

N° d'ORDRE : 08/2011-D /P4

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIEN »
FACULTE DE PHYSIQUE**



Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTORAT**

En : **Physique**

Spécialité : Energétique et mécanique des Fluides

Par : **Abbas Abdelaziz**

Etude des phénomènes d'interaction gaz /solides au voisinage de l'équilibre thermodynamique. Application à la détection multi- sensorielle d'un mélange gazeux

Soutenue publiquement le 22 Mai 2011 devant le jury composé de

Mr Omar Ziane	Professeur à l'USTHB	Président
Mr Ahcène Bouabdallah	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
Mr Antoine Alemany	Directeur de recherche Émérite au CNRS Grenoble	Examineur
Mr Fouad Boubnider	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr Lotfy Mokhtar Si Mohamed	Professeur à l'EMP	Examineur
Mr Mohamed Kechouane	Professeur à l'USTHB	Invité

Remerciements

Tout d'abords, j'exprime mes remerciements les plus chaleureux à monsieur Ziane Omar, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTHB de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse et pour m'avoir ouvert la porte du laboratoire de thermodynamique.

Ensuite ma profonde gratitude va à mon directeur de thèse Monsieur Bouabdallah Ahcene pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour m'avoir aidé tout au long de mes recherches à concrétiser ce travail.

En outre, je suis sincèrement reconnaissant envers les membres du jury qui ont bien voulu accepter la tâche d'examiner cette thèse, il s'agit de messieurs Antoine Alemany , Directeur de recherche émérite au CNRS de Grenoble, Fouad Boubnider, Professeur à l'USTHB, Mohamed Grioune, Professeur à l'Université de Annaba et Lotfy Mokhtar Si Mohamed, Professeur à l'EMP.

Enfin, je tiens à présenter mes vifs remerciements à monsieur Mohamed Kechouane , Professeur à l'USTHB pour s'être intéressé à ce travail en qualité de membre invité du Jury.

Par ailleurs, j'exprime mes remerciements à tous les membres du laboratoire LTSE , particulièrement , M^r M. Zizi , M^r A.Mahamdia , M^r M.Ouali , M^r M Adnane , M^{me} F. Merah, Maamar , Randa pour leur aide et leur gentillesse .

Sommaire

Résumé	5-6
Introduction	7-11
Chapitre I: Principes physiques et physicochimiques.....	12-21
I-1 Thermodynamique des variables extensives : équations de Gibbs-Duhem.....	12-14
• I-1-1 Fonctions d'états et différentielles totales	12
• I-1-2 Les équations des Gibbs-Duhem.....	13
I-2 Adsorption.....	14-19
• 1-2-1 Principes fondamentaux de l'adsorption	14
• 1-2-2 Adsorption physique ou « physisorption ».....	16
• 1-2-3 Adsorption chimique ou « chimisorption ».....	16
• 1-2-4- Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	16
• 1-2-5 Isotherme de Freundlich	18
• 1-2-6- Autres isothermes d'adsorptions.....	19
I-3 Bibliographie.....	20-21
Chapitre II: Capteurs chimiques	22-64
II-1 Généralités.....	22-26
• II-1-1 Contextualisation des capteurs.....	22
• II-1-2 Capteurs, détecteurs et senseurs	23
• II-1-3 Classification des capteurs suivant leurs catégories.....	24
II-2 capteurs chimiques	26-54
• II-2-1 Introduction.....	26
• II-2-2 Historique.....	27
• II-2-3 Principe de fonctionnement des capteurs chimiques à gaz.....	28
• II-2-4 Classification et comparaisons des capteurs chimiques	28
II-3 Capteurs acoustiques	33-38
• II-3-1 Capteurs à ondes de volumes (BAW).....	34
• II-3-2 Capteurs à ondes de surfaces (SAW).....	35
II-4 Capteurs électrochimiques.....	38-45

• II-4-1 Généralités.....	38
• II-4-2 Capteurs à conduction ionique.....	40
II-5 Capteurs MOSFET	45-46
II-6 Capteurs résistifs semi conducteurs	47-57
• II-6-1 Introduction.....	47
• II-6-2 Classification	47
• II-6-3 Caractéristiques des senseurs résistifs.....	50
II-7 Capteurs optiques.....	57-59
• II-7-I Capteurs à base de fibres optiques.....	57
II-8 Capteurs thermiques	59-60
• II-8-1 Pellistor.....	59
• II-8-2 Thermistor	60
• II-8-3 Capteurs à conductivité thermique	60
II-9- Références Bibliographiques	61-64
Chapitre III : Multi capteurs résistifs.....	65-85
III-1- Généralités.....	65-72
• III-1-1 Introduction.....	65
• III-1-2 Architecture.....	65
• III-1-3 Capteurs utilisés dans les nez électroniques et leurs configurations	66
• III-1-4 Caractéristiques et applications des multi capteurs	68
III-2- Principes fondamentaux de la multi –sensorique.....	72-74
• III-2-1 Représentation des réponses du multi senseur et des concentrations du mélange sous forme matricielle.....	72
• III-2-2 Expression des variations de la réponse du multi capteur comme différentielle totale.....	73
III-3 Etude des interactions entre un multi senseur composé de détecteurs résistifs et un mélange gazeux	74-81
• III-3-1 Interaction isotherme entre un capteur résistif et un gaz	74
• III-3-2 Interaction isotherme entre un multi-senseur à base de détecteurs résistifs et un mélange gazeux.....	76

III-4- Références bibliographiques.....	81-85
Chapitre IV : Multi capteurs à base de d'oxydes métalliques (MOS).....	86-132
IV-1 Généralités sur les capteurs MOS.....	86-105
• IV-1-1 Introduction.....	86
• IV-1-2 Description des capteurs à base de films oxydes métalliques	86
• IV-1-3 Mécanisme de conduction.....	90
• IV-1-4 Performances des capteurs	100
IV-2 Etude des interactions statiques entre un multi senseur à base de capteurs MOS et un mélange gazeux.....	105-109
• IV-2-1 Etude des interactions entre un capteur et un gaz.....	105
• IV-2-2 Etude de l'équilibre thermodynamique des multi systèmes (détecteurs MOS / mélange gazeux) par température constante.....	109
IV-3- Références Bibliographiques	124-132
Chapitre V : Multi capteurs à bases de polymères conducteurs	133-161
V-1 Généralités.....	133-140
• V-1-1 Polymères et polymères conducteurs.....	133
• V-1-2 Polymères conducteurs intrinsèques.....	134
• V-1-3 Mécanismes de conduction	136
• V-1-5 Capteurs à base de polymères conducteurs intrinsèques.....	138
V-2 Etude des interactions isostatiques entre un multi senseur composé de capteurs polymères conducteurs et un mélange gazeux.....	140-159
• V-2-1 Etude des interactions isostatiques entre un capteur à base de film polymère conducteur et un gaz.....	140
• V-2-2 Etude des interactions isostatiques entre un capteur à base de film polymère conducteur et un mélange gazeux.....	143
• V-2-3 Etude des interactions isostatiques entre un multi-senseur à base de films polymères conducteurs et un mélange gazeux	148
V-3 Références bibliographiques	160-161
Chapitre VI : résultats et discussion.....	162-169
Conclusions générales et perspectives.....	170-171

Résumé, Abstract

Résumé

L'objectif de ce mémoire consiste à développer de nouveaux modèles analytiques qui décrivent les interactions entre un multi senseur composé de détecteurs résistifs et un mélange gazeux en utilisant la procédure de Gibbs-Duhem qui est bien connue en thermodynamique des mélanges et des multi phases. Ces modèles peuvent être utilisés pour vérifier des données expérimentales ou pour développer de nouvelles techniques de mesure. En outre, ils peuvent être utiles pour d'autres études de la thermodynamique des solides/gaz multi-interfaces.

Dans le cas général des interactions entre des capteurs résistifs (MOS ou polymères conducteurs) et un mélange gazeux, la réponse d'un élément du multi capteur dépend non seulement de la composition du mélange et de la température mais aussi de la constitution du multi capteur. Des relations semblables à celles de Gibbs- Duhem qui relient les variations des sensibilités partielles des capteurs aux nombres de moles (ou concentrations) des composants du mélange gazeux et aux paramètres du multi senseur ont été développées.

On a testé ensuite l'applicabilité du modèle proposé aux interactions entre un multi senseur constitué de détecteurs à base de films d'oxydes métalliques (MOS sensors) et un mélange gazeux. Les interactions aux multi-interfaces capteurs MOS/ mélange gazeux sont décrites par le modèle empirique de Clifford. En considérant ce modèle et sans utilisation du formalisme de Gibbs- Duhem, des relations semblables à celles du cas général ont été déduites. Ces équations d'état décrivent le comportement électrochimique et thermodynamique du multi système et relient des grandeurs intensives comme les sensibilités partielles, énergies (ou enthalpies) molaires d'adsorptions aux paramètres d'entrées (nombres de moles des composants du mélange).

Enfin on utilise la procédure de Gibbs-Duhem pour décrire le comportement électrochimique et thermodynamique d'un multi système à base de polymères conducteurs.

Abstract

The objective of this dissertation is to develop new analytical models to describe the interactions between resistive based chemical gas sensor array and a mixture of vapors by

using the formalism of Gibbs-Duhem known from the thermodynamic of miscellaneous. These models can be used for checking the consistency of experimental data. Furthermore they can be useful for further investigations in the thermodynamic of solids/ gas mixture multi-interfaces.

By the general case of the interaction between resistive based gas sensor array (MOS or conducting polymers) and a gas mixture , the response of one element of the multi-sensor depend not only on mixture composition and temperature but also on the constitution of the sensor array . Gibbs- Duhem like equations that relate the variations of the partial sensibilities of the sensors to the gas mixture components mole numbers and sensor array parameters are here first developed.

We made then the next step and check the applicability of the proposed model to the interactions between a sensor arrays consisted of metal oxide based sensors and a mixture of vapors. The interactions at the MOS sensors/ gas mixture multi-interface are described by the Clifford empirical formulae. Starting from this model, and without using the Gibbs-Duhem formalism, relationships similar to those found by the general case are deduced. These equations of state describe the electrochemical and thermo dynamical behavior of the multi-systems, and relate intensive quantities as partial sensitivities, partial molar adsorptions heats (or enthalpies) to the input parameters (moles numbers of the mixture components).

Finally we use the Gibbs- Duhem formalism to describe the electrochemical and thermo dynamical behaviour of the conducting polymer gas sensor array/ gas mixture multi-system.

Introduction générale

Dans la décennie passée, la prise de conscience de la nécessité de la protection de l'environnement est l'une des raisons de la demande croissante spécifique à la détection, la mesure et le contrôle des gaz. Les principales applications de ces senseurs sont la détection des gaz simple, ou la détection et le contrôle des gaz présents dans les mélanges de vapeurs ou les odeurs ou, plus généralement le contrôle du milieu environnemental.

Les capteurs de gaz simple peuvent être utilisés, par exemple comme détecteurs d'incendie, et de fuites, pour contrôler l'aération des voitures et des avions, ou comme alarmes afin de signaler le dépassement d'un certain seuil de concentration relatif à un gaz toxique. Les odeurs ou composants organiques volatiles peuvent être détectés et contrôlés par des multi capteurs appelés souvent « nez électroniques ». Ceux-ci sont des appareils de détection modernes destinés à analyser les mélanges gazeux les plus complexes.

Pour être pratique, un senseur à gaz doit remplir certaines exigences qui dépendent du but, du lieu et des conditions de son utilisation. Parmi ces exigences, on peut citer essentiellement ceux liés à la performance du capteur à savoir la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse et ceux liés à la précision comme, par exemple, la dérive et la stabilité de mesure. Tous ces impératifs de qualité sont liés au matériau sensitif du détecteur, en conséquence la sélection et la synthèse de ces matériaux ont une grande importance dans la recherche et le développement des détecteurs de gaz.

