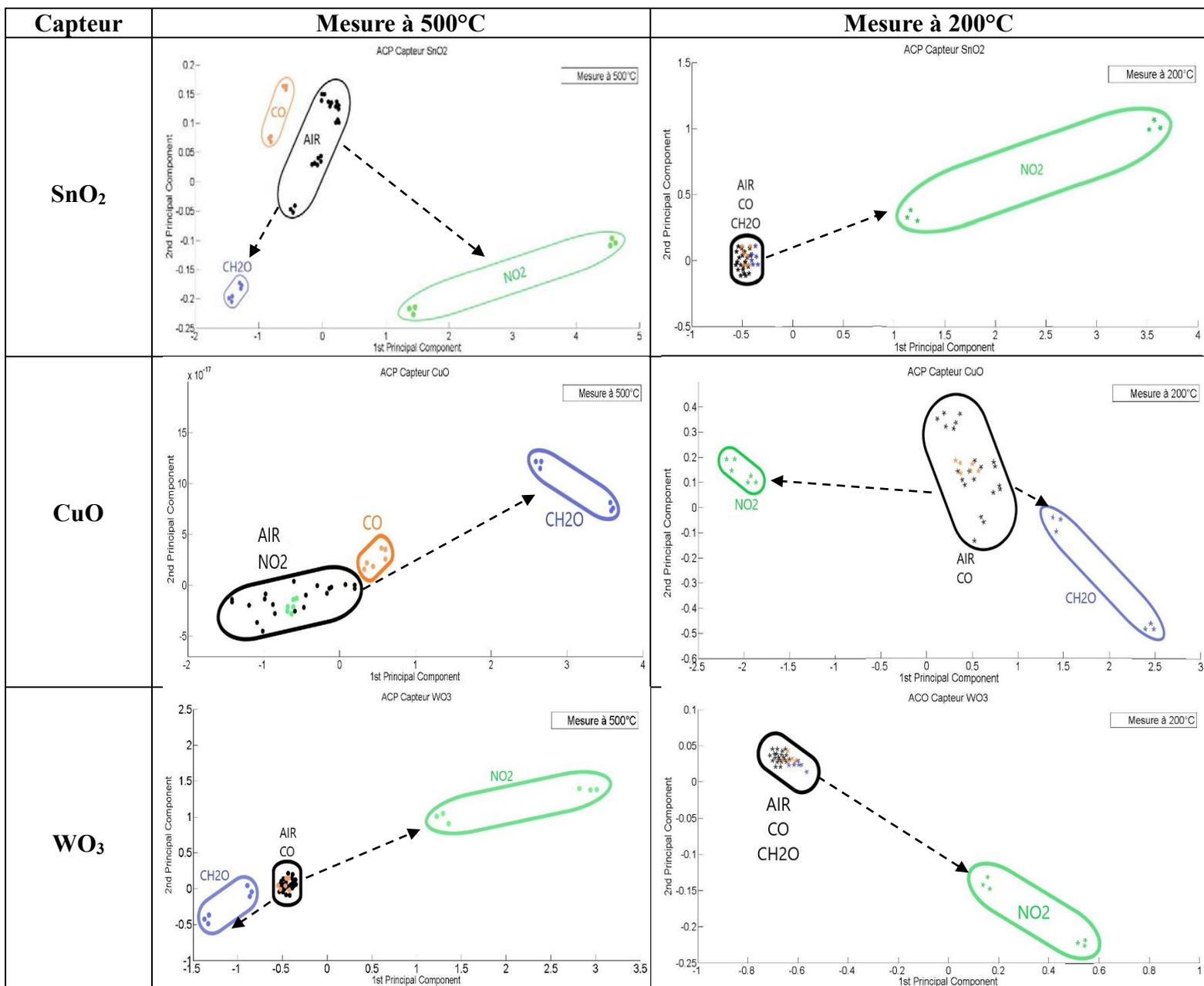
- **++ : Forte détection (R_{norm} > 150 %)**
- **+ : Détection Moyenne (50% < R_{norm} < 150 %)**
- **- : Faible détection (15% < R_{norm} < 50 %)**
- **-- : Pas de détection ou très faible détection (0% < R_{norm} < 15 %)**

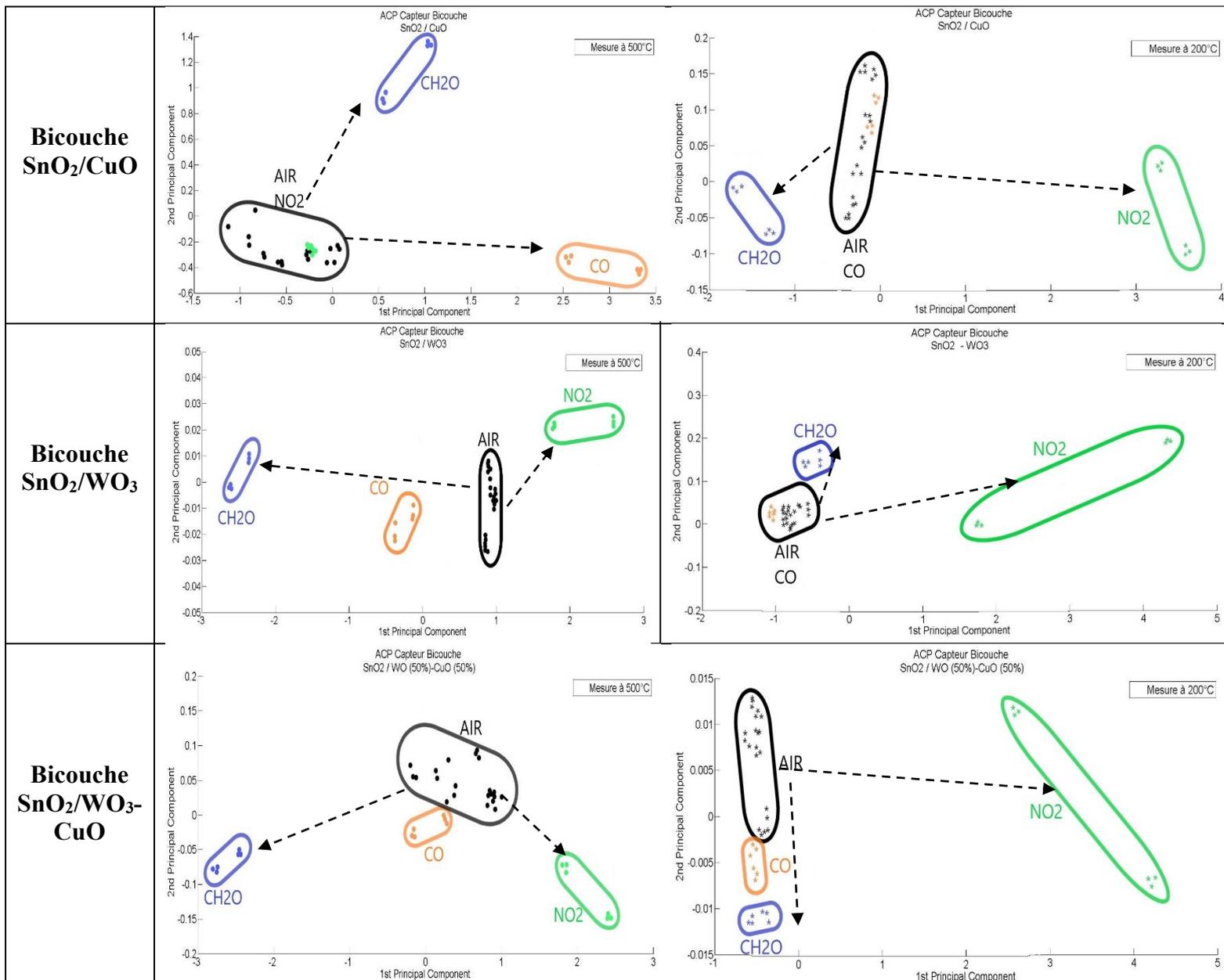
A.2 Sélectivité

La sélectivité d'un capteur représente le rapport entre la sensibilité à un gaz cible et celle d'un gaz interférent. Pour avoir une vue rapide de cette sélectivité de chaque capteur vis-à-vis des trois gaz mesurés, nous avons utilisé la technique de l'ACP (Analyse en Composantes Principales) pour déterminer à quel point nous pouvons séparer les gaz détectés. Ce technique nous permet de classer les gaz détectés par famille et de les séparer par rapport à un gaz référent ; elle est basée sur le principe de la transformation des variables corrélées (dans notre cas les mesures de la résistance pour chaque gaz ou mélange des gaz et pour chaque concentration) en nouvelles variables dé-corrélées présentées graphiquement sur deux axes (1^{er} et 2^{ème} composante principale).

Pour nos expériences nous avons choisi de suivre l'ACP uniquement aux deux températures extrêmes : 500°C et 200°C. Pour cela, sur les 1800 points de mesure contenus au cours d'une injection (séquence de 15min et période d'échantillonnage à 500ms), nous avons choisi de ne prendre en compte que les trois derniers points de chaque injection de gaz, car ils sont les plus stables et reproductibles de chaque séquence. Nous présentons les ACP à 500°C et 200°C pour l'ensemble des capteurs dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode continu – 1ère série de tests





La représentation des résultats de l'ACP (sur deux axes principaux) nous permet de classer les gaz détectés en famille et de les séparer par rapport à un gaz référent, qui est dans notre cas l'air synthétique à 50% d'humidité, et finalement d'évaluer l'aptitude de chaque capteur à être sélectif ou non, pour les gaz considérés et pour chaque température de fonctionnement. La sélectivité sera d'autant plus élevée que les groupes de points associés à chaque gaz seront à la fois petits (points proches dans un même groupe) et éloignés d'un groupe à l'autre. C'est ce que nous avons représenté par des flèches en pointillé. La dispersion des points au sein d'un même groupe représente le non reproductibilité des mesures soit pour des raisons de bruit, soit pour des raisons de dérives des capteurs au cours des différentes injections.

- **a)** Les ACP du capteur SnO₂ nous permet de visualiser différemment ce que nous avons déjà perçu avec les réponses normalisées à savoir qu'il est possible de classer le NO₂ et le CH₂O à 500°C, et seulement le NO₂ à 200°C. En effet, à haute température, le gaz référent et le CO se retrouvent très proches (quasi non séparables), tandis que les deux familles du NO₂ et du CH₂O forment deux groupes bien distincts séparés du groupe « Air » par deux vecteurs qui partent

dans deux directions différentes. Pour conclure, le capteur SnO₂ détecte sélectivement, le NO₂ à 200°C et le formaldéhyde à 500°C.

- **b)** Les ACP du capteur CuO montrent également deux évidences : ce capteur ne détecte de manière sélective que le formaldéhyde à 500°C et que le NO₂ à 200°C.
- **c)** Les ACP du capteur WO₃ montrent bien la classification du NO₂ aux deux températures de fonctionnement différentes. A 200°C, seul le NO₂ est séparé des autres groupes. A 500°C l'ACP montre une séparation possible des ambiances gazeuses du NO₂ et de manière moins évidente du CH₂O avec deux vecteurs qui partent dans deux directions opposés.
- **d)** Les ACP du capteur SnO₂ /CuO, montrent qu'à 500°C, nous pouvons séparer le CO et le CH₂O dans deux familles bien distinctes qui s'éloignent de la famille composée par l'air humide et le NO₂ suivant deux vecteurs partants dans deux directions différentes. A 200°C, le CO n'est plus détectable et la séparation concerne seulement le NO₂ et le CH₂O suivant deux vecteurs de sens opposés.
- **e) et f)** Les ACP de ces deux capteurs montrent une classification des ambiances gazeuses similaires à haute et à basse température. En effet, à 500°C l'ACP sépare les quatre familles de gaz mis en jeu (même si le CO reste proche de l'air humide) alors qu'à 200°C, seul le NO₂ est détectable de manière sélective. (Comme pour le capteur SnO₂)

Pour conclure, nous présenterons dans le **Tableau 16** le récapitulatif de cette étude afin d'évaluer la sélectivité de chaque couche sensible, pour chaque gaz et pour chaque température de fonctionnement.

Tableau 16 : Sélectivités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode continu

Capteurs	Sélectivité					
	NO ₂		CO		CH ₂ O	
	200°C	500°C	200°C	500°C	200°C	500°C
SnO ₂	++	++	--	+	--	+
CuO	++	--	--	+	++	++
WO ₃	++	++	--	--	--	+
Bicouche SnO ₂ -CuO	++	--	--	++	+	++
Bicouche SnO ₂ -WO ₃	++	+	--	+	--	++
Bicouche SnO ₂ /WO ₃ -CuO	++	+	--	--	--	++

Avec :

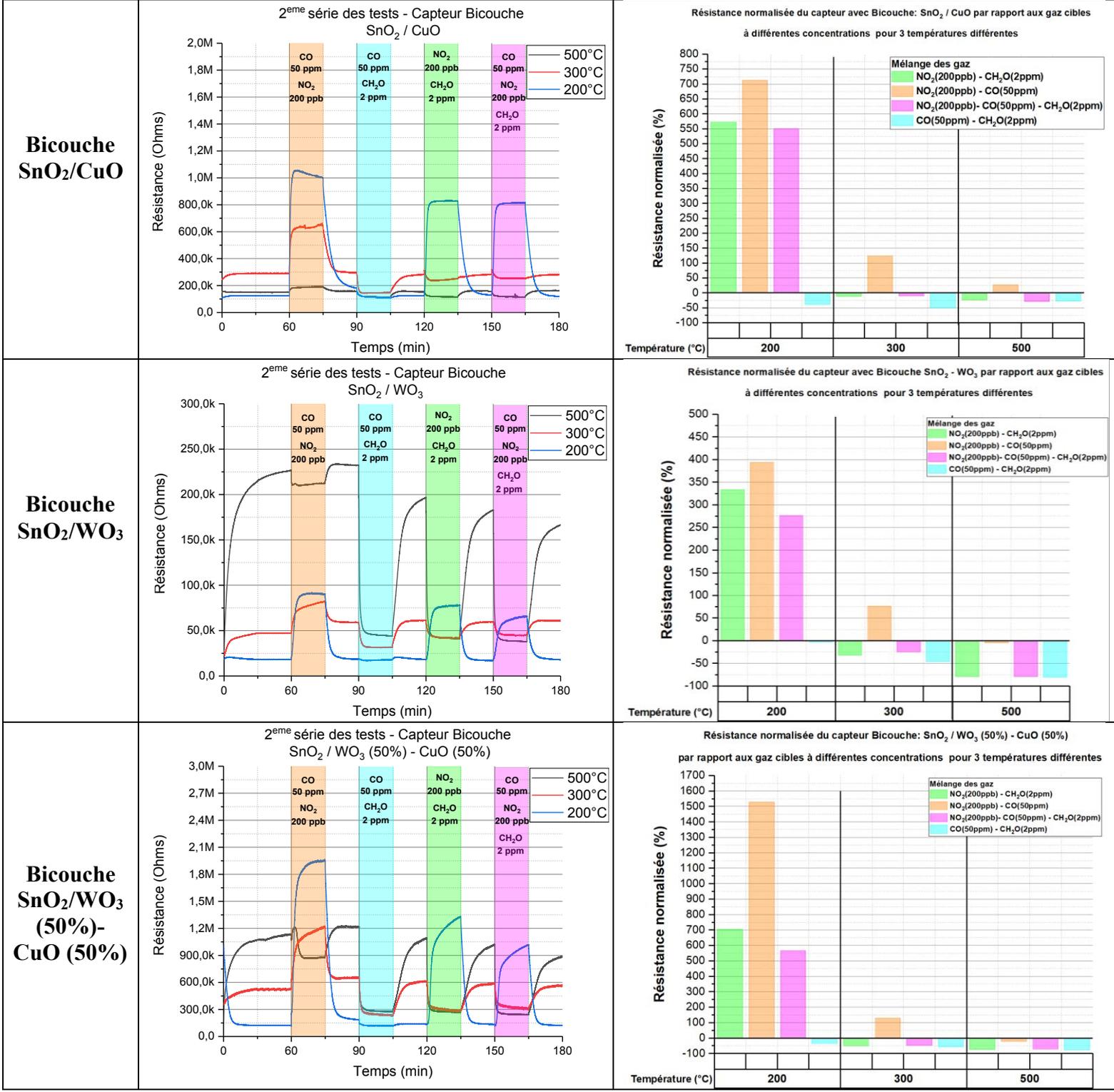
- ++ : Forte sélectivité
- + : Faible sélectivité
- -- : Pas de sélectivité (distance entre centroïdes inférieure ou égale au diamètre du nuage le plus important)

B. Deuxième série des tests (mélanges gazeux)

Nous présentons maintenant les résultats de la deuxième série de tests qui regroupe les mélanges de gaz. La démarche concernant l'analyse des résultats suit la même logique que celle adoptée pour les données de la première série de tests. Dans le **Tableau 17**, nous présentons tout d'abord les résultats des données brutes et normalisées pour chaque capteur pour les trois températures de fonctionnement différentes.

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode continu – 2eme série

Capteur	Données brutes	Données normalisées
SnO ₂	<p>2^{ème} série des tests - Capteur SnO₂</p> <p> CO 50 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm CO 50 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm </p>	<p>Résistance normalisée du capteur SnO₂ par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations pour 3 températures différentes</p> <p> NO₂(200ppb) - CH₂O(2ppm) NO₂(200ppb) - CO(50ppm) NO₂(200ppb)- CO(50ppm) - CH₂O(2ppm) CO(50ppm) - CH₂O(2ppm) </p>
CuO	<p>2^{ème} série des tests - Capteur CuO</p> <p> CO 50 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm CO 50 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm </p>	<p>Résistance normalisée du capteur CuO par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations pour 3 températures différentes</p> <p> NO₂(200ppb) - CH₂O(2ppm) NO₂(200ppb) - CO(50ppm) NO₂(200ppb)- CO(50ppm) - CH₂O(2ppm) CO(50ppm) - CH₂O(2ppm) </p>
WO ₃	<p>2^{ème} série des tests - Capteur WO₃</p> <p> CO 50 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm CO 50 ppm NO₂ 200 ppb CH₂O 2 ppm </p>	<p>Résistance normalisée du capteur WO₃ par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations pour 3 températures différentes</p> <p> NO₂(200ppb) - CH₂O(2ppm) NO₂(200ppb) - CO(50ppm) NO₂(200ppb)- CO(50ppm) - CH₂O(2ppm) CO(50ppm) - CH₂O(2ppm) </p>



B.1 Sensibilité

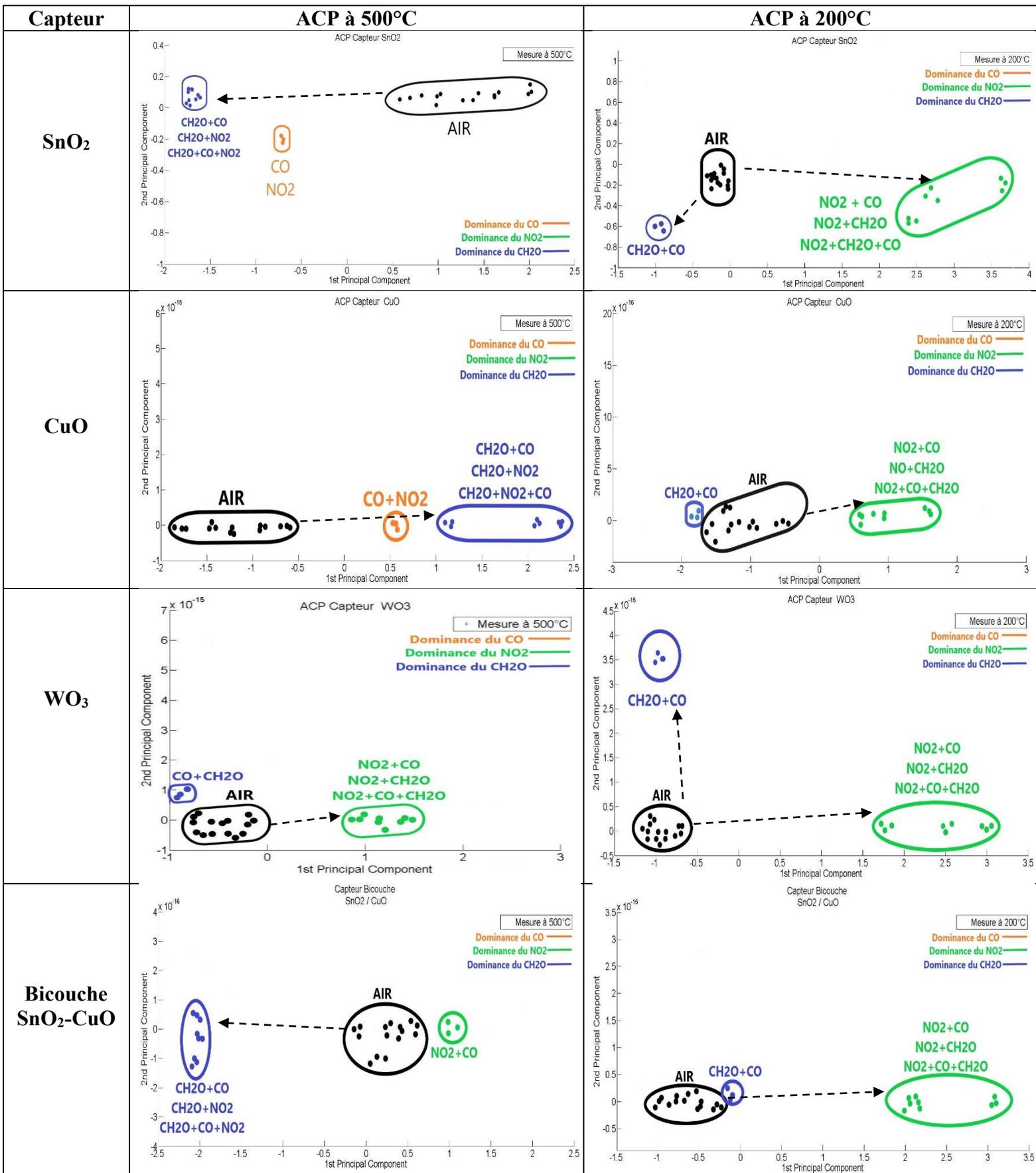
De la même façon que pour les injections des gaz cibles seuls, la sensibilité des capteurs par rapport aux mélanges de gaz binaire ou ternaire varie selon plusieurs critères telles que la nature du mélange des gaz, la couche sensible, la température de fonctionnement.

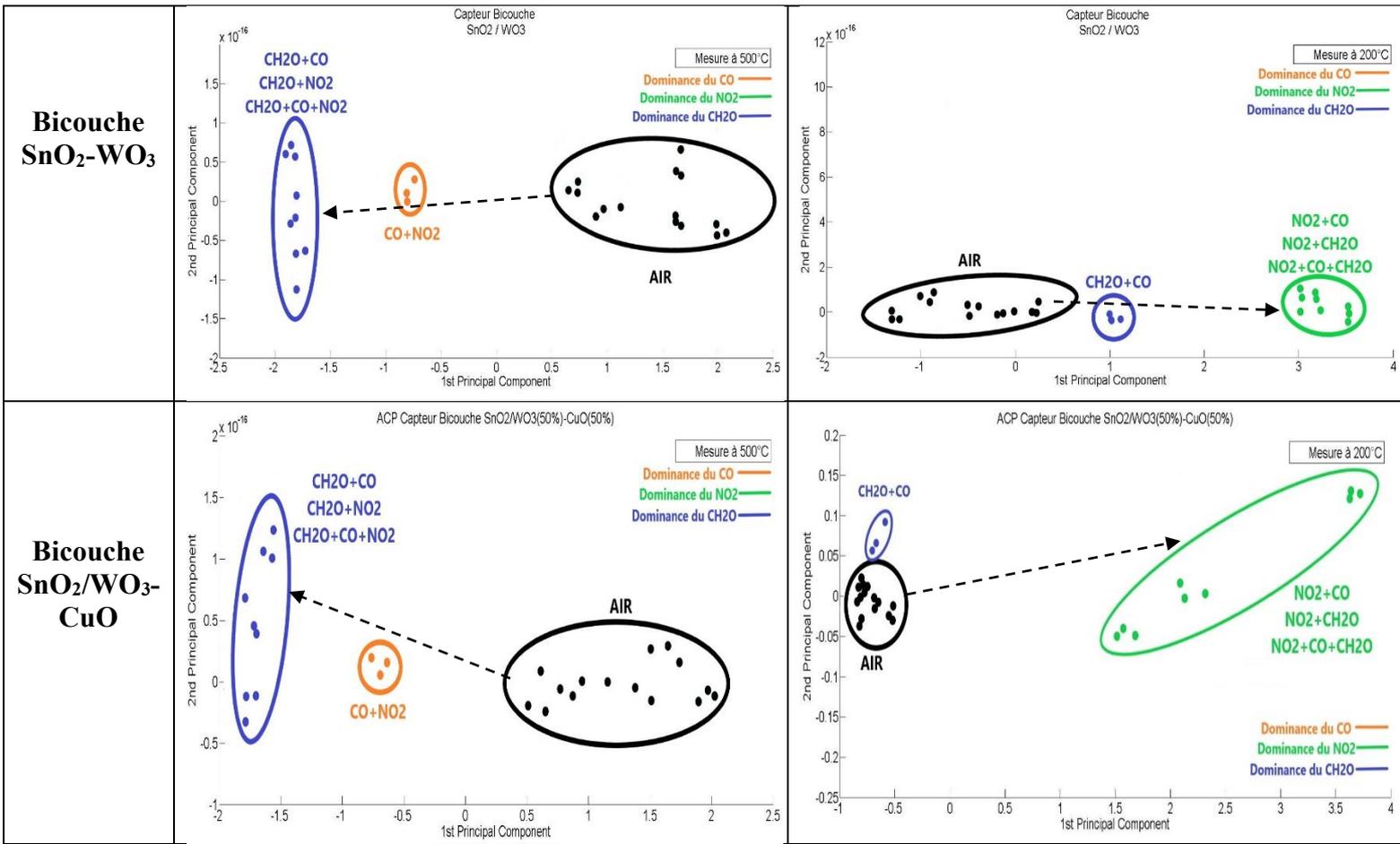
- **a)** Pour le capteur SnO₂, nous remarquons qu'à 500°C ainsi qu'à 300°C les mélanges de gaz binaire ou ternaire avec les gaz réducteurs (CO et CH₂O) sont plus réactifs que le NO₂, sauf pour le mélange CO-NO₂ à 300°C où le NO₂ est encore détectable avec une sensibilité qui dépasse les 100%. A ces deux températures, dans les mélanges de gaz où le CH₂O est présent, le capteur suit la réponse de ce même gaz. Cette information, est constatée à partir de la forme de la réponse du capteur pendant son retour à l'air après chaque injection. A basse température, le capteur SnO₂ est plus réactif au NO₂ pour toutes les combinaisons des mélanges de gaz avec une sensibilité importante qui varie entre 300 et 1400%. On peut conclure d'après cette analyse, que le capteur SnO₂, détecte sélectivement le NO₂ à basse température quand il est mélangé avec d'autres gaz réducteurs et le CH₂O à haute température quand il est mis en mélange avec des gaz réducteurs et/ou oxydants.
- **b)** Le capteur CuO est sensible aux mélanges de gaz qui contiennent du CO et du CH₂O à 500°C avec une sensibilité variable de 20 à 70%. A 300°C, nous observons que les réponses des mélanges qui contiennent le CH₂O ont une sensibilité qui varie de 30 à 70%. A ces deux températures (300°C et 500°C), la présence du NO₂ dans les mélanges de gaz proposés est négligeable. A basse température, le capteur n'est sensible qu'aux mélanges de gaz qui contiennent le NO₂. La présence du CO et/ou de CH₂O, quel que soit les mélanges, n'a aucun effet sur la réponse.
- **c)** Le capteur WO₃ n'est sensible qu'aux mélanges de gaz qui contiennent le NO₂ pour toutes les températures de fonctionnement avec des sensibilités qui dépassent le 1000% à 300°C et 500°C. Ce capteur possède une résistance de couche très élevée (de quelques MégaOhms à quelques GigaOhms) ce qui rend le capteur difficilement mesurable par notre système de nez électronique malgré sa très bonne sélectivité pour le NO₂.
- **d), e) et f)** Les capteurs avec des couches sensibles composés par les bicouches SnO₂/CuO, SnO₂/WO₃ et SnO₂/WO₃ (50%) - CuO (50%) ont le même comportement que celui du capteur SnO₂ (avec des réponses similaires). Les hétérojonctions type p-n n'ont aucun effet sur la détection des gaz selon ce mode de fonctionnement continu aux trois températures. Cependant, ils ont des effets sur les valeurs de résistances des couches et sur les sensibilités aux mélanges de gaz.

B.2 Sélectivité

Dans le **Tableau 18**, nous présentons les résultats de l'ACP pour l'ensemble des capteurs à 500°C et à 200°C pour les injections des mélanges de gaz. Ces résultats vont nous permettre de définir les meilleurs capteurs et les températures de fonctionnement permettant de détecter les gaz cibles lorsqu'ils existent dans des mélanges gazeux.

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode continu – 2eme série de tests





Ces résultats d'ACP confirment de façon visuelle, les conclusions précédentes puisque chaque capteur montre son affinité particulière par exemple pour le NO₂ (ou mélanges à base de NO₂) comme le SnO₂ et le WO₃ à basse température, ou encore pour le formaldéhyde (ou mélanges à base de CH₂O) à haute température comme le capteur bicouche SnO₂/WO₃. Dans le **Tableau 19**, nous présentons un récapitulatif de la sélectivité des capteurs par rapport aux ambiances gazeuses à deux températures précises.

Tableau 19 : Sélectivité des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode continu

Capteurs	Sélectivité							
	CO - NO ₂		CO - CH ₂ O		CH ₂ O - NO ₂		CH ₂ O - NO ₂ - CO	
	200°C	500°C	200°C	500°C	200°C	500°C	200°C	500°C
SnO ₂	NO ₂	CO		CH ₂ O	NO ₂	CH ₂ O	NO ₂	CH ₂ O
CuO	NO ₂	CO		CH ₂ O	CO	NO ₂	CH ₂ O	NO ₂
WO ₃	NO ₂	NO ₂				NO ₂	NO ₂	NO ₂
Bicouche SnO ₂ -CuO	NO ₂			CH ₂ O	CO	NO ₂		NO ₂
Bicouche SnO ₂ -WO ₃	NO ₂	CO		CH ₂ O		NO ₂	CH ₂ O	NO ₂
Bicouche SnO ₂ /WO ₃ -CuO	NO ₂	CO		CH ₂ O		NO ₂	CH ₂ O	NO ₂

- Détection sélective du NO₂
- Détection sélective du CH₂O
- Détection sélective du CO
- Pas de sélectivité de détection

C. Stabilité

Nous constatons que l'ensemble des réponses brutes des capteurs est relativement stable au cours du temps et que la ligne de base ne dérive pas ou peu, sauf pour les deux capteurs CuO où on note une légère dérive à 500°C. En effet, les capteurs se stabilisent après une heure d'exposition sous air synthétique humide et la ligne de base reste stable tout au long de la durée de test. Nous remarquons aussi, qu'une durée de 15 minutes pour le retour à la ligne de base est suffisante pour les injections du CO et du NO₂ pour tous les capteurs et pour les trois températures (sauf pour le capteur WO₃ à 200°C qui demande plus de temps sous air pour revenir à la ligne de base initiale). Cette durée est néanmoins insuffisante pour le CH₂O qui demande plus de temps sous air pour revenir à la ligne de base initiale et cela peut vouloir dire que la désorption des molécules de formaldéhyde s'effectue à des températures plus élevées que 500°C. De plus, le bruit de mesure reste très faible (<1%) quel que soit le capteur. Enfin, concernant les réponses sous gaz, nous pouvons constater une légère dérive des R_{norm} (donc des sensibilités) au cours du temps notamment lorsqu'on répète une même séquence d'injections plusieurs fois. Ce problème de dérive de sensibilité ou de répétitivité a été observé et mis en évidence dans les analyses ACP par l'élargissement des groupes de points dits semblables.