Les senseurs résistifs basés sur différents principes et matériaux apparaissent comme les meilleurs candidats pour le développement des capteurs à gaz commerciaux occupant un large domaine d'application. L'intérêt porté, par le milieu industriel et scientifique, à cette classe de capteurs est dû à leurs nombreux avantages comme leurs petites dimensions, leurs hautes sensibilités dans la détection de très petites concentrations (de l'ordre du ppm ou ppb) d'une large variété de composants chimiques gazeux, de la possibilité d'un fonctionnement on-line et enfin du coût bon marché dû à la possibilité de production en série de ces instruments. Inversement, les instruments analytiques traditionnels comme le spectromètre de masse, et chromatographe à gaz sont très coûteux, encombrant et complexes. En outre l'analyse à l'aide de ces instruments exige la préparation d'échantillons, une analyse on-line et en temps réel est très difficile à réaliser.

Parmi les senseurs résistifs ceux à base d'oxydes métalliques sont actuellement l'un des groupes les plus étudiés. Grace à leur coût bas lié à la production en série, à la simplicité de leurs utilisations, au domaine d'application très large, ils ont attiré l'attention des usagers et des scientifiques intéressés à la détection gazeuse. L'impulsion initiale a été donnée par la découverte par Heiland des effets de la réaction d'un oxyde métallique avec un gaz et l'étape principale et décisive a été faite par Taguschi qui a commercialisé les premiers capteurs semi-conducteurs basés sur des oxydes métalliques (MOS sensors). Actuellement il existe plusieurs fournisseurs qui produisent et commercialise ce type de capteurs, on peut citer principalement Figaro, MICS, UST, CityTech, Applied-Sensors, NewCosmos, leurs domaines d'applications s'étendent de la simple alarme de gaz explosifs jusqu'au contrôle de la combustion des moteurs de divers véhicules.

L'idéal sera d'utiliser des capteurs sélectifs, où chaque détecteur répond à la présence d'un seul gaz. En réalité, les capteurs chimiques répondent à une multitude de gaz. Dans ce cas, plusieurs senseurs sont nécessaires pour identifier les composants d'un mélange gazeux. L'ensemble des senseurs utilisé simultanément est appelé « nez électronique ».

Un nez électronique utilise un arrangement de détecteurs possédant des sélectivités partielles aux différents composants volatiles. Associé à la chemométrie cet instrument peut identifier et quantifier les composants d'un mélange gazeux. Cette technique est utilisée dans différents domaines d'applications à caractère industriel, biomédical, environnemental, etc. en vue de résoudre le problème d'identification d'un mélange gazeux dans un contexte déterminé.

En plus du manque de sélectivité, les multi capteurs en général et spécialement ceux basés sur les oxydes métalliques et les polymères conducteurs ont été jusqu'à présent examinés en se basant sur des recherches empiriques. L'amélioration des performances de ces détecteurs exige une compréhension fondamentale des mécanismes physicochimiques impliqués dans ces multi-systèmes. Ceci a été quasiment ignoré jusqu'à présent.

Dans ce travail, on s'est engagé dans une recherche fondamentale dans ce domaine, et on propose des modèles électrochimiques et thermodynamiques qui décrivent les interactions entre un multi capteur et un mélange gazeux. On s'est intéressé aux multi-senseurs basés sur

des films sensitifs d'oxydes métalliques et de polymères conducteurs. Les modèles auxquels on a abouti représentent plus qu'une alternative aux modèles empiriques existants. Ils peuvent être utiles pour des travaux futurs aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée. D'un côté ils peuvent être utilisés pour vérifier la consistance des résultats expérimentaux et le bon fonctionnement des capteurs. On peut, d'un autre côté, extraire des informations thermodynamiques intéressantes de ces modèles.

Le phénomène physico-chimique d'adsorption à l'interface d'un système solide/gaz au voisinage de l'équilibre thermodynamique a été traité par différents scientifiques (Langmuir, Freundlich, Van Bemmelen, Guggenheim, etc.). On outre la thermodynamique des interactions entre un senseur unique et un gaz a été décrite par Gibbs-Duhem (réf [Wed 87 L], [Kor 81 L] [Wed 70 L]). Dans une première étape (chapitre I), on donne des rappels sur les principes fondamentaux des modèles d'adsorptions de Langmuir et Freundlich et on décrit le formalisme de Gibbs-Duhem qui est bien connu en thermodynamique des mélanges et des multi-phases en citant les conditions de son application.

Dans le chapitre II, on présente une vue générale du domaine des senseurs chimiques. Ce chapitre est une revue presque complète mais pas exhaustive de ce domaine. Son objective est d'aborder les thèmes actuels importants concernant les capteurs chimiques.

A notre connaissance, aucune étude sur la thermodynamique et l'électrochimie des multi-interfaces multi-senseur/ mélange gazeux n'a été faite jusqu'à présent. En se basant sur la réversibilité et l'extensivité (conditions qui doivent être remplies par tout senseur conçu pour des applications de mesures et de contrôles électro-analytiques) des réponses des senseurs résistifs (réf [Ahl 97 L] [Geo 89 P]), on a déduit dans le chapitre III des modèles électrochimiques, qui sont des équations d'états, ayant une forme différentielle et reliant les variations des sensibilités partielles des capteurs aux nombres de moles des constituants du mélange. Ces relations qui sont semblables aux équations de Gibbs-Duhem peuvent servir à tester la consistance des grandeurs mesurées et vérifier le bon fonctionnement des capteurs. Ce chapitre a abouti à une publication internationale (réf [Abb 07 P]).

Dans le chapitre IV, on fait la prochaine étape et on examine l'applicabilité du modèle proposé aux interactions entre un multi-senseur constitué de détecteurs MOS (Metal Oxide Sensors) et un mélange gazeux. On a utilisé le modèle empirique de Clifford

(réf [Alt 96 P], [Cha 06 P], [Hie 08 P]) comme point de départ. Sans l'aide du formalisme de Gibbs-Duhem, on a développé des modèles électrochimiques semblables à ceux du chapitre III. Par ailleurs, des investigations approfondies nous ont permis de trouver des modèles qui décrivent les lois de comportement thermodynamiques du multi-système à température constante. Ces relations relient les variations des enthalpies (ou chaleurs) d'adsorptions aux sélectivités des senseurs, à la composition du multi-senseur et à la constitution du mélange. Ce chapitre a abouti à une publication internationale (réf [Abb 10 P]).

Les résultats obtenus dans le chapitre 4, nous ont incités, dans le chapitre V, à élargir nos considérations aux interactions entre un multi-senseur à base de polymères conducteurs intrinsèques et un mélange gazeux. Des modèles électrochimiques et thermodynamiques semblables à ceux des chapitres III et IV ont été développés. De plus des relations d'états semblables aux équations de Van't Hoff connues en thermodynamique des interfaces décrivant les lois de comportement thermodynamique du multi-système à température variable ont été déduits. Une publication éventuelle est prévue pour ce chapitre.

Dans le chapitre 6 on résume et discute le mémoire en mettant en évidence les principaux résultats obtenus.

Dans le chapitre 7 on donne les conclusions qu'on peut tirer de la thèse et les perspectives pour des travaux de recherches ultérieurs.

Références bibliographiques

(C : conférence , CR: compte rendu, L:livre ou chapitre d'un livre, P : publication)

[Abb 07 P] A. Abbas, A. Bouabdallah, Theoretical description of the interactions between a mixture of vapours and a set of chemical sensors by variable temperature, Journal of Mathematical Chemistry 42 (4) (2007) 1023.

[Abb 10 P] A. Abbas, A. Bouabdellah, Theory of solids/gas mixtures multi-interfaces: Application to the steady state interactions between a sensor array based on metal oxide semiconductor detectors and a mixture of vapours, Sensors and Actuators B 145 (2010) 620–627

[Ahl 97 L] H. Ahlers, Multi-Sensorik Praxis, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997.

- [Alt 96 P] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, H.J. Ache, Multisensor microsystem for contaminants in air, *Sensors and Actuators B* 33 (1996) 72–76.
- [Cha 06 P] A. Chaiboun, R. Traute, O. Kieseewetter, S. Ahlers, G. Muller, T. Doll, Modular analytical multi-component analysis in gas sensor arrays, *Sensors* 6 (2006) 270–283.
- [Geo 89 P] W. Goepel, Solid-state chemical sensors: atomistic models and research trends, *Sensors and Actuators* 16 (1989) 167–193.
- [Hie 08 P] A. Hierlemann, R. Gutierrez-Osuna, Higher-order chemical sensing, *Chemical Reviews* 108 (2008) 563–613.
- [Kor 81 L] G. Kortum, H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik phänomenologische und statistische Behandlung, Wiley Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [Wed 70 L] G. Wedler, Adsorption, VCH Verlags-Gesellschaft GmbH, Weinheim, 1970.
- [Wed 87 L]G. Wedler:, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Wiley Verlag Chemie, Weinheim, 1987.

CHAPITRE I : principes physiques et physicochimiques

I-1 Thermodynamique des variables extensives : équations de Gibbs-Duhem

I-1-1 Fonctions d'états et différentielles totales

On considère une fonction à plusieurs variables $f(x_1 \dots x_n)$ qui est continue et dérivable de sorte qu'une variation infinitésimale df peut être exprimée par une différentielle totale. Ceci est valable pour toute fonction d'état Z . Soit une variable thermodynamique Z d'un mélange, une petite variation dZ en fonction des concentrations (ou nombre de moles des composants du mélange $n_1, \dots, n_q$) peut être représentée par la différentielle totale suivante

$$dZ = \left\{ \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right\}_{n_2 \dots n_q} \cdot dn_1 + \dots + \left\{ \frac{\partial Z}{\partial n_q} \right\}_{n_1 \dots n_{q-1}} \cdot dn_q \quad (1-1-1)$$

où $z_j = \left\{ \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right\}_{n_1 \dots n_{q-1}}$ est une grandeur partielle molaire et n_j est le nombre de moles de la

composante j du mélange.

L'équation (1-1-1) peut être écrite sous une forme plus courte qui est la suivante :

$$dZ = \sum_{j=1}^q z_j \, dn_j \quad (1-1-2)$$

Les variables thermodynamiques Z qui désignent en général le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H etc. ($Z = U, H, G$ etc.) d'un mélange sont des fonctions d'état extensives. Les grandeurs partielles molaires z_j ($z_j = u_j, h_j, g_j$) sont par contre des variables intensives, ils dépendent de la composition du mélange, on a :

$$z_j = \frac{\partial Z}{\partial n_j} \neq \text{constante} \quad (1-1-3)$$

Si on considère par exemple le volume V d'un mélange de deux liquides (eau + éthanol) en fonction des nombres de moles n_1 et n_2 de l'eau et de l'éthanol, une petite variation des concentrations des composants de la solution entraîne une variation du volume total dV qui peut être représentée par une différentielle totale, on a

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \quad (1-1-4)$$

Le volume partiel molaire $\left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2}$ est une variable intensive qui dépend de la composition

du mélange. Le volume molaire de l'éthanol dans une solution de (1môle d'eau + 1 môle d'éthanol) est différent de celui-ci dans un mélange de (1 môle d'eau + 2môles d'éthanol), ceci est dû au fait que les espaces intramoléculaires changent avec la variation de la composition du mélange. Donc si on additionne 1 litre d'eau avec 1 litre d'éthanol le volume total sera différent de 2 litres. Cette propriété thermodynamique est valable pour toutes les grandeurs présentant un caractère extensif ou d'additivité tel que l'énergie interne, l'enthalpie etc.

I-1-2 Les équations des Gibbs-Duhem

La variable d'état Z du mélange d'un fluide en fonction des nombres de moles de ces composants peut être déterminée en intégrant l'équation (1-1-2) pour des variations dn_j suffisamment petites on obtient:

$$Z = \int_0^{n_j} \sum_{j=1}^q z_j dn_j = \sum_{j=1}^q z_j \int_0^{n_j} dn_j = \sum_{j=1}^q n_j \cdot z_j \quad (1-1-5)$$

z_j sont les grandeurs partielles molaires des composantes j .

En utilisant les règles de différentiation on obtient pour une variation infinitésimale dZ

$$Z = d \left(\sum_{j=1}^q n_j \cdot z_j \right) = \left(\sum_{j=1}^q n_j \cdot dz_j \right) + \left(\sum_{j=1}^q z_j \cdot dn_j \right) \quad (1-1-6)$$

Si on compare les équations (1-1-2) et (1-1-6) on obtient :

$$\sum_{j=1}^q n_j \cdot dz_j = 0 \quad (1-1-7)$$

Si on divise l'équation (1-1-7) par le nombre total de moles n , on obtient :

$$\sum_{j=1}^q \frac{n_j}{n} \cdot dz_j = 0 \quad (1-1-8)$$

On remplace le coefficient $\frac{n_j}{n}$ dans l'équation (1-1-8) par x_j , ceci donne

$$\sum_{j=1}^q x_j \cdot dz_j = 0 \quad (1-1-9)$$

x_j est la fraction molaire de la composante j .

Les relations (1-1-7) et (1-1-9) sont appelées équations de Gibbs-Duhem.

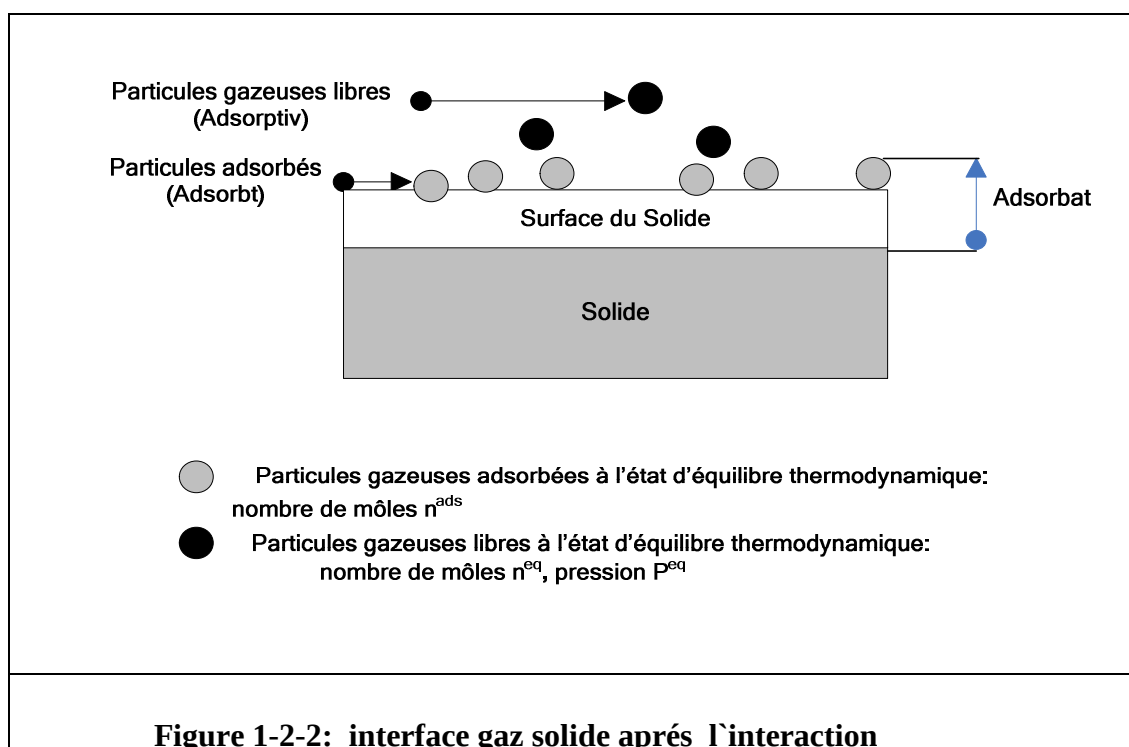
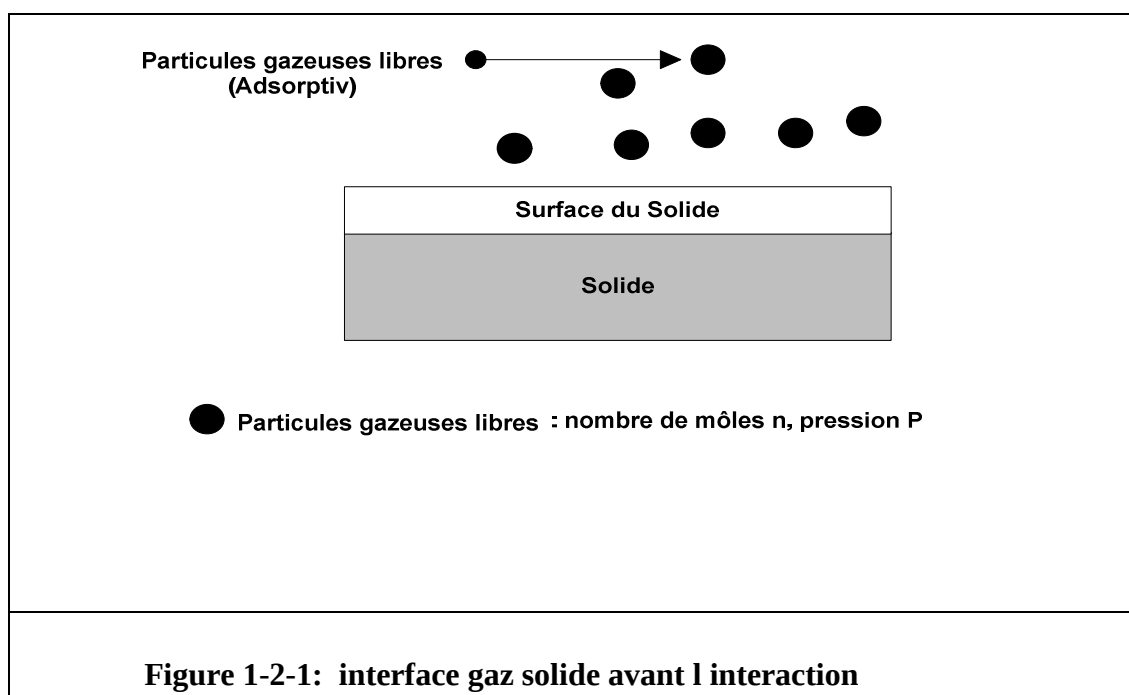
I-2 Adsorption

I-2-1 Principes fondamentaux de l'adsorption

Le phénomène qui permet l'adhésion de molécules sur une surface solide se nomme l'adsorption. Le principe de celui-ci et les termes importants décrivant l'adsorption sont représentés dans les figures 1-2-1 et 1-2-2.

I-2-2 adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles (enthalpie d'adsorption ΔH^{ads} de l'ordre de 8 à 40 kJ/mol), elle est caractérisée par des interactions longue distance. Il y'a 3 forces principales qui peuvent intervenir lors de la physisorption : la force de Coulomb, la force de Van der Waals et le pont d'hydrogène. Chacune d'entre elles est, je le rappelle basée



sur une interaction longue distance et n'a pas de lien avec l'orbitale de la molécule. Dans ce cas le temps d'existence d'une molécule sur la surface est de l'ordre de 10ns à température ambiante et l'adsorption multicouche est possible.

I-2-3 Adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes (ΔH^{ads} est de l'ordre 200kJ/môle). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle engendre une couche mono-moléculaire. La chimisorption est caractérisée par des interactions courtes distances et une orbitale électronique commune. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques (liaisons covalentes et ioniques). Différents sites d'adsorption peuvent exister, le temps de vie à la surface $\sim 1\text{hr}$ à température ambiante.

I-2-4- Isotherme d'adsorption de Langmuir

a-Adsorption d'un gaz

Pour la description des phénomènes d'adsorption dans des conditions isothermes, Langmuir a élaboré en 1918 un modèle qui est valable sans réserve dans les conditions suivantes :

- La surface du solide adsorbant présente un nombre fini de sites d'adsorption. A l'équilibre, une fraction θ des sites est occupée, une fraction $(1-\theta)$ est libre.
- L'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de recouvrement θ de la surface.
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. Pour un site donné, la cinétique d'adsorption ou de désorption ne dépend pas de l'occupation des sites voisins.
- Une seule couche peut être adsorbée sur chaque site (couche mono-moléculaire au plus).

Dans ce cas le taux de recouvrement θ est défini par :

$$\theta = n^{\text{ads}}/n^{\text{max}} = \frac{bP^{\text{eq}}}{1 + bP^{\text{eq}}} = \frac{bp^{\text{eq}}n^{\text{eq}}}{1 + bp^{\text{eq}}n^{\text{eq}}} \quad (1-2-1)$$

Où $0 \leq \theta \leq 1$, P^{eq} : pression des particules gazeuses libres à l'équilibre, p^{eq} : pression molaire des particules gazeuses libres à l'équilibre b : coefficient de Langmuir, n^{max} : nombre de mûles maximale pouvant être adsorbées, n^{ads} : nombre de mûles adsorbées

Relation entre l'enthalpie libre molaire d'adsorption (énergie libre de Gibbs) et le coefficient de Langmuir

L'enthalpie d'adsorption ΔG^{ads} est reliée au coefficient de Langmuir b par la relation ci-après:

$$\ln b = \frac{-\Delta G^{\text{ads}}}{N_A \cdot k \cdot T} \quad (1-2-2)$$

T est la température ambiante, ΔG^{ads} est la différence entre l'enthalpie libre des particules gazeuses à l'état libre et à l'état adsorbé divisée par le nombre de mûles adsorbés, N_A est le nombre d'Avogadro et k est la constante de Boltzmann. ΔG^{ads} peut s'exprimer par la formule thermodynamique:

$$\Delta G^{\text{ads}} = \Delta H^{\text{ads}} - T \Delta S^{\text{ads}} \quad (1-2-3)$$

Où la chaleur d'adsorption ΔH^{ads} représente la différence entre l'enthalpie molaire des particules gazeuses libres et adsorbées divisée par le nombre de mûles adsorbés, ΔS^{ads} est la différence entre l'entropie molaire des particules gazeuses libres et adsorbées divisée par le nombre de mûles adsorbés.

En introduisant (1-2-3) dans (1-2-2) puis en dérivant par rapport à la température, on obtient la relation suivante :

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{ads}}}{N_A \cdot k \cdot T^2} \quad (1-2-4)$$

qui est connue sous le nom « équation de Van't Hoff » et qui relie la constante d'équilibre b à la chaleur d'adsorption ΔH^{ads} et la température T .

b- Adsorption d'un mélange de 2 gaz

Dans le cas de 2 gaz on obtient les fonctions caractéristiques suivantes :

$$\theta_A = \frac{n^{\text{ads},A}}{n^{\text{max},A}} = \frac{b_A \cdot P_A^{\text{eq}}}{1 + b_A \cdot P_A^{\text{eq}} + b_B \cdot P_B^{\text{eq}}} \quad (1-2-5)$$

et

$$\theta_B = \frac{n^{\text{ads},B}}{n^{\text{max},B}} = \frac{b_B \cdot P_B^{\text{eq}}}{1 + b_A \cdot P_A^{\text{eq}} + b_B \cdot P_B^{\text{eq}}} \quad (1-2-6)$$

qui expriment les taux de recouvrements du film par les particules correspondants aux gaz A et B.

c- Adsorption d'un mélange gazeux

Si on a un mélange de plusieurs gaz qui sont adsorbés par la surface d'un solide, l'isotherme de Langmuir pour une composante A du mélange est donnée par la fonction

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot P_A^{\text{eq}}}{1 + \sum_i b_i \cdot P_i^{\text{eq}}} \quad (1-2-7)$$

qui exprime le taux de recouvrement du film par la particule A en présence de (i-1) gaz.