D. Reproductibilité (de capteur à capteur)

Afin d'apprendre à connaître la reproductibilité des capteurs, nous avons fait une étude de 3 capteurs pour chaque couche sensible dont l'objectif est de voir à quel point nous pouvons reproduire les mêmes résultats pour les mêmes tests lancés. Nous présenterons les résultats des autres capteurs dans les **Annexe 6**. Dans le premier, nous montreront les courbes brutes et les données normalisées et dans le deuxième nous exposerons les résultats des ACP, en respectant la démarche de l'analyse des données précédentes.

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats présentés dans les annexes, que pour toutes les couches sensibles nous avons les mêmes formes de réponses des différents capteurs gaz, ce qui donne une signature unique pour chaque capteur par rapport aux gaz cibles. Cependant, nous notons aussi quelques différences d'un capteur à un autre au niveau de la résistance brute pour chaque température de fonctionnement d'une part et au niveau de la sensibilité aux gaz d'autre part. En effet, la non reproductibilité de ces deux paramètres est cohérente car dans notre cas, le dépôt des couches, comme ceci a été mentionné dans le deuxième chapitre, est fait à la main ce qui produit des couches non uniformes au niveau de l'épaisseur et de la continuité entre les grains des oxydes métalliques.

IV.4.2 Mode dynamique

D'une façon analogue à ce qui a été exposé pour le mode de fonctionnement continu, nous présentons dans cette partie les résultats des données brutes, des données normalisées et de l'ACP de la première et la deuxième série de tests pour l'ensemble des capteurs fonctionnant en modulation de température. Nous rappelons que le cycle de température correspond au profil pulsé optimisé avec deux paliers de températures : un chaud se trouvant à 500°C et un froid se trouvant à 100°C avec une durée de 30 secondes pour chaque palier. Cette étude, a été faite dans le but de comparer entre les deux modes de fonctionnement et de choisir in-fine le mode optimal pour chaque capteur. Afin de faciliter le traitement des données, nous n'avons traité (tracé) que les deux derniers cycles de chaque séquence de gaz (sachant qu'une injection contient plusieurs cycles de températures répétitives) car ces derniers représentent l'état stable du capteur après 15 minutes de présence sous gaz.

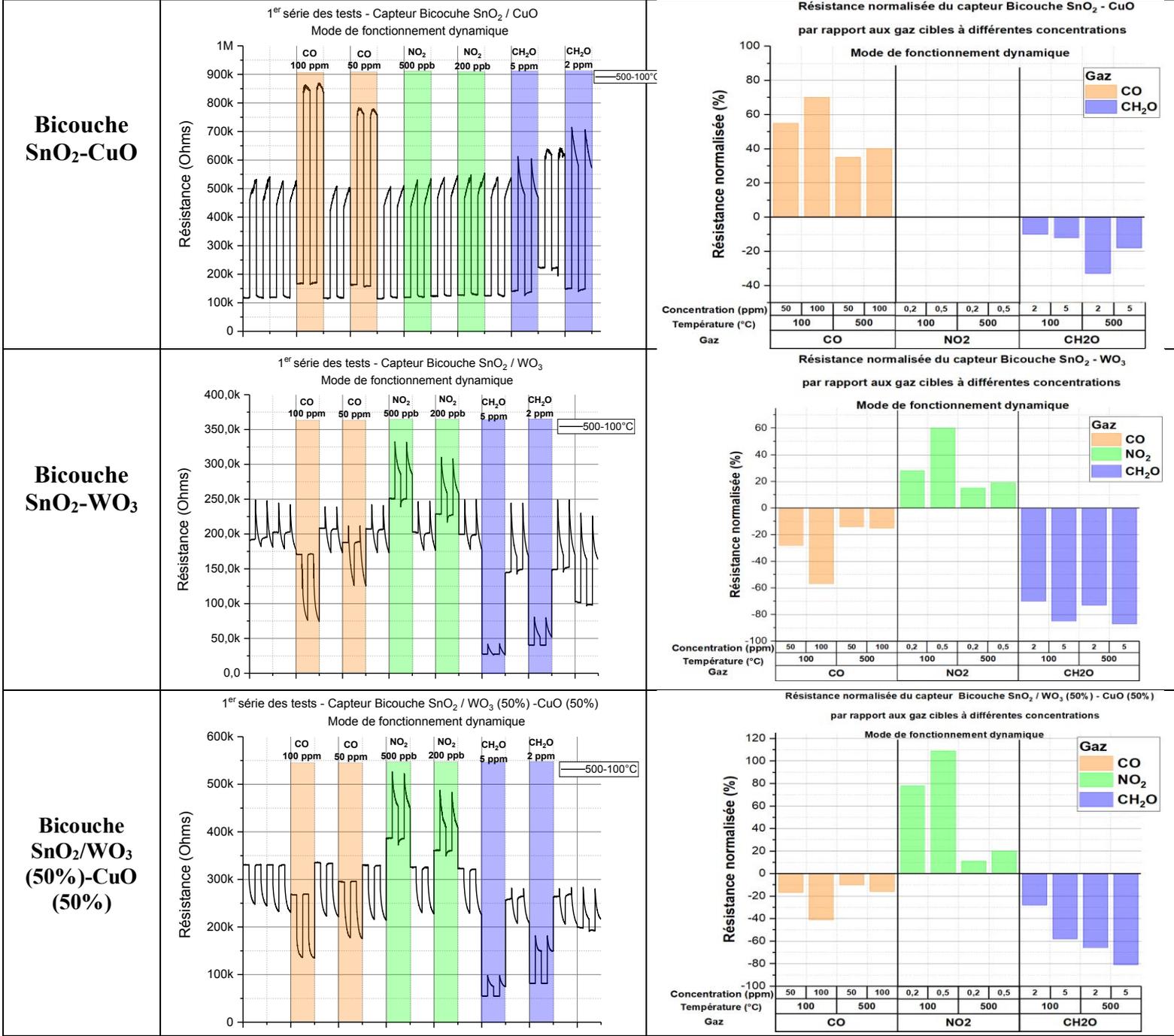
La normalisation des données a été faite pour chaque palier de température, de manière séparée. Pour ce faire, nous avons pris l'avant dernier point de chaque palier sous air (juste avant chaque séquence de gaz) comme point de référence représenté par R_{ref} et l'avant dernier point de chaque palier sous gaz comme point de mesure représenté par R_{gaz} (à la même température sous air et sous gaz)

A. Première série de tests (gaz seuls à 2 concentrations)

Dans le **Tableau 20**, nous présentons les résultats de données brutes et normalisées de chaque capteur selon le mode de fonctionnement dynamique...

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode dynamique – 1^{ère} série de tests

Capteur	Données brutes	Données normalisées
SnO₂	<p>1^{er} série des tests - Capteur SnO₂ Mode de fonctionnement dynamique</p>	<p>Résistance normalisée du capteur SnO₂ par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations Mode de fonctionnement dynamique</p>
CuO	<p>1^{er} série des tests - Capteur CuO Mode de fonctionnement dynamique</p>	<p>Résistance normalisée du capteur CuO par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations Mode de fonctionnement dynamique</p>
WO₃	<p>1^{er} série des tests - Capteur WO₃ Mode de fonctionnement dynamique</p>	<p>Résistance normalisée du capteur WO₃ par rapport aux gaz cibles à différentes concentrations Mode de fonctionnement dynamique</p>



A.1 Sensibilité

La sensibilité des capteurs a été calculée, séparément, pour les deux températures du profil dynamique. Cette sensibilité a été évaluée par rapport aux gaz cibles et par rapport aux couches sensibles.

- **a)** Concernant le capteur SnO₂, contrairement au mode de fonctionnement en continu, les variations de résistance lors de l'injection des gaz sont bien plus importantes sur le palier froid. En effet, sur le palier chaud, les variations sont bien plus faibles et le capteur paraît donc moins sensible. Pour ce profil de fonctionnement dynamique, la haute température sert donc à nettoyer la surface de la couche sensible pour la préparer à une plus grande efficacité d'adsorption sous gaz. Avec la modulation de température, le capteur SnO₂ est sensible au NO₂ à 100°C avec une

sensibilité qui dépasse 150%. Concernant le CH₂O, la réponse de ce gaz présente une forme spécifique sur laquelle on se base pour l'identifier. Cette forme, est révélée par une égalité de résistances entre 500°C et 100°C pour le même cycle de mesures. Cette forme pourrait être expliquée par deux phénomènes : la saturation de la couche sensible lors de la détection de ce gaz, et la durée, peu suffisante, du palier à 500°C pour faire la désorption. La sensibilité du capteur par rapport à ce gaz varie entre 70 et 90% pour les deux paliers de températures.

- **b)** Comme pour le capteur SnO₂, le capteur CuO voit ses plus grandes variations de résistance sur le palier froid à 100°C. Ce capteur, est sensible à basse température au CO avec une sensibilité égale à 20% pour 50 ppm et 42% pour 100 ppm, et au CH₂O avec une sensibilité égale à 87% pour 2ppm et 233% pour 5 ppm. A haute température ce capteur n'est sensible à aucun gaz. Il n'est pas sensible au NO₂ non plus.
- **c)** Le capteur WO₃ est sensible au NO₂ à basse température avec une sensibilité qui dépasse les 150% ainsi qu'en haute température. Cependant, la sensibilité est plus faible pour les hautes températures et varie entre 40 et 90%. Sa sensibilité au CH₂O est presque similaire à basse et à haute température pour un même cycle ce qui présente une réponse spécifique lors de la détection de ce gaz avec une modulation de température. Cette sensibilité varie entre 80 et 90%. Ce capteur n'est pas sensible au CO.
- **d)** Le capteur ayant une couche sensible composée d'une bicouche de SnO₂ et CuO est sensible aux CO et CH₂O à haute et à basse températures avec une sensibilité au CO qui varie entre 35 et 40% à 500°C, 55 et 70% à 100°C, et une sensibilité au CH₂O qui représente entre 18 et 33% à 500°C, 10 et 12% à 100°C.
- **e) et f)** Les deux capteurs composés d'une bicouche de SnO₂ /WO₃ ou de SnO₂ /WO₃-CuO, ont deux formes de réponses spécifiques et similaires pour tous les gaz. Ces capteurs, sont sensibles aux CO et NO₂ à basse température avec une sensibilité qui varie entre 20 et 60%. Concernant le CH₂O, quant à lui, il révèle une forme spécifique avec un effet de saturation de la réponse pour 2 et 5 ppm, (voir les deux courbes qui concernent les résultats des données brutes de ces deux capteurs dans le tableau 20) comme pour les capteurs SnO₂ et WO₃, avec une sensibilité qui dépasse 60%.

Pour conclure, nous présentons dans le **Tableau 21** le récapitulatif de cette étude sur la sensibilité pour chaque couche sensible, pour chaque gaz et pour toutes les températures de fonctionnement déjà citées.

Tableau 21 : Sensibilités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode dynamique

Capteurs	Sensibilité					
	NO ₂		CO		CH ₂ O	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
SnO ₂	++	-	-	--	+	+
CuO	-	--	-	-	++	--
WO ₃	++	+	-	--	+	+
Bicouche SnO ₂ -CuO	--	--	-	-	--	-
Bicouche SnO ₂ -WO ₃	-	--	-	--	+	+
Bicouche SnO ₂ /WO ₃ -CuO	+	--	-	--	-	+

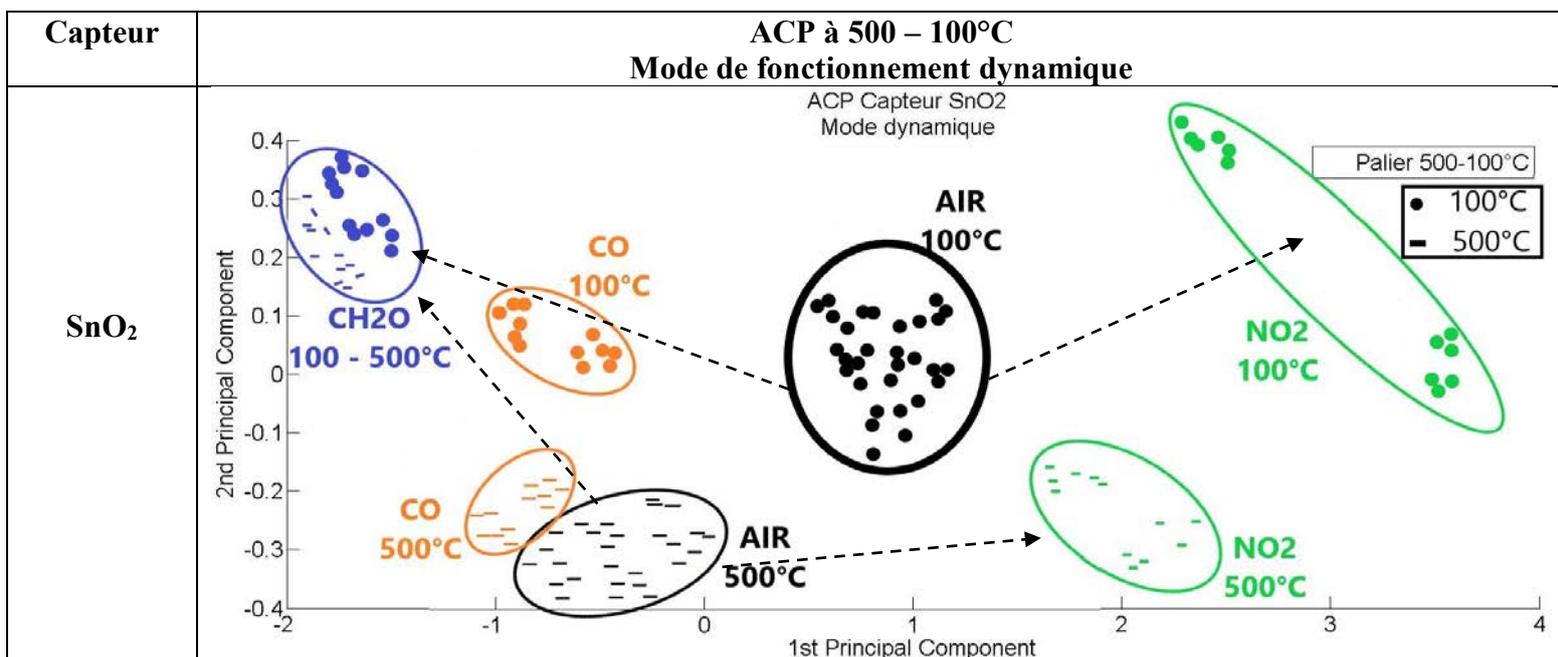
- ++ : Forte détection ($R_{norm} > 150\%$)
- + : Détection Moyenne ($50\% < R_{norm} < 150\%$)
- - : Faible détection ($15\% < R_{norm} < 50\%$)
- -- : Pas de détection ou très faible détection ($0\% < R_{norm} < 15\%$)

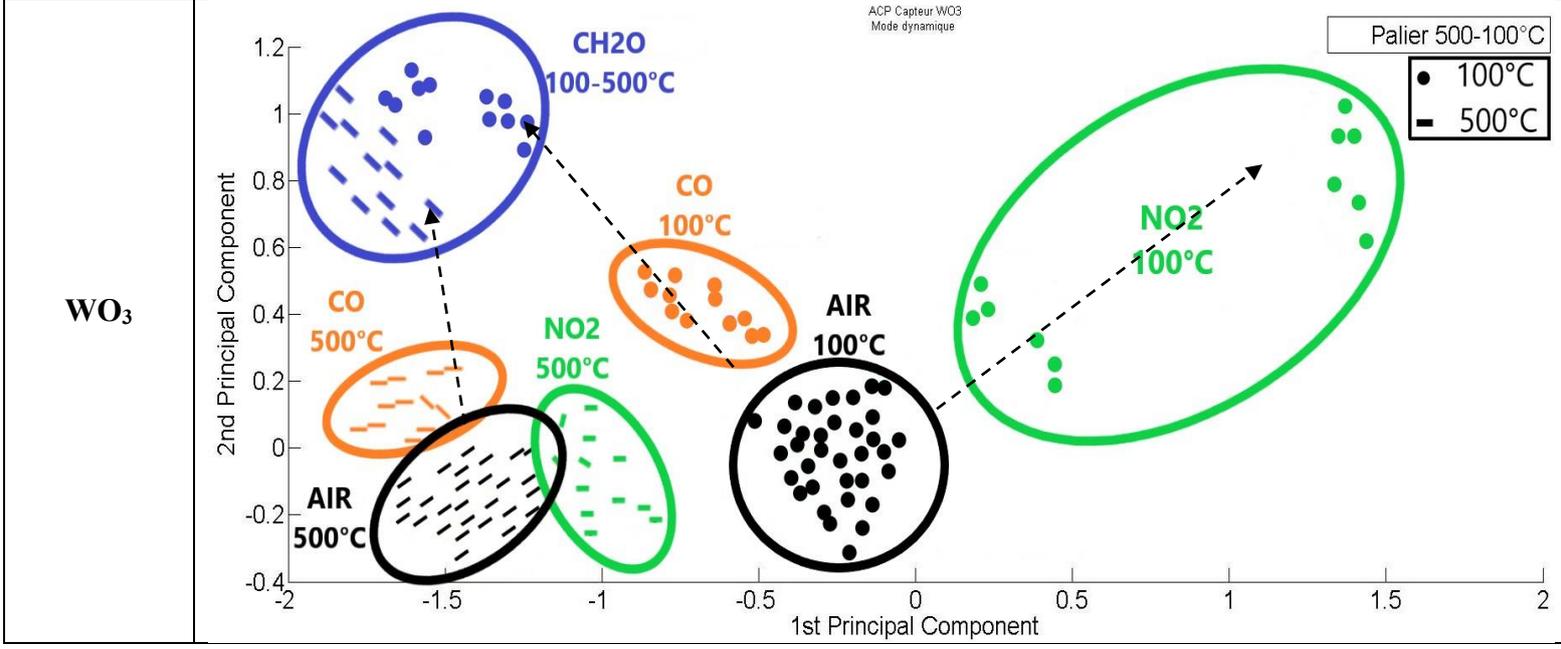
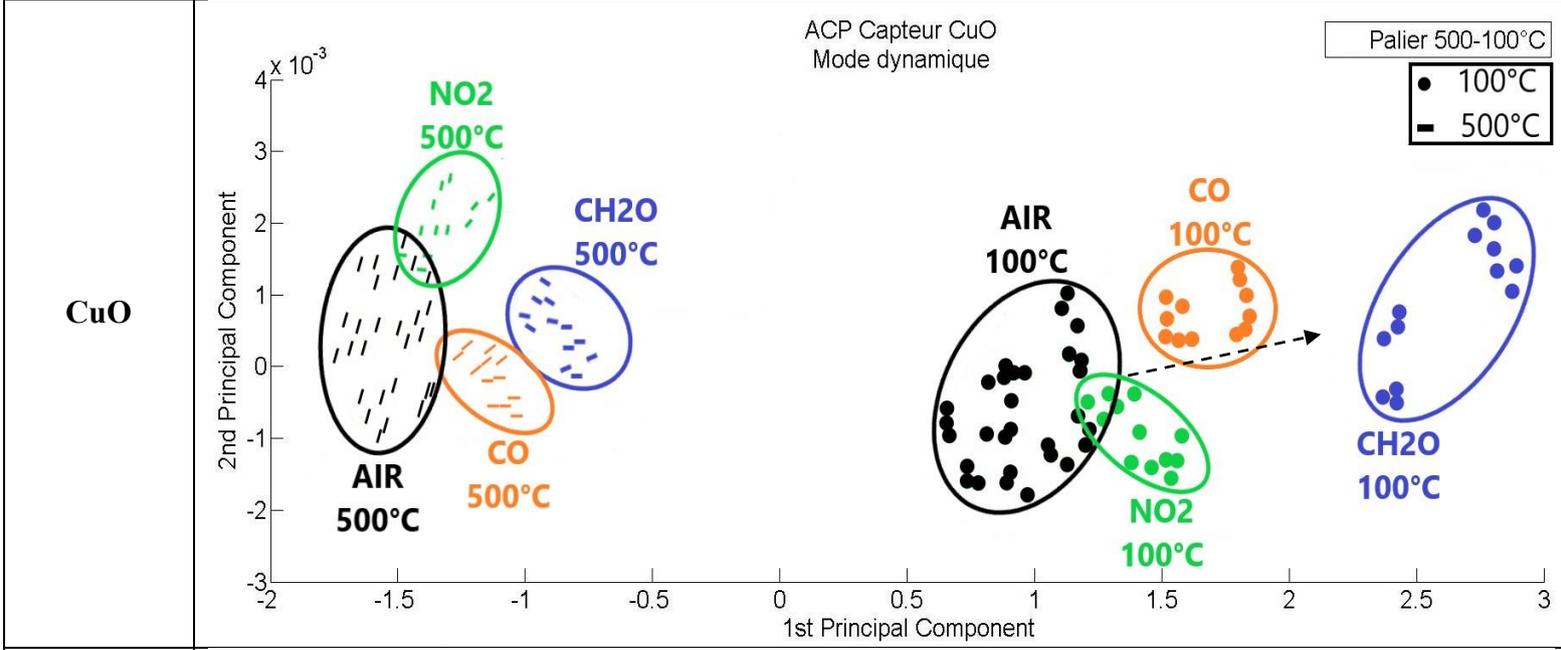
En termes de sensibilité, nous voyons qu'il est possible de détecter certains gaz à basse température ce qui peut être un avantage pour minimiser la consommation de notre capteur.

A.2 Sélectivité

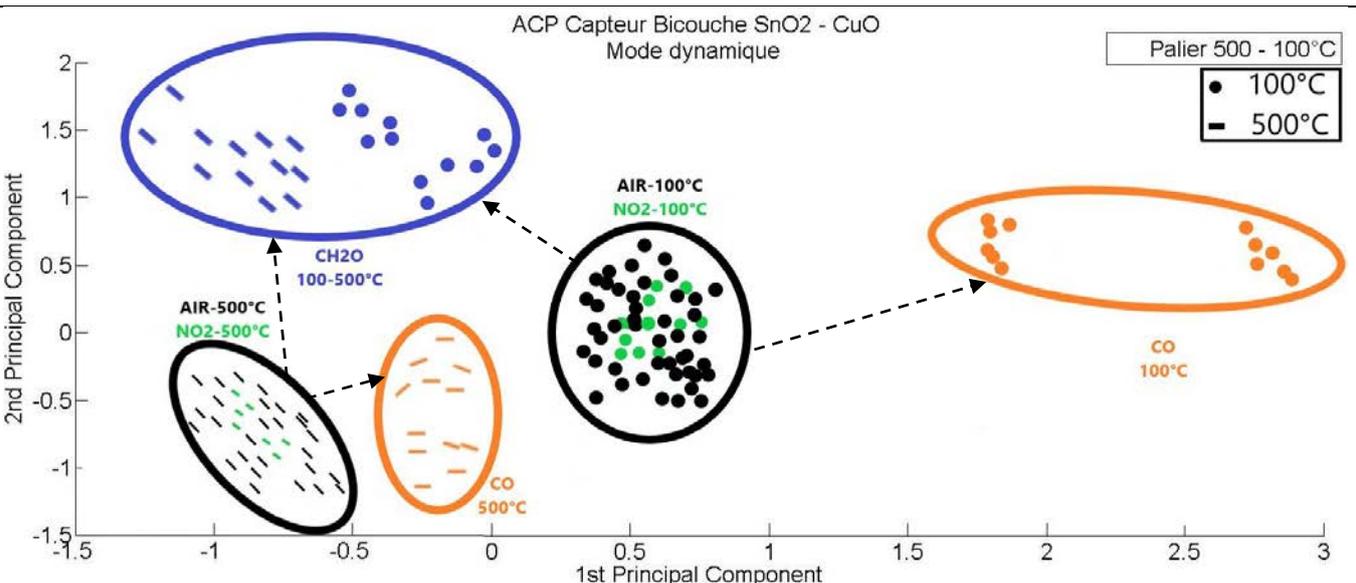
Dans cette partie, l'ACP est réalisé à deux températures, consécutivement, égales à 500°C et 100°C en prenant comme référence la deuxième séquence d'air. Pour chaque séquence, nous avons réalisé une analyse qui ne concerne que les deux derniers cycles, 500 – 100°C. De plus, sachant qu'un palier contient 60 points, nous n'avons pris en compte que les trois derniers points de mesures sur chaque palier. Notre choix d'analyse (ACP) basée sur les deux derniers cycles et les trois derniers points de mesures pour chaque séquence, a été validé par une étude préalable qui montre la bonne stabilité, reproductibilité et robustesse de cette approche. Dans le **Tableau 22**, nous présentons les ACP de l'ensemble des couches sensibles.

Tableau 22 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode dynamique – 1er série de tests

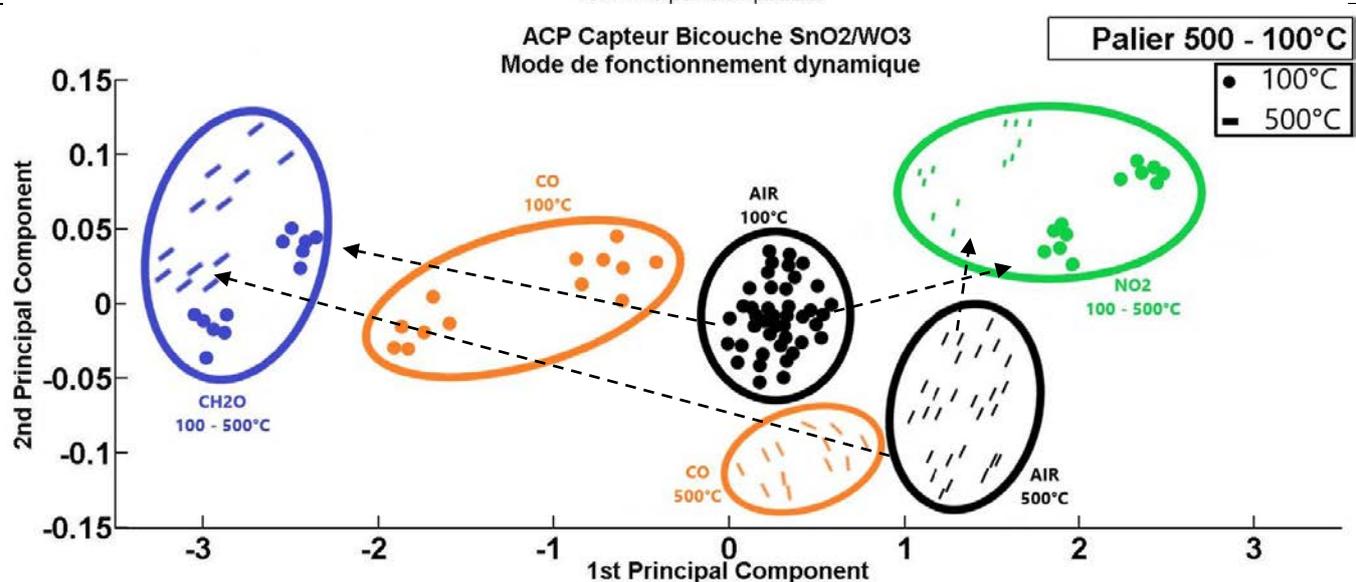




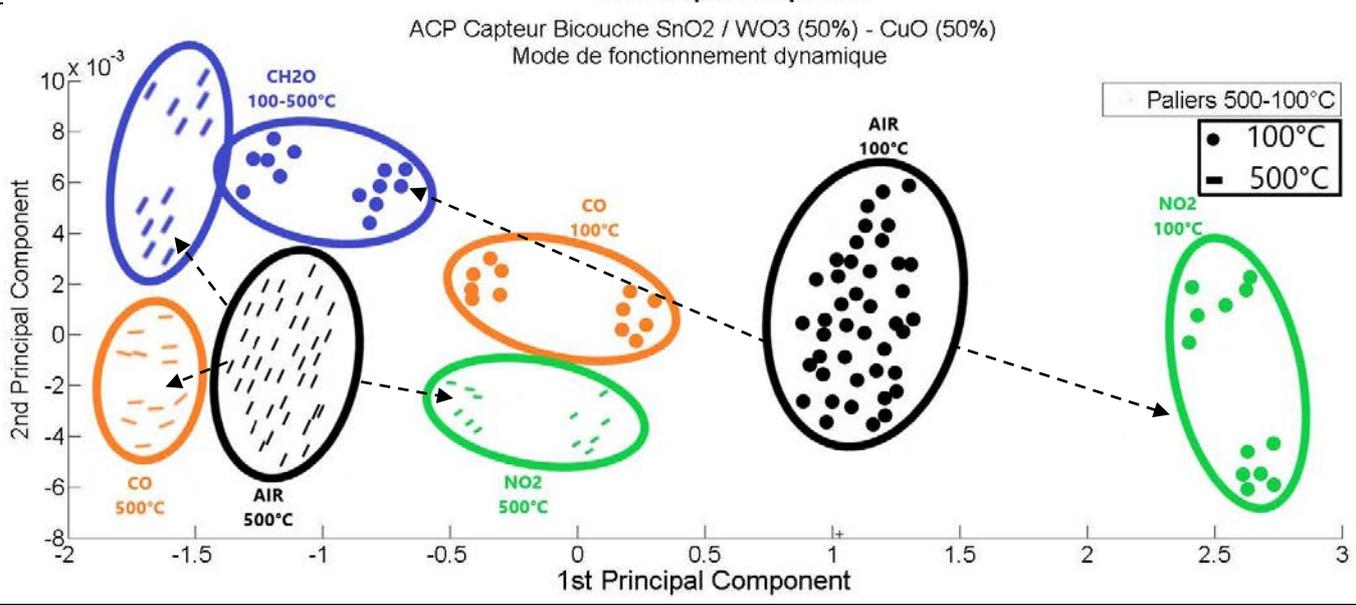
Bicouche SnO₂-CuO



Bicouche SnO₂-WO₃



Bicouche SnO₂/WO₃-CuO



D'après ce tableau nous pouvons évaluer la sélectivité des capteurs selon le mode de fonctionnement dynamique. Nous pouvons constater que :

- **a)** Le capteur SnO₂ sépare le NO₂ et le CH₂O et beaucoup moins le CO sur deux paliers de températures. L'ACP de ce capteur confirme bien la forme spécifique de la réponse du CH₂O trouvé avec ce mode de fonctionnement dynamique. En effet, les deux nuages de points de ce gaz à 500°C et 100°C se trouvent aux alentours des mêmes coordonnées (-2,0). Nous pouvons ainsi conclure que le capteur SnO₂ permet de détecter de manière sélective le NO₂ et le CH₂O. Ce capteur ne détecte pas le CO de manière suffisamment claire (sélective).
- **b)** Le capteur CuO n'est pas du tout sélectif à haute températures. En effet, les nuages de points de toutes les injections de gaz se trouvent proches du nuage de points de l'air humide, aux alentours des coordonnées (-1.5, 0). Cependant, à basse température (100°C) l'ACP sépare l'ambiance gazeuse du CH₂O à celle de l'air synthétique et un peu moins l'ambiance du CO.
- **c)** Le capteur WO₃, sépare l'ambiance gazeuse du NO₂ à 100°C et le CH₂O à 100°C et 500°C. il est moins sélectif au CO pour les deux paliers de températures. A haute température, le capteur n'est sélectif qu'au formaldéhyde.
- **d)** L'ACP du capteur SnO₂/CuO, montre que sur le palier froid le capteur sépare le CO et le CH₂O et que pendant le palier chaud celui-ci ne sépare que l'ambiance du formaldéhyde. Ce Capteur est donc sélectif à ces deux gaz.
- **e) et f)** Les ACP des deux capteurs bicouche de SnO₂ /WO₃ et de SnO₂ /WO₃-CuO sont similaires. Ces deux capteurs, séparent les trois gaz cibles à haute et à basse températures. Cette attitude, est contraire à celle des autres capteurs qui sont, généralement, sélectifs à un ou à deux gaz pendant un seul palier de température.

Pour conclure, nous présentons dans le **Tableau 23** le récapitulatif de cette étude pour évaluer la sélectivité de chaque couche sensible, pour chaque gaz et pour chaque température de fonctionnement.