I-2-5 Isotherme de Freundlich

a-Expression formelle de l'isotherme de Freundlich

Ce modèle a été proposé en 1854 par Von Boedeker puis développé en 1906 par Freundlich. Il décrit l'adsorption d'un fluide à la surface d'un solide. Le solide possède une surface énergétiquement hétérogène et l'énergie d'adsorption varie exponentiellement en

fonction du taux de recouvrement. Formellement le nombre de particules adsorbées en fonction de la pression des particules gazeuses libres à l'équilibre est exprimé par la relation :

$$n^{\text{ads}} = a(P^{\text{eq}})^m \quad (1-2-8)$$

a et m sont les coefficients de Freundlich, P^{eq} est la pression du gaz à l'équilibre. m est relié à l'enthalpie d'adsorption ΔH^{ads} par le rapport suivant :

$$m = - \frac{\Delta H^{\text{ads}}}{N_A \cdot k \cdot T} \quad (1-2-9)$$

N_A est le nombre d'Avogadro, k est la constante de Boltzmann et T est la température.

I-2-6-Autres isothermes d'adsorptions

a-Modèle de Fowler – Guggenheim

Il prend en considération les interactions latérales entre les particules adsorbées, formellement le taux de recouvrement est donné par

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b \cdot P^{\text{eq}} \exp(-\beta_0 \cdot \theta) \quad (1-2-10)$$

pour $\beta_0 = 0$ on obtient de nouveau l'isotherme de Langmuir.

I-3 Bibliographie

(C : conference , CR: compte rendu, L:livre ou chapitre d'un livre, P : publication)

[Alo 07 P] Hamzeh Al-Omari : Evaluation of the Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Cadmium Ion from Aqueous Solutions *Acta Chim. Slov.* 2007, 54, 611–616

[Gra 07 P] Henryk Grajek : Rediscovering the problem of interpretation of chromatographically determined enthalpy and entropy of adsorption of different adsorbates on carbon materials Critical appraisal of literature data ,Review, *Journal of Chromatography A*, 1145 (2007) 1–50

[Gue 07 P] S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado: Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 (1): 11-17, 2007

[Hau 74 L] Karl Hauffe / S. Roy Morrison: Adsorption, eine Einführung in die Probleme der Adsorption , Walter de Gruyter Berlin. New.York 1974

[Hen 91 L] M.Henzler / W. Göpel: Oberflächenphysik des Festkörpers, B.G. Teubner Stuttgart 1991

[Jew 07 P] Linda L. Jewell , Burtron H. Davis : Review, Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system, *Applied Catalysis A: General* 310 (2006) 1–15

[Kor 81 L] G.Kortüm / H.Lachmann: Einführung in die chemische Thermodynamik, Phänomenologische und statistische Behandlung, Verlag Chemie Weinheim 1981

[Kum 08 P] K. Vasanth Kumara, K. Porkodi , F. Rocha : Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 794–804

[Mez 08 P] Y.N. Nkolo Meze'e, J. Noah Ngamveng , S. Bardet: Review,Effect of enthalpy–entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga, *Thermochimica Acta* 468 (2008) 1–5

[Mye 01 P] Alan L. Myers , Flor Siperstein : Characterization of adsorbents by energy profile of adsorbed molecules, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187–188 (2001) 73–81

[Mye 04 P] Alan L. Myers : Characterization of nanopores by standard enthalpy and entropy of adsorption of probe molecules, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* xxx (2004) xxx–xxx

[Öze 04 P] Ahmet Özer , Dursun Özer , Ayla Özer : The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochemistry* 39 (2004) 2183–2191

[Par 59 P] Roger Parsons: thermodynamics of adsorption in ionic systems , *Can. J. Chern.* Vol. 37 (1959)

[Pon 09 P] V. Ponnusami, R. Aravindhana, N. Karthik raj, G. Ramadoss, S. N. Srivastava : Adsorption of methylene blue onto gulmohar plant leaf powder: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic analysis, *Journal of environmental protection science* (2009), Vol. 3, pp. 1 – 10.

[Sam 07 P] Sami Gomri, Jean-Luc Seguin , Jacques Guerin, Khalifa Aguir : Adsorption–desorption noise in gas sensors: Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption, *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 451–459

[Sch 76 P] G. Schay: A comprehensive presentation of the thermodynamics of adsorption excess quantities, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 48, pp. 393—400. Pergamon Press, 1976.

[Shu 07 P] Shu-Guang Wang , Wen-Xin Gong, Xian-Wei Liu, Ya-Wei Yao, Bao-Yu Gao, Qin-Yan Yue: Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 17–23

[Sun 07 P] Sung-Hoon Yoon : Analysis on Adsorption Equilibrium of Polyamide-Epichlorhydrin in Aqueous Fibrous Suspension by Colloid Titration , *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No. 3, (2007) 345-351

[Vas 07 P] A. Edwin Vasu : Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Fe(III) from Aqueous Solutions Using Activated Carbon, *E-Journal of Chemistry*, Vol. 5, No. 1, pp. 1-9, January 2008

[Wah 08 P] Deana Wahyuningrum, Sadijah Achmad, Yana Maolana Syah, Buchari, Bunbun Bundjali and Bambang Ariwahjoedi: The Correlation between Structure and Corrosion Inhibition Activity of 4,5-Diphenyl-1-vinylimidazole Derivative Compounds towards Mild Steel in 1% NaCl Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 154 - 166

[Wan 03 P] J. Wang, B. Hokkanen, U. Burghaus : Adsorption of CO₂ on pristine Zn–ZnO(0001) and defected Zn–ZnO(0001): A thermal desorption spectroscopy study , *Surface Science* 577 (2005) 158–166

[Wed 87 L] Gerd Wedler: *Lehrbuch der physikalischen Chemie* , V.C.H Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987

[Wed 70 L] G. Wedler : *Adsorption* , Weinheim 1970

CHAPITRE II : capteurs chimiques

II-1 Généralités

II- 1-1 Contextualisation des capteurs

Comme l'indique la figure 2-1-1, le domaine auquel se rapporte notre travail est la **sensorique**. C'est un domaine de la **nano physique** qui traite les capteurs physiques, chimiques et biologiques. Le domaine des capteurs chimiques qui est l'objet de ce mémoire peut être considéré comme l'intersection de plusieurs domaines de recherches comme la physique et la chimie des matériaux, l'électrochimie, la chemométrie, la microélectronique etc. En conséquence, il peut être traité dans des laboratoires appartenant à différentes spécialités comme (les laboratoires de physique chimie, de physique appliqué, de science des matériaux, d'électronique etc.).

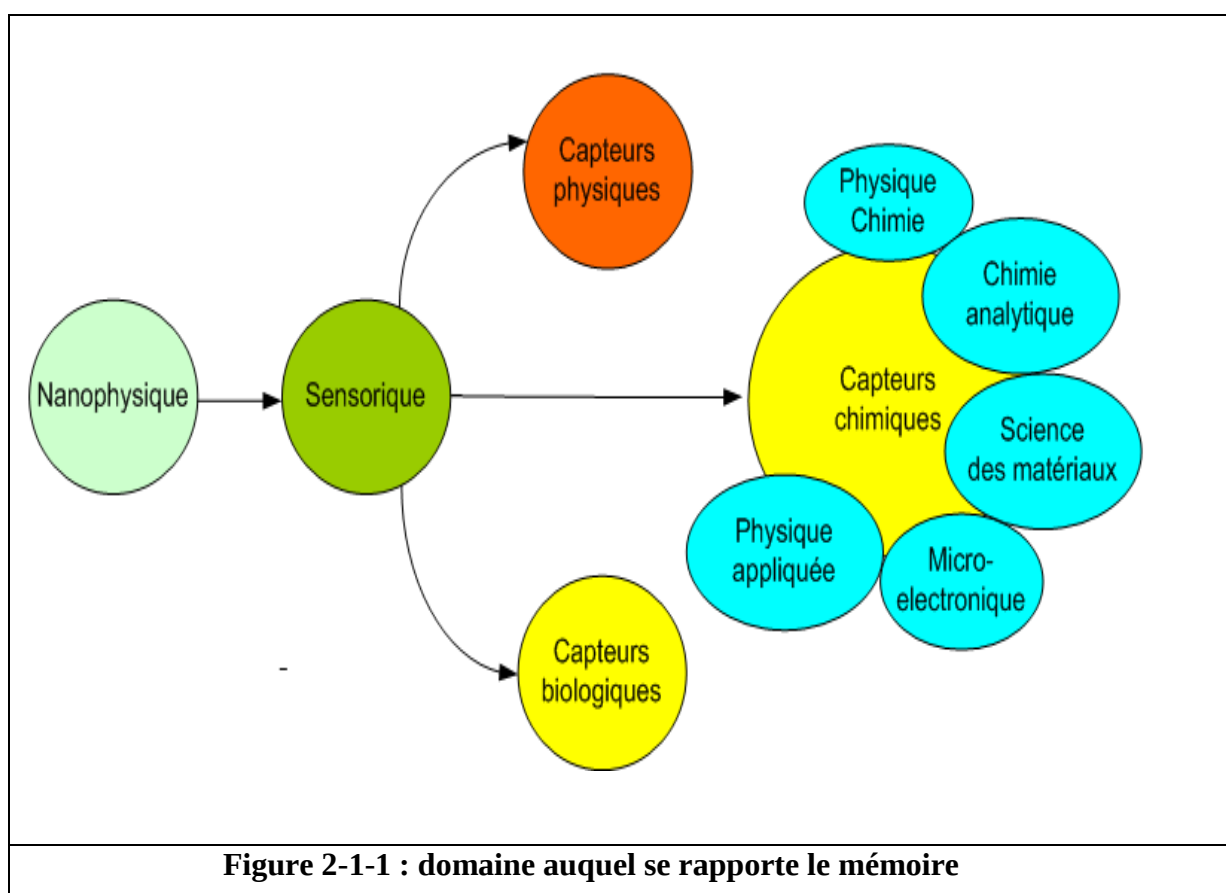


Figure 2-1-1 : domaine auquel se rapporte le mémoire

II-1-2 Capteurs, détecteurs et senseurs (réf[Fab ++ CR])

a- Capteurs

Dans le domaine énergétique, plus spécialement celui qui concerne le solaire, un capteur est un dispositif qui capte l'énergie solaire pour la transformer en chaleur. Effectivement, selon la souche latine « *captor* », un capteur est celui qui prend, qui capture. Dans le cas que l'on vient de citer, le capteur prend effectivement l'énergie, mais surtout il la transforme en une autre forme d'énergie. Dans le domaine de la mesure (métrologie), la définition est plus restrictive. Un capteur est un dispositif qui se contente de prendre un message, une grandeur caractéristique (le mesurande) et de le transformer en signal récupérable pour une utilisation, très généralement sous forme de signal électrique. On désigne cette transformation par le terme transduction. Il existe d'autres types de transduction, par exemple optique ou acoustique, mais, en bout de chaîne, le signal est finalement transformé en signal électrique, car celui-ci s'adapte très bien à un couplage avec un instrument ou un système informatique. Un capteur peut alors être défini comme un dispositif élémentaire qui acquiert une information physique (ou chimique) quantitative et la transforme en signal utile à des fins de mesure ou d'asservissement. On peut aussi dire qu'un capteur transforme une variable, le mesurande, en un signal mesurable. La définition implique que la mesure doit pouvoir être effectuée *a priori* en continu et de façon dite renversible (ou réversible). C'est-à-dire que tout changement de grandeur, dans un sens ou dans l'autre, peut se faire à tout moment, voire en temps réel (au temps de réponse près). Un capteur, comme cela a été précisé, est un élément, un composant de petite taille, introduit dans une chaîne de mesure. Il ne doit donc pas être confondu avec le dispositif de mesure qui englobe l'instrumentation, celle-ci pouvant être très conséquente. Ce en quoi un capteur est un élément *a priori* peu onéreux et peu encombrant. On l'appelle aussi parfois sonde, voire jauge dans le cas des capteurs à gaz.

b- Détecteurs

Dans les dictionnaires usuels, et même dans le langage courant, y compris celui des scientifiques ou technologues, ce mot est souvent cité comme synonyme de capteur. En réalité un détecteur n'est sensible qu'à une présence. Il doit être considéré comme un capteur qualitatif, et non quantitatif. Il délivre un signal logique, de type vrai/faux, le traitement de l'information est alors booléen. Un détecteur peut indiquer si une porte est

fermée ou ouverte, mais sans donner l'amplitude de l'ouverture le cas échéant. Il n'est sensible que par rapport à un seuil. Il est mieux adapté à des dispositifs de surveillance ou d'alarme. Il peut néanmoins être intégré dans un système de régulation par des gestions de type tout ou rien, régulation qui peut être relativement fine si on dispose de deux capteurs à seuils relativement voisins, avec maintien entre le seuil haut et le seuil bas.

La terminologie de capteur pour ce type de dispositif pourrait cependant être tolérer, à condition de bien spécifier la notion de *capteur de seuil* pour lever toute ambiguïté.

On peut remarquer sur ce point qu'il est relativement facile de concevoir un détecteur à partir d'un capteur délivrant un signal analogique, en utilisant un montage électronique comparateur vis-à-vis d'un seuil fixé. En revanche, la réciproque n'est pas envisageable, sauf si l'on dispose d'une multitude de détecteurs à seuils de déclenchement successifs et rapprochés, ce qui conduirait à réaliser un capteur de type numérique.

On rencontre également le mot capteur pour des dispositifs qui capturent (piègent) une entité chimique ou biologique. Par des modifications de propriétés du dispositif, on peut avoir accès à une mesure, donc avec éventuellement un caractère quantitatif, mais le plus souvent l'utilisateur se contente d'une identification. C'est le cas des puces ADN. Les concepts indicateur et détecteur seraient alors mieux adaptés si l'on veut respecter la terminologie du grand domaine de la mesure (métrologie).

c- Senseurs

Parfois on utilise le terme senseur au lieu de capteur. Ce terme est une traduction « française » de « sensor ». Cette expression a l'avantage de ne pas être ambiguë au niveau du langage, par comparaison avec le mot capteur puisque elle fait référence aux organes sensoriels, qui ont une fonction équivalente à celle des capteurs dont les espèces vivantes sont pourvues. Ici, dans ce travail, on ne fait pas de différences entre senseurs, détecteurs et capteurs, on utilise alternativement ces expressions pour éviter les répétitions.

II-1-3 Classification des capteurs suivant leurs catégories

Il existe deux catégories de senseurs qui ont des modes de fonctionnements très différents. Il s'agit des senseurs physiques et biochimiques

CHAPITRE II : capteurs chimiques

a- Capteurs physiques

Ce sont des dispositifs sensibles à des phénomènes physiques, les mesurandes étant notamment la température, la pression (totale), la masse, la vitesse, le déplacement, la position (niveau), le débit, la force (accélération), le rayonnement (visible, UV, RX, gamma, IR, micro-ondes). La sensibilité est assurée par divers mécanismes ou processus physiques, comme la piézoélectricité, l'effet Hall, des variations d'impédance (résistance, capacité ou self), la photosensibilité, l'effet thermocouple, etc..... Cette dénomination n'a donc rien à voir avec l'utilisation, tous ces capteurs pouvant trouver des applications, par exemple, dans des systèmes chimiques pour réaliser des processus de contrôle et de régulation.

b- Capteurs biochimiques

On distingue les capteurs spécifiquement chimiques et ceux à usage biologique.

b-1 Capteurs chimiques

On désigne ainsi les capteurs permettant de déterminer des mesurandes chimiques, c'est-à-dire des pressions partielles (ou fugacité) pour les espèces en phase gazeuse, les concentrations (ou activités) pour les espèces en solution (ions ou molécules dissoutes). Ils ont généralement une double fonction: identification et quantification.

Comparée à la panoplie des capteurs physiques, celle des capteurs chimiques peut paraître ainsi relativement pauvre. Néanmoins, comme il existe une variété d'espèces chimiques extrêmement vaste, c'est une quasi-infinité de capteurs chimiques qu'il faut envisager, car en première estimation chaque espèce doit disposer d'au moins un capteur plus ou moins spécifique. Dans cette catégorie, on distingue, par ailleurs, plusieurs types de capteurs selon leur mode de transduction. Certains mettent à profit des propriétés optiques d'éléments sensibles (comme les optodes), d'autres des modifications de propriétés de propagation d'onde, ou encore des variations de masse par transduction piézoélectrique. Certains utilisent des changements de propriétés électriques, capacitatives (pour l'humidité) ou résistifs par interaction catalytique de matériaux avec leur environnement (type Figaro pour gaz réducteurs ou oxydants). Les capteurs étudiés dans ce mémoire font appel à des phénomènes électrochimiques proprement dits. Par définition, l'électrochimie est la science qui décrit les propriétés de couplages réciproques de la matière avec l'électricité, qu'il y ait transformation

(définition restrictive) et/ou déplacement (transport) des espèces chimiques.

b-2 Capteurs biologiques (ou biocapteurs)

Dans la définition aujourd'hui adoptée, un biocapteur est un dispositif comportant une entité biologique (enzyme, anticorps, antigène, cellule, tissu, ARN, ADN) sensible à une espèce qui peut être chimique ou biologique. Ceci quelle que soit l'espèce analysée et le domaine d'application. Dans ce cas, on distingue souvent la fonction de reconnaissance biologique (appelée aussi récepteur), au niveau de la sensibilité vis-à-vis du mesurande, de la transduction qui est nécessaire pour obtenir un signal électrique, par exemple, selon un procédé électrochimique.

II-2- Capteurs chimiques

II-2-1 Introduction

Les exigences en matière de contrôle de l'environnement (qualité de l'air, qualité de l'eau), de sécurité (fuite de gaz, prévention d'incendie), de diagnostics médicaux etc. ne font que s'intensifier au cours de ces dernières années. La prise de conscience croissante dans les domaines de la sécurité et de l'environnement a donné une impulsion importante à la technique de détection de gaz. Ceci a abouti au développement d'un nombre important de capteurs pour déterminer la concentration de composants gazeux présents dans l'air ambiant. Comme les analyses portent souvent sur des éléments traces, les contraintes exigées pour que des concentrations de l'ordre de quelques ppb soient encore décelables requièrent des capteurs des performances accrues. D'autres propriétés sont en outre exigées aux capteurs, par exemple: un fonctionnement continu, une sensibilité suffisante, une bonne sélectivité, une grande fiabilité et faible maintenance. Tous les principes de mesure ne répondent pas à toutes ces exigences. Ainsi le capteur doit être choisi, au cas par cas, en fonction de l'application prévue. Les procédés de mesure appliqués reposent sur les principes physiques ou chimiques. Les capteurs à gaz partent pratiquement tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif pouvant interagir avec le composé gazeux, celui-ci entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble substrat-couche active.

Dans ces conditions la propriété ainsi modifiée peut être électrique (résistivité, constante diélectrique), thermique (température) ou massique (mise en évidence par l'effet piézoélectrique dans un quartz). Parfois, cet ensemble est intégré à un composant actif (transistor) permettant de fournir directement un signal électrique exploitable. Un bon nombre d'instruments de terrain sont ainsi construits autour de tels capteurs. D'autres sont basés sur des techniques d'analyse de laboratoire rendues portables par une miniaturisation de la mécanique et de l'électronique et une amélioration de la robustesse.

II-2-2 Historique (réf [Sei ++ P] , [Cam 05 L])

Bien que la détection de l'adsorption d'un gaz par un semi conducteur solide soit connue depuis 1925 (Heiland), le développement des senseurs s'est fait très lentement. Les principales dates des découvertes intéressantes et commercialisation de ces capteurs sont les suivantes :

1923 Découverte du senseur à combustion catalytique

1938 Découverte du senseur d'humidité à base de films de LiCl

1952 Découverte du senseur à gaz de type galvanique

1962 Découverte des senseurs à base d'électrolyte solide

1962 Découverte des senseurs à base de films oxydes métalliques (MOS) (T.Seiama & N.Taguchi)

1964 Commercialisation des senseurs à gaz de types thermiques (thermistor) et

1964 Découverte des senseurs QMB (King)

1965 Commercialisation des senseurs à combustion catalytique

1966 Découverte du détecteur de glucose

1967 Commercialisation des senseurs MOS (Figaro Co.)

1970 Découverte d'ISFET (Ion-Sélective Field-Effect Transistor)

1975 Découverte du senseur d'hydrogène de type FET

1976 Commercialisation des senseurs à oxygène pour le contrôle de la combustion de l'essence dans les voitures (BOSCH Co.)

1976 Commercialisation du senseur d'humidité à base de $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (Matsushita Co.)

1976 Commercialisation du senseur à hydrogène de type FET

1977 Découverte des polymères conducteurs

1978 Découverte des senseurs optiques , Lubbers, Opitz
1979 Découverte des senseurs SAW (Wohltjen & Dessy)
1982 Découverte du nez électroniques «electronic nose » Persaud, Dodd
1985 Commercialisation de l'ISFET
1995 Découverte de la langue électronique, Vlasov, Legin, D'Amigo, Di Natale
1995- Aujourd'hui : introduction de la nanotechnologie et des techniques de miniaturisation (MEMS, etc...) dans le développement des senseurs

II-2-3 Principe de fonctionnement des capteurs chimiques à gaz

Principe de base

Un capteur chimique (ou biochimique) permet la traduction de la concentration d'une espèce chimique en signal électrique. Ce dispositif est constitué comme représenté en Figure (2-2-1) d'une partie de reconnaissance (film sensible) couplée à un système de transduction qui transforme le processus de reconnaissance en un signal électrique qui est filtré, amplifié puis converti d'un signal analogique en un signal digital , qui peut être traité pour extraire l'information voulue.