Tableau 23 : Sélectivités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode dynamique

Capteurs	Sélectivité					
	NO ₂		CO		CH ₂ O	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
SnO ₂	++	+	+	--	++	++
CuO	--	--	+	--	++	+
WO ₃	++	+	+	--	++	++
Bicouche SnO ₂ -CuO	--	--	++	+	++	++
Bicouche SnO ₂ -WO ₃	++	+	++	+	++	++
Bicouche SnO ₂ /WO ₃ -CuO	++	++	++	+	++	+

Avec :

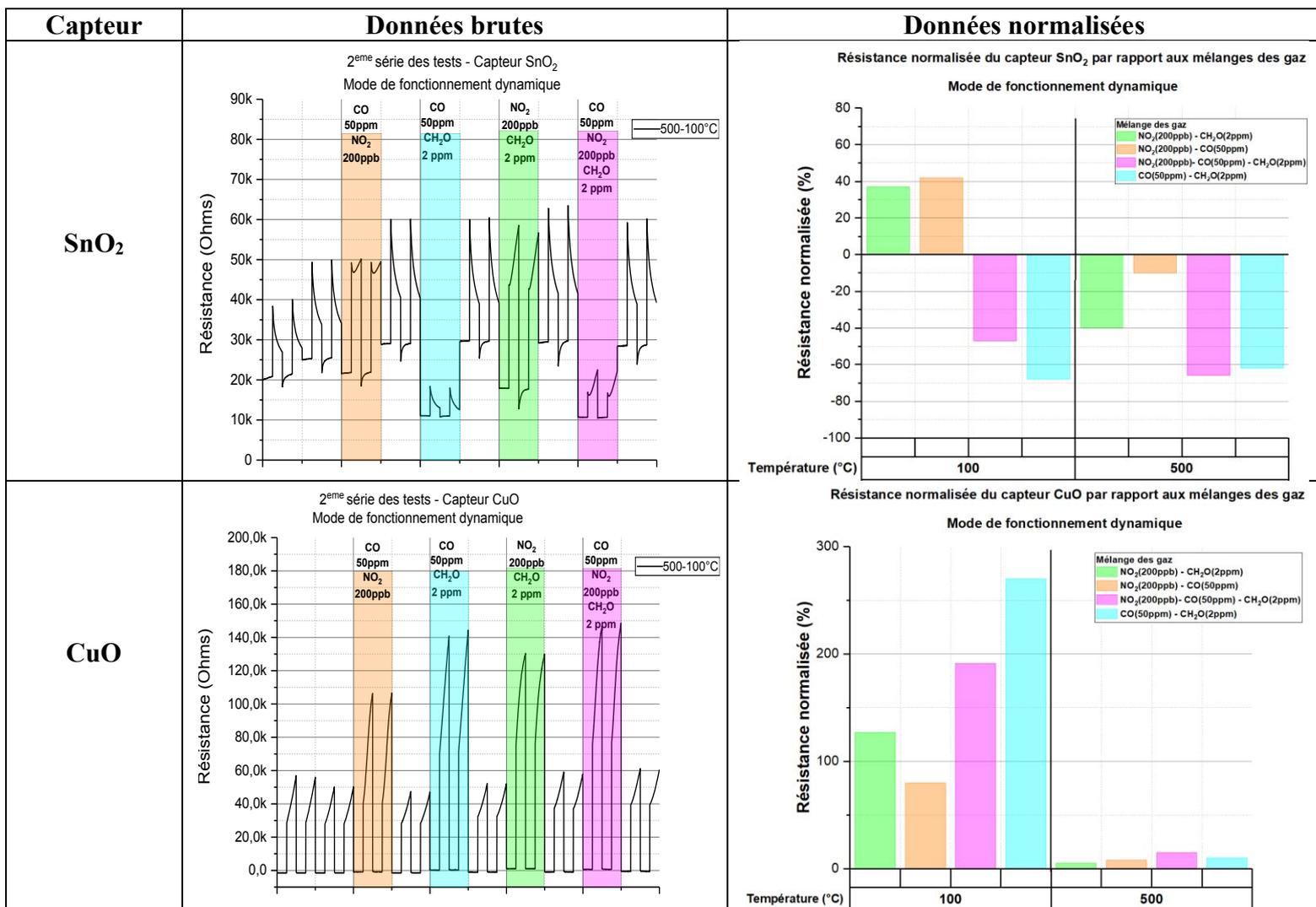
- ++ : Forte sélectivité
- + : Faible sélectivité
- -- : Pas de sélectivité

Nous constatons qu'il est possible de détecter de manière sélective les 3 gaz, ce qui n'était pas possible en mode continu !

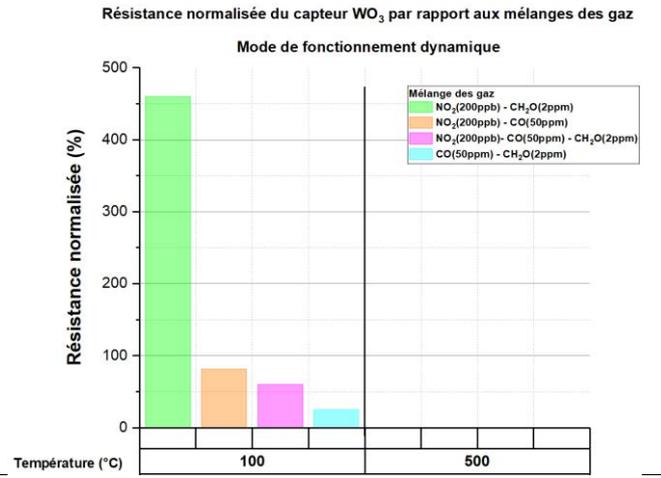
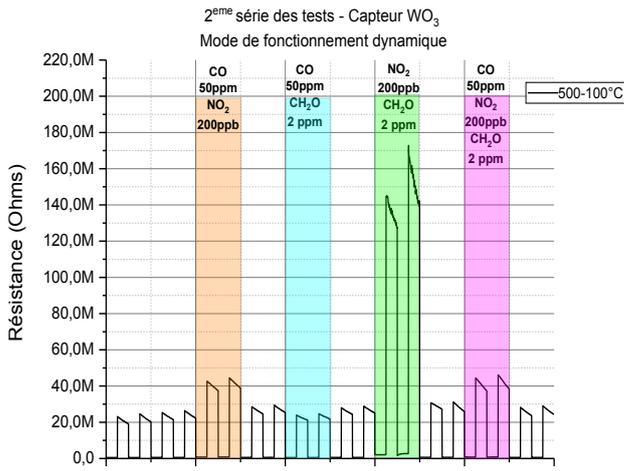
B. Deuxième série des tests (mélanges gazeux)

La démarche d'analyse des résultats suit la même logique que celle des données de la première série de tests. Dans le **Tableau 24**, nous présentons les résultats des données brutes et normalisées de la deuxième série de tests pour chaque capteur à trois différentes températures de fonctionnement.

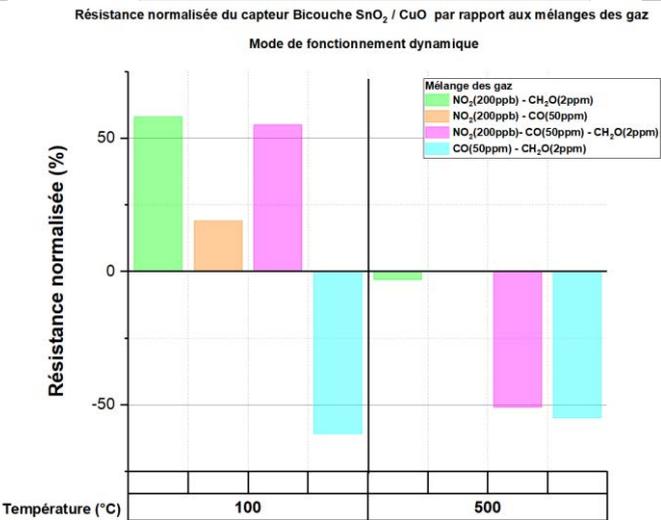
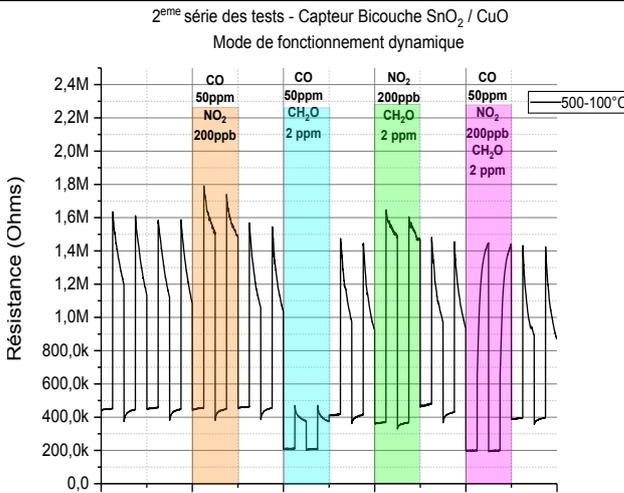
Tableau 24 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode dynamique – 2ème série de tests



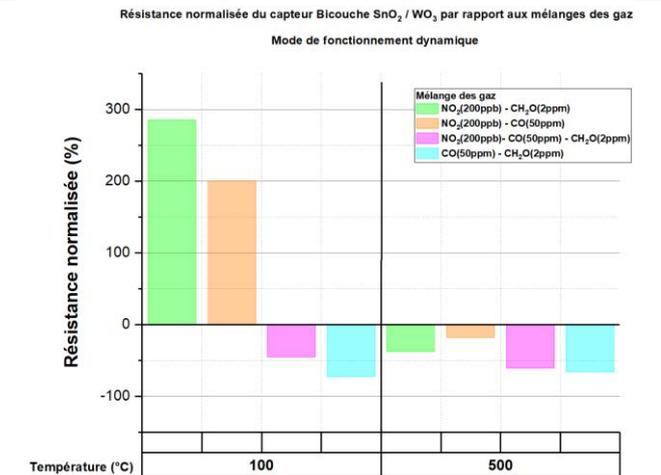
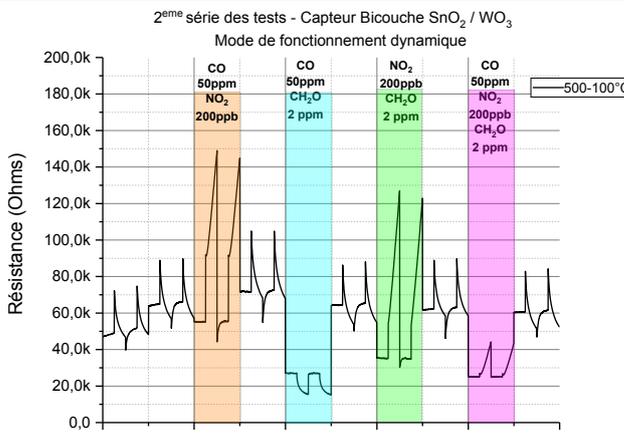
WO₃



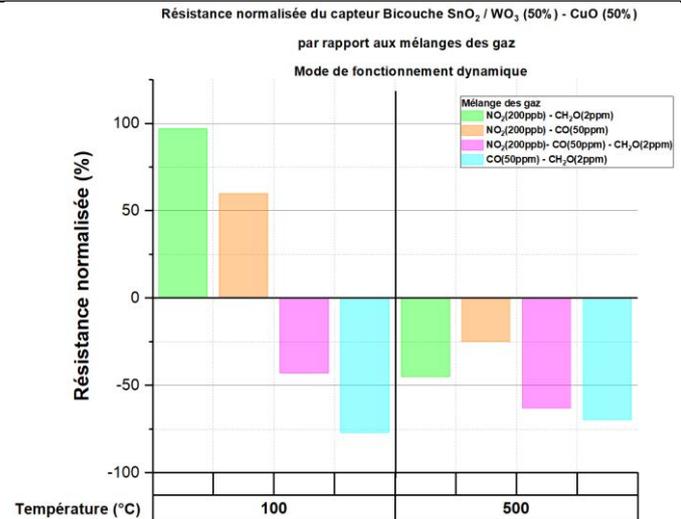
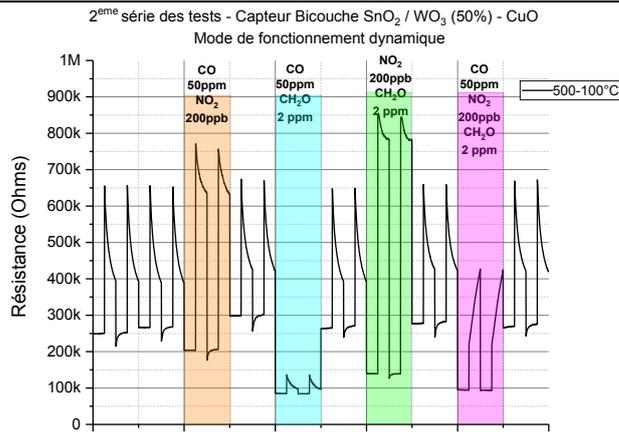
Bicouche SnO₂/CuO



Bicouche SnO₂/WO₃



Bicouche SnO₂/WO₃ (50%)-CuO (50%)



B.1 Sensibilité

La sensibilité des capteurs, pour le mode de fonctionnement dynamique, par rapport aux ambiances gazeuses composées par des mélanges de gaz binaire et ternaire varie d'une injection à une autre selon la composition des mélanges de gaz et la nature et le type de la couche sensible. Nous présentons ici les performances de chaque capteur avec ce mode de fonctionnement.

- **a)** Le capteur SnO₂, est sensible au mélange des gaz à base de NO₂ et de CO pour les deux paliers. En effet, à haute température, les molécules du CO dominent par rapport à celles du NO₂ avec une sensibilité proche de 50% tandis qu'à basse température ce sont les molécules du NO₂ qui dominent avec une sensibilité proche de 100%. Nous observons le même phénomène pour le mélange de gaz du NO₂ avec le CH₂O mais avec des sensibilités plus faibles. Cependant, dans tous les mélanges de gaz contenant du CH₂O pour les deux paliers de températures, c'est le CH₂O qui domine par rapport aux autres composés chimiques. La sensibilité du capteur dans ce cas dépasse 50%.
- **b)** Le capteur CuO, est sensible à tous les mélanges testés à basse température, mais avec des sensibilités différentes et variables entre 90 et 370%. Il réagit à toutes les injections dans lesquelles le CO et le CH₂O existent, ce qui explique que ces deux composés dominent par rapport à la présence du NO₂. Avec ce mode de fonctionnement, ce capteur ne réagit pas à ce dernier contrairement au mode continu où le même capteur ne détecte que le NO₂ à basse température qu'il soit seul ou en mélange.
- **c)** Le capteur WO₃, lui aussi, n'est sensible qu'à basse température à toutes les injections de gaz contenant du NO₂. Ce gaz, domine par rapport à la présence du CO et du CH₂O mais avec un pourcentage différent. En effet, le capteur réagit bien au mélange de gaz composé de NO₂ et du CH₂O avec une sensibilité qui dépasse 450%. Cette sensibilité, diminue pour les autres mélanges, elle est égale à 90% pour le mélange du NO₂-CO et égale à 60% pour le mélange ternaire.
- **d)** Le capteur SnO₂/CuO suit le même comportement que celui du capteur CuO. Il est sensible, seulement à basse température, aux mélanges NO₂-CH₂O et NO₂-CO, où le CO et CH₂O dominent, avec une sensibilité égale à 50% pour le premier et 24% pour le deuxième. Concernant le mélange composé de CO et de CH₂O, le capteur est sensible à ce dernier pendant deux paliers de température ce qui montre que le CH₂O domine par rapport au CO. Le mélange ternaire entre les gaz réagit avec le capteur à haute et à basse températures avec à peu près la

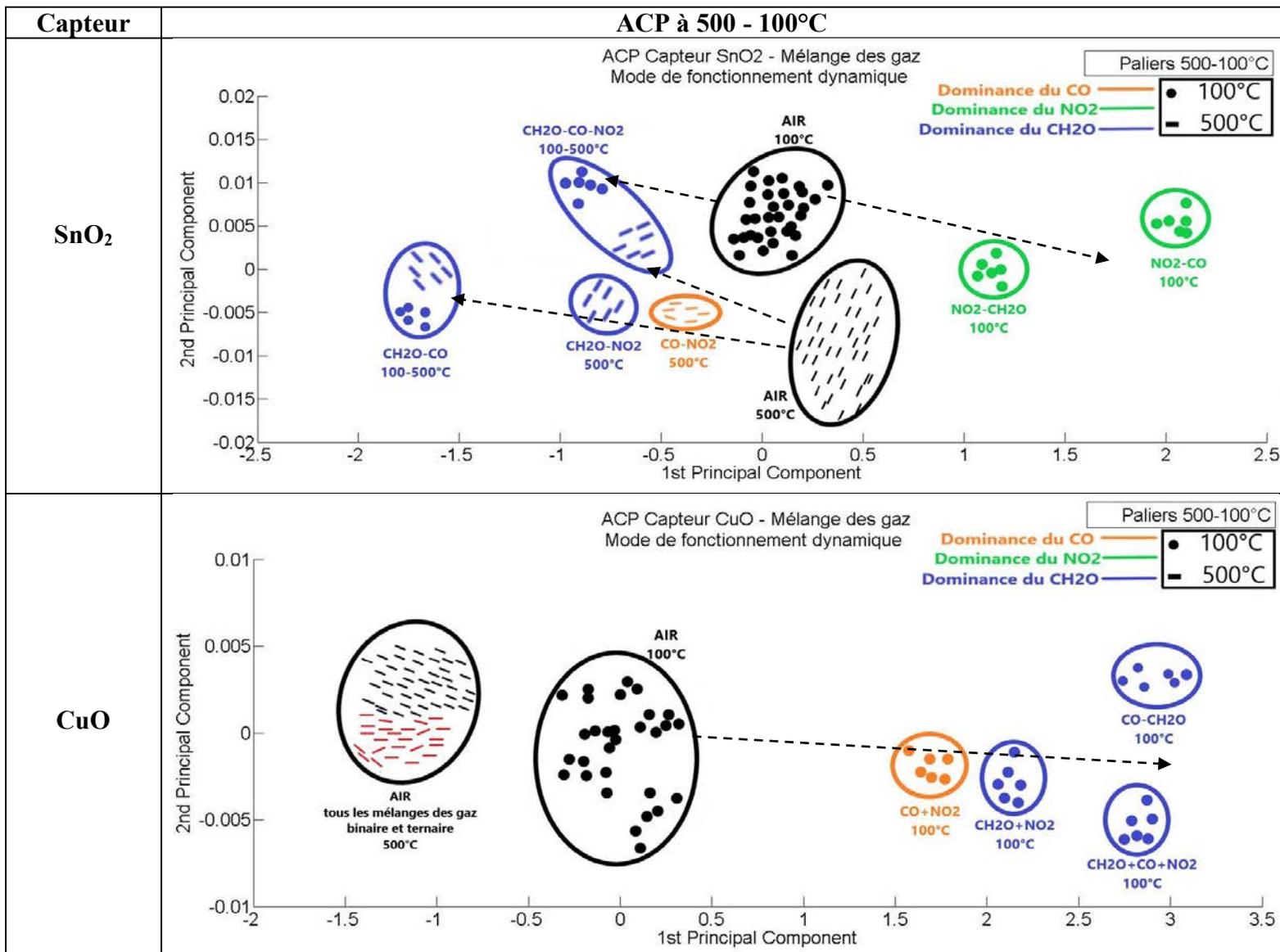
même sensibilité (50%), mais la dominance des molécules est différente entre les paliers : à haute température le NO₂ domine alors qu'à basse température c'est le CH₂O qui domine.

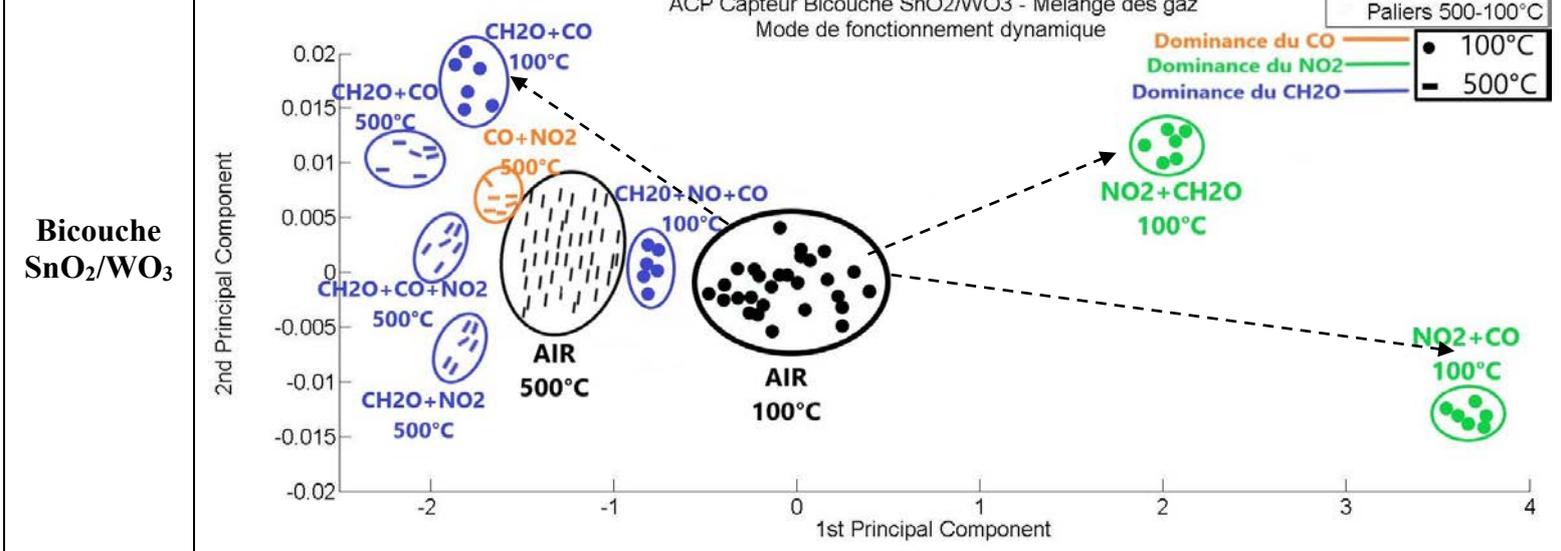
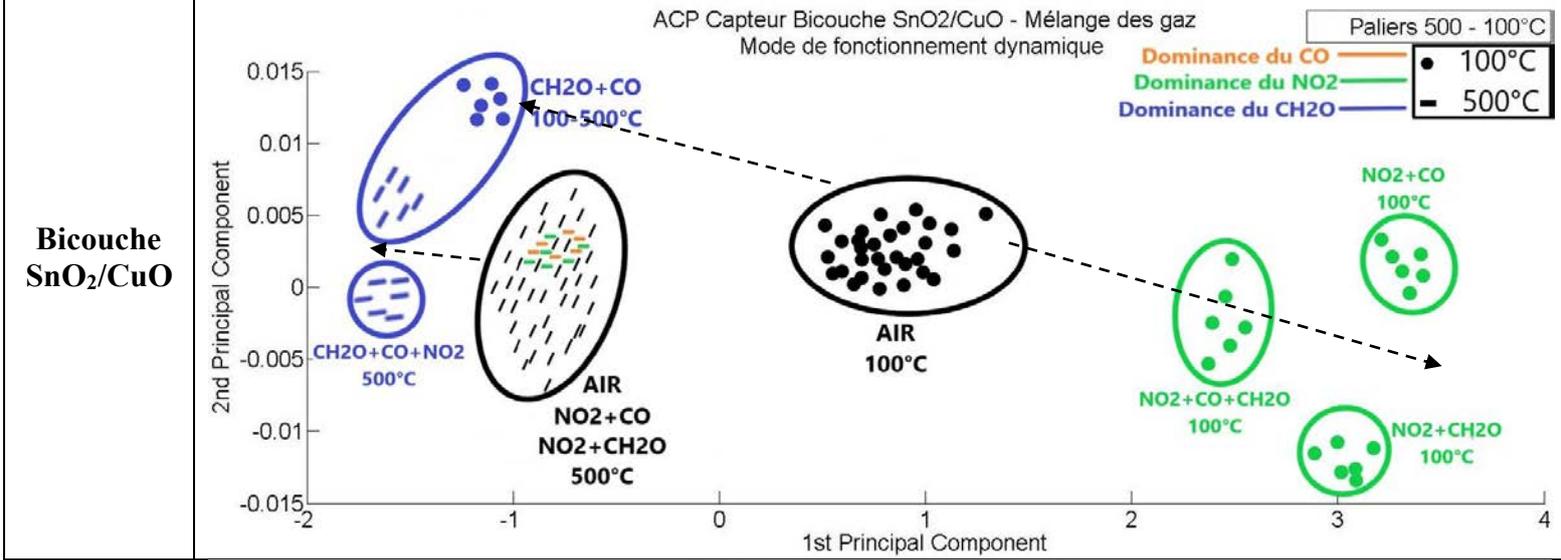
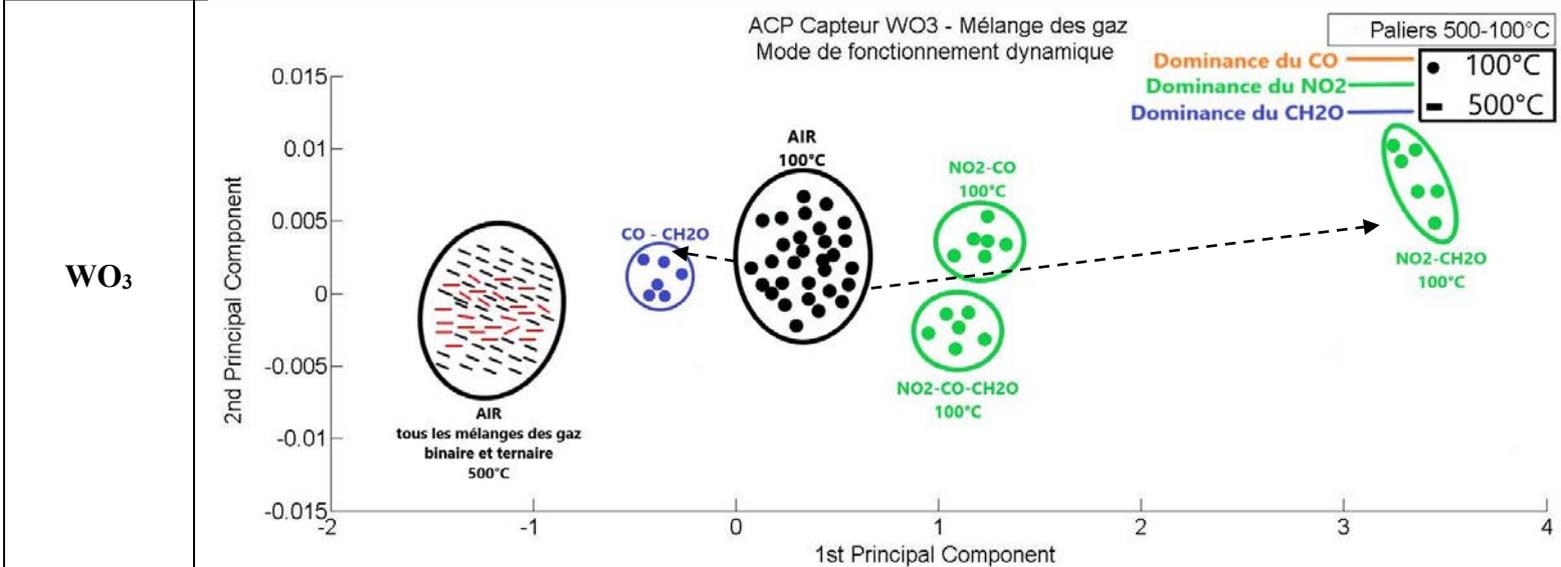
- **e) et f)** Les deux capteurs bicouches SnO₂/WO₃ et SnO₂/WO₃ (50%) - CuO (50%) ont une signature de gaz similaire. Ils sont sensibles à toutes les ambiances gazeuses pendant les deux paliers de températures. Concernant le mélange entre CH₂O et NO₂, la sensibilité des capteurs pour cette composition est égale à 100% à 100°C où le NO₂ domine, et est égale à 50% à 500°C où le CH₂O domine. Le même phénomène est observé pour le mélange CO – NO₂ mais avec une sensibilité réduite de moitié pour les deux températures. Concernant le mélange CO-CH₂O, les deux capteurs sont sensibles à ce dernier pendant les deux paliers des sensibilités similaires et égales à 100%. La similarité de la sensibilité entre 100 et 500°C nous permet d'identifier le composé dominant qui est le CH₂O. Le même phénomène est observé pour le mélange ternaire.

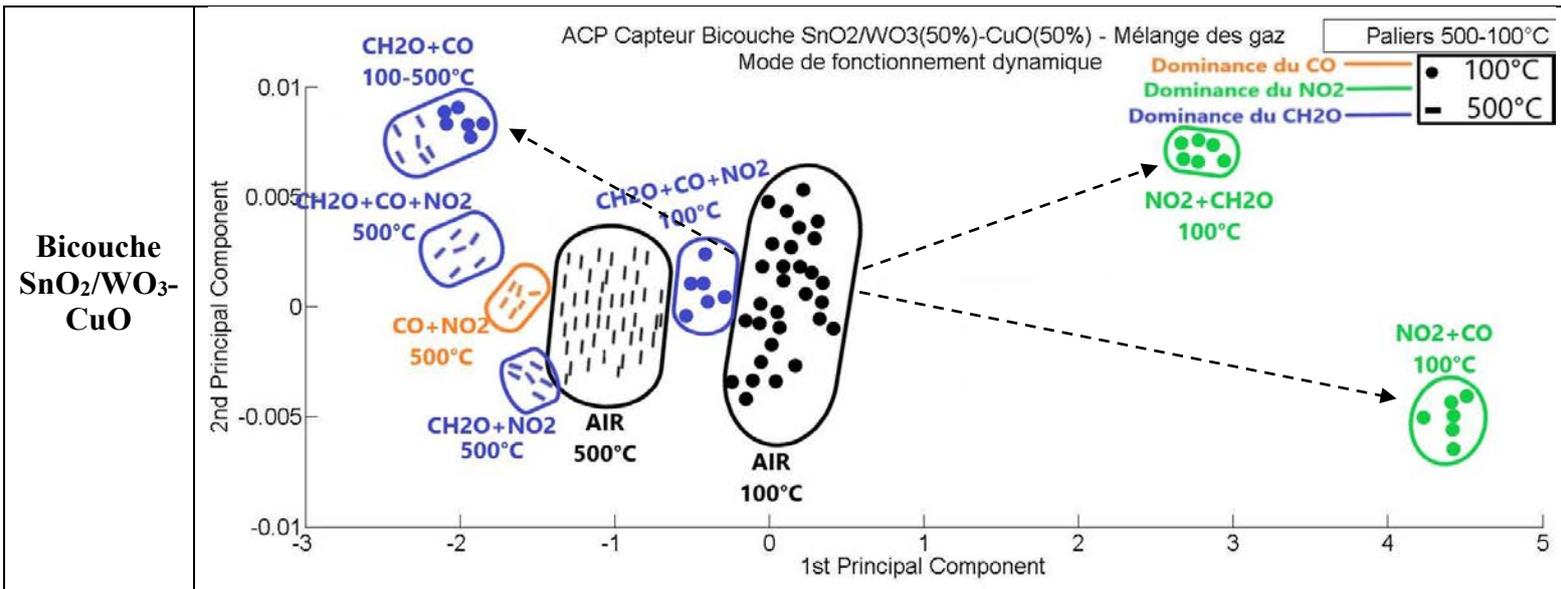
B.2 Sélectivité

Dans le **Tableau 25**, nous présentons les résultats de l'ACP de l'ensemble des capteurs à deux paliers de températures déjà définis.