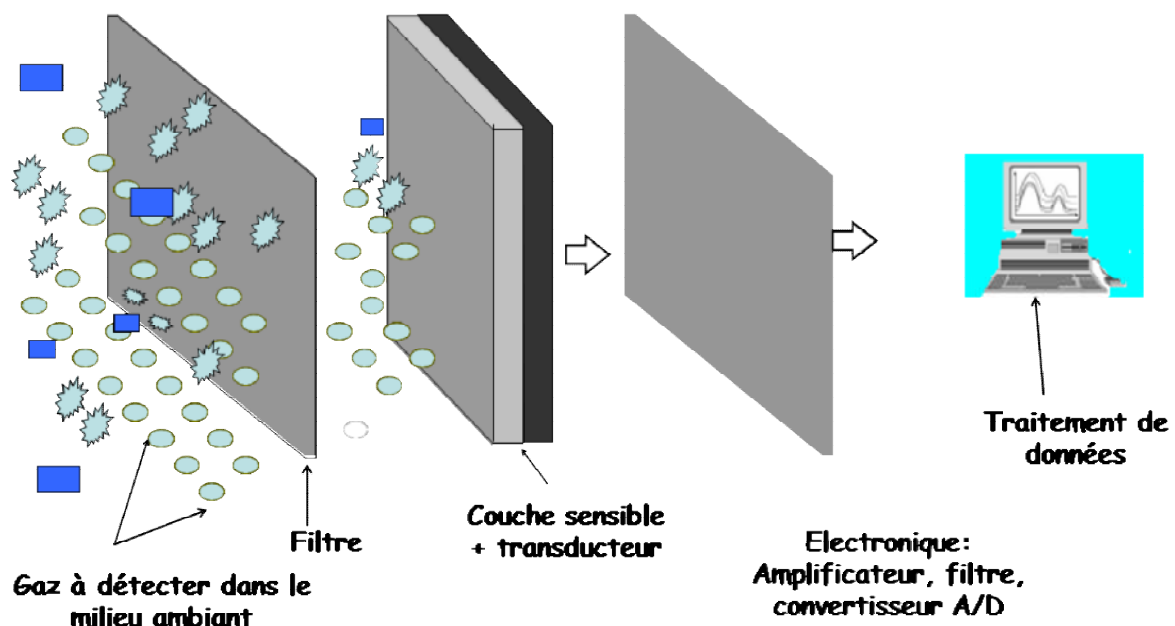
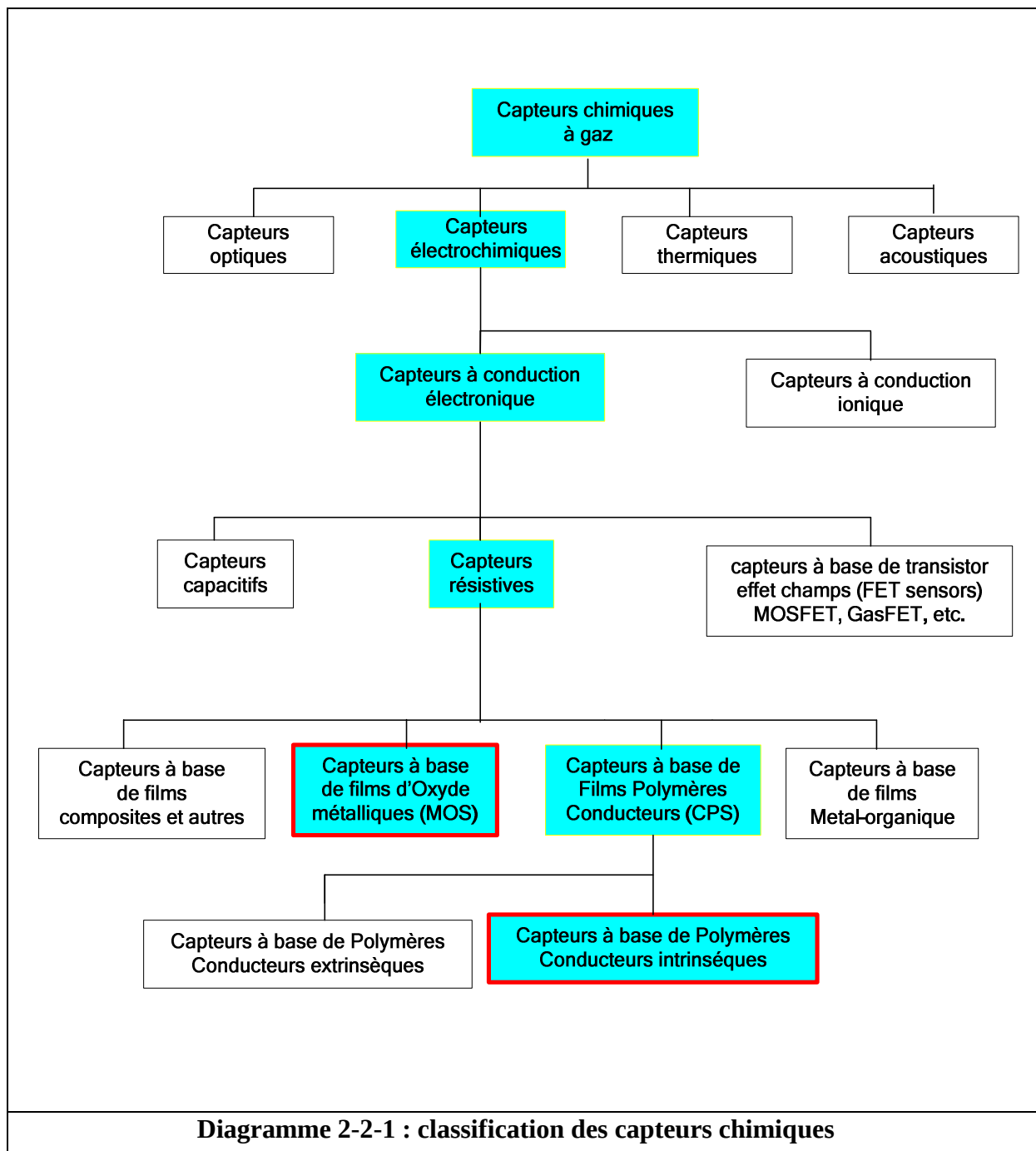


Fig 2-2-1: Principe d'un capteur de gaz

II-2-4 Classification et comparaisons des capteurs chimiques

Classification

Les capteurs chimiques sont des appareils de mesure qui transforment une propriété chimique (concentration, pression etc.) d'une substance spécifique en un signal dont l'intensité est



CHAPITRE II : capteurs chimiques

proportionnelle à la concentration du corps à analyser (gaz ou liquide). Selon le mode de transduction on peut classer les capteurs chimiques dans les groupes suivant : capteurs électrochimiques, capteurs optiques, capteurs acoustiques (ou capteurs sensitifs aux masses), capteurs thermique. Le diagramme 2-2-1 donne un aperçu sur une classification se basant essentiellement sur le mode de transduction. Les capteurs entourés en rouge sont ceux qui ont été traités dans le présent travail.

b- Classification des matériaux utilisés par les capteurs chimiques

Plusieurs matériaux sont utilisés pour des fonctions sensorielles comme électrodes, comme catalyseurs ou comme films sensibles des capteurs chimiques (voir tableau (2-2-2)).

Classe des matériaux	Exemples
Métaux (1), (2)	Pt, Pd, Ni, Ag, Au, Sb, Rh ...
Semi-conducteurs(4)	Si, GaAs, InP,...
Liaisons ioniques(3)	Conducteurs électroniques (SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , IrO_x , ... Conducteurs mixtes (SrTiO_3 , Ga_2O_3 , ... , Pérovskites) Conducteurs ioniques (ZrO_2 , LaF_3 , CeO_2 , CaF_2 , Na_2CO_3 , β -Alumina, Nasicon,...)
Cristaux moléculaires (3)	Phthalocyanine (PbPc, ...)
Films Langmuir- Blodgett (3)	Phthalocyanine, polydiacétyle,...
Liaisons cages (3)	Zeolithe, Cyclodexterine
Polymères (3)	Polyether, Polyurethane, Polysiloxane, Poly pyrrole, Polythiophene, polyfluorcarbon
Tableau (2-2-2) : Matériaux utilisés par les senseurs chimiques (1- matériaux pour électrodes 2- catalyseurs 3- film sensitif 4-autres)	

c-Comparaison des différents capteurs chimiques

Les tableaux suivants donnent des comparaisons entre différents capteurs chimiques (avantages, inconvénients tableau (2-2-3) et caractéristiques tableau (2-2-4))

<i>Avantages et inconvénients des capteurs utilisés dans les nez électroniques</i>		
<u>Capteurs</u>	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
Capteurs à base d'oxydes métalliques	Très haute sensibilité, réponse et temps de recouvrement rapide	Consommation d'énergie, empoisonnement par les acides faibles et les sulfures, précision et sélectivité faible.
Capteurs à base de polymères conducteurs	Température de fonctionnement ambiante, sensible à plusieurs Composants Organiques Volatiles (COV) , temps de réponse court, films sensibles variés, faible coût, pas d'empoisonnement.	Très sensible à l'humidité et la température, durée de vie limitée, sélectivité faible
MOSFET	Petites dimensions, coût bas	Dérive de la ligne de base, sensibilité faible pour l'ammoniaque et le CO ₂ .
Capteurs (QMB)	Bonne précision, variété de films sensibles, haute sensibilité	Montage compliqué, rapport signal/ bruit faible, sensible à l'humidité et la température
Capteurs (SAW)	Haute sensibilité, temps de réponse rapide, diversité des films sensibles, petites dimensions, coût bas.	Montage compliqué, sensible à la température, inconvénients spécifiques aux polymères.
Capteurs électrochimiques (EC)	Température ambiante, consommation d'énergie faible, sensible à divers COV.	Volumineux, sensibilité limité pour les gaz ayant une petite masse molaire.
Capture thermique (Pellistor)	Réponse rapide.	Température de fonctionnement haute. Sensible aux gaz combustibles.
Capteurs optiques	Très haute sensibilité, capable de détecter individuellement les composants d'un mélange gazeux.	Système compliqué, difficile à transporter et coût très élevé.
Tableau 2-2-3 : Avantages et inconvénients des capteurs chimiques (réf [Wil 09 P]) (en jaune capteurs les plus utilisés dans les nez électronique, bleu turquoise moins utilisés, vert rarement utilisés)		

CHAPITRE II : capteurs chimiques

Paramètres	Type de capteurs à gaz				
	semi-conducteur	combustion catalytique	Electro chimique	Conduction thermique	absorption infrarouge
Sensibilité	e	g	g	b	e
Précision	g	g	g	g	e
Sélectivité	p	b	g	b	e
Temps de réponse	e	g	p	g	p
Stabilité	g	g	b	g	g
Durabilité	g	g	p	g	e
Maintenance	e	e	g	g	p
Coût	e	e	g	g	p
Aptitude d'utilisation dans des instruments portables	e	g	p	g	b

Tableau (2-2-4) : comparaison entre quelque types de capteurs chimiques (en notations anglaises : e : excellent, g : bon, p : médiocre, b : mauvaise)

d-Etat des lieux des technologies et commercialisation des capteurs

La grande majorité des différents types de capteurs de substances chimiques aujourd'hui commercialisés a été mise sur le marché pour la première fois entre 1950 et 1980.

Les capteurs optiques et électrochimiques s'inscrivent actuellement dans la dynamique de développement la plus forte. Les biocapteurs, quant à eux, représentent une approche technologique faisant l'objet de nombreux développements, offrant ainsi de nouvelles perspectives pour les substances jusqu'à aujourd'hui difficilement détectables.

Outre les modes de transduction utilisés, les capteurs de substances chimiques se distinguent par leur taille et par leur coût. La miniaturisation constitue justement l'un des axes de

développement majeurs dans le domaine des capteurs de substances chimiques, et ce pour plusieurs raisons : Une baisse de consommation d'énergie et donc un gain d'autonomie ; la possibilité de réaliser des mesures *in situ* en environnement ; la réduction des coûts de production.

A l'heure actuelle, les capteurs semi-conducteurs sont les capteurs miniatures les plus répandus. Le coût est également un élément primordial. Les capteurs les moins onéreux sont les capteurs calorimétriques et électrochimiques, d'un coût moyen inférieur à 1 000 € pour un système complet. Les baisses de prix à venir seront étroitement liées au niveau de miniaturisation atteint et permettront aux capteurs aujourd'hui onéreux d'être concurrentiels. C'est le cas des capteurs FET (Field Effect Transistor) et QCM / SAW (quartz cristal microbalance / surface acoustic wave), qui, produits à faible coût via des moyens de production issus des micros technologies (i.e. technologie de production des circuits imprimés sur silicium), viendront concurrencer les technologies plus classiques. Outre la miniaturisation et le coût, la mise au point de couches sensibles plus performantes, impliquant des procédés micro- et nanométriques, représente un enjeu majeur pour le développement de la quasi-totalité des capteurs, tout mode de transduction confondu.