Tableau 25 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode dynamique – 2ème série de tests







Comme précédemment, ces représentations démontrent l'aptitude de chaque capteur à reconnaître certains mélanges gazeux comme nous l'avons expliqué dans la partie B.1 Sensibilité. Par l'intermédiaire de ce tableau, nous pouvons déterminer les meilleurs capteurs capables de détecter les gaz cibles, lorsqu'ils existent, dans des mélanges gazeux avec le mode de fonctionnement dynamique. Dans les **Tableau 26**, nous présentons un récapitulatif de la sélectivité des capteurs par rapport aux mélanges des gaz aux deux paliers de températures et pour chaque gaz.

Tableau 26 : Sélectivités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode dynamique

Capteurs	Sélectivité							
	CO- NO ₂		CO-CH ₂ O		CH ₂ O-NO ₂		CH ₂ O-NO ₂ -CO	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
SnO ₂	NO ₂	CO	CH ₂ O	CH ₂ O	NO ₂	CH ₂ O	CH ₂ O	CH ₂ O
CuO	CO		CH ₂ O	CO	CH ₂ O		CO	CH ₂ O
WO ₃	NO ₂				NO ₂		NO ₂	
Bicouche SnO ₂ -CuO	NO ₂		CH ₂ O	CH ₂ O	NO ₂		NO ₂	CH ₂ O
Bicouche SnO ₂ -WO ₃	NO ₂		CH ₂ O	CH ₂ O	NO ₂	CH ₂ O	CH ₂ O	CH ₂ O
Bicouche SnO ₂ /WO ₃ -CuO	NO ₂	CO	CH ₂ O	CH ₂ O	NO ₂	CH ₂ O	CH ₂ O	CH ₂ O

- **Détection sélective du NO₂**
- **Détection sélective du CH₂O**
- **Détection sélective du CO**
- **Pas de sélectivité de détection**

Comme pour le mode continu, ce tableau montre qu'il est possible de détecter de manière sélective chaque gaz en faisant le bon choix de certains capteurs et en considérant le bon palier de température. C'est ce que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

IV.5 Choix des capteurs et leur mode de fonctionnement pour le nez électronique

Dans cette partie, en se basant sur les résultats de la sensibilité et de la sélectivité des deux séries de tests, nous présentons le bilan de la classification des gaz cibles par rapport aux mélanges des gaz, aux températures optimales, et aux modes de fonctionnement. Les couches sensibles présentées correspondent dans chaque cas aux capteurs qui ont le pouvoir de détecter sélectivement un des gaz cible dans un mélange des gaz. Ce bilan nous permet de faire notre choix des capteurs et leurs modes de fonctionnement pour la conception de notre nez électronique sachant que chaque gaz cible peut être détecté sélectivement par un ou plusieurs capteurs mais à une température donnée et/ou un mode de fonctionnement défini.

La construction de ce bilan a été basée sur la stratégie suivante :

- 1- Choisir la sensibilité la plus élevée des couches sensibles par rapport au gaz cible dans les deux séries de tests
- 2- Choisir la température de fonctionnement ou la sensibilité par rapport au gaz cible et la plus élevée dans les deux séries des tests
- 3- Pour l'aspect sélectivité, choisir l'écartement le plus élevée, dans l'ACP, du nuage des points du gaz cible par rapport au gaz référent et par rapport aux autres gaz (en mélange ou en mono gaz)
- 4- Choisir la température de fonctionnement ou cet écartement est le plus élevé par rapport aux autres températures

Nous concluons dans les tableaux suivants, les cas possibles pour une détection sélective de chaque gaz cible en termes de couche sensible, du mode opératoire, de la température optimale et de la méthode de mesure.

Tableau 27 : Résumé des choix des couches sensibles, des modes de fonctionnement et de la température optimale pour une détection sélective du NO₂

Gaz cible	Couche sensible	Mode opératoire	Température optimale	Recommandation de mesure
NO ₂	SnO ₂ Ou WO ₃	Continu	200°C	Réalisation des mesures à 200°C
		Dynamique	100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C
	Bicouche SnO ₂ /CuO	Continu	200°C	Réalisation des mesures à 200°C
	Bicouches SnO ₂ /WO ₃ Ou SnO ₂ /WO ₃ -CuO	Continu	200°C	Réalisation des mesures à 200°C
Dynamique		100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C	

Tableau 28 : Résumé des choix des couches sensibles, des modes de fonctionnement et des températures optimales pour une détection sélective du CH₂O

Gaz cible	Couche sensible	Mode opératoire	Température optimale	Recommandation de mesure
CH ₂ O	SnO ₂	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 500°C
		Dynamique	100-500°C	Réalisation des mesures simultanées à 100°C et à 500°C afin d'avoir la forme spécifique de la réponse du CH ₂ O
	CuO	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 500°C
		Dynamique	100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C
	Bicouches SnO ₂ /WO ₃ Ou SnO ₂ /WO ₃ -CuO	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 200°C
		Dynamique	100-500°C	Réalisation des mesures simultanées à 100°C et à 500°C afin d'avoir la forme spécifique de la réponse du CH ₂ O

Tableau 29 : Résumé des choix des couches sensibles, des modes de fonctionnement et des températures optimales pour une détection sélective du CO

Gaz cible	Couche sensible	Mode opératoire	Température optimale	Recommandation de mesure
CO	SnO ₂	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 500°C
		Dynamique	100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C
	CuO	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 500°C
		Dynamique	100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C
	Bicouches SnO ₂ / CuO	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 500°C
		Dynamique	100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C
	Bicouches SnO ₂ /WO ₃ Ou SnO ₂ /WO ₃ -CuO	Continu	500°C	Réalisation des mesures à 200°C
		Dynamique	100°C	Réalisation des mesures uniquement à 100°C dans le cycle de chauffe 100-500°C

Pour la suite de nos travaux nous allons choisir, parmi ces différentes possibilités, trois multi-capteurs (un multi-capteur par gaz cible) qui vont être intégrés dans des cartes électroniques afin de construire un nez électronique pour l'application neOCampus du contrôle de la qualité de l'air et de la détection des polluants dans les bureaux et les salles de classe.

Chaque multi-capteur est composé de 4 capteurs indépendants pour une détection optimisée de chacun des gaz cibles. L'idée d'utiliser 4 capteurs dans un multi-capteur pour la détection d'un seul gaz cible est d'avoir le plus d'informations possible sur l'ambiance gazeuse pour une détection optimale renforcée en limitant les fausses mesures et identification des gaz. C'est donc améliorer l'affinité des mesures et réduire les taux d'erreur.

Pour justifier notre choix parmi les différentes propositions présentées dans les tableaux ci-dessus, nous avons intégré d'autres paramètres afin d'affiner notre choix (en gardant bien sûr la même stratégie, décrite ci-dessus, pour faire le choix). Ces paramètres sont essentiellement, la consommation électrique du multi-capteur et toujours la meilleure séparation des gaz, en ACP, en injection seule comme en mélange des gaz, en se basant sur les résultats présentés précédemment.

- Pour la détection du NO₂, notre proposition est présentée dans le schéma suivant.

Proposition des deux multi-capteurs pour une détection sélective du NO₂

SnO₂ Mode dynamique 100°C	WO₃ Mode continu 200°C
Bicouche SnO₂/WO₃-CuO Mode dynamique 100°C	Bicouche SnO₂/CuO Mode continu 200°C

- Pour la détection du CH₂O, notre proposition est présentée dans le schéma suivant.

Proposition des deux multi-capteurs pour une détection sélective du CH₂O

SnO₂ Mode dynamique Mesure simultanée à 500- 100°C	CuO Mode dynamique 100°C
Bicouche SnO₂/WO₃ Mode dynamique Mesure simultanée à 500-100°C	Bicouche SnO₂/WO₃-CuO Mode dynamique Mesure simultanée à 500-100°C

- Pour la détection du CO, notre proposition est présentée dans le schéma suivant.

Proposition des deux multi-capteurs pour une détection sélective du CO

SnO₂ Mode continu à 500°C	Bicouche SnO₂/CuO Mode continu à 500°C
Bicouche SnO₂/WO₃ Mode continu à 500°C	CuO Mode dynamique 100°C

Conclusion Chapitre III

Dans ce chapitre III, nous avons présenté les nombreux résultats de caractérisation des différentes couches sensibles préparées dans le cadre de cette thèse afin de concevoir un multi-capteur capable de détecter sélectivement les gaz cibles définis précédemment, y compris dans un mélange.

Nous avons commencé par la présentation du banc de dilution utilisé pour faire la caractérisation sous gaz. Dans ce cadre nous avons détaillé les différentes parties de ce banc (matérielle et logicielle).

Ensuite, nous avons présenté le protocole de test en mettant l'accent sur les différents modes de fonctionnement qui peuvent être appliqués sur l'ensemble des couches sensibles (mode continu et dynamique).

Dans un deuxième temps, nous avons présenté le bilan des performances des capteurs caractérisés. Dans ce cadre, nous avons commencé par la présentation de la méthodologie utilisée pour présenter tous les essais de manière la plus synthétique possible. Nous avons choisi de séparer les deux modes de fonctionnement (continu et dynamique) ainsi que les essais sous gaz simples et en mélanges. Puis, nous avons présenté la méthodologie du traitement des données que nous avons suivi afin d'extraire le maximum d'informations exploitables pour déterminer les performances des capteurs dans les deux modes de fonctionnement. A partir des données brutes et normalisées, nous avons pu évaluer d'une part la sensibilité, la stabilité et la reproductibilité des capteurs, et d'autre part déterminer le mode et la température de fonctionnement optimum pour chaque capteur et pour chaque gaz.

Pour l'évaluation de la sélectivité des différents capteurs par rapport différents gaz et leurs mélanges, nous avons appliqué la technique de l'ACP. Cette technique nous permet de classifier les ambiances gazeuses en nuage des points sur deux axes, sur lesquels nous nous sommes basés pour déterminer quel capteur est capable de discriminer une ou plusieurs ambiances gazeuses en fonction de la température ou de son mode de fonctionnement.

Enfin, nous avons terminé ce chapitre par des propositions des multi-capteurs comprenant quatre couches sensibles ainsi que leur mode de fonctionnement adapté pour les intégrer dans nos nez électroniques. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV

Réalisation de la carte électronique

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différentes caractéristiques des multi-capteurs et leurs performances, ce qui nous a permis de valider et de justifier nos choix finaux concernant les multi-capteurs avec les couches sensibles, leurs modes opératoires et leurs températures de fonctionnement. Nos choix ont été basés sur le pouvoir de chaque multi-capteur choisi, à détecter les gaz cibles en respectant les performances précédemment définies (sensibilité, sélectivité, stabilité et reproductibilité).

Dans ce cadre, nous avons défini les différents cas possibles pour la détection de chaque gaz cibles. Parmi les différentes possibilités, nous avons choisi, pour chaque gaz cible, un multi-capteur, en justifiant notre choix par l'intégration des nouveaux paramètres comme la consommation énergétique et la distance de séparation des gaz en ACP sur les deux axes.

Ces multi-capteurs seront ensuite intégrés dans des cartes de pilotage afin de concevoir des nez électroniques communicants qui seront à leur tour installés dans des salles de classes et dans des bureaux de l'université Paul Sabatier. Chaque carte électronique pilote un multi-capteur dédié à détecter un seul gaz cible d'une façon sélective. L'objectif de cette mise en place est de surveiller la qualité de l'air intérieur dans de tels endroits fermés.

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons dans un premier temps le cahier de charges pour la réalisation des cartes pour le nez électronique, pour le fonctionnement des capteurs et pour la réalisation des mesures.

Dans sa deuxième partie, nous allons justifier les choix faits pour la réalisation de la carte de développement et ses composants électroniques ainsi que les étapes suivies pour la réalisation et la fabrication des prototypes des nez électroniques.

Ensuite, nous présenterons l'infrastructure « neOCampus », l'architecture « sensOCampus » et la méthodologie pour intégrer les nez électroniques dans cette architecture pour le suivi et la récupération des données sur le « cloud ».

Nous achèverons ce chapitre par la présentation de la méthodologie de déploiement des cartes dans les salles d'expérimentation, pour le lancement d'une campagne de mesure in-situ.

II. Cahier des charges

La réalisation du nez électronique est basée sur un cahier des charges qui définit ses différents éléments constitutifs ainsi que le mode de fonctionnement de chaque multi-capteur, les objectifs attendus et les besoins à satisfaire par ces « devices ».

Ce cahier des charges présente une ligne directrice pour la réalisation des nez électroniques. Il montre la faisabilité d'un système électronique permettant la détection des polluants gazeux et le contrôle de la qualité de l'air intérieur, tout en utilisant le multi-capteur qui le constitue.

Les lignes directrices définissant le cahier des charges sont :

- Les plages de concentrations pour chaque gaz cible, qui sont déterminées comme suit :
 - Entre 20 et 100 ppm pour le CO.
 - Entre 1 et 10 ppm pour le CH₂O.
 - Entre 100 et 500 ppb pour le NO₂.

Ces valeurs dépassent largement les seuils de détection de ces polluants et atteignent des valeurs élevées en concentration. Ces gammes de concentrations ont été choisies car elles représentent des valeurs limites qui assurent concrètement la détection de ces polluants.

Ceci étant, les capteurs caractérisés dans cette thèse ont montré des sensibilités telles qu'ils détectent les gaz précédemment mentionnés à des concentrations plus basses que celles utilisées pour leur caractérisation. Notre objectif est donc de détecter la présence de ces polluants et de définir un indice de pollution.

- La valeur de l'humidité relative est fixée entre 30 et 60% ce qui correspond normalement aux valeurs qui peuvent exister dans l'air intérieur. Dans cette plage, la résistance des couches sensibles est quasiment stable et l'humidité n'influe quasiment pas les mesures. C'est pour cette raison que nous avons effectué toutes nos caractérisations à 50% d'humidité relative puisqu'il s'agit d'une valeur moyenne raisonnable pour avoir le comportement représentatif de nos capteurs.
- Le système doit fonctionner à température ambiante. La température de la salle de classe est comprise entre 20 et 30°C. Nos mesures ont été réalisées entre 23 et 26°C ce qui est également représentatif.
- Chaque carte électronique contient un multi-capteur composé de quatre cellules individuelles, dédiées à la détection et à la quantification d'un gaz cible :
 - Chaque multi-capteur fonctionne avec différents modes opératoires et à différentes températures de fonctionnement dédiés à chaque couche sensible.
- Chaque carte électronique est composé d'une carte de développement intégrée sur PCB qui contient le support multi-capteur et les composants électroniques annexes. Ces derniers assurent le bon fonctionnement de chaque capteur. Ces cartes électroniques seront capables par l'intermédiaire de la carte de développement de :
 - Piloter le multi-capteur avec ses 4 couches sensibles (4 mono-capteurs) indépendantes
 - Appliquer les deux modes opératoires (continu et dynamique)

- Contrôler en tension la puissance appliquée sur le « heater » de chaque capteur ce qui permet de contrôler la température de fonctionnement de chaque capteur (pour les deux modes opératoires).
 - Alimenter chaque couche sensible par l'application d'un courant optimal sur le « sense »
 - Mesurer la variation de la résistance de chaque couche sensible, avec la méthode du pont du diviseur de tension en utilisant des résistances de pied adaptables aux plages des mesures effectuées
 - Envoyer sans fil et en temps réel les mesures des résistances du « sense » effectuées vers le serveur de neOCampus. Le flux de données dépendra du protocole utilisé.
- La carte de développement utilisée pour cette application doit contenir :
- Suffisamment d'Entrées/Sorties analogiques et numériques (20 pins) pour pouvoir piloter et alimenter les capteurs (1 capteur a besoin des 4 pin d'entrée et un pin de sortie).
 - Des ADC 12 bits (au minimum pour faire des mesures fines des Rs)
 - Un module de communication sans fils compatible avec le réseau existant
 - Une alimentation la plus faible possible (pour limiter la consommation)
 - Un micro-processeur performant qui supporte des applications qui nécessitent des traitements des données lourdes
- La carte de développement doit réaliser :
- Des mesures de résistances chaque minute, lors du fonctionnement en mode continu, à la température de fonctionnement.
 - Des mesures de résistances chaque seconde, lors du fonctionnement en mode dynamique, une fois à basse température et une fois à haute température, sachant que le mode opératoire dynamique optimisé qui sera utilisé pour la modulation de la température a une durée de palier égale à 30 secondes.
 - Les mesures des résistances sensibles « sense » seront effectuées via un pont diviseur de tension.
 - L'alimentation en courant de la couche sensible a été fixée à 10 micro ampères comme lors de nos tests en laboratoire.
 - La récupération des données de l'hygrométrie, de la température et du CO₂ effectuée par d'autres capteurs installés dans la même pièce. Ces données vont être corrélées avec les mesures des résistances de la couche sensible afin d'estimer le taux de pollution dans la pièce et définir un indice sur la qualité de l'air intérieur suite à des calculs qui seront faits localement.

- Cet indice sera envoyé avec un protocole de communication sans fil au serveur « neOCampus » chaque 5 minutes.

III. Nos choix techniques et méthodologie :

Pour répondre à ce cahier des charges spécifique à notre application, nous avons choisi la carte ESP32, comme carte de développement (la justification de ce choix sera présentée par la suite). Cette carte englobe les caractéristiques recherchées tels que le nombre d'entrées/sorties nécessaires, le microprocesseur adaptable avec nos mesures et besoins, un module de communication Wifi intégré ce qui nous facilitera les opérations de tests des prototypes, des ADC- 12 bits ...etc.

- Dans chaque salle de classe ou bureau, nous installerons dans un premier temps trois cartes dans un même endroit (ce qui correspond à un nez électronique). Ensuite, nous installerons 3 nez électroniques (ce qui correspond à 9 cartes) dans 3 endroits différents (1 nez électronique (de 3 cartes) par endroit) dans le but de réaliser une cartographie des polluants dans chaque salle.
- L'emplacement des nez électroniques doit respecter la norme NF ISO 16000 [146], qui dit que les nez électroniques doivent être placés dans un endroit dans lequel la position assise de l'occupant de la pièce ne dépasse pas une hauteur de 1m 50.
- Un algorithme de pilotage des capteurs, de la réalisation des mesures, du traitement des données et leur acheminement sans fil dans l'infrastructure « neOCampus » et l'architecture « sensOCampus ». Cet algorithme sera intégré par la suite dans la carte de développement. Il a été développé en se basant sur plusieurs critères afin de satisfaire le cahier des charges :
 - L'application des modes opératoires du chauffage du « heater » pour chaque capteur en se basant sur les résultats obtenus et présentés dans le chapitre précédent.
 - La réalisation des mesures des résistances du « sense » à une plage de mesure allant de quelques Ohms jusqu'à quelques MégaOhms.
 - La réalisation du traitement des données mesurées en se basant sur les résultats révélés dans le chapitre précédent dans la finalité de détecter sélectivement les gaz cibles.
 - L'adaptation de l'algorithme « sensOCampus » exigée par l'opération « neOCampus » et aux limitations technologiques rencontrées.
 - L'envoi des données traitées sans fil et en temps réel en LoRa ou en WiFi.

L'algorithme de pilotage dit aussi « décisionnel » est basé, d'une part, sur l'analyse des signaux transitoires mesurés à partir de la variation de la conductivité des couches sensibles et d'autre part sur des analyses multi-variées sur les mesures effectuées. Cet algorithme, assure la réalisation d'une détection sélective pour un seul gaz cible parmi d'autres. Il est fondé en se basant sur les résultats obtenus et exposés dans le troisième chapitre et qui concernent la sensibilité et la sélectivité des capteurs, tout en prenant en considération toutes les dérives qui peuvent perturber et influencer les mesures.

- Des indices de la pollution et de la qualité de l'air intérieur seront définis suite aux analyses réalisées et sur la base des valeurs limites autorisées en air intérieur.

Dans le **Tableau 30** suivant, nous présentons un récapitulatif des lignes directrices du cahier des charges pour la réalisation et le fonctionnement du nez électronique et des capteurs.

Tableau 30 : Récapitulatif des lignes directrices pour l'application capteur de gaz et nez électronique

Nez électronique = 3 cartes avec multi-capteurs			
Objectif	<ul style="list-style-type: none"> - Détection de la présence des gaz cibles dans l'air intérieur - Définir un indice de pollution et de la qualité de l'air intérieur - Communiquer les informations sans fil 		
Gaz cibles	NO ₂ (0.1 - 0.5 ppm)	CO (20 -100 ppm)	CH ₂ O (1 - 5 ppm)
Gaz référents	CO (50 ppm) CH ₂ O (2 ppm) Air humide (RH 50%)	NO ₂ (0.2 ppm) CH ₂ O (2 ppm) Air humide (RH 50%)	CO (50 ppm) NO ₂ (0.2 ppm) Air humide (RH 50%)
Temps de réponse	Aux températures optimales de fonctionnement		
	1 – 2 min	2 – 3 min	2 – 5 min
Temps de retour	Aux températures optimales de fonctionnement		
	1 – 2 min	2 – 5 min	>10 min
Temps de stabilisation	1 – 2 heures		
Température (°C)	20 – 30		
Humidité (%)	30 – 60		
Carte de développement	ESP32		
Mode de communication	LoRa ou WiFi		

Nous présentons ci-dessous le schéma bloc de la réalisation d'une carte électronique avec les différentes parties de pilotage d'un multi-capteur et du traitement des données.

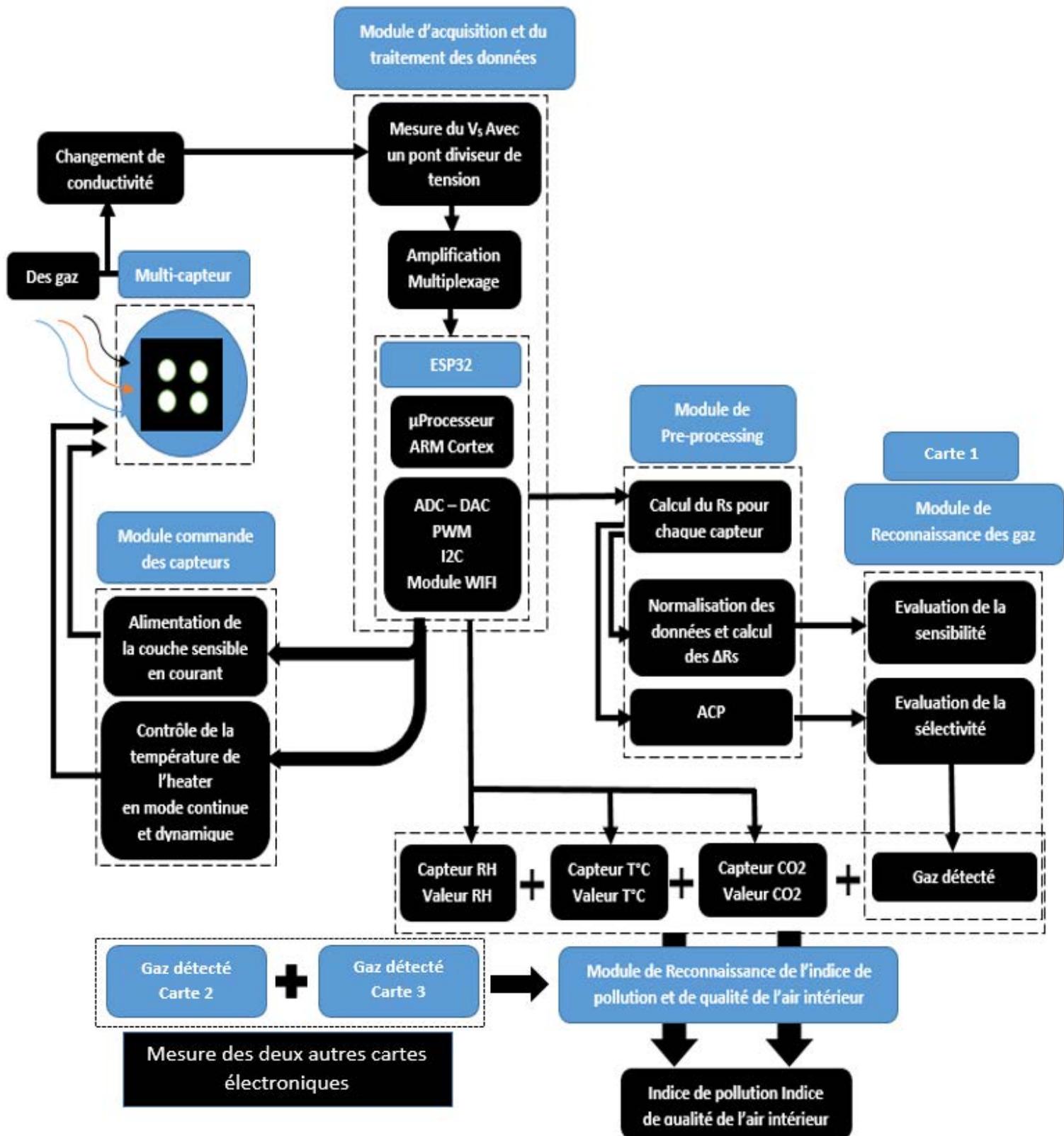


Figure 65 : Schéma bloc d'une carte électronique et son mode opératoire

Nous présentons aussi le schéma bloc du système complet représentant la communication entre le nez électronique et l'infrastructure « neOCampus ».

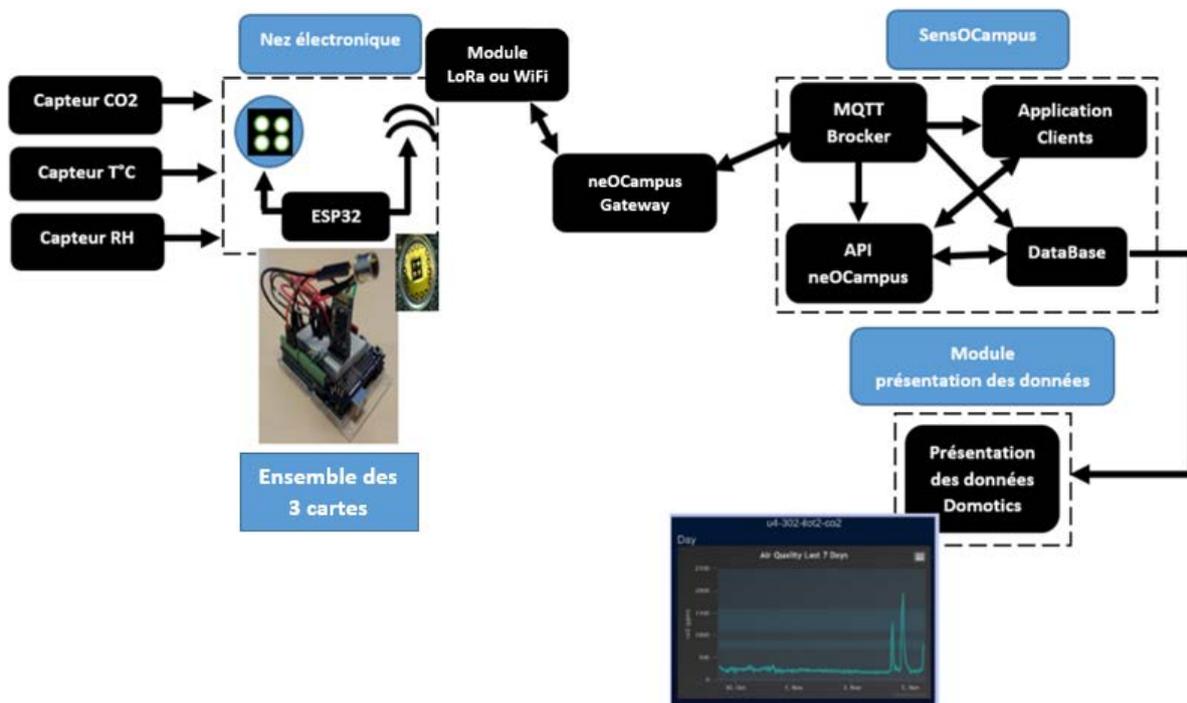


Figure 66 : Schéma bloc du système

Dans cette partie nous avons présenté le cahier des charges de notre prototype du nez électronique pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur ainsi que les schémas bloc du système complet tout en exposant le module de communication sans fil, l'acheminement et l'intégration des données dans l'architecture « neOCampus » et « sensOCampus ». Il est clair que cette version d'étude doit être rapidement améliorée pour que le nez électronique ne comporte plus qu'une seule carte électronique qui piloterait les trois multi-capteurs. Cela simplifiera le système complet et son exploitation.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les étapes suivies pour la réalisation de notre première version de nez électronique adaptable à l'intégration dans l'infrastructure « neOCampus » et qui répond aux exigences du cahier des charges, tout en justifiant notre choix concernant les différents éléments qui constituent ce module.

IV. Réalisation du prototype « carte électronique »

Dans cette partie, nous présentons les différentes étapes de la réalisation et de la fabrication des cartes pour le « nez électronique », qui seraient conformes au cahier des charges et aux besoins technologiques adaptés à neOCampus.

L'étude, la conception du nez électronique et le choix des composants sont des étapes qui ont été réalisées au LAAS-CNRS. La carte électronique, comme nous l'avons précisé précédemment, contient un multi-capteur, une carte de développement et un PCB qui contient les composants électroniques

nécessaires pour le fonctionnement du multi-capteur (des capacités, des résistances, des AOP...) ainsi que les supports de la carte de développement et des capteurs.

Afin de faciliter la réalisation, le pilotage et la commande des capteurs, nous avons décidé, pour la réalisation du prototype d'utiliser 4 mono-capteurs séparés à la place d'un seul multi-capteur intégrant les 4 mono-capteurs. Ce choix ne représente pas un point bloquant ni une déviation pour notre objectif final vu qu'on utilise la même technologie de capteurs. Dans le cadre de l'étude amont, il est plus simple de fabriquer des lots de mono capteurs pour pouvoir ensuite jouer facilement sur les différentes combinaisons de matériaux possibles.

Le design et le routage du schéma électrique du PCB dans ce projet ont été réalisés au LAAS par le biais du logiciel CADENCE, puis fabriqué en sous-traitance.

IV.1 Choix des composants électroniques :

Avant de commencer la réalisation de ce schéma, nous avons effectué, dans un premier temps, le choix des composants électroniques qui assurent le bon fonctionnement des capteurs d'une part, et du système complet d'autre part adaptable aux besoins technologiques du neOCampus.

Dans ce cadre, nous avons commencé par la carte de développement qui est l'un des éléments principaux du nez électronique et qui joue plusieurs rôles tels que le pilotage des capteurs, la réalisation des mesures, l'acquisition et le traitement des données. Notre choix a été rapidement orienté vers la carte de développement ESP32 (**Figure 67**) car, outre ses performances bien adaptées, elle est majoritairement utilisée dans le réseau de capteurs de neOCampus grâce notamment à la présence de bibliothèques déjà implantées et adaptées à cette infrastructure. Par ailleurs, elle facile à piloter et à programmer.

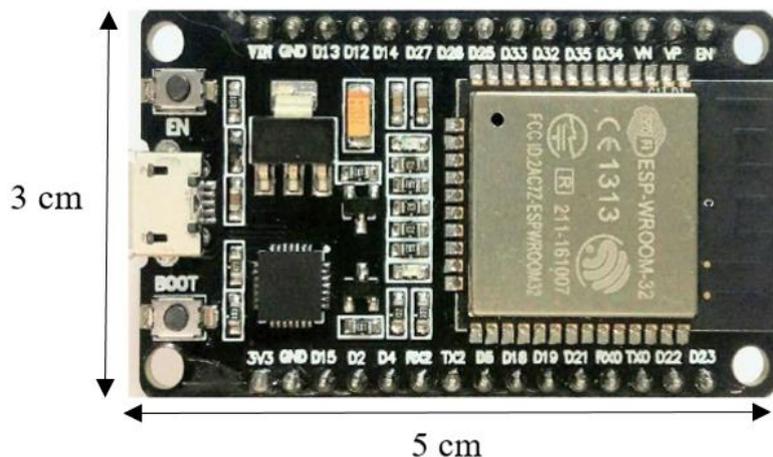


Figure 67 : Carte de développement ESP32

Cette carte est bien adaptée aux applications électroniques miniaturisées et aux « IoT », pour plusieurs raisons :

- Bas coût (~ 8 euros).
- Compatible avec l'environnement de développement ARDUINO.
- Deux alimentations possibles 3.3 et 5 V avec une possibilité d'alimentation en USB.
- Connectivité sans fil : WiFi intégré avec un débit de données égale à 150Mbps et Bluetooth à basse énergie (BLE : Bluetooth Low Energy).
- Un microprocesseur performant « LX6 32 bits Tensilica Xtensa » avec double « coeur » qui fonctionne à 160 ou à 240MHz et avec une ROM de 448 ko et une SRAM de 520 ko.

- Un Co-processeur ULP (Ultra Low Power).
- Deux capteurs intégrés : capteur à effet Hall et capteur de température.
- Faible consommation énergétique
- Différents modes de fonctionnement tels que :
 - Le mode actif (par défaut) : C'est le mode « normal » du fonctionnement de la carte pendant lequel tous les composants sont alimentés avec une consommation totale du module qui varie entre 160 à 260 mA [169].

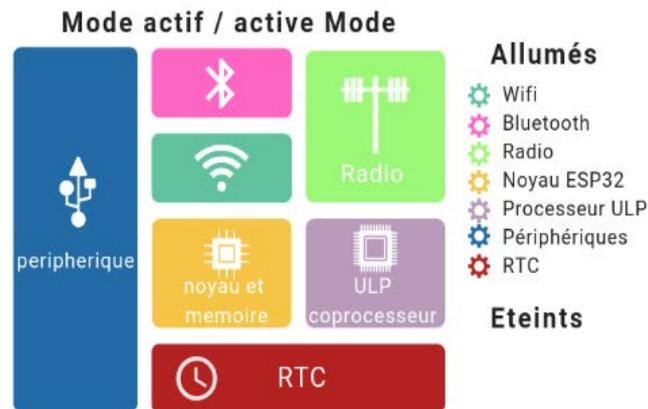


Figure 68 : Mode de fonctionnement « actif » de la carte ESP32 [169]

- Le mode modem : En utilisant ce mode, les modules qui consomment le plus (WiFi, Bluetooth et radio) sont désactivés, ce qui nous permet de réduire la consommation énergétique de la carte en cas du non besoin de ces modules, jusqu'à 20mA au maximum. En cas de besoin de l'un de ces modules, le processeur peut le réactiver pendant des intervalles de temps prédéfinis.

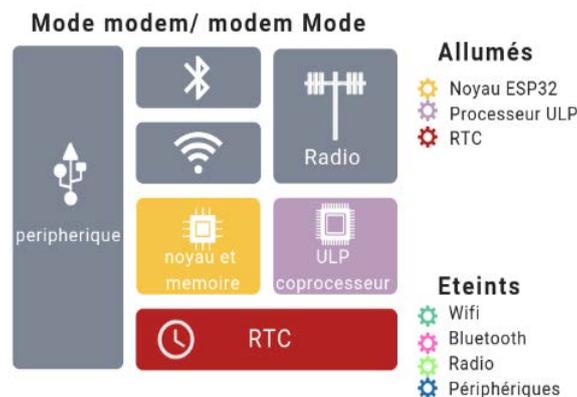


Figure 69 : Mode de fonctionnement « modem » de la carte ESP32 [169]

- Le mode « Light-Sleep mode » : ce mode de fonctionnement comporte les mêmes fonctionnalités que le mode modem. La seule différence est l'utilisation rendue possible du « Clock-Gating » : c'est un module qui s'applique sur la RAM et sur la CPU pour mettre hors tension quelques parties, non utilisables, dans le circuit, ce qui réduit encore davantage la consommation en énergie.

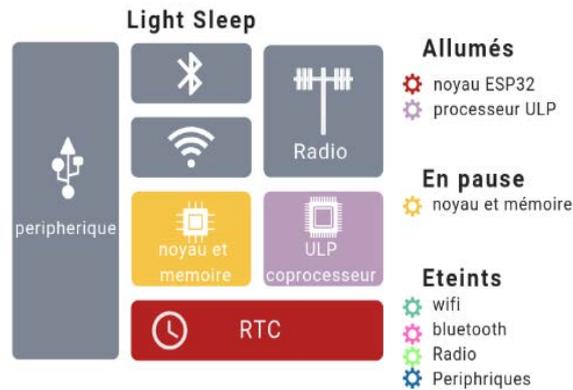


Figure 70 : Mode de fonctionnement « Light-Sleep mode » de la carte ESP32 [169]

- Le mode « Deep-Sleep » : Ce mode est utilisé dans le cas du non besoin fonctionnel de la carte. Pour notre application, nous pouvons programmer une activation de ce mode pendant les vacances par exemple. Seulement deux parties de la carte restent activés dans ce mode (RTC et le Processeur ULP), ce qui réduit encore la consommation énergétique de la carte à seulement 10µA.

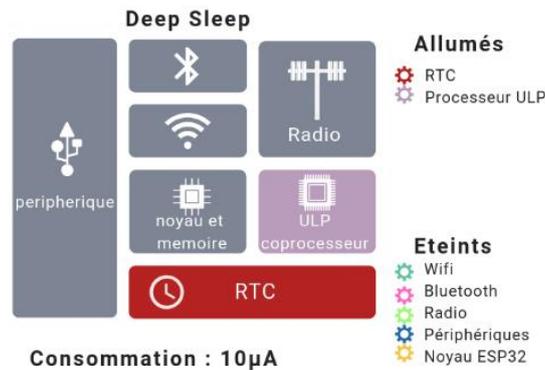


Figure 71: Mode de fonctionnement « Deep Sleep» de la carte ESP32 [169]

- Le mode « Hibernation » : Avec ce mode, seul le mode RTC reste activé. La consommation énergétique avec ce mode est extrêmement faible, elle est de l'ordre de 2.5µA.

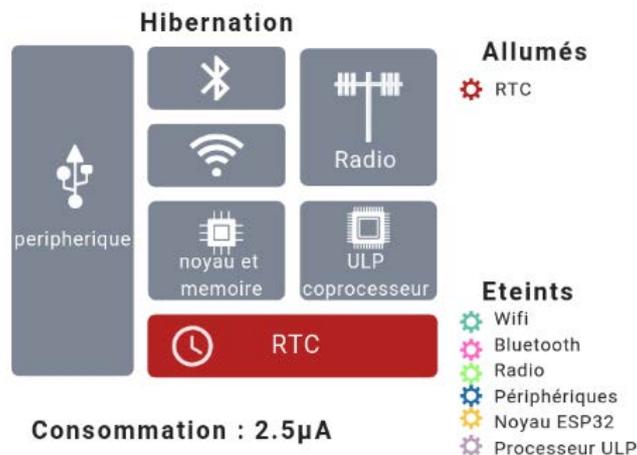


Figure 72 : Mode de fonctionnement « Hibernation » de la carte ESP32 [169]

➔ L'existence des différents modes de fonctionnement dans cette carte de développement nous permet d'adapter le fonctionnement de notre carte multi-capteurs de gaz selon plusieurs scénarios et d'utiliser le mode le plus adapté quand la situation l'exige et lorsqu'une condition spécifique est détectée afin de réduire au maximum sa consommation énergétique. Cet avantage n'existe pas dans d'autres cartes de développement ce qui représente un atout non négligeable en faveur de l'ESP32 pour notre application.

- 48 pins pour différentes fonctionnalités dont :
 - 18 ADC – 12 bits nous permettant de réaliser des mesures de résistances plus fines sachant que pour notre application, nous avons besoin de 16 ADC (4 ADC par capteur) vu que nous faisons un multiplexage avec 4 résistances de pied de valeurs différentes (10 et 100 kOhms, 1 et 10 MOhms) permettant de se positionner dans la plage de mesure exacte des résistances du « sense ».
 - 32 Entrée/Sortie qui peuvent être utilisées en numérique ou analogique parmi lesquelles 21 E/S seront utilisées.
 - 2 DAC.
 - 16 PWM.
 - 2 interfaces I²C.

Toutes ces caractéristiques de l'ESP32 la mettent d'office en avance par rapport aux autres cartes de développement comme Arduino, STM32 ...

Après avoir justifié notre choix par rapport à la carte de développement, nous allons présenter maintenant les autres composants électroniques dont nous aurions besoin pour le fonctionnement des capteurs.

Ces composants sont :

- 4 AOP (Amplificateurs Opérationnels), 1 par capteur qui jouent le rôle d'un suiveur permettant d'adapter l'impédance de sortie très élevée des capteurs.

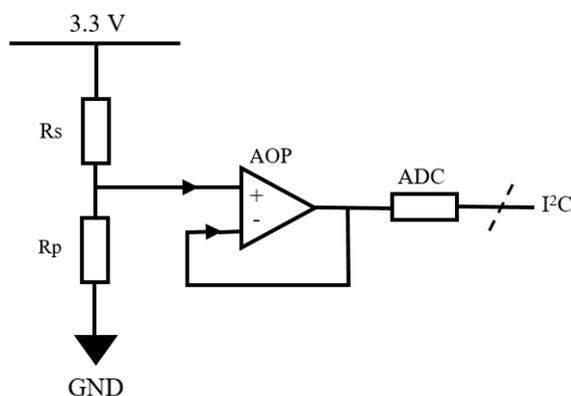


Figure 73 : Module d'AOP-Suiveur responsable de l'adaptation de l'impédance de sortie des capteurs

- 16 résistances de pied (Rp : 4 résistances par capteur avec comme valeurs 10, 100 kOhms, 1 et 10 MOhms), ces résistances de pieds sont utilisées successivement dans le montage du pont

diviseur de tension afin de réaliser des mesures de résistances du « sense » (R_s) plus fines et dans des plages de mesures entre 1Kohms et 100Mohms. Cette technique permet de ne pas dépasser une tension de seuil, réduisant ainsi les erreurs sur les mesures effectuées.

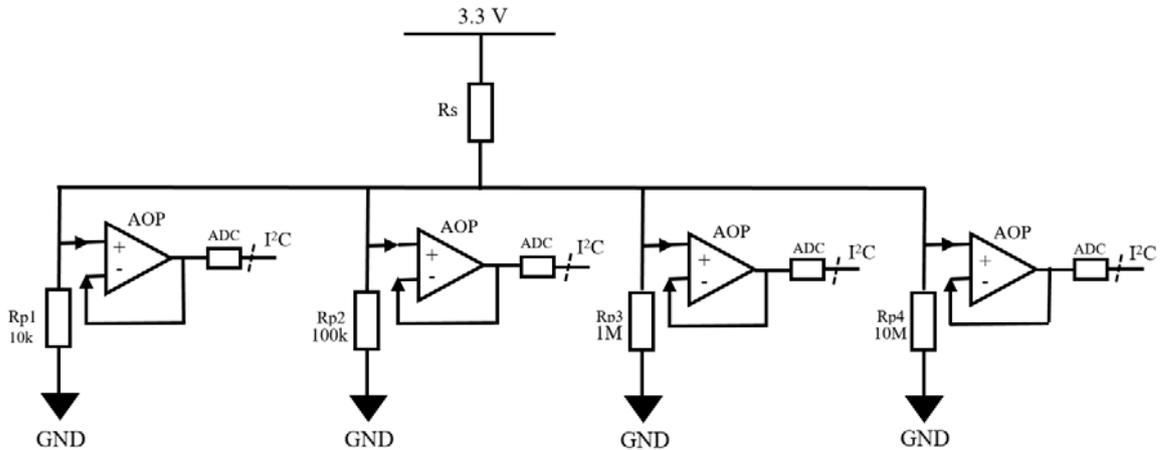


Figure 74 : Module responsable de la sélection de la valeur de résistance mesurée

- Concernant la partie commande des éléments chauffants (les « heater »), nous avons utilisé :
 - Pour les deux capteurs en mode de fonctionnement dynamique, deux transistors MOSFET (1 transistor par capteur). Ces transistors programmables sont utilisés pour appliquer des pulses de tensions et pour régler l'offset sur les deux niveaux de la tension (haut et bas). Nous avons utilisé deux potentiomètres par capteur comme indiqué sur la figure suivante.

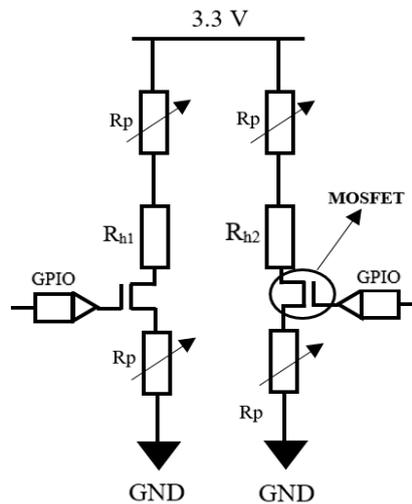


Figure 75 : Module responsable de l'application du mode de fonctionnement dynamique

- Pour les deux capteurs en mode de fonctionnement continu, deux potentiomètres (1 par capteur) afin de régler le niveau de la tension appliquée et donc la température de la chauffe.

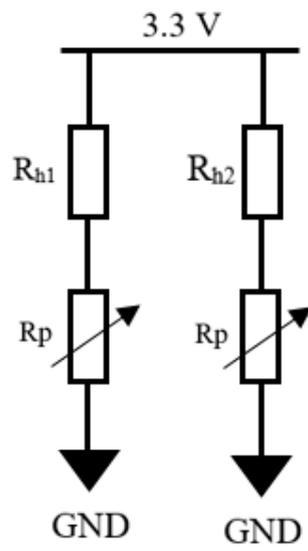


Figure 76 : Module responsable de l'application du mode de fonctionnement continu

Ensuite, en utilisant le même logiciel, nous avons réalisé le routage du PCB avant de l'envoyer en fabrication chez un sous-traitant. Le PCB ainsi réalisé est présenté sur la **Figure 78**.

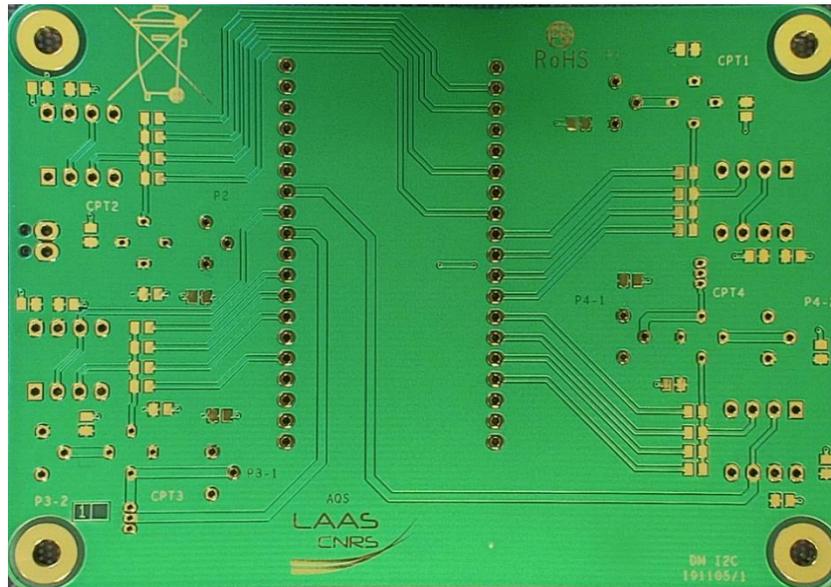


Figure 78 : PCB de la carte électronique

Ensuite, nous avons brasé les composants électroniques afin de préparer le prototype final de la carte électronique multi-capteurs, qui sera prête à être installée dans les salles de classes. (Voir **Figure 79**)

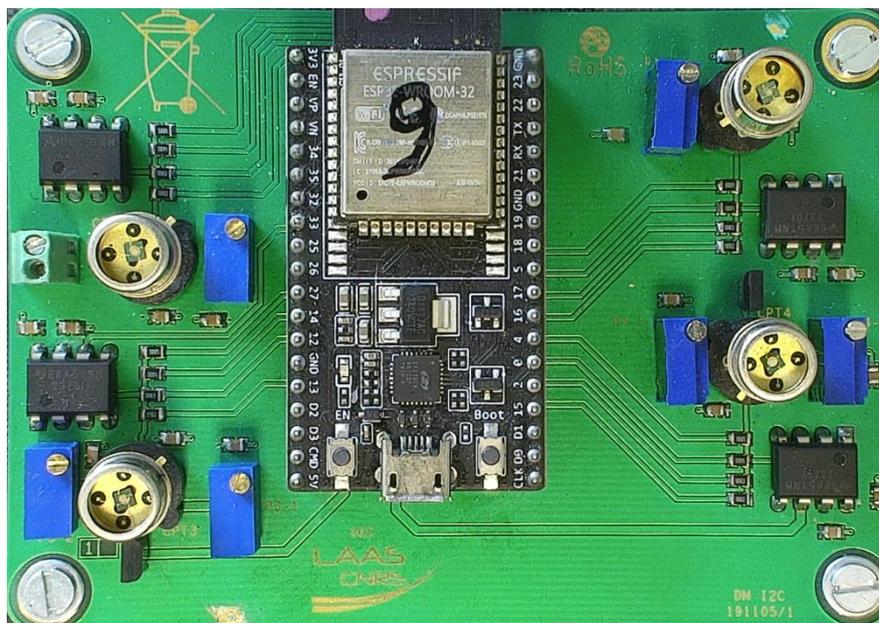


Figure 79 : Prototype complet de la carte électronique

Une fois le prototype final prêt, nous nous intéressons à ce stade au programme qui sera implémenté dans la carte de développement afin de piloter le capteur et gérer les signaux et les données mesurées ainsi que leur acheminement dans l'architecture « sensOCampus » à travers un protocole de communication sans fil. J'ai réalisé ce programme en langage C de manière à respecter la technologie et structure de neOCampus.

Dans la suite de ce dernier chapitre, nous présentons l'infrastructure des objets connectés « neOCampus » et l'architecture « sensOCampus » responsable de l'intégration et de la sécurité des données des capteurs connectés dans cette infrastructure.

V. Infrastructure « neOCampus » et architecture « sensOCampus »

Comme nous l'avons présenté précédemment, les travaux de cette thèse font partie du projet neOCampus. Ce projet a pour but de réaliser un campus connecté et écologique. Le campus universitaire Paul Sabatier constitue le terrain d'expérimentation et d'innovation, notamment avec la bibliothèque universitaire, des classes instrumentées et connectées, et d'autres bâtiments spécifiques nécessitant une surveillance particulière. Un des axes de ce projet est d'améliorer l'environnement des usagers. Son objectif principal est le développement des technologies numériques ayant un impact direct sur la vie sur le campus. Parmi ses objectifs, nous pouvons citer : l'installation d'une grille intelligente « Smart Grid » de capteurs connectés comme les capteurs de températures, d'humidité, de bruit, de présence, d'obstacle, des nez électroniques pour la qualité de l'air intérieur faisant l'objectif de cette thèse ... et bien d'autres encore.

Afin de bien gérer ce grand nombre de capteurs connectés et la masse de données récoltées, les responsables de ce projet ont réalisé une architecture numérique spécifique à neOCampus qui assure le bon acheminement des données entre ses différents éléments ainsi que la sécurité et le stockage de ses données.

Cette infrastructure « neOCampus », contient plusieurs sous architectures au sein de laquelle chacune est responsable d'un fonctionnement donné. Nous citons comme exemples, « neOTraffic » responsable de la récolte des données relatives au trafic sur le campus, « neOCom » responsable de l'affichage des données, « neOSensors » responsable de la gestion des capteurs connectés à cette infrastructure sur le campus.

Dans la **Figure 80** suivante nous montrons les différents éléments de cette infrastructure.

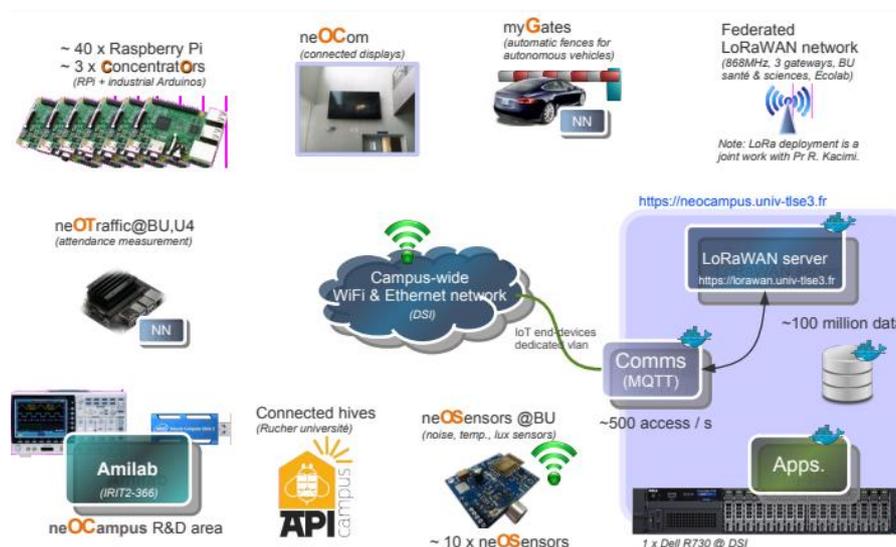


Figure 80 : Infrastructure « neOCampus » [170]

Dans cette thèse, nous nous intéresserons par l'architecture « sensOCampus » vu que nos travaux concernent l'intégration des nez électroniques avec des multi-capteurs de gaz dans une des salles instrumentées du campus. Cette architecture englobe tous les éléments ayant un lien avec les capteurs et les IoT déployés dans l'infrastructure de neOCampus.

Cette architecture est organisée selon 4 grands niveaux allant de l'élément de base « les capteurs » jusqu'au stockage des données mesurées dans un cloud, comme le montre la **Figure 81**.

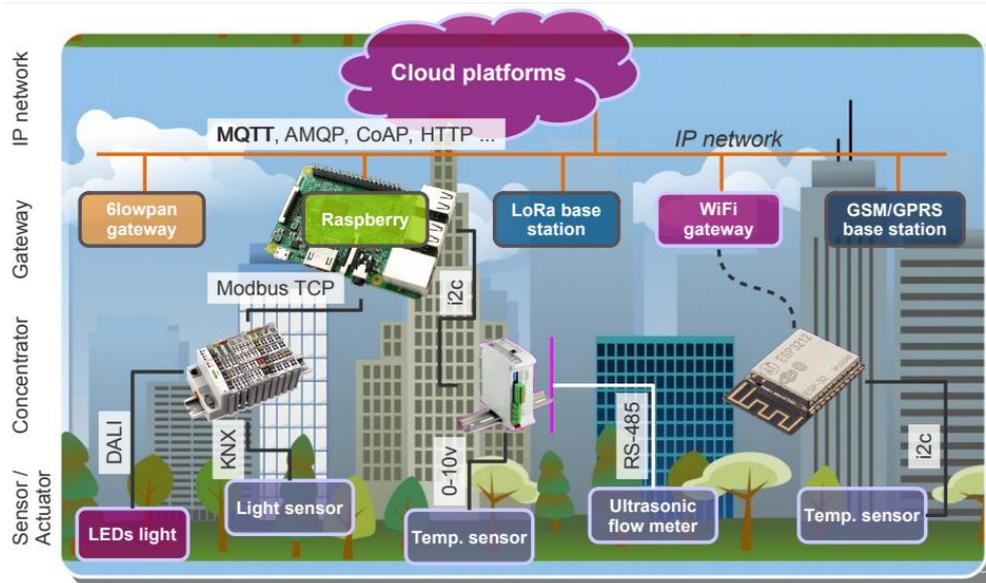


Figure 81 : Organisation de l'architecture sensOCampus [170]

Ces 4 niveaux sont :

- Les capteurs qui effectuent des mesures.
- Les concentrateurs qui assurent la communication entre le « drive » et le « Gateway ».
- Les « Gateway » qui sont responsables de la communication filaire et sans fil entre les concentrateurs et le cloud.
- Le « IP network » qui contient le cloud neOCampus où les données seront stockées et prêt à être utilisées.

Les protocoles de communication entre les « Gateway » et le cloud sont essentiellement des protocoles classiques comme du MQTT¹⁸, AMQP¹⁹, http²⁰ ... etc.

Dans notre cas, les nez électroniques seront intégrés dans cette architecture et communiquent les données et les mesures sans fil en utilisant le protocole MQTT. Cette communication peut être faite de deux manières, soit en utilisant le WiFi de la carte ESP32, soit en utilisant un module LoRa qui communiquerait avec une station de base LoRa déjà présente dans l'architecture. Les données mesurées seront ensuite acheminées par un serveur MQTT appelé « MQTT Broker » qui récolte les données et les envoie à « apiOCampus » qui est le cloud neOCampus et/ou à une base de données. Le serveur MQTT et « apiOCampus » peuvent aussi communiquer les données aux utilisateurs finaux en utilisant des « topic MQTT ».

Cette fonctionnalité est représentée dans la **Figure 82**.

¹⁸ Message Queuing Telemetry Transport

¹⁹ Advanced Message Queuing Protocol

²⁰ Hypertext Transfer Protocol

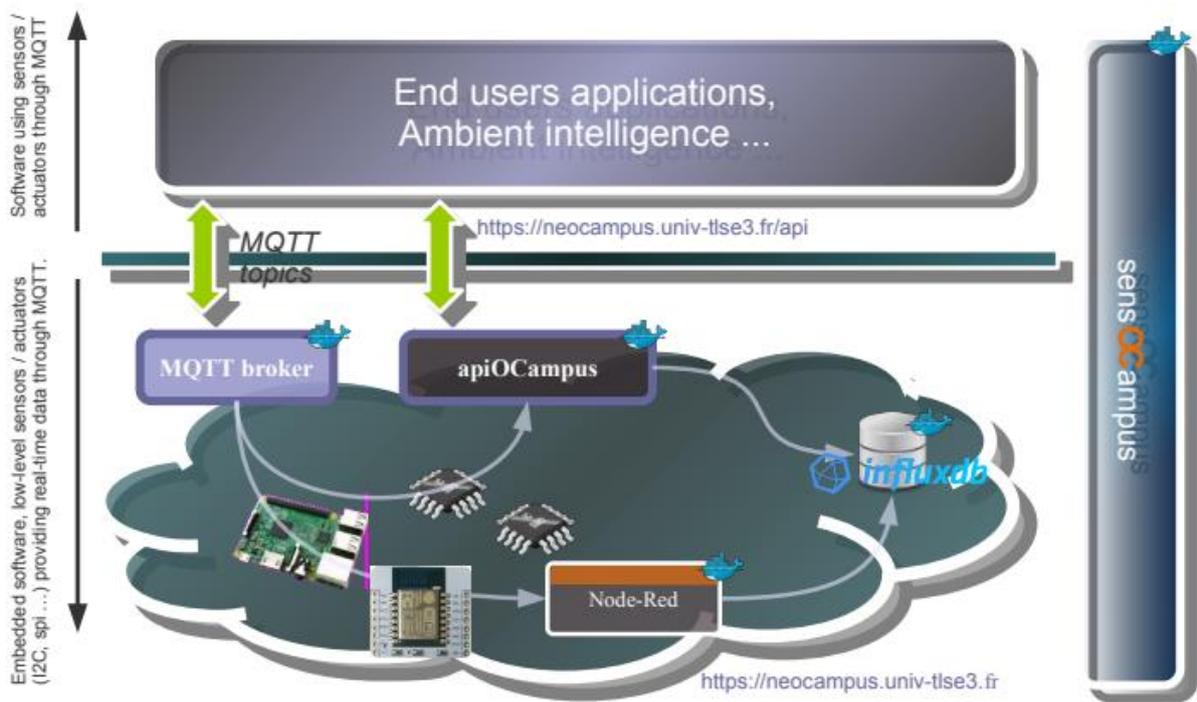


Figure 82 : Architecture « sensOCampus » [145]

Les données mesurées et les signaux générés sont affichés à travers l’outil « Domotics » qui est en accès libre. Avec cet outil, nous pouvons visualiser les mesures des capteurs connectés et installés sur neOCampus. Cet outil, nous permettra aussi de choisir le type et la localisation des capteurs cherchés ainsi que quelques statistiques liées aux mesures et à l’environnement.

Dans la **Figure 83** nous montrons un exemple de cet outil où l’on peut apercevoir des données.



Figure 83 : Outil de la présentation des données « Domoticz » [171]

A la fin de cette thèse, nous avons réussi à intégrer et à déclarer nos prototypes de nez électroniques à installer dans les salles d'expérimentation de neOCampus (les salles de classes ou les bureaux ou les salles des réunions).

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons notre méthodologie de déploiement de ces nez électroniques dans le réseau neOCampus.

VI. Déploiement des nez électroniques

Le déploiement des nez électroniques sur le terrain d'expérimentation est une étape très importante dans les travaux de cette thèse. Cela nous permettra de lancer des acquisitions avec nos multi-capteurs dans des conditions réelles. Le choix de l'emplacement des nez électroniques dans les salles représente aussi un facteur important car un bon emplacement qui respecte les normes permet une bonne exploitation des mesures révélatrices de la présence de polluants ou d'une bonne qualité de l'air.

Comme nous l'avons présenté précédemment, nous prévoyons d'installer dans une salle d'expérimentation trois cartes électroniques multi-capteurs qui seront mises dans un même endroit (ce qui correspond à un nez électronique). Puis nous installerons 2 autres nez électroniques à 2 autres endroits de la salle de manière à obtenir des relevés sur 3 endroits différents de la salle.

Cette stratégie va nous permettre, d'une part, de détecter les gaz cibles d'une manière sélective et d'autre part de créer une « cartographie » de la pollution dans la salle (dans 3 endroits différents : à l'entrée, au milieu et au fond de la salle).

L'emplacement des nez électroniques doit aussi respecter au moins la norme **NF ISO 16000 (norme de mesurage de polluants dans l'air intérieur)** [146] qui recommande l'emplacement des nez électroniques à une hauteur maximale de 1m 50 par rapport à la position assise de l'occupant de la pièce.

Dans la **Figure 84** suivante nous montrons un exemple d'une salle d'expérimentation de neOCampus à l'université Paul Sabatier à Toulouse et l'emplacement des capteurs et des nez électroniques.



Figure 84 : Salle d'expérimentation de neOCampus (Salle 302 – Bâtiment U4 – Campus Paul Sabatier)

Pour suivre et évaluer le fonctionnement des nez électroniques, nous avons pensé à plusieurs scénarios et conditions de tests. Ces scénarios sont essentiellement des tests en continu :

- En présence et en absence des occupants.
- Lors du nettoyage des salles.
- En présence et en absence de la ventilation/climatisation dans la salle.

- En présence et en absence du courant d'air (ouverture ou fermeture des fenêtres et des portes).

Nous avons aussi pensé à réaliser des tests « blancs » qui sont des tests effectués sur un banc de dilution de gaz afin d'évaluer les nez électroniques à T0 juste avant leurs déploiements. Ce genre de tests nous permettra d'avoir une référence à la fois de la ligne de base et de la sensibilité des capteurs. Nous envisageons également de revenir sur banc de dilution après une période de mesures dans la salle (T0+1 mois par exemple) pour évaluer d'éventuelles dérives des capteurs.

Ce scénario de tests a été prévu pour être mis en place pour une durée de 3 mois environ, dans la salle 302 du bâtiment U4 sur le campus universitaire de Paul Sabatier.

Vu les circonstances sanitaires vécues entre le mois de mars et novembre 2020, les différents tests prévus sur les 3 derniers mois de la thèse, n'ont pas pu être lancés.

Suite au confinement et suite à la fermeture du campus, ce scénario n'a pas été envisageable pour la période prédéfinie.

Une étude et une discussion sur la faisabilité des tests dans le cadre sanitaire actuel est menée, pour la rentrée universitaire de l'année 2020-2021. En l'occurrence, seuls des résultats préliminaires seront exposés et discutés lors de la soutenance de la thèse.

Conclusion Chapitre VI

Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la conception, la fabrication et l'intégration des nez électroniques au sein de l'infrastructure numérique de neOCampus. L'objectif était donc la validation du fonctionnement des prototypes des nez électroniques avec des cellules multi-capteurs pour la détection des gaz cibles et la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans une salle expérimentale de l'université.