II-3-Capteurs acoustiques

La plupart des transducteurs à ondes acoustiques utilisent un matériau piézoélectrique pour la génération et la propagation de l'onde. Depuis la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie en 1880, l'intérêt pour ce phénomène physique n'a cessé de croître. Un des avantages principal de la piézoélectricité provient de la réversibilité du phénomène. En effet, l'effet direct traduit la génération de charges électriques lors de l'application d'une contrainte au matériau alors que l'effet inverse concerne la déformation mécanique du matériau lorsqu'un champ électrique y est imposé. Ainsi, les transducteurs mécaniques piézoélectriques se réfèrent à la génération d'un champ électrique oscillant pour créer l'onde acoustique, déformant le matériau, et dont la propagation est mesurée par la conversion des charges générées, dû à la déformation, en un champ électrique. Plusieurs types de matériaux piézoélectriques peuvent être utilisés pour les transducteurs à onde acoustique. Parmi eux, les plus communs sont le quartz, la tantalite de lithium (LiTaO_3). Les premiers dispositifs à avoir été mis au point sont des systèmes à onde de volume (BAW) pour Bulk Acoustic Wave). Il

s'agit des résonateurs à quartz ou microbalance à cristal de quartz (QMB). Les seconds sont des dispositifs à onde de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave).

II-3-1- Capteurs BAW (ou capteur de micro pesées (QMB) (réf [Jaf 11 P])

Depuis 1959, on sait que le quartz vibrant possède une fréquence de résonance en relation quantitative directe avec leur masse vibrante et qu'un dépôt sur celle-ci l'affecte linéairement. Cette propriété est utilisée dans l'industrie de la microélectronique pour contrôler l'épaisseur des couches métalliques déposées. Dès lors que l'on sait réaliser sur un tel support une structure qui va fixer par adsorption physico-chimique une espèce chimique particulière on dispose d'un capteur de très faible coût et de très grande sensibilité (meilleure que 10^{-8} g). King (1964) a été le premier à utiliser les senseurs QMB pour des applications de détections gazeuses.

a- Principe

La microbalance à quartz est constituée d'une lame de quartz taillée sous l'angle cristallographique approprié (taille AT) ; sur les deux faces de cette lame sont déposées des électrodes circulaires en or entre lesquelles est appliquée une tension alternative. La fréquence de résonance du quartz va être modifiée par le dépôt d'une espèce chimique sur une des électrodes, le décalage relatif de la résonance en fréquence dépend de la masse de ce dépôt suivant la loi de Sauerbrey

$$\Delta f = -k_q \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (2-3-1)$$

où Δf est le décalage en fréquence (en Hz) associé à une variation de masse donnée Δm (g), à la surface piézo-électrique, f_0 la fréquence fondamentale du cristal (en MHz), la constante k ($2,26 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ Hz}^{-1} \text{ g}^{-1}$ pour un cristal de quartz). Cette relation ne s'applique qu'à des films fins, quand la variation de fréquence est inférieure à 1% de la fréquence initiale du cristal de quartz. Quand il est recouvert d'un film adsorbant, ce système est utilisable comme capteur chimique. Un vaste choix de couches actives est disponible, pour permettre une variation dans la gamme de réponses des capteurs. Les polymères organiques sont tout particulièrement utilisés pour recouvrir le cristal piézoélectrique. Les Figures 2-3-1 et 2-3-2 montrent la

représentation schématique et le modèle commercialisé d'un senseur BAW.

Figure (2-3-1) : principe de fonctionnement d'un capteur BAW [Yuw 04 P]	Figure (2-3-2) : modèle de senseur BAW commercialisé (5-20 MHz)

Parmi les travaux réalisés sur l'application des multi capteurs à base de détecteurs BAW, on peut citer entre autres les publications de S.C.Chang &Co réf [Cha 91 P], Pengchao Si &Co réf[Pen 07 P] et Lav R. Khot &Co réf, [Lav 11 P].

II-3-2 - Capteurs à onde de surface (SAW) réfs [Nic 07 TD], [Jaf 11 P], [Jak 11 P]

a- Historique [Jak 11 P]

Les ondes acoustiques de surface ont été décrites pour la première fois par Lord Rayleigh en 1885 dans sa publication classique (réf [Ray 85 P]) et présentent les caractéristiques suivantes :

- L'onde acoustique de surface se propage à la surface d'un matériau
- l'amplitude de l'onde diminue exponentiellement avec la profondeur.
- La profondeur de pénétration est d'une longueur d'onde.
- La majorité de l'énergie acoustique est localisé à la surface du matériau.
- Les particules ont une trajectoire elliptique.

Le premier travail sur les capteurs SAW de Rayleigh a été publié un siècle plus tard en 1979 par H. Wohltjen (Anal.Chem.). Depuis plusieurs travaux ont été réalisés on peut citer les plus importants à savoir [Whi 85 P], [Fox 89 P] , [Gra 93 P] , [Tho 97 L] , [Che 99 P], [Dor 01 P], [Gro 07 P], [Lae 08 P]

b- Principe de détection réf[Ram 99 TD]

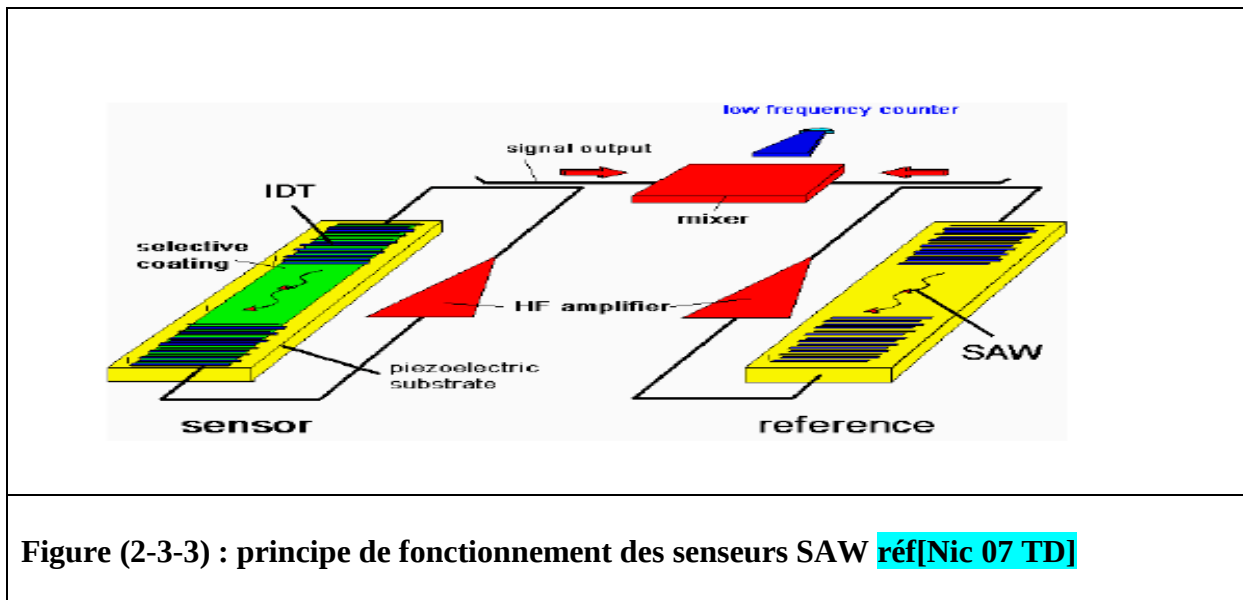
Une onde acoustique de surface Rayleigh est générée sur une petite pièce de matériau piézo-électrique possédant un système d'électrodes inter digitées (structure métallique plane intercalée) disposées par lithographie à chaque bout de la surface. L'onde de surface produite par excitation de l'une des électrodes à une fréquence radio appropriée, traverse la surface du système puis est reçue par une seconde électrode. L'onde de Rayleigh présente le maximum d'énergie à la surface du système, rendant celle-ci particulièrement sensible. Les changements dans la masse, le rendement mécanique, ou les propriétés électriques de la couche de surface, dûs à l'adsorption de vapeur, correspondent à des variations de la vitesse de l'onde. Les substrats piézoélectriques les plus couramment employés sont le Quartz de coupe ST, le Niobate de Lithium YZ (LiNbO_3) et l'oxyde de Zinc sur Silicium.

Le système SAW n'est pas particulièrement sensible aux propriétés chimiques du milieu en contact avec la surface. Il est donc nécessaire d'appliquer une couche mince à sa surface. La propriété physique en jeu est la densité de masse de cette couche. Muni de couches sélectives appropriées, les systèmes SAW présentent une sensibilité remarquable aux petites quantités de vapeurs chimiques ou classes de vapeurs chimiques. La sélectivité, le temps de réponse et la réversibilité sont déterminés en premier lieu par la couche. Une grande gamme de couches fines a été utilisée pour des capteurs de gaz SAW, allant du film métallique jusqu'aux nombreux polymères organiques et les films Langmuir-Blodgett dont les bicouches lipidiques.

Une relation a été développée pour les capteurs SAW recouverts de films polymères combinant les effets induits par les variations de la masse et ceux liés au gonflement du polymère :

$$\Delta f_g = 4\Delta f_s \cdot c \cdot k_s / d_s \quad (2-3-2)$$

où Δf_g est la variation de fréquence due à la sorption d'un échantillon gazeux, Δf_s la variation de fréquence enregistrée lors de l'application du polymère sur le substrat piézoélectrique, c la concentration de l'analyte en phase gazeuse, k_s est un coefficient caractérisant le polymère et d_s la densité du film. Les fluctuations de température et de pression perturbent la réponse des capteurs SAW par la dérive du signal de référence et par la modification de la réponse à un analyte. Des structures différentielles, avec un capteur SAW de référence, permettent de pallier à la dérive du signal. Le principe de fonctionnement des senseurs SAW est représenté schématiquement par la figure (2-3-3).



Applications

Voici quelques applications des nez électroniques constitués de capteurs SAW extraites de références bibliographiques

- Un système de 4 capteurs SAW à 158 MHz recouverts de film de poly ethyleneimine, de Fluoropolyol et d'éthyle cellulose, a été utilisé pour analyser un mélange de vapeurs(méthanol, isopropanol, chloroforme, dichlorométhane) réf [Woh 89 P]

- Huit capteurs SAW à 158 MHz recouverts de différents polymères ont servi à caractériser 7 composés organiques volatils à 18 et 38°C, réf [Zel 96 P]
- Des capteurs SAW à 250 MHz ont été utilisés pour détecter des composés organiques, l'acétone, toluène, trichloréthane et le trichloréthylène, réf [Yan 97 P]
- Karube et coll. (1997) ont testé les propriétés d'un oscillateur SAW à 310 MHz recouvert de films lipidiques envers une série de quatre alcools primaires (du méthanol au butanol) réf [Kar 97 P]

II-4 Capteurs électrochimiques

II-4-1 Généralités

a-Historique [Fab ++ CR]

Il apparaît intéressant de relier l'histoire des capteurs électrochimiques à celle de l'électrochimie. Rappelons brièvement que celle-ci est née au début du 19^{ème} siècle, essentiellement avec les travaux de Volta qui, en réalisant des piles électriques, a ouvert la voie à la classification des couples redox, bien qu'il n'en maîtrisât pas l'interprétation. Davy, peu de temps après, a donné une meilleure interprétation des phénomènes en introduisant la notion de réaction à l'électrode, puis Faraday, son disciple, a relié la quantité de matière transformée à la quantité d'électricité utilisée. En ce qui concerne le domaine de la mesure en électrochimie où la nature et la quantité des espèces interviennent, on peut citer les travaux de Kohlrausch à la fin du 19^{ème} qui a élaboré une théorie sur la conductivité des électrolytes en fonction de leur composition. Les premières mesures à des fins analytiques sont intervenues à la charnière entre le 19^{ème} et le 20^{ème} siècle. La première électrode à hydrogène a été mise au point par Böttger en 1897 et la première électrode de verre par Cremer en 1906 pour effectuer des mesures de pH.