Pour ce faire, nous avons commencé par établir le cahier des charges et ses lignes directives qui nous ont guidés pour adapter le fonctionnement des nez électroniques aux exigences techniques de l'infrastructure neOCampus. Nous avons ainsi présenté, le schéma bloc des différentes parties pour la conception d'une carte électronique multi-capteur et le schéma bloc du système complet de l'intégration du nez électronique dans neOCampus.

Nous avons ensuite présenté les étapes suivies pour la réalisation et la fabrication des cartes électroniques. Dans cette partie, nous avons justifié notre choix concernant les composants électroniques et la carte de développement responsable du pilotage du multi-capteur, de la réalisation des mesures de résistances du « sense », du traitement et de l'envoi sans fil des données. Le choix de la carte de développement a été orienté finalement vers l'ESP32 pour ses multiples avantages en la comparant avec les autres cartes, parmi ses avantages, comme nous l'avons déjà cité, le divers choix des modes de fonctionnement selon l'exigence des mesures, ce qui nous permet d'adapter le fonctionnement des nez électroniques selon les conditions de tests et réduire la consommation énergétique des cartes. Aussi, le choix des composants électroniques a été orienté vers des composants qui nous permettent de réaliser des mesures fines de la variation des résistances de plusieurs couches sensibles d'une part, d'appliquer et de commander des différents modes de fonctionnement thermiques sur le « heater » (mode de fonctionnement continu et dynamique) d'autre part. A la suite du choix de la carte de développement et des composants électroniques, nous avons réalisé le schéma électrique et à l'aide d'une équipe en interne au LAAS, nous avons pu fabriquer des prototypes prêts à être testés (Voir **Figure 79**).

Ces prototypes ont été bien intégrés dans l'infrastructure numérique de neOCampus. Cette dernière a été présentée dans la troisième partie de ce chapitre avec l'architecture « sensOCampus », qui n'est qu'une partie de celle-ci, responsable du pilotage des capteurs connectés intégrés dans neOCampus et de la sécurité des données issues de ses capteurs.

Nous avons ensuite exposé notre méthodologie de déploiement des nez électroniques dans les salles d'expérimentation ainsi que les scénarios et les conditions de tests.

Au final, nous avons proposé une démarche pour le lancement des tests référents : tests à T_0 et à T_0+1 mois, puis T_0+2 mois et en fin de campagne de mesures en salle pour évaluer la dérive des différents capteurs.

Les résultats expérimentaux des tests référents et des tests en salles d'expérimentation ne sont pas présentés à la fin de ce chapitre, mais nous espérons pouvoir en présenter une partie lors de la présentation orale de la thèse.

Conclusion générale

L'évaluation de la qualité de l'air intérieur est un besoin relativement récent. Les êtres humains passent plus de 90 % de leur temps dans un environnement fermé (pièce intérieure, bureau, salle de classe, salle de réunion, habitacle véhicule...) qui contient plusieurs polluants gazeux toxiques. L'existence de tels contaminants gazeux dans l'air intérieur ainsi que l'exposition à court ou à long terme à ces polluants peuvent provoquer des problèmes respiratoires et plusieurs maladies chroniques voire certains cancers. Des études montrent que la qualité de l'air intérieur a un impact direct sur le bien-être et la productivité d'une part et sur la santé à plus long terme, d'autre part. Les COVs (composés organiques volatils) sont une classe importante de ces polluants, comme l'acétaldéhyde et le formaldéhyde provenant de matériaux utilisés dans l'aménagement intérieur (équipements informatiques, mobilier, peintures, tissus, sols...). Nous trouvons aussi des contaminants comme le CO₂ provenant de l'utilisation intensive et d'une mauvaise aération des locaux, ainsi que le CO, et le NO₂ issus de la pollution urbaine.

Les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse ont été initiés au sein des équipes de recherche du LAAS et du LCC pour tenter de répondre à cette problématique par le développement d'un nez électronique communicant en s'appuyant sur le projet universitaire neOCampus et ses infrastructures (pièces instrumentées et connectées à un réseau sensOCampus).

Pour le développement de ce prototype de nez électronique, capable de détecter des traces des principaux polluants de l'air intérieur, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réalisation de nouveaux microcapteurs intégrant des matériaux sensibles nanostructurés synthétisés par le LCC. Pour cela, nous avons tout d'abord choisi d'utiliser une plateforme chauffante robuste capable de fonctionner aussi bien en mode statique que dynamique jusqu'à des températures de 500°C sans dégradation ni dérive. Nous avons commencé, dans un premier temps, par présenter les différentes structures des plateformes sur membrane et ces principaux éléments (membrane, électrode chauffante et électrode sensible et la passivation). Ensuite nous avons rappelé l'évolution des plateformes chauffantes fabriquées au LAAS-CNRS jusqu'à les dernières générations. Parmi ces générations des plateformes, les deux dernières (multi-capteur avec électrode sensible superposée sur l'électrode de chauffe : structure 1, et multi-capteur avec électrode sensible inter-digitée avec l'électrode de chauffe : structure 2) sont les plus performantes par rapport aux autres au niveau de la robustesse, de la consommation électrique, de l'homogénéité de température sur la membrane...etc. Après une étude comparative entre ces deux structures, nous avons finalement choisi la structure 1 comme plateforme chauffante pour nos capteurs.

Dans un deuxième temps, nous avons présenté les oxydes métalliques mis en jeu dans cette étude (SnO₂, CuO et WO₃) leurs synthèses et leurs caractéristiques. Nous avons aussi présenté une nouvelle approche de bicouches composées de ces oxydes métalliques afin de trouver une combinaison capable de détecter sélectivement les gaz cibles. Ces nouveaux matériaux composites, avec une base de SnO₂ et d'un mélange de WO₃ et CuO, (donc avec une association de matériaux semi-conducteurs de type P et de type N), ont montré d'excellentes performances de détection (sensibilité entre 50 et 300% pour 200 ppb de NO₂ par exemple) et surtout une excellente stabilité dans le temps, tant d'un point de vue ligne de base que de sensibilité. Ces résultats, basés sur les réponses normalisées d'une part et sur des analyses en composantes principales (ACP) d'autre part, ont démontré ces bonnes sensibilités et sélectivités potentielles respectivement. L'ensemble de ces résultats ont pu être présentés lors de 3 conférences majeures dans le domaine des capteurs de gaz.

Parmi les six couches sensibles étudiées, nous avons retenu et associé celles qui permettent d'obtenir des résultats suffisamment orthogonaux pour pouvoir in-fine identifier de manière sélective les différents gaz cibles. Ainsi, pour chaque gaz cible, nous avons choisi d'associer certains matériaux pour réaliser un multi-capteur dédié. Par exemple, pour la détection du formaldéhyde, nous pouvons utiliser un multicapteur contenant 4 capteurs : avec un à base de SnO₂, un à base de CuO puis un autre avec une bi-couche SnO₂/WO₃ et enfin un dernier avec une bi-couche SnO₂/WO₃-CuO. Ces quatre capteurs ont montré de très bons résultats aussi bien en mode statique (continu) qu'en mode dynamique (température variable) avec un protocole dédié à la reconnaissance sélective du formaldéhyde grâce au mode pulsé 500-100°C.

De la même manière, une association de matériaux et leur mode de fonctionnement optimum a été défini pour chaque gaz cible. Grâce à cette approche, l'association de 3 multi-capteurs, avec chacun un protocole de mesure dédié, permet de détecter de manière sélective les 3 principaux gaz polluants de l'air intérieur.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la conception de la carte électronique qui permet de piloter les multi-capteurs d'une part (alimenter les résistances chauffantes et mesurer différentes gammes de R_{sense}) et de communiquer les données vers le réseau de l'université sensOCampus. Le choix technologique de cette carte s'est rapidement tourné vers une carte de type ESP32 - déjà utilisée pour la conception des autres capteurs connectés du réseau universitaire - pour sa facilité d'utilisation et de programmation mais aussi pour sa faible consommation. Elle dispose d'un microprocesseur performant 32 bits avec un co-processeur « ultra low power » grâce à ses différents modes de veille. Elle dispose également de 18 convertisseurs analogique-numérique ce qui permet de réaliser des mesures précises de résistance sur une large gamme de $10k\Omega$ à $10M\Omega$. Côté connectivité, elle dispose de modules intégrés Wifi et Bluetooth low energy (BLE) mais peut également fonctionner avec un module LoRa donc tout à fait adaptée pour s'interconnecter avec le protocole MQTT du réseau sensOCampus. Elle est donc particulièrement bien adaptée pour intégrer nos capteurs de gaz dans les réseaux de capteurs existants. Après avoir réalisé ce prototype, nous l'avons déployé en 3 exemplaires pour pouvoir intégrer les 3 multicapteurs et les positionner dans la salle d'expérimentation du bâtiment U4 de l'université Paul Sabatier. Compte tenu des problèmes sanitaires que nous connaissons, la campagne de mesure sur site n'a pas pu se réaliser. Nous avons tout configuré, avec l'aide des informaticiens de l'IRIT (Institut de Recherche en Informatique de Toulouse) puis élaboré un plan de test avec des scénarios et tout est aujourd'hui prêt pour cette campagne d'évaluation de nos prototypes.

Les perspectives à se travail sont claires puisqu'il s'agira à court termes, de réaliser une première campagne de mesures in-situ avec les prototypes nez électroniques développés. Ensuite, il faudra revenir en laboratoire pour vérifier leurs performances sous ambiances contrôlées et estimer leurs éventuelles dérives mais aussi intégrer d'autres polluants et/ou interférents dans la matrice d'apprentissage compte tenu des résultats issus de la première campagne. L'étape qui suit pourrait être une réalisation d'un nez électronique plus complet et compact basé sur les 3 multi-capteurs et une seule électronique de commande et pourquoi pas une miniaturisation du système complet avec son packaging adapté. Côté électronique, il pourra y avoir une évolution des fonctionnalités pour non seulement communiquer sur le cloud directement un indice de pollution global mais également pour l'afficher soit sur un afficheur intégré (valeur et/ou leds de différentes couleurs), soit sur une tablette externe bien visible par les occupants pour les informer en temps réel de la qualité de l'air de la salle.

Liste des figures

Figure 1 : Nombre de décès lié à la pollution de l'air par région de l'OMS

Figure 2 : Répartition des concentrations médianes (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des composés organiques volatils (COVs) à l'intérieur et à l'extérieur des logements

Figure 3 : Chromatographie en phase gazeuse couplée avec une spectrométrie de masse

Figure 4 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

Figure 5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre d'absorption

Figure 6 : L'évolution du marché des capteurs de gaz

Figure 7 : Exemple et schéma de principe d'un capteur de gaz optique infrarouge

Figure 8 : Exemple et représentation classique du fonctionnement du capteur à photo ionisation

Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique

Figure 10 : Représentation du principe de fonctionnement classique d'un capteur MOS

Figure 11 : Marché des capteurs de gaz selon la technologie de détection

Figure 12 : Nombre de publications annuelles sur les capteurs MOS pendant les deux dernières décennies

Figure 13 : Capteur chimique MOS de type céramique

Figure 14 : Exemple d'une plateforme chauffante sur substrat céramique

Figure 15 : Exemple d'une plateforme sur membrane

Figure 16 : Exemples des membranes suspendues

Figure 17 : Exemple d'une plateforme chauffante suspendue avec gravure de la face avant (en haut, gravure humide ; en bas gravure sèche)

Figure 18 : Nano fils de dioxyde d'étain (SnO_2)

Figure 19 : Nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO_2) : a) sphériques, b) octaédriques

Figure 20 : Nano fil d'oxyde de zinc (ZnO)

Figure 21 : Nanostructures de CuO : a) nanoparticules, b) mélange CuO-ZnO

Figure 22 : Nombres de publications de différents oxydes métalliques utilisés pour les applications des capteurs de gaz MOS

Figure 23 : Opération neOCampus « Santé et Confort » dans les bâtiments du campus universitaire

Figure 24 : Architecture des capteurs connectés « sensOCampus »

Figure 25 : Exemple d'une plateforme chauffante sur membrane fermée

Figure 26 : Présentation de : a) la courbe de déflexion en fonction de la tension appliquée sur la résistance chauffante d'une : b) membrane rectangulaire, c) une membrane circulaire

Figure 27 : Géométrie d'une électrode chauffante en spirale : a) circulaire, b) rectangulaire

Figure 28 : Géométrie d'une électrode chauffante de forme rectangulaire : a) en serpent, b) parallèle avec des bras opposés

Figure 29 : Exemples d'électrodes sensibles : (a) parallèles, et (b) inter digitées rectangulaire

Figure 30 : Exemples d'une électrode sensible inter-digitée de forme arrondie

Figure 31 : Exemple de multiples électrodes de mesure

Figure 32 : Exemple de la plateforme chauffante développée au LAAS avec des électrodes de mesure et de chauffage superposées en forme d'un serpent circulaire (structure 1) : a) vue en coupe, b) vue en dessus, c) photo réelle

Figure 33 : Exemple la plateforme chauffante développée au LAAS avec des électrodes de mesure et de chauffage inter digitées en spirale circulaire (structure 2) : a) vue en coupe, b) vue en dessus, c) photo réelle

Figure 34 : Exemple d'un multi capteur développé au LAAS

Figure 35 : Schémas d'une plateforme chauffante avec : a) des électrodes superposées (structure 1), b) et des électrodes inter digitées au même niveau (structure 2)

Figure 36 : Plateforme multi capteur : a) vu de face, b) vu de coupe

Figure 37 : Représentation schématique de la synthèse des nanoparticules $\text{Sn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$

Figure 38 : Poudre des nanoparticules $\text{Sn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ lavée par THF avant et après recuit

Figure 39 : Caractérisation de la poudre $\text{Sn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ et SnO_2 par diffraction des rayons X avant et après recuit et comparaison des tailles de grains à partir de DRX

Figure 40 : Images MEB de nanoparticules de SnO_2

Figure 41 : Schéma de réaction de l'amidinate de cuivre avec l'OA dans des conditions d'air ambiant et pression atmosphérique ambiante et les nanoparticules de CuO obtenus

Figure 42 : Diffraction des rayons X sur poudre de CuO (structure monoclinique)

Figure 43 : Image d'une poudre de CuO : a) en microscope électronique à balayage (MEB) et b) en microscope électronique en transmission (TEM)

Figure 44 : a) Procédé de synthèse des plaquettes de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n= 1$ ou 2) grâce à une colonne échangeuse d'ions. b) Maturation des solutions avec éthanol (flacon de droite) et sans éthanol (flacon de gauche)). c) DRX du H_2WO_4 obtenu et images MEB des plaquettes obtenues

Figure 45 : Suspension de plaquettes de H_2WO_4 dans l'eau

Figure 46 : Image MEB des plaquettes de H_2WO_4

Figure 47 : Poudre de WO_3 après recuit à 450°C

Figure 48 : a) DRX du H_2WO_4 et images MEB de la poudre montrant les plaquettes. b) DRX après traitement thermique sous air, phase WO_3 monoclinique et l'image MEB de la poudre

Figure 49 : Différentes étapes du procédé technologique de fabrication d'un capteur de gaz du LAAS

Figure 50 : Micro soudeuse KnS 4526

Figure 51 : Exemple de dépôt manuel d'une pâte de sérigraphie d'un oxyde métallique sur une plateforme chauffante avec une aiguille en Or

Figure 52 : Banc de dilution de gaz du LAAS

Figure 53 : Armoire de distribution des gaz

Figure 54 : Cellule de test

Figure 55 : Module d'acquisition des données PXI

Figure 56 : Configuration de l'interface graphique de pilotage du banc de dilution de gaz

Figure 57 : Température de chauffage en fonction de la puissance appliquer sur le « heater »

Figure 58 : Profil dynamique : a) en escalier descendant, b) en escalier montant

Figure 59 : Profil dynamique : a) en pulsé descendant et b) en pulsé montant

Figure 60 : Synoptique représentatif d'un exemple d'expérience sous gaz

Figure 61 : Diagramme d'une séquence d'injection de gaz en mode de fonctionnement dynamique

Figure 62 : Exemple d'un profil test dynamique en modulation de température

Figure 63 : Représentation de la résistance normalisée des réponses d'un capteur CuO sous NO_2 en mode de fonctionnement dynamique avec différentes durées des paliers

Figure 64 : Profile dynamique optimisé de la modulation de température

Figure 65 : Schéma bloc d'une carte électronique et son mode opératoire

Figure 66 : Schéma bloc du système

Figure 67 : Carte de développement ESP32

Figure 68 : Mode de fonctionnement « actif » de la carte ESP32

Figure 69 : Mode de fonctionnement « modem » de la carte ESP32

Figure 70 : Mode de fonctionnement « Light-Sleep mode » de la carte ESP32

Figure 71 : Mode de fonctionnement « Deep Sleep » de la carte ESP32

Figure 72 : Mode de fonctionnement « Hibernation » de la carte ESP32

Figure 73 : Module d'AOP-Suiveur responsable de l'adaptation de l'impédance de sortie des capteurs

Figure 74 : Module responsable de la sélection de la valeur de résistance mesurée

Figure 75 : Module responsable de l'application du mode de fonctionnement dynamique

Figure 76 : Module responsable de l'application du mode de fonctionnement continu

Figure 77 : schéma électrique de la carte électronique

Figure 78 : PCB de la carte électronique

Figure 79 3: Prototype complet de la carte électronique

Figure 80 : Infrastructure « neOCampus »

Figure 81 : Organisation de l'architecture sensOCampus

Figure 82 : Architecture « sensOCampus »

Figure 83 : Outil de la présentation des données « Domoticz »

Figure 84 : Salle d'expérimentation de neOCampus (salle 302 – Bâtiment U4 – Campus Paul Sabatier)

Liste des tableaux

Tableau 1 : différentes sources de pollution de l'air intérieur dans les bureaux et les établissements scolaire et universitaire

Tableau 2 : Classification des gaz cible selon leur ordre de priorité, lieux d'existence et source des polluants

Tableau 3 : Valeurs guides et taux (teneurs) des polluants gazeux mesuré dans l'air intérieur des logements

Tableau 4. Effets aigus sur la santé de l'exposition au formaldéhyde à court terme

Tableau 5 : Classification des différentes familles des gaz selon leur principe de détection

Tableau 6 : Récapitulatif des différentes technologies et leurs caractéristiques

Tableau 7 : Phénomène d'oxydo-réduction

Tableau 8 : Récapitulatif des oxydes métalliques pour la détection des polluants gazeux

Tableau 9 : Domaines d'application et principaux fabricant des nez électronique en France

Tableau 10 : Récapitulatif des couches sensibles préparées par le LCC

Tableau 11 : Récapitulatif de l'ensemble des injections des gaz en première série de tests

Tableau 12 : Récapitulatif de l'ensemble des injections des gaz en deuxième série de tests

Tableau 13 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode continu – 1er série de tests

Tableau 14 : Sensibilités des capteurs par rapport aux gaz cibles et aux températures de fonctionnement en mode continu

Tableau 15 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode continu – 1ère série de tests

Tableau 16 : Sélectivités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode continu

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode continu – 2eme série de test

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode continu – 2eme série de tests

Tableau 19 : Sélectivité des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode continu

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode dynamique– 1ère série de tests

Tableau 21 : Sensibilités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode dynamique

Tableau 22 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode dynamique – 1er série de tests

Tableau 23 : Sélectivités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode dynamique

Tableau 24 : Récapitulatif des résultats du traitement des données brutes et normalisées en mode dynamique – 2ème série de tests

Tableau 25 : Récapitulatif des résultats de l'ACP en mode dynamique – 2ème série de tests

Tableau 26 : Sélectivités des capteurs par rapport aux gaz cibles et température de fonctionnement en mode dynamique

Tableau 27 : Résumé des choix des couches sensibles, des modes de fonctionnement et de la température optimale pour une détection sélective du NO₂

Tableau 28 : Résumé des choix des couches sensibles, des modes de fonctionnement et des températures optimales pour une détection sélective du CH₂O

Tableau 29 : Résumé des choix des couches sensibles, des modes de fonctionnement et des températures optimales pour une détection sélective du CO

Tableau 30 : Récapitulatif des lignes directrices pour l'application capteur de gaz et nez électronique

Annexes

Annexe 1 :

Etude de la surface de contact électrode / couche sensible

La surface de contact et l'espace entre l'électrode sensible et la couche d'oxyde métallique est l'un des paramètres les plus importants pour définir et justifier le choix d'une structure par rapport à une autre. Dans la structure 1 (avec les électrodes superposées), l'électrode sensible est sous la forme d'une spirale circulaire arrondie de diamètre $D_1 = 200\mu\text{m}$. Les pistes font 10 microns de large et sont espacées de $L_1 = 10\mu\text{m}$ la longueur totale d'électrode est de $W_1 = 1620\mu\text{m}$, comme le montre la **Figure suivante**.

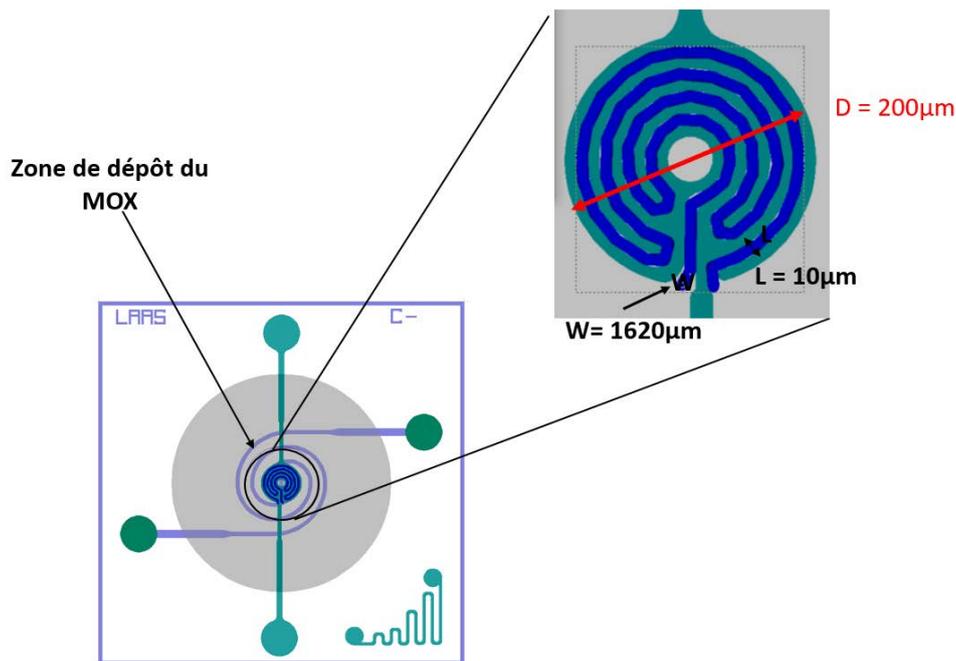


Figure : Dimension du « sense » dans une plateforme chauffante avec des électrodes superposées

Dans ce type de structure, la couche sensible couvre toute la zone sondée (zone de dépôt du MOX : voir Figure ci-dessus). La surface couverte par la couche sensible entre les pistes de l'électrode de mesure est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Surface } S_1 = L_1 * W_1 = 10\mu\text{m} * 1620 \mu\text{m} = 1.62.10^{-4} \text{ cm}^2$$

La surface du contact de la couche sensible sur l'électrode du « sense » (électrode en vert + l'inter-électrode en bleu) est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Surface } S_1' = \pi * (D_1/2)^2 = 3.14.10^{-4} \text{ cm}^2$$

Dans la structure 2 (avec des électrodes du « sense » inter-digitée), la couche sensible est contact avec l'électrode de mesure seulement au niveau de la partie ouverte (spirale en vert Figure 23). Le diamètre de la zone sondée (zone de contact entre « sense » et MOX) est $D_2 = 260\mu\text{m}$. Les pistes font 20 microns de large et sont espacées de $L_2 = 20\mu\text{m}$ la longueur totale de la zone inter-électrode est $W_2 = 620\mu\text{m}$, comme le montre la **Figure suivante**.

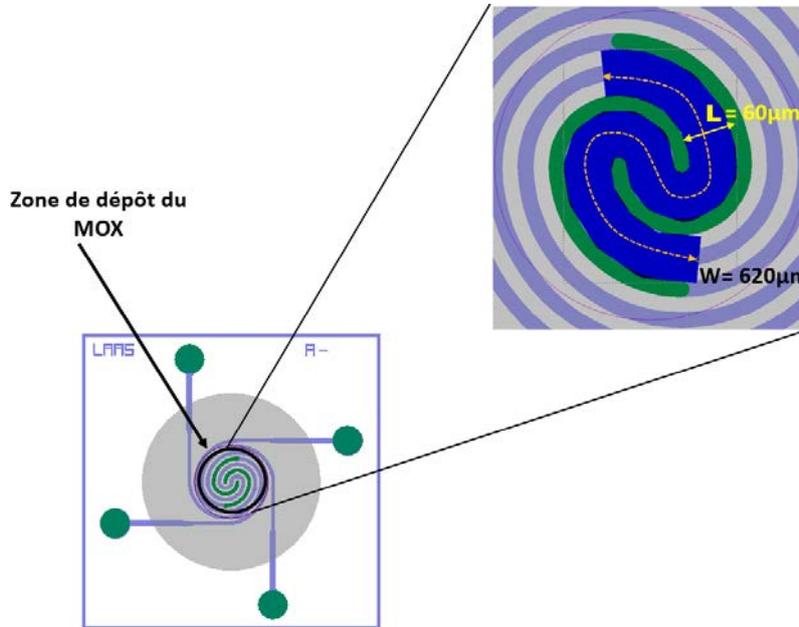


Figure : Dimension du « sense » dans une plateforme chauffante avec des électrodes inter digitées

La surface couverte par la couche sensible entre les pistes de l'électrode de mesure pour cette structure est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Surface } S_2 = L_2 * W_2 = 60 \mu\text{m} * 620 \mu\text{m} = 3.72.10^{-4} \text{ cm}^2$$

La surface du contact de la couche sensible sur l'électrode du « sense » (électrode en vert + l'inter-électrode en bleu) est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Surface } S_2' = \pi * (D_2/2)^2 = 5.30 .10^{-4} \text{ cm}^2$$

Pour $E_{\text{MOX}} = 2 \mu\text{m}$ (épaisseur visé avec les pates de sérigraphie préparées pour cette thèse) et ρ_{MOX} (résistance de l'oxyde métallique par unité de surface) de :

- $\text{SnO}_2 \in [10^{-3} \Omega.\text{cm} ; 10 \Omega.\text{cm}]$
- $\text{CuO} \in [10^{-2} \Omega.\text{cm} ; 1 \Omega.\text{cm}]$
- $\text{WO}_3 \in [4 \Omega.\text{cm} ; \sim \text{G}\Omega.\text{cm}]$

Nous faisons les calculs de la résistance par carré de surface (en cm) R_{\square} pour chaque matériau suivant l'équation suivante :

$$R_{\square} = \rho_{\text{MOX}} / E_{\text{MOX}}$$

Nous obtenons pour :

- $\text{SnO}_2 : R_{\square} \in [500 \Omega/\square ; 5 \text{ M}\Omega/\square]$
- $\text{CuO} : R_{\square} \in [5 \text{ k}\Omega/\square ; 500 \text{ k}\Omega/\square]$
- $\text{WO}_3 : R_{\square} \in [2 \text{ M}\Omega/\square ; \sim \text{G}\Omega/\square]$

En se basant sur les dimensions de l'électrode sensible pour les deux structures de la plateforme chauffante, nous faisons les calculs du nombre du carré suivant les équations suivantes :

$$N_{1\Box} = L_1/W_1 = 10\mu\text{m} / 1620\mu\text{m} = 0.0061 \Box \text{ (relative à la structure 1)}$$

$$N_{2\Box} = L_2/W_2 = 60\mu\text{m} / 620\mu\text{m} = 0.09 \Box \text{ (relative à la structure 2)}$$

La résistance de l'oxyde métallique R_{MOX} est définie par l'équation suivante :

$$R_{\text{MOX}} = (\rho_{\text{MOX}} / E_{\text{MOX}}) * (L / W)$$

$$= R_{\Box} * N_{\Box}$$

Pour la détection des matériaux les plus résistifs, il faut choisir le facteur du nombre du carré N_{\Box} le plus petit possible. Dans ce cas et en comparant les deux structures, nous pouvons donc conclure que la structure 1 est la plus adaptée à la détection des matériaux plus résistifs.

De plus, la surface du contact entre la zone sondée et le MOS de la structure 1 est plus petit par rapport à la structure 2 ce qui montre que la densité de courant traversant la couche sensible est plus importante. Cela peut jouer sur le courant d'alimentation de la couche sensible (avec la structure 1 nous appliquant un courant du « sense » Is plus petit par rapport à la structure 2 pour atteindre la même densité de courant suffisante pour l'alimentation de la couche sensible. Cette réduction du courant du « sense » provoque une diminution de l'énergie consommée par le capteur.

Pour justifier notre choix convenablement, nous avons réalisé une étude sur le vieillissement de ces deux structures afin de comparer la stabilité de la réponse sous gaz des capteurs fabriqués avec les deux structures de la plateforme chauffante.

Vieillessement de la plateforme chauffante

Ce paramètre (le vieillissement) est l'un des facteurs à prendre en considération pour faire le choix de la structure qui sera utilisée pour la suite des travaux et qui réponde à nos besoins. Cette étude a été faite avec des capteurs fabriqués avec les deux structures (structure 1 et structure 2).

Les tests ont été faits sous différentes conditions durant un mois afin de mettre en évidence le comportement sous gaz des capteurs (plateforme chauffante, couche sensible et contact électrode-couche sensible). Ces conditions sont :

- Capteurs sous air ambiant dans une pièce de laboratoire et alimentés à 500°C (alimentation continue de la plateforme sous 5V)
- Capteurs stockés dans une pièce de laboratoire sous air et température ambiants
- Capteurs stockés sous atmosphère contrôlé (azote) à température ambiante

Les tests sont réalisés sur 6 capteurs (3 capteurs de chaque structure) sur lesquels nous avons fait un dépôt localisé au centre de la membrane d'une couche de SnO₂ avec une pâte de sérigraphie (Voir **Figure suivante**).



Exemple de dépôt manuel d'une pâte de sérigraphie d'un oxyde métallique sur une plateforme chauffante avec une aiguille en Or

Des tests initiaux pour vérifier le bon fonctionnement des capteurs et pour mesurer le point de départ des performances sous gaz des capteurs l'étude de vieillissement ont été réalisés. Nous avons effectué ces tests en fonctionnement isotherme à 500°C en injectant 50 ppm du CO avec 50% de RH.

Tableau : Récapitulatif des tests de vieillissement à différentes conditions pour la structure 1

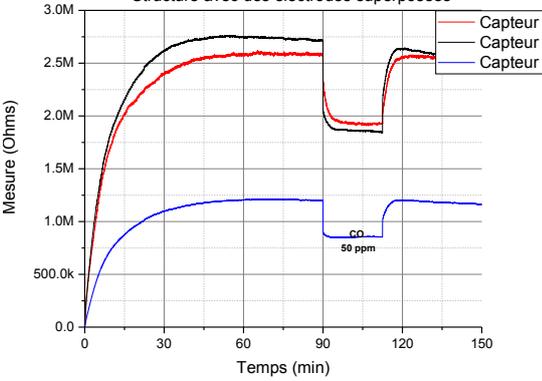
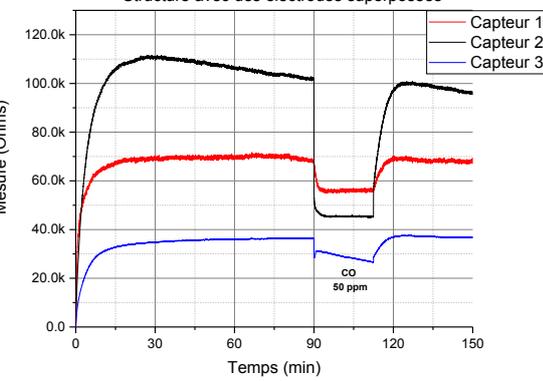
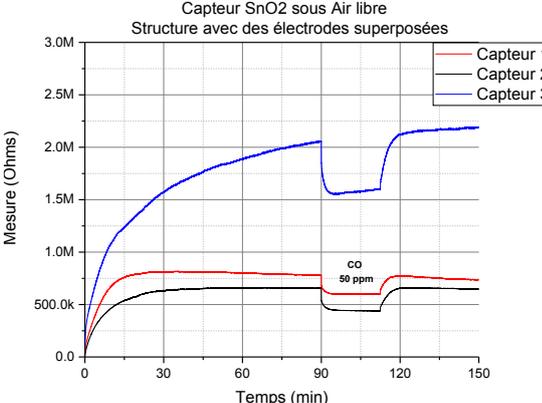
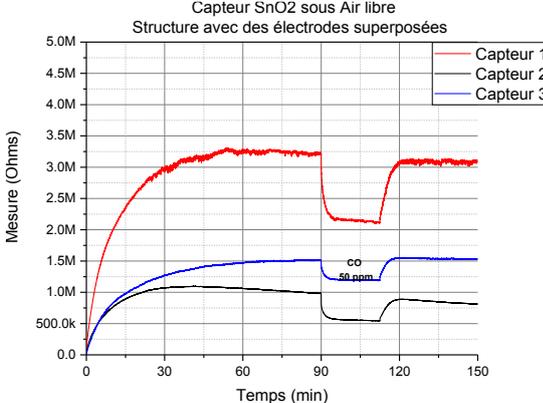
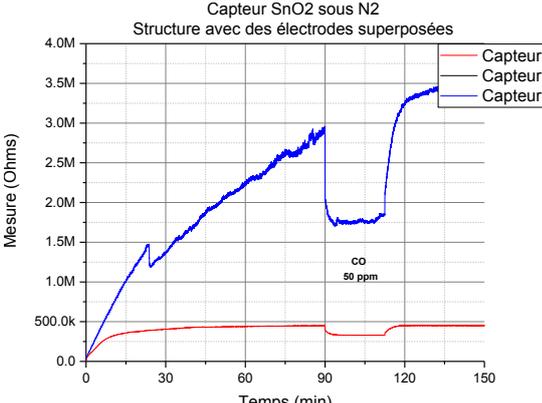
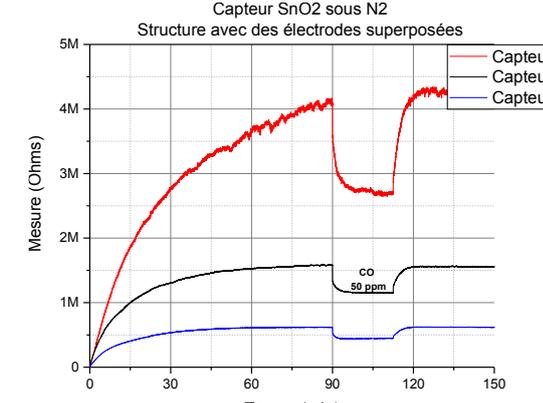
Technologie	Condition du test	Avant vieillissement	Après vieillissement
Structure 1	Sous tension 5V	<p>Capteur SnO2 sous tension à 5V (500°C) Structure avec des électrodes superposées</p> 	<p>Capteur SnO2 sous tension à 5V (500°C) Structure avec des électrodes superposées</p> 
	Sous Air libre	<p>Capteur SnO2 sous Air libre Structure avec des électrodes superposées</p> 	<p>Capteur SnO2 sous Air libre Structure avec des électrodes superposées</p> 
	Sous N2	<p>Capteur SnO2 sous N2 Structure avec des électrodes superposées</p> 	<p>Capteur SnO2 sous N2 Structure avec des électrodes superposées</p> 

Tableau : Récapitulatif des Tests de Vieillessement à différentes conditions pour la structure 2

Technologie	Condition du test	Avant vieillissement	Après vieillissement
Structure 2	Sous tension 5V	<p>Capteur SnO2 sous tension à 5V (500°C) Structure avec des électrodes inter digitées</p>	<p>Capteur SnO2 sous tension à 5V (500°C) Structure avec des électrodes inter digitées</p>
	Sous Air libre	<p>Capteur SnO2 sous Air libre Structure avec des électrodes inter digitées</p>	<p>Capteur SnO2 sous Air libre Structure avec des électrodes inter digitées</p>
	Sous N2	<p>Capteur SnO2 sous N2 Structure avec des électrodes inter digitées</p>	<p>Capteur SnO2 sous N2 Structure avec des électrodes inter digitées</p>

Nous constatons d'après ces résultats, que les réponses sous gaz de la plateforme chauffante de la structure 1 sont plus stable au cours du temps, et ce dans différentes conditions de fonctionnement par rapport la structure 2. Celle-ci présente des valeurs de résistance de couche sensible très élevées (quelles que soient les conditions de test), et des réponses sous gaz plus faibles que celles de la structure 1.

Dans le graphe qui suit, nous présentons un exemple de la sensibilité de deux capteurs testés pour les deux structures avant et après vieillissement aux trois conditions du test.

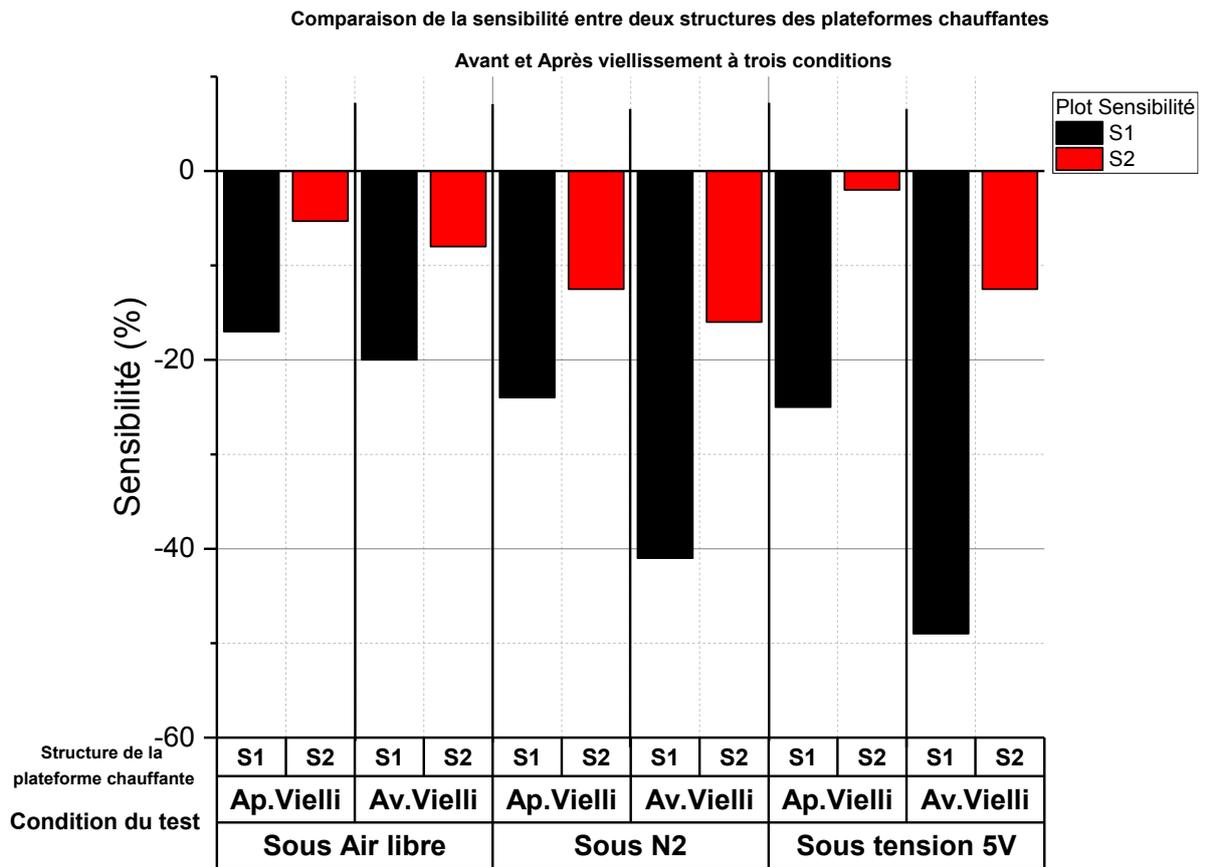
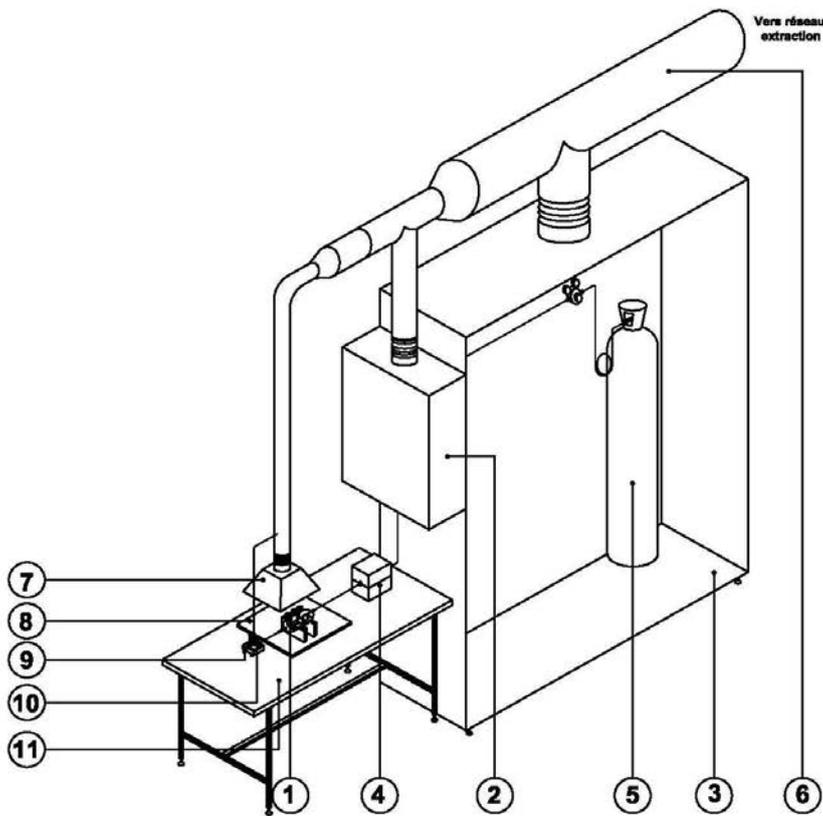


Figure : Exemple de la sensibilité des deux capteurs pour deux structures différentes avant et après vieillissement aux trois conditions

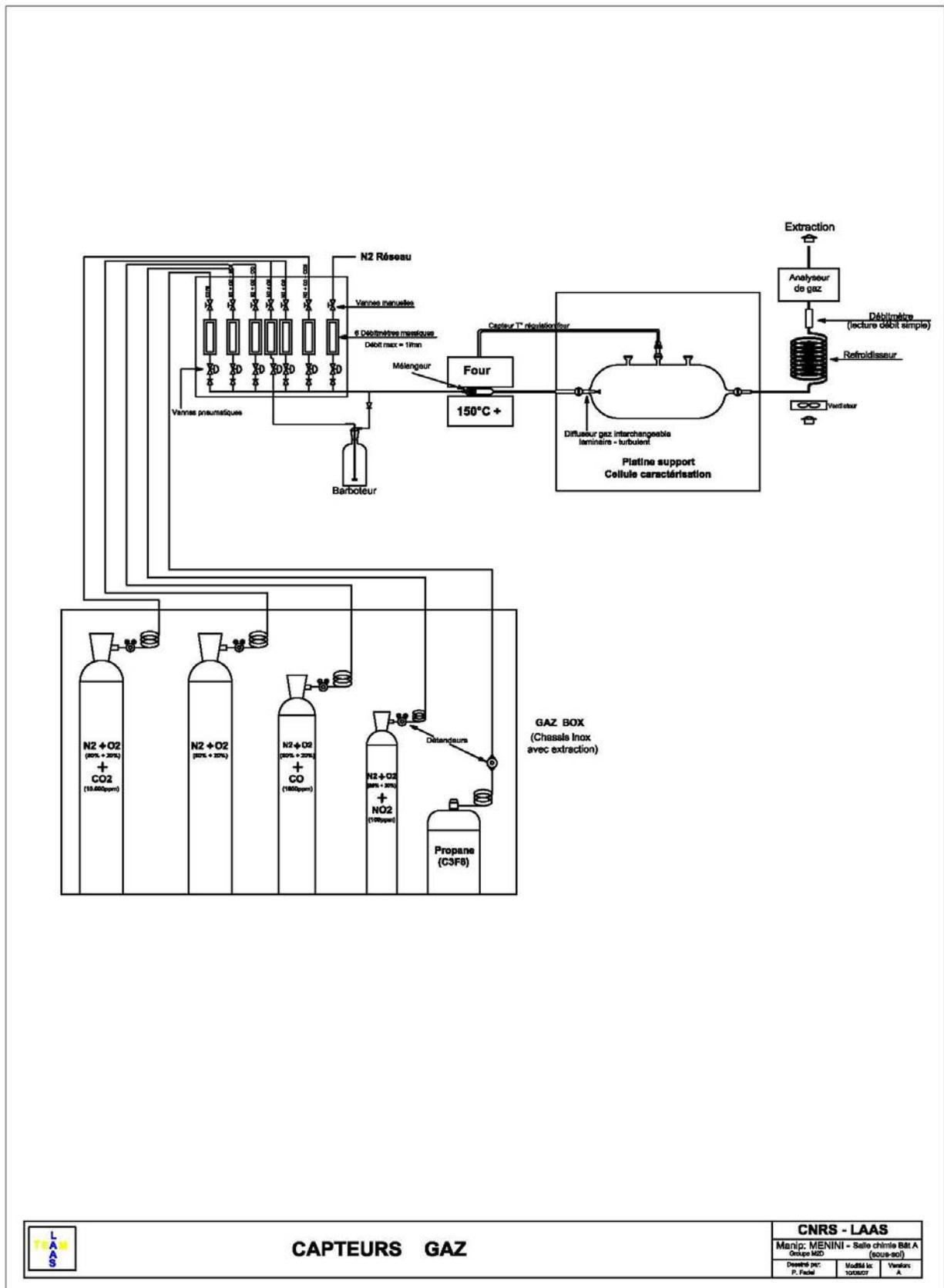
Annexe 2 :

REALISATION MECANIQUE



11	Table		
10	Lyre refroidissement		
9	Ventilateur		
8	Platine support		
7	Hotte extraction		
6	Conduit extraction		
5	Bouteille gaz avec matériel de détente		
4	Four		
3	Armoire alimentation gaz		
2	Armoire distribution gaz		
1	Cellule test		
Rep.	Désignation	Matère	Observations
Banc Test capteurs Gaz			
CNRS - LAAS		Service TEAM	
		Date: Juin 2007	

Annexe 3 :



CAPTEURS GAZ

CNRS - LAAS		
Manip: MENINI - Salle chimie Bât A (sous-sol)		
Dessiné par: P. Fadel	Modifié le: 10/06/07	Ventilé: A.

Annexe 5 :

Mesure de Température et d'humidité :

Un capteur de température et d'humidité Sensirion SHT15 a été monté dans un support TO5 10 broches. Il délivre les informations directement en numérique ; le module électronique est capable de l'interroger et de communiquer les mesures au PC.

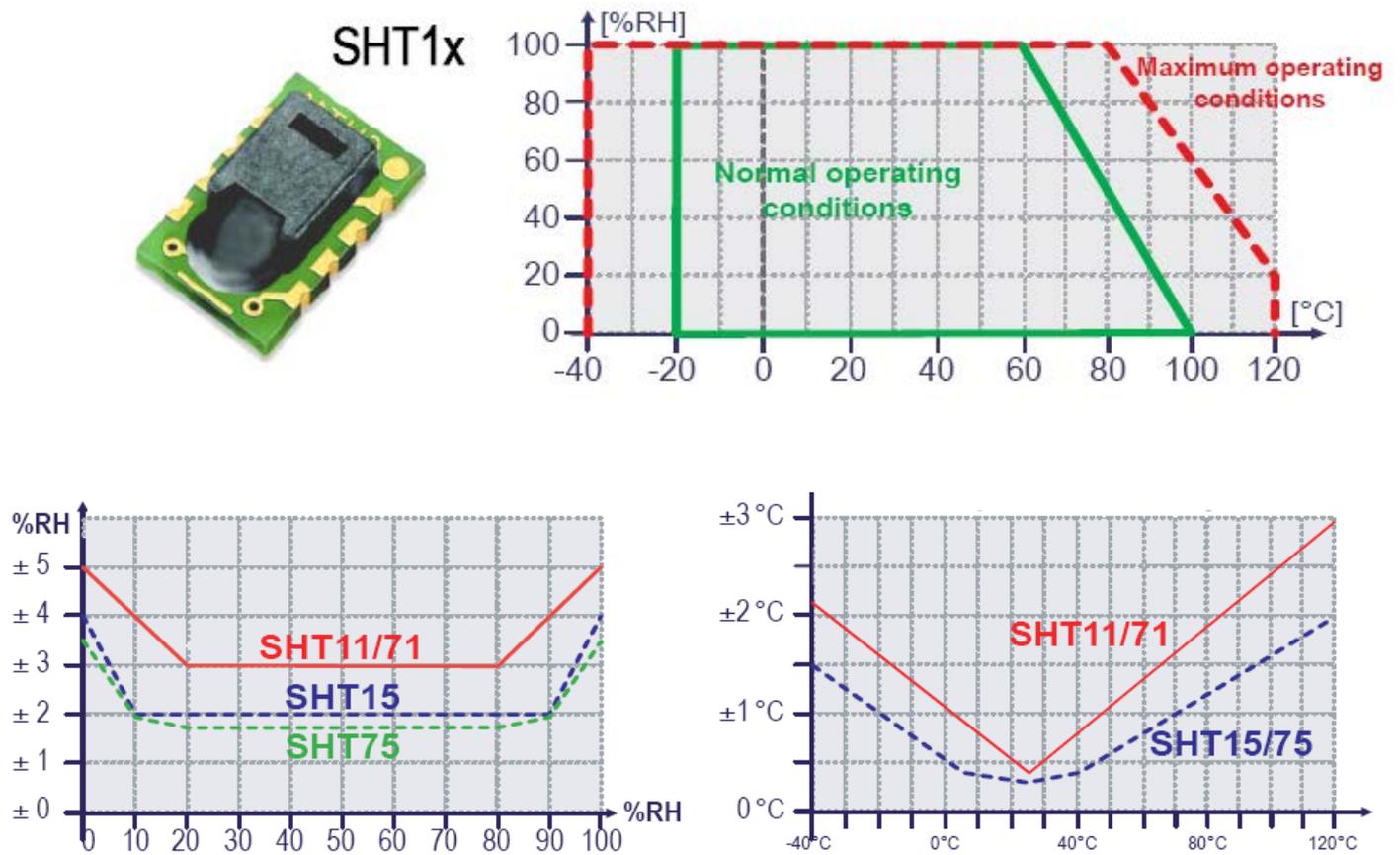
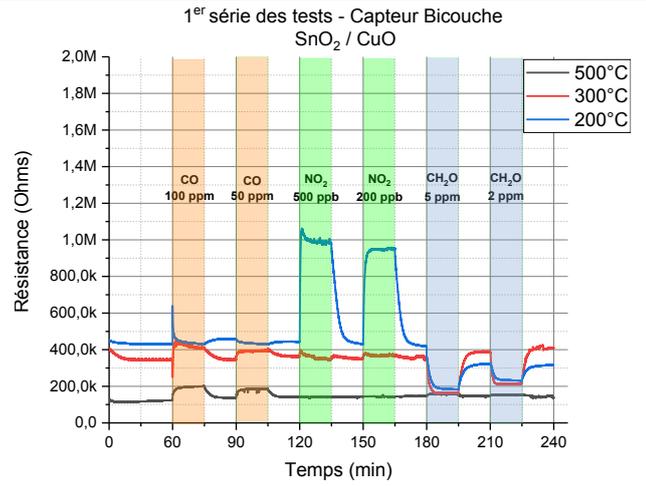
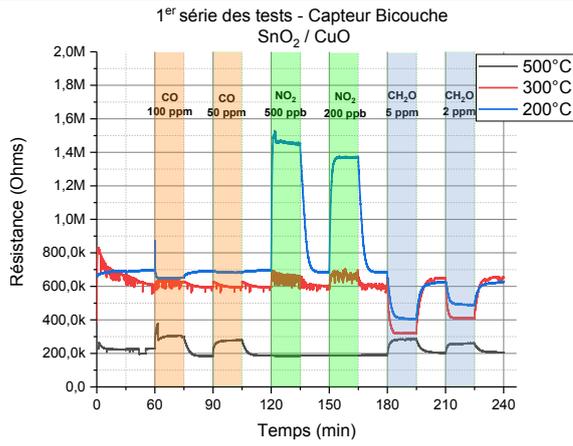


Figure : Capteur SHT15 : domaine de fonctionnement et précision

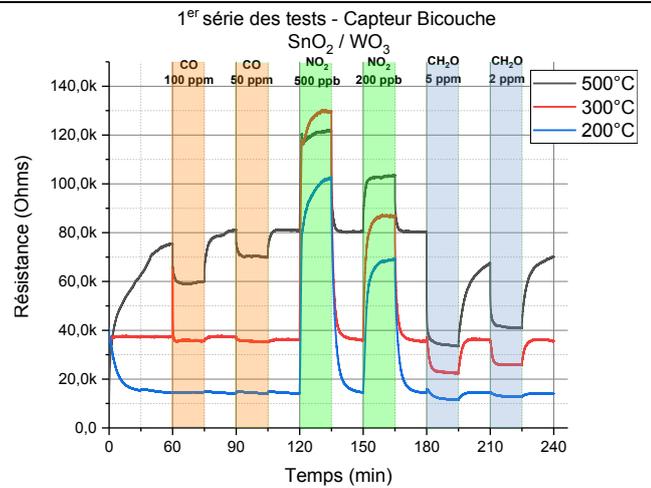
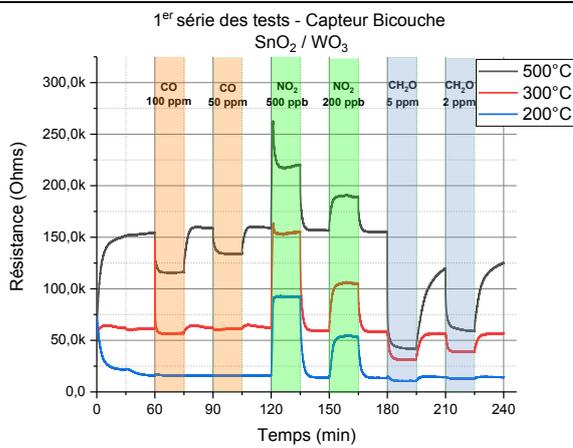
Annexe 6 :

Capteur	Capteur 2	Capteur 3
SnO2	<p>1^{er} série des test - Capteur SnO₂</p>	<p>1^{er} série des test - Capteur SnO₂</p>
CuO	<p>1^{er} série des test - Capteur CuO</p>	<p>1^{er} série des test - Capteur CuO</p>
WO3	<p>1^{er} série des test - Capteur WO₃</p>	<p>1^{er} série des test - Capteur WO₃</p>

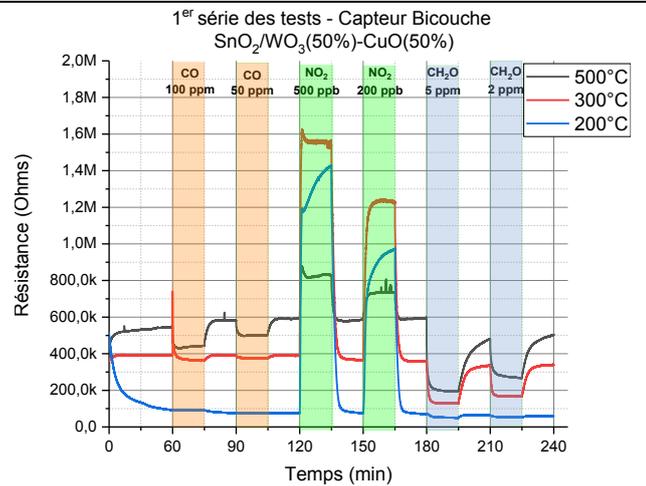
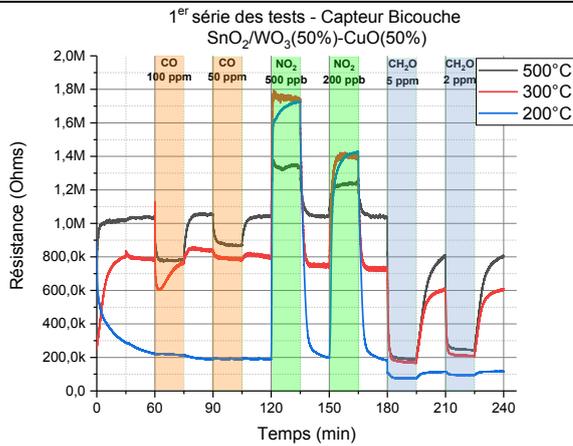
**Bicouche
SnO₂-CuO**



**Bicouche
SnO₂-WO₃**



**Bicouche
SnO₂/WO₃ (50%)-
CuO (50%)**



Bibliographie

- [1] World Health Organisation, *Health risk assessment, general principles*, Copenhagen: Regional Office For Europe, 2016.
- [2] World Health Organisation, *Burden of disease from the joint effects of household and ambient Air for 2016*, Geneva: Regional Office For Europe, 2018.
- [3] World Health Organization, *Global Health Observatory data repository*, Geneva: Regional Office For Europe, 2018.
- [4] World Health Organisation, *Economic cost of the health impact of air pollution in Europe: clean air, health and wealth*, Copenhagen: Regional Office For Europe, 2015.
- [5] Jean-François HUSSON , «Le coût économique et financier de la pollution de l'air,» Dépôt publié au Journal Officiel – Édition des Lois et Décrets du 9 juillet 2015, 2014-2015.
- [6] Jordan Seiraab , Catherine Claparols , Claire Joannis, Claire Albasia , Mireille Montréjaud-Vignole et Caroline Sablayrolles, «Optimization of pressurized liquid extraction using a multivariate chemometric approach for the determination of anticancer drugs in sludge by ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry,» *Journal of Chromatography A*, vol. 1283, pp. 27-38, 2013.
- [7] INERIS, «Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 31 décembre 2017: les valeurs réglementaires des gestion de la qualité de l'air intérieur,» 2018.
- [8] European Parliament and the Council, *Directive 2008/50/EC of the European Parliament and the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe*, 2008.
- [9] Ministère de la Santé et de la Protection sociale, *Premier Plan National de l'Environnement et la Santé*, 2004-2008.
- [10] Ministère de la Santé et de la Protection sociale, *Synthèse du premier Plan National de l'Environnement et la Santé*, 2004-2008.

- [11] Ministère de la Santé et de la Protection sociale, *Deuxième Plan National de l'Environnement et la Santé*, 2010-2014.
- [12] Ministère de la Santé et de la Protection sociale, *Troisième Plan National de l'Environnement et la Santé*, 2015-2019.
- [13] Ministère de la Santé et de la Protection sociale, *Quatrième Plan National de l'Environnement et la Santé*, 2020-2024.
- [14] B. Lévesque, P.L. Auger, J. Bourbeau, J.F. Duchesne, P. Lajoie et D. Menzies, «Indoor air quality,» *Environment and Public Health. Foundations and Practices*, pp. 317-332, 2003.
- [15] J. Namiesnik, T. Gorecki, B. Kozdron-Zabiega et J. Lukasiak, «Indoor air quality (IAQ) : Pollutants, their sources, and concentration levels,» *Building Environment*, vol. 27, pp. 339-356, 1992.
- [16] A. Casset et J.-J. Braun, «Relation entre allergènes de l'environnement intérieur, sensibilisation et symptômes de rhinite et asthme allergiques Relationships between indoor allergens, sensitization, and allergic asthma and rhinitis symptoms,» *Revue des Maladies Respiratoires*, vol. 27, 18, pp. 913-920, 2010.
- [17] S. Magnin, B. Desssome et L. Moret, «Pratiques impactant la qualité de l'air intérieur du domicile de l'enfant asthmatique,» *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique*, vol. 65, 15, pp. 337-347, 2017.
- [18] L. Li, A. Yang, X. He, J. Liu, Y. Ma, J. Niu et B. Luo, «Indoor air pollution from solid fuels and hypertension: A systematic review and meta-analysis,» *Environmental Pollution*, vol. 259, 2020.
- [19] J.L. Rice, S.A. McGrath-Morrow et J. M. Collaco, «Indoor Air Pollution Sources and Respiratory Symptoms in Bronchopulmonary Dysplasia,» *The Journal of Pediatrics*, vol. 222, pp. 85-90, 2020.
- [20] S. Kirchner, «État de la qualité de l'air dans les logements français,» vol. 6, 2007.
- [21] Ministère chargé de l'éducation nationale, «Études et statistiques,» 2020.
[En ligne]. Available: <https://www.education.gouv.fr/etudes-et-statistiques-1145>.
- [22] Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, «Études et statistiques,» 2020.

- [En ligne]. Available: <https://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/pid25366/acces-thematique.html?pid=25366&formSubmitted=1&type=Simple&recPer=per&theme=452&subtheme=454>.
- [23] Olivier Ramalho, Corinne Mandin, Jacques Ribéron et Guillaume Wyart, «Air stuffiness and air exchange rate in French schools and day-care centers,» *International journal of ventilation VEETECH*, pp. 175-180, 2013.
- [24] Jédor Béatrice, «Qualité de l'air intérieur dans les écoles maternelles et primaires : Spécificités de la problématique et implications en termes d'évaluation et gestion des risques sanitaires,» Mémoire de l'école Nationale de la Santé Publique, 2005, pp. 38-41.
- [25] Stylianos Kephelopoulos, Yuri Bruinen de Bruin et Eduardo De Oliveira Fernandes, «EU Guidelines for a healthy indoor school environment,» p. 12, 2011.
- [26] M.T Guillam, J. Ezannic, C. Ségala, J. Ribéron et M. Derbez , «Enquête descriptive nationale sur les écoles et les crèches et leurs pratiques d'aération,» pp. 110-113, 2011.
- [27] Ministère du Développement durable, *Tableau des principaux polluants dans l'air intérieur*, Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME).
- [28] Observation de la qualité de l'air intérieur, *Rapport final: Campagne National Logement. Etat de la qualité de l'air dans les logement français, observation de la qualité de l'air intérieur*, 2007.
- [29] Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France, *Valeurs Guides de qualité de l'Air intérieur- Formaldéhyde*, 2007.
- [30] ÉNERGIE, AIR ET CLIMAT, «Normes et valeurs limites,» 2012.
- [En ligne]. Available: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Normes-et-valeurs-limites.html>.
- [31] ATMO Normandie, «Observation de la qualité de l'air, valeurs de gestions réglementaires,»
- [En ligne]. Available: <http://www.airnormand.fr/L-air-le-b.a-ba/Polluants/Valeurs-de-gestion-reglementaires>.
- [32] Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France , *Valeurs Guides de qualité de l'Air intérieur Monoxyde de carbone*, 2007.

- [33] Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France, *Propositions de Valeurs Guides de qualité de l'Air intérieur: Dioxyde d'azote*, 2013.
- [34] Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France, *Concentrations d'ammoniac dans l'air intérieur et effets sur la santé*, 2014.
- [35] European Environment Agency , *Report Air quality in Europe*, 2014.
- [36] W. H. Organization, *Air Quality Guidelines for Europe Second Edition*.
- [37] A.P. Jones, «Report Air quality in Europe: Indoor air quality and health,» *Atmospheric Environment*, vol. 33, pp. 4535-4564, 1999.
- [38] World Health Organization, *New guidelines for selected indoor chemicals establish targets at which health risks are significantly reduce*, Regional Office For Europe, 2010.
- [39] ANSES, *Les normes de qualité de l'air ambiant - Avis de l'ANSES*, 2017.
- [40] K. Koistinen , D. Kotzias, S. Kephelopoulos, C. Schlitt, P. Carrer, M. Jantunen, S. Kirchner, J. McLaughlin, L. Mølhave, E. Fernandes et B. Seife, «The INDEX project: executive summary of a European Union project on indoor air pollutants Allergy,» 2008, pp. 810-819.
- [41] Organisation Mondiale de la Santé, *Particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre: synthèse de l'évaluation des risques*, Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air , 2005.
- [42] Jun Ho Lee , Hwaebong Jung , Ran Yoo, Yunji Park, Lee Yong-Sahm Choe et Wooyoung Lee, «Real-time selective detection of 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) using an Al-doped ZnO quantum dot sensor coupled with a packed column for gas chromatography,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 284, pp. 444-450, 2019.
- [43] Agilent Technologie , «Oleotek,»
 [En ligne]. Available: <http://www.oleotek.org/portfolio-item/chromatographe-phase-gazeuse-couple-a-spectrometre-de-masse-gc-ms/> .
- [44] S.C. Terry, J.H. Jerman et J.B. Angell, «A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer,» *IEEE Transactions on Electron Devices* , vol. 26, 112, pp. 1880-1886, 1979.
- [45] Jean-Baptiste Sanchez, Yehya Mohsen , Houda Lahloua, Franck Berger, Igor Bezverkhyy , Guy Weber et Jean-Pierre Bellat, «Chromatographic Air Analyzer Microsystem for the Selective and

- Sensitive Detection of Explosive-related Compounds,» *Procedia Engineering*, vol. 87, pp. 516-519, 2014.
- [46] Nicholas G.Davey , Ryan J.Bella , Chris G.Gilla et Erik T.Krogh, «Mapping the geospatial distribution of atmospheric BTEX compounds using portable mass spectrometry and adaptive whole air sampling,» *Atmospheric Pollution Research*, vol. 11, pp. 545-553, 2020.
- [47] E. Hoffman , J. Charrette et V. Stroobant, *Spetrométrie de masse*.
- [48] «ORGANIC SPECTROSCOPY INTERNATIONAL,» 2014.
- [En ligne]. Available: <https://orgspectroscopyint.blogspot.com/2014/11/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc.html>.
- [49] Mercury Instruments, «Spectrométrie d'absorption,»
- [En ligne]. Available: <https://www.mercury-instruments.com>
- [50] M.-C. Menet, «Principes de la spectrométrie de masseMass spectrometry,» *Revue Francophone des Laboratoires*, vol. 2011, pp. 41-53, 2011.
- [51] YOLE Développement, *Gas and Particle Sensors report*, 2018.
- [52] Menini Philippe, *Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil*, HDR, 2011.
- [53] N’Goran Pamela Yoboue, «Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur à gaz à oxyde métallique : développement d'une plateforme chauffante et intégration de couche sensible nanostructurée,» Thèse de l'université de Toulouse III Paul Sabatier, 2010, pp. 25-26.
- [54] F. Ménil, «Modelling of the response times of chemical sensors,» *Chemistry*, vol. 4, n° 112, pp. 899-904, 2001.
- [55] M.D. Fernández-Ramos , F. Moreno-Puche , P. Escobedo , P.A. García-López, L.F. Capitán-Vallvey et A. Martínez-Olmos, «Optical portable instrument for the determination of CO₂ in indoor environments,» *Talanta*, vol. 208, 2020.
- [56] «Safety Life Technologies&mesures,»
- [En ligne]. Available: <https://safetylife.fr/content/23-principe-de-fonctionnement-pid-detecteurs-a-photoionisation>.

- [57] Suresh M. , Nilesh J.Vasa , Vivek Agarwal, Jacob Chandapillai, «UV photo-ionization based asymmetric field differential ion mobility sensor for trace gas detection,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 195, pp. 44-51, 2014.
- [58] «Crowcon Gas-Pro PID,»
[En ligne]. Available: <https://www.heatracing.co.uk/sub-product-details/crowcon-gas-pro-pid-multigas-detector>.
- [59] chimix.com, «Entretien de la chaudière : chimie,»
[En ligne]. Available: <http://www.chimix.com/an13/cap13/caplp12.html>.
- [60] J.S. Do and R.Y. Shieh , «Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte,» *Sensors and Actuators B*, vol. 37, pp. 19-26, 1996.
- [61] N. Taguchi, «Japanese Patent Application». Japan Brevet 45-38200, 1962.
- [62] H. Geistlinger, «Electron Theory of Thin-Film Gas Sensors,» *Sensors and Actuators B* , vol. 17, 1993.
- [63] «direct science,»
[En ligne]. Available: <https://www.sciencedirect.com/>.
- [64] «Figaro Engineering Inc.,»
[En ligne]. Available: <http://www.figaro.co.jp/en/top.html>.
- [65] Université de Tlemcen, «Capteurs et instruments de mesure,»
[En ligne]. Available: <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1019/5/Chapitre2-Boudaoud-Chahrazed.pdf> .
- [66] P. Yoboué, P. Menini , H. Chalabi , V. Conédéra , L. Salvagnac et E. Scheid, «Development of a Micro-hotplate for different Metal Oxide Gas Sensors with High Operating Temperatures,» *MICROMECHANICS EUROPE*, pp. 191-194, 2007.
- [67] N. Dufour, A. Chapelle , M. Fabien , V. Conédéra et P. Menini , *Technological improvements of a metal oxide gas multi-sensor based on a micro-hotplate structure and inkjet deposition for an automotive air quality sensor application*, Istanbul, 2014.

- [68] P.K. Guha, S.Z. Ali , C.C.C. Lee , F. Udrea , W.I. Milne, T. Iwaki, J.A. Covington and J.W. Gardner, «Novel design and characterisation of SOI CMOS micro-hotplates for high temperature gas sensors,» *Sensors and Actuators B*, vol. 127, pp. 260-266, 2007.
- [69] J.-P. Viricelle, C. Pijolat , B. Riviere , D. Rotureau , D. Briand and N.F. de Rooij, «Compatibility of screen-printing technology with micro-hotplate for gas sensor and solid oxide micro fuel cell development,» *Sensors and Actuators B*, vol. 118, pp. 263-268, 2006.
- [70] Isolde Simona, Nicolae Barsan, Michael Bauer et Udo Weimar, «Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance,» *Sensors and Actuators B*, vol. 73, pp. 1-26, 2001.
- [71] S. Semancik, R.E. Cavicchi, M.C Wheeler, J.E Tiffany et G.E. Poirier, «Microhotplate platforms for chemical sensor research,» *Sensors and Actuators B*, vol. 77, pp. 579-591, 2001.
- [72] C. Tsamis, A.G. Nassiopoulou et A. Tserepi , «Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications,» *Sensors and Actuators B*, vol. 95, pp. 78-82, 2003.
- [73] Gwiy-Sang Chung and Jae-Min Jeong, «Fabrication of micro heaters on polycrystalline 3C-SiC suspended membranes for gas sensors and their characteristics,» *Microelectronic Engineering*, vol. 87, 111, pp. 2348-2352, 2010.
- [74] J.-B. Sanchez, A. Sanchez-Sanchez, M. T. Izquierdo, S. Mathieu, J. Ghanbaja, F. Berger, A. Celzard et V. Fierro, «Nanostructured tin oxide materials for the sub-ppm detection of indoor formaldehyde pollution,» *Talanta*, vol. 208, 2020.
- [75] M. Leidinger, T. Sauerwald, T. Conrad, W. Reimringer, G. Ventura et A. Schütze, «Selective Detection of Hazardous Indoor VOCs Using Metal Oxide Gas Sensors,» *Procedia Engineering*, vol. 87, pp. 1449-1452, 2014.
- [76] D.N.Oosthuizen , D.E.Motaung et H.C.Swart, «Selective detection of CO at room temperature with CuO nanoplatelets sensor for indoor air quality monitoring manifested by crystallinity,» *Applied Surface Science*, vol. 466, pp. 545-553, 2019.
- [77] Suresh G.Onkar , Fulsingh C.Raghuwanshi , Devidas R.Patil et T.Krishnaku, «Synthesis, Characterization and Gas Sensing Study of SnO₂ Thick Film Sensor towards H₂S, NH₃, LPG and CO₂,» *Materialstoday: Proceedings*, vol. 23, pp. 190-201, 2020.

- [78] Dan Zhang , Yu Fan , Gaojie Li , Zhiheng Ma, Xiaohong Wang , Zhixuan Cheng et Jiaqiang Xu, «Highly sensitive BTEX sensors based on hexagonal WO₃ nanosheets,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 293, pp. 23-30, 2019.
- [79] J. Gonzalez-Chavarri , I. Castro-Hurtado , E. Castaño et G.G. Mandayo, «High-sensitivity Indoor-air-quality Sensor through Localized Growth of ZnO Nanostructures,» *Procedia Engineering*, vol. 87, pp. 983-986, 2014.
- [80] Aymen Sendi , Philippe Menini , Myrtil L. Kahn, Katia Fajerwerg et Pierre Fau , «Effect of Nanostructured Octahedral SnO₂ Added with a Binary Mixture P-Type and N-Type Metal Oxide on CO Detection,» *MDPI Proceeding*, 2018.
- [81] Dan Meng , Dongyu Liu , Guosheng Wang, Yanbai Shen , Xiaoguang San , Ming Li et Fanli Meng, «Low-temperature formaldehyde gas sensors based on NiO-SnO₂ heterojunction microflowers assembled by thin porous nanosheets,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 273, pp. 418-428, 2018.
- [82] N. V. Toan, C. M. Hung, N. V. Duy, N. D. Hoa, D. T. T. Le et N. V. Hieu, «Bilayer SnO₂-WO₃ nanofilms for enhanced NH₃ gas sensing performance,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 224, pp. 163-170, 2017.
- [83] Y. K. Moon, S.-Y. Jeong, Y. C. Kang et J.-H. Lee, «Metal Oxide Gas Sensors with Au Nanocluster Catalytic Overlayer: Toward Tuning Gas Selectivity and Response Using a Novel Bilayer Sensor Design,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, pp. 32169-32177, 2019.
- [84] A.SENDI, G. BESNARD, Ph. MENINI, Ch. TALHI, F. BLANC, B. FRANC, M. KAHAN, K. FAJERWERG et P. FAU, «Detection and Discrimination Methods of Sub-ppm Nitrogen Dioxide (NO₂) with a Copper Oxide Sensor Operated with a Pulsed Temperature Modulation,» *Sensors and Transducers*, vol. 222, 16, pp. 24-30, 2018.
- [85] Kazuyuki Iizuka , Makoto Kambara et Toyonobu Yoshida, «Highly sensitive SnO₂ porous film gas sensors fabricated by plasma spray physical vapor deposition,» *Sensors and Actuators B*, vol. 173, pp. 455-461, 2012.
- [86] D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri et E. Tondello, «Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors,» *Sensors and Actuators B*, vol. 141, 2009.

- [87] S.I.Boyadjiev, V.Georgieva, R.Yordanov, Z.Raicheva et I.M.Szilágyi, «Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors,» *Applied Surface Science*, vol. 387, pp. 1230-1235, 2016.
- [88] W. C. Ko, K. M. Kim, Y. J. Kwon, H. Choi, J. K. Park et Y. K. Jeong, «ALD-assisted synthesis of V₂O₅ nanoislands on SnO₂ nanowires for improving NO₂ sensing performance,» *Applied Surface Science*, vol. 509, p. 144821, 2020.
- [89] Yina J.Onofre, Ariadne C.Catto, Sandrine Bernardini, Tomas Fiorido, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor R.Mastelaro, Luís F.da Silva et Marcio P.F.de Godoy, «Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline Zn_{0.95}Co_{0.05}O thin film obtained via spray pyrolysis technique,» *Applied Surface Science*, vol. 478, pp. 347-354, 2019.
- [90] T.G.G Maffei, G.T Owen, M.W Penny, T.K.H Starke, S.A Clark, H. Ferkel et S.P Wilks, «Nano-crystalline SnO₂ gas sensor response to O₂ and CH₄ at elevated temperature investigated by XPS,» *Surface Science*, vol. 520, 11-2, pp. 29-34, 2002.
- [91] J. Cerdà Belmonte, J.Manzano, J. Arbiol, A.Cirera, J. Puigcorbé, A.Vilà, N.Sabaté, I.Gràcia, C.Cané et J.R.Morante, «Micromachined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 114, 12, pp. 881-892, 2006.
- [92] M. Bendahan, R. Boulmani, J. Seguin et K. Aguir, «Characterization of ozone sensors based on WO₃ reactively sputtered films: influence of O₂ concentration in the sputtering gas, and working temperature,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, 13, pp. 320-324, 2004.
- [93] G. Jeevitha et D. Mangalaraj, «Ammonia sensing at ambient temperature using tungsten oxide (WO₃) nanoparticles,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, 14, pp. 1602-1609, 2019.
- [94] L. Giancaterini, S. Emamjomeh, A. D. Marcellis, E. Palange et C. Cantalini, «NO₂ Gas Response of WO₃ Nanofibers by Light and Thermal Activation,» *Procedia Engineering*, vol. 120, pp. 791-794, 2015.
- [95] Q. Du, L. Wang, J. Yang, J. Liu, Y. Yuan, M. Wang, B. Liu, X. Zhang, Y. Ren, H. Zhao et H. Yang, «Enhancing gas sensing performances and sensing mechanism at atomic and molecule level of WO₃ nanoparticles by hydrogenation,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 273, pp. 1786-1793, 2018.
- [96] P. J. Cao, Y. Z. Cai, D. Pawar, S. Navale, Ch.N.Rao, S. Han, W. Y. Xu, M. Fang, X. K. Liu, Y. X. Zeng, W. J. Liu, D. L. Zhu et Y. M. Lu, «Down to ppb level NO₂ detection by ZnO/rGO

- heterojunction based chemiresistive sensors,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 401, p. 125491, 2020.
- [97] Y. Chen, Y. Zhang, H. Zhang et C. Chen, «Design and evaluation of Cu-modified ZnO microspheres as a high performance formaldehyde sensor based on density functional theory,» *Applied Surface Science*, vol. 532, p. 147446, 2020.
- [98] Y. Li, S. Song, L.-B. Zhang, X.-X. Lian, L.-X. Shan et Q.-J. Zhou, «Fabrication of hollow porous ZnO@ZnS heterostructures via hydrothermal method and enhanced gas-sensing performance for ethanol,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 855, 11, p. 157430, 2020.
- [99] M. H. Wong, N. H. Ng, M. Zhao, K. S. L. H. C. Man, J. T. Cheung et C. W. Ong, «Room-temperature polymer-coated supersonic cluster beam deposited ZnO film for O₂ gas and dissolved O₂ sensing,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 251, pp. 1068-1075, 2017.
- [100] M. Zhang, T. Xue, S. Xu, Z. Li, Y. Yan et Y. Huang, «Adverse effect of substrate surface impurities on O₂ sensing properties of TiO₂ gas sensor operating at high temperature,» *Ceramics International*, vol. 43, 17, pp. 5842-5846, 2017.
- [101] Y. Wang, X. Lai, B. Liu, Y. Chen, Y. Lu, F. Wang et L. Zhangb, «UV-induced desorption of oxygen at the TiO₂ surface for highly sensitive room temperature O₂ sensing,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 793, pp. 583-589, 2019.
- [102] ZhijieLi, X. Niu, Z. Lin, N. Wang, H. Shen, W. Liu, K. Sun, Y. Q. Fu et Z. Wang, «Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 682, pp. 647-653, 2016.
- [103] G. Chaloeipote, R. Prathumwan, K. Subannajui, A. Wisitsoraat et C. Wongchoosuk, «3D printed CuO semiconducting gas sensor for ammonia detection at room temperature,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, p. 105546, 2020.
- [104] Q. Hu, W. Zhang, X. Wang, Q. Wang, B. Huang, Y. Li, X. Hua, G. Liu, B. Li, J. Zhou, E. Xie et Z. Zhang, «Binder-free CuO nanoneedle arrays based tube-type sensor for H₂S gas sensing,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 326, p. 128993, 2020.
- [105] L. Hou, C. Zhang, L. Lia, C. Du, X. Li, X.-F. Kang et W. Chen, «CO gas sensors based on p-type CuO nanotubes and CuO nanocubes: Morphology and surface structure effects on the sensing performance,» *Talanta*, vol. 188, pp. 41-49, 2018.

- [106] C. Balamurugan, G. Bhuvanalogini et A. Subramania, «Development of nanocrystalline CrNbO₄ based p-type semiconducting gas sensor for LPG, ethanol and ammonia,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 168, pp. 165-171, 2012.
- [107] F. Liu, B. Wang, X. Yang, Y. Guan, Q. Wang, X. Liang, P. Sun, Y. Wang et G. Lu, «High-temperature NO₂ gas sensor based on stabilized zirconia and CoTa₂O₆ sensing electrode,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 240, pp. 148-157, 2017.
- [108] K.-R. Park, H.-B. Cho, J. Lee, Y. Song, W.-B. Kim et Y.-H. Choa, «Design of highly porous SnO₂-CuO nanotubes for enhancing H₂S gas sensor performance,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 302, p. 127179, 2020.
- [109] X. Zhou, Q. Cao, H. Huang, P. Yang et Y. Hu, «Study on sensing mechanism of CuO-SnO₂ gas sensors,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 99, 11-3, pp. 44-47, 2003.
- [110] L.-Y. Zhu, K. Yuan, J.-G. Yang, H.-P. Ma, T. Wang, X.-M. Ji, J.-J. Feng, A. Devi et H.-L. Lu, «Fabrication of heterostructured p-CuO/n-SnO₂ core-shell nanowires for enhanced sensitive and selective formaldehyde detection,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 290, pp. 233-241, 2019.
- [111] H.-K. Chang, D.-s. Ko, D.-H. Cho, S. Kim, H.-N. Lee, H.-J. Kim, T. J. Park et Y. M. Park, «Enhanced response of the photoactive gas sensor on formaldehyde using porous SnO₂@TiO₂ heterostructure driven by gas-flow thermal evaporation and atomic layer deposition,» *Ceramics International*, 2020.
- [112] W. Maziarz, «TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors,» *Applied Surface Science*, vol. 480, pp. 361-370, 2019.
- [113] T. D. Changchao Jia, M. Li, P. Wang et P. Yang, «Preparation of anatase/rutile TiO₂/SnO₂ hollow heterostructures for gas sensor,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 769, pp. 521-531, 2018.
- [114] Z. Ling et C. Leach, «The effect of relative humidity on the NO₂ sensitivity of a SnO₂/WO₃ heterojunction gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 102, 11, pp. 102-106, 2004.
- [115] A. Sharma, M. Tomar et V. Gupta, «WO₃ nanoclusters-SnO₂ film gas sensor heterostructure with enhanced response for NO₂,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 176, pp. 675-684, 2013.

- [116] A. SENDI, P. FAU, K. FAJERWERG, M. KAHN et P. MENINI, *Detection and Discrimination of Formaldehyde with CuO/SnO₂ dual layers MOS Gas Sensors Operated with a Pulsed Temperature Modulation*, Porto-Portugal: SEIA' 2020, 2020.
- [117] K. Steiner UH, G. Kuhner, G. Sulz et E. Wagner, «Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO₂ gas sensors for CO and CO₂ detection,» *Sensors and Actuators B*, vol. 24, pp. 529-531, 1995.
- [118] M.H. Shahrokh Abadi, M.N. Hamidon, A.H. Shaari, N. Abdullah, R. Wagiran et N. Misron, «Nanocrystalline SnO₂-Pt Thick Film Gas Sensor for Air Pollution Applications,» *Sensors and Transducers*, vol. 125, 2011.
- [119] O.V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A.M. Gaskov et M. Labeau, «CO and NO₂ gas sensitivity of nanocrystalline tin dioxide thin films doped with Pd, Ru and Rh,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 21, pp. 105-111, 2002.
- [120] J. Jońca, A. Ryzhikov, M. L. Kahn, K. Fajerweg, A. Chapelle, P. Menini et P. Fau, «SnO₂ “Russian Doll” Octahedra Prepared by Metalorganic Synthesis: A New Structure for Sub-ppm CO Detection,» *chemistry A European Journal*, vol. 22, pp. 10127-10135, 2016.
- [121] Phan Hong Phuoc, Chu Manh Hung, Nguyen Van Toan, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa et Nguyen Van Hieu, «One-step fabrication of SnO₂ porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H₂S detection,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 303, 2020.
- [122] Jae-Hun Kim, Ali Mirzaei, Hyoun Woo Kim, Ping Wu et Sang Sub Kima, «Design of supersensitive and selective ZnO-nanofiber-based sensors for H₂ gas sensing by electron-beam irradiation,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 293, pp. 210-223, 2019.
- [123] D.V. Dao, K. Shibuyab, T.T. Buia et S. Sugiyama, «Micromachined NH₃ Gas Sensor with ppb-level Sensitivity Based on WO₃ Nanoparticles Thin film,» *Procedia Engineering*, vol. 25, 2011.
- [124] R. Ionescu, A. Hoel, C.G. Granqvist, E. Llobet et P. Heszler, «Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors,» *Sensors and Actuators B*, vol. 104, 2005.
- [125] M. Bendahan, R. Boulmani, J. Seguin et K. Aguir, «Characterization of ozone sensors based on WO₃ reactively sputtered films: influence of O₂ concentration in the sputtering gas, and working temperature,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, 13, pp. 320-324, 2004.

- [126] D. S. Murali, S. Kumar, R. J. Choudhary, A. D. Wadikar, M. K. Jain et A. Subrahmanyam, «Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties,» *AIP Advances*, vol. 5, 2015.
- [127] Jae-Hun Kim, Ali Mirzaei, Yifang Zheng, Jae-Hyoung Lee, Jin-Young Kim, Hyoun Woo Kim et Sang Sub Kima, «Enhancement of H₂S sensing performance of p-CuO nanofibers by loading p-reduced graphene oxide nanosheets,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 281, pp. 453-461, 2019.
- [128] J. Jońca, A. Ryzhikov, S. Palussière, J. Esvan, K. Fajerweg, P. Menini, M. L. Kahn et P. Fau, «Organometallic Synthesis of CuO Nanoparticles: Application in Low-Temperature CO Detection,» *hemPhysChem*, vol. 19, pp. 2685-2665, 2017.
- [129] M.K. Verma et V. Gupta, «A highly sensitive SnO₂-CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas,» *Sensors and Actuators B*, pp. 166-167, 2012.
- [130] H. Nozaki, K. Shibata et N. Ohhashi, «Metallic hole conduction in CuS,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 91, 12, pp. 306-311, 1991.
- [131] M.K. Verma et V. Gupta, «A highly sensitive SnO₂-CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas,» *Sensors and Actuators B*, Vols.1, pp 166-167, 2012.
- [132] A. Sharma, M. Tomar et V. Gupta, «Low temperature operating SnO₂ thin film sensor loaded with WO₃ micro-discs with enhanced response for NO₂ gas,» *Sensors and Actuators B*, vol. 161, 2012.
- [133] T. Damiani, D. Cavanna, A. Serani, C. Dall'Asta et M. Suman, «GC-IMS and FGC-Enose fingerprint as screening tools for revealing extra virgin olive oil blending with soft-refined olive oils: A feasibility study,» *Microchemical Journal*, vol. 159, 2020.
- [134] A.Z. Berna, S. Trowell, D. Clifford, W. Cynkar et D. Cozzolino, «Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 648, 12, pp. 146-152, 2009.
- [135] C.D. Natale et A. Mantini, «Electronic nose analysis of urine samples containing blood,» *Physiological Measurements*, vol. 20, pp. 377-384, 1999.
- [136] W. Wu, «Predicting atopic asthma by using eNose breath profiles with machine learning,» *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2020.

- [137] A. L. F. W. a. I. L. E. Kalman, «Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 69, pp. 31-38, 2000.
- [138] «Rubix,»
[En ligne]. Available: <https://www.rubixsi.com/fr/environnement-interieur/rubix-pod/>.
- [139] «Rubix,»
[En ligne]. Available: <https://www.rubixsi.com/fr/environnement-exterieur/watchtower-1/>.
- [140] «Alpha-MOS,»
[En ligne]. Available: <https://www.alpha-mos.com/fr/nouveau-nez-electronique-heracles-neo>.
- [141] «Aryballe technologies,»
[En ligne]. Available: <https://aryballe.com/solutions/device-solutions/>.
- [142] «Odotech,»
[En ligne]. Available: <http://www.odotech.com/odowatch-plateforme-de-surveillance-en-continu/>.
- [143] «GERSTEL,»
[En ligne]. Available: <https://www.gerstel.com/en/olfactory-detection-port.htm>.
- [144] «neOCampus,»
[En ligne]. Available: <https://www.irit.fr/neocampus/fr/>.
- [145] François THIEBOLT, *neOCampus IoT API for end-devices*, 2016.
- [146] «Boutique AFNOR Editions,»
[En ligne]. Available: <https://www.boutique.afnor.org/>.
- [147] Nicolas Dufour, «Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle,» Thèse de l'université de Toulouse III Paul Sabatier, 2013.
- [148] Habib Chalabi, «Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques:, Vers le nez électronique intégré,» Thèse Université Aix-Marseille III, 2007.

- [149] D. Briand , A. Krauss , B. van der Schoot , U. Weimar , N. Barsan , W. Gopel et N.F. de Rooij , «Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors,» *Sensors and Actuators B*, vol. 68, pp. 223-233, 2000.
- [150] I. Garcia, J. Santander , C. Cané, M.C Horrillo, I. Sayago et J. Gutierrez, «Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors,» *Sensors and Actuators B*, vol. 77, pp. 409-415, 2001.
- [151] Carole Rossi, Pierre Temple-Boyer et Daniel Estève, «Realization and performance of thin SiO₂/SiN_x membrane for microheater applications,» *Sensors and Actuators A*, vol. 64, pp. 241-245, 1998.
- [152] Ciprian Iliescu, Bangtao Chen , Daniel P.Poenar et Yong Yeow Lee, «PECVD amorphous silicon carbide membranes for cell culturing,» *Sensors and Actuators B*, vol. 129, pp. 404-411, 2008.
- [153] G. Kaltsas et A.G. Nassiopoulou, «Bulk silicon micromachining using porous silicon sacrificial layers,» *Journal of Microelectronic engineering*, vol. 35, pp. 397-400, 1997.
- [154] A. Tserepi, «Fabrication of suspended thermally insulating membranes using frontside micromachining of the Si substrate: characterization of the etching process,» *Journal of micromechanics and microengineering*, vol. 13, pp. 323-329, 2003.
- [155] Christine Alépée, «Technologies for High Temperature Silicon Microreactors,» Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2001.
- [156] Cs. Dticso , E. Vazsonyi , M. Adam, I.Szabo, I. Barsony, J.G.E. Gardeniers et A. van den Berg, «Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation,» *Sensors and Actuators A*, vol. 60, pp. 235-239, 1997.
- [157] F. Parret, Ph. Menini, A. Martinez, K. Soulantica, A. Maisonnat et B. Chaudret, «Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, pp. 276-282, 2006.
- [158] N. Barsan, D. Koziej et U. Weimar, «Metal oxide-based gas sensor research: How to ?,» *Sensors and Actuators B*, vol. 121, pp. 18-35, 2007.
- [159] C. Tropis, «Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz `a base de SnO₂ nanoparticulaire : Application `a la d'etection de CO et CO₂,» Toulouse, Thèse de l'université de Toulouse III Paul Sabatier, 2010.

- [160] E. Comini, «Metal oxide nano-crystals for gas sensing,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 568, 11-2, pp. 28-40, 2006.
- [161] Yong-Gyu Choi, Go Sakai, Kengo Shimano, Norio Miura et Noboru Yamazoe, «Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, 11, pp. 63-72, 2002.
- [162] Clara Santato, Marek Odziemkowski, Martine Ulmann et Jan Augustynski, «Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 10639-10649, 2001.
- [163] sensirion, «Digital Humidity Sensor SHT1x (RH/T),»
 [En ligne]. Available: <https://www.sensirion.com/en/environmental-sensors/humidity-sensors/digital-humidity-sensors-for-accurate-measurements/>.
- [164] Nicolas Dufour, «Conception et réalisation d'un multicateur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle,» Thèse de l'université de Toulouse III Paul Sabatier, 2013, pp. 25-26.
- [165] T. SEIYAMA, *Chemical Sensor Technology*, Kodansha LTD, 1991.
- [166] A. Sendi, G. Besnard, Ph. Menini, Ch. Talhi, F. Blanc, B. Franc, M. Kahn, K. Fajerweg et P. Fau, *Sub-ppm Nitrogen Dioxide (NO₂) Sensor Based on Inkjet Printed CuO on Microhotplate with a Pulsed Temperature Modulation*, Rome, Italie: ALLSENSORS 2018 : IARIA - ISBN: 978-1-61208-621-7, 2018.
- [167] A. Ryzhikov, J. Jońca, M. Kahn, K. Fajerweg, B. Chaudret, A. Chapelle, Ph. Ménini, C. H. Shim, A. Gaudon et P. Fau, «Organometallic synthesis of ZnO nanoparticles for gas sensing: towards selectivity through nanoparticles morphology,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, pp. 1-10, 2015.
- [168] J. Jońca, A. Ryzhikov, S. Palussière, J. Esvan, K. Fajerweg, P. Menini, M. L. Kahn et P. Fau, «Organometallic synthesis of CuO nanoparticles: Application in low temperature CO detection,» *ChemPhysChem*, vol. 18, 119, p. 2658–2665, 2017.
- [169] R. Eugène, «Letmeknow,»
 [En ligne]. Available: <https://letmeknow.fr/blog/author/eugeneraphanel/>.

[170] F. Thiebolt, «neocampus,»

[En ligne]. Available: <https://neocampus.univ-tlse3.fr>.

[171] «neodata,»

[En ligne]. Available: <https://neodata.univ-tlse3.fr>.

Liste des publications

Congrès internationaux

Aymen Sendi, Grérory Besnard, Philippe Menini, Chaabane Talhi, Frédéric Blanc, Bernard Franc, Myrtil Kahn, Katia Fajerweg, and Pierre Fau.

« *Sub-ppm Nitrogen Dioxide (NO₂) Sensor Based on Inkjet Printed CuO on Microhotplate with a Pulsed Temperature Modulation* ».

Allsensors, The Third International Conference on Advances in Sensors, Actuators, Metering and Sensing. March 25 – 29, 2018 Rome, Italy.

Aymen Sendi, Philippe Menini, Myrtil Kahn, Katia Fajerweg, and Pierre Fau.

« *Effect of Nanostructured octahedral SnO₂ added with a binary mixture P-type and N-type metal oxide on CO detection* ».

Eurosenors 2018 Conference, Graz, Austria, September 9–12, 2018.

Aymen SENDI, Pierre FAU, Myrtil L. KAHN, Katia FAJERWERG, Vincent BLEY, Chabane TALHI, Frederic BLANC and Philippe MENINI.

« *PERFORMANCE OF MOX GAS SENSORS OBTAINED BY MIXING P-TYPE AND N-TYPE METAL OXIDES FOR RELIABLE INDOOR AIR QUALITY MONITORING* ».

20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosenors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII). Berlin, Germany, June 23-27, 2019.

Aymen SENDI, Pierre FAU, Katia FAJERWERG, Myrtil L. KAHN, and Philippe MENINI.

« *Detection and Discrimination of Formaldehyde with CuO/SnO₂ dual layers MOS Gas Sensors Operated with a Pulsed Temperature Modulation* ».

The 6th International Conference on Sensors Engineering and Electronics Instrumentation Advances (SEIA' 2020), 23-25 September 2020, Porto, Portugal

Workshop :

The IX Franco-Spanish Workshop IBERNAM-CMC2 – 4-5th october 2018, Tarragona, Spain

The international Workshop of « Semi-conducting Nanomaterials for Health, Environment and Security Applications » November 6-7, Grenoble, France

Revue :

Aymen Sendi, Grérory Besnard, Philippe Menini, Chaabane Talhi, Frédéric Blanc, Bernard Franc, Myrtil Kahn, Katia Fajerweg, and Pierre Fau.

« *Detection and Discrimination Methods of Sub-ppm Nitrogen Dioxide (NO₂) with a Copper Oxide Sensor Operated with a Pulsed Temperature Modulation* ».

Sensors & Transducers, Vol. 222, Issue 6, pp. 24-30. June 2018. Published by IFSA Publishing, S.L.
http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2992.htm