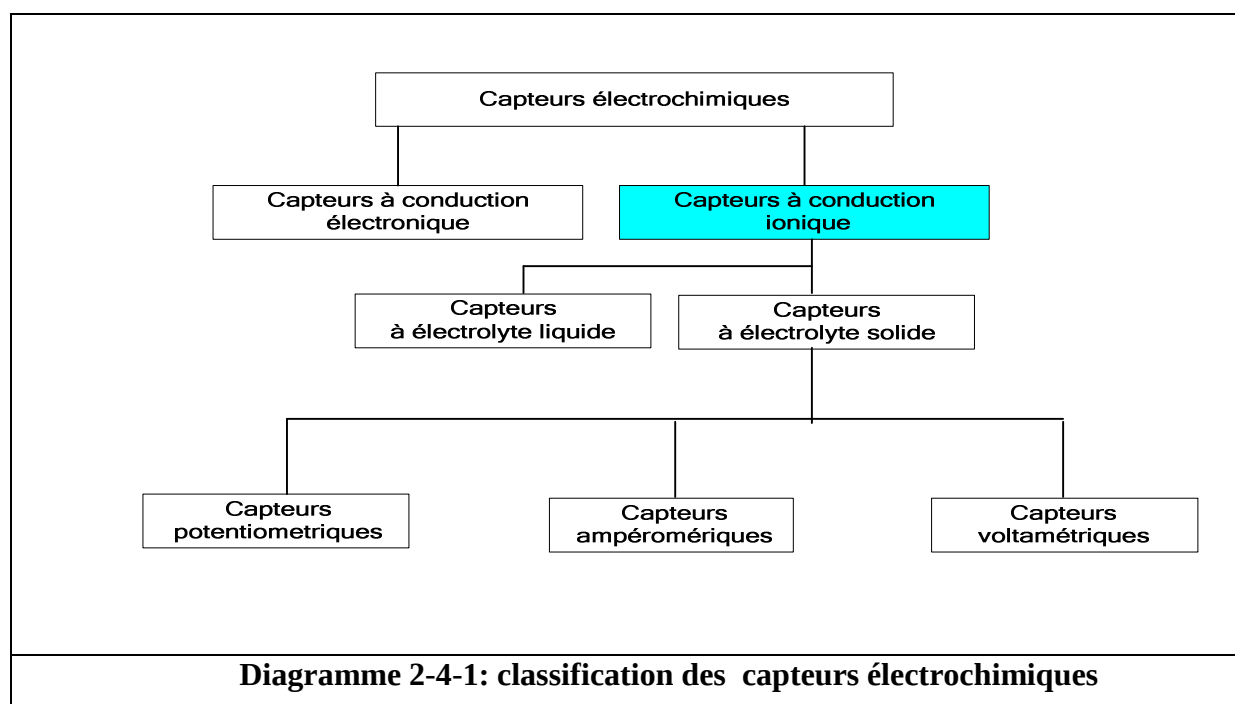
L'éclosion des différentes applications analytiques par des méthodes électrochimiques a eu lieu au 20^{ème} siècle. C'est en 1922 qu'Heyrovsky a découvert et développé la

polarographie. Cette méthode, qui n'est pas décrite dans cet ouvrage car elle sort du cadre fixé, a connu ensuite un développement considérable puisqu'elle permet d'analyser des ultra-traces, de l'ordre de 10^{-12} moles. L^{-1} . Outre l'électrode de pH, il faut signaler l'invention de l'électrode à chlorure par Kolthoff en 1937, puis celle de l'électrode à oxygène dissous par Clark en 1957. Les électrodes sélectives (ISE) ont connu un développement réel avec les travaux de Pungor (1961). L'électrode cristalline à fluorure est née peu de temps après (Frant et Ross, 1966). Le premier biocapteur électrochimique (à glucose) a été conçu par Clark en 1962, sur le modèle du dispositif ampérométrique. Le capteur à oxygène, aujourd'hui très utilisé dans la régulation des moteurs à combustion (senseur Lambda), est issu des travaux fondamentaux de Carl Wagner sur la théorie de la f.é.m. (force électromotrice) dans des cellules à électrolytes solides (1957). Ceux-ci ont permis à Moebius de proposer un capteur à O_2 en 1961. Ce senseur, outre des applications en laboratoire, a tout d'abord été surtout utilisé (et l'est encore) en industrie métallurgique pour contrôler la teneur des aciers fondus. Les transistors à effet de champ ont trouvé une application assez intéressante avec le développement des ISFET (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*), suite aux travaux de Bergveld (1970), et des BIOFET. Par exemple le premier BIOFET sensible à la pénicilline a été mis au point en 1980.

Pour ce qui est du développement industriel de tous ces capteurs, on constate généralement un délai de plusieurs dizaines d'années entre la découverte d'un capteur en laboratoire et son développement industriel. Ceci qui paraît paradoxal dans la mesure où leur configuration est généralement de conception simple. Les raisons de cette lenteur sont en grande partie dues au décalage entre la découverte et les besoins pratiques, mais aussi aux difficultés inhérentes à ce type de capteurs dont les composants sont, par leur fonction, soumis à des milieux parfois agressifs pouvant modifier leurs propriétés et donc leurs caractéristiques. On conçoit assez bien que les études de mise au point des matériaux et des procédés de mise en forme sont plus longues et plus délicates que pour les capteurs physiques.

b-Classification

Un modèle de classification des senseurs électrochimiques est représenté par le diagramme 2-4-1. On peut classer les capteurs électrochimiques suivant la conduction, elle peut être ionique ou électronique. Les capteurs à base de conduction ionique peuvent être classés



suivant l'électrolyte qui peut être liquide ou solide. Enfin pour un même type d'électrolyte on peut classer les senseurs suivant la grandeur à mesurer.

II-4-2 Capteurs à conduction ionique

Il s'agit d'un cas particulier de la famille des capteurs électrochimiques. Le transport de charges est assuré par la migration d'ions (conduction ionique) ou de défauts ponctuels, et non pas d'électrons comme dans les semi-conducteurs.

a-Principe de fonctionnement

Leur principe de fonctionnement est similaire à celui des cellules électrochimiques classiques comme les batteries, accumulateurs etc. Ils sont constitués essentiellement de deux ou trois électrodes et d'un électrolyte comme l'indique la figure 2-4-1.

A l'aide de ces dispositifs, on peut mesurer un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydoréduction de l'espèce à détecter. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de capteurs **ampérométriques** (variation du courant, la tension aux bornes des électrodes étant elle constante), **potentiométriques** (variation de la tension, le courant qui traverse les électrodes étant nul) ou **voltamétriques** (variation du courant en fonction de la variation de la tension). L'électrolyte peut être liquide, gel ou solide.

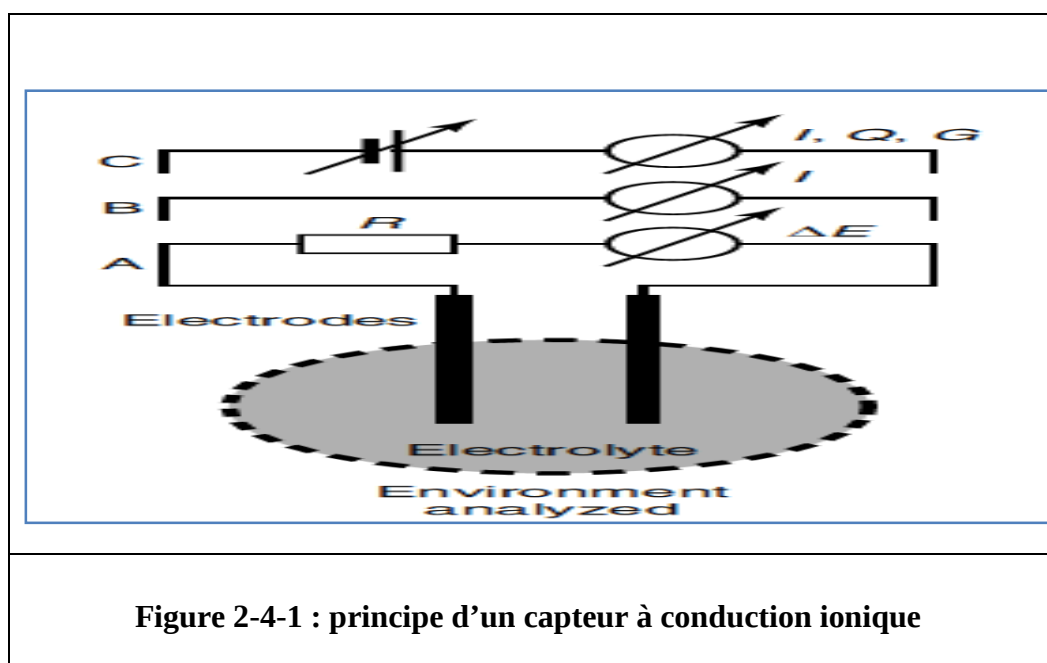


Figure 2-4-1 : principe d'un capteur à conduction ionique

b-Capteurs à électrolyte liquide

Cette catégorie est la plus ancienne de tous les capteurs chimiques, elle est aussi vieille que l'électrochimie.

Le **pH-mètre à électrode de verre** qui est un capteur potentiométrique a été découvert en **1905**.

L'un des premiers capteurs ampérométriques, le **capteur à oxygène de Clark** (qui est utilisé pour mesurer la concentration d'oxygène dans le sang) existe depuis **1950**. Le signal produit par le senseur ampérométrique est un courant électrique dont l'intensité est reliée à la concentration du gaz détecté par les lois de Faraday et du transfert de masse. Ce détecteur a été développé et amélioré, il se présente actuellement sous différentes formes géométriques et son domaine d'application s'est élargi à la détection de CO, oxydes d'azote, H₂S, O₂, glucose et beaucoup d'autres vapeurs.

Au début des années 60 un autre type de capteur ampérométrique plus rapide que celui de Clark comprenant une électrode métallique poreuse couverte d'un film (ou membrane) PTFE (Poly-Tera-Fluoro-Ethylene) a été découvert. Ce capteur est utilisé pour la détection d'oxygène et d'éthane.

Au milieu des années 80 un capteur ampérométrique composé d'une électrode de travail poreuse (souvent en or ou platine) couverte d'une membrane polymère conducteur poreuse (Nafion) fait son apparition sur le marché. Ce capteur conçu au départ pour le contrôle du carburant, a été adapté pour d'autres applications sensorielles.

c- Capteurs à électrolytes solides

Pour plus de robustesse et la miniaturisation, on a remplacé l'électrolyte liquide par un matériau solide à conduction ionique. Les premiers capteurs étaient à base de membranes polymères (Nafion), pour différentes raisons ces derniers ont eu peu de succès. Ils ont été remplacés par des détecteurs à base de matériaux inorganiques dont le plus connu d'entre eux est l'YSZ (Zircone (ZrO_2) stabilisé avec la terre rare (Y_2O_3)).

c1- Capteurs ampérométriques

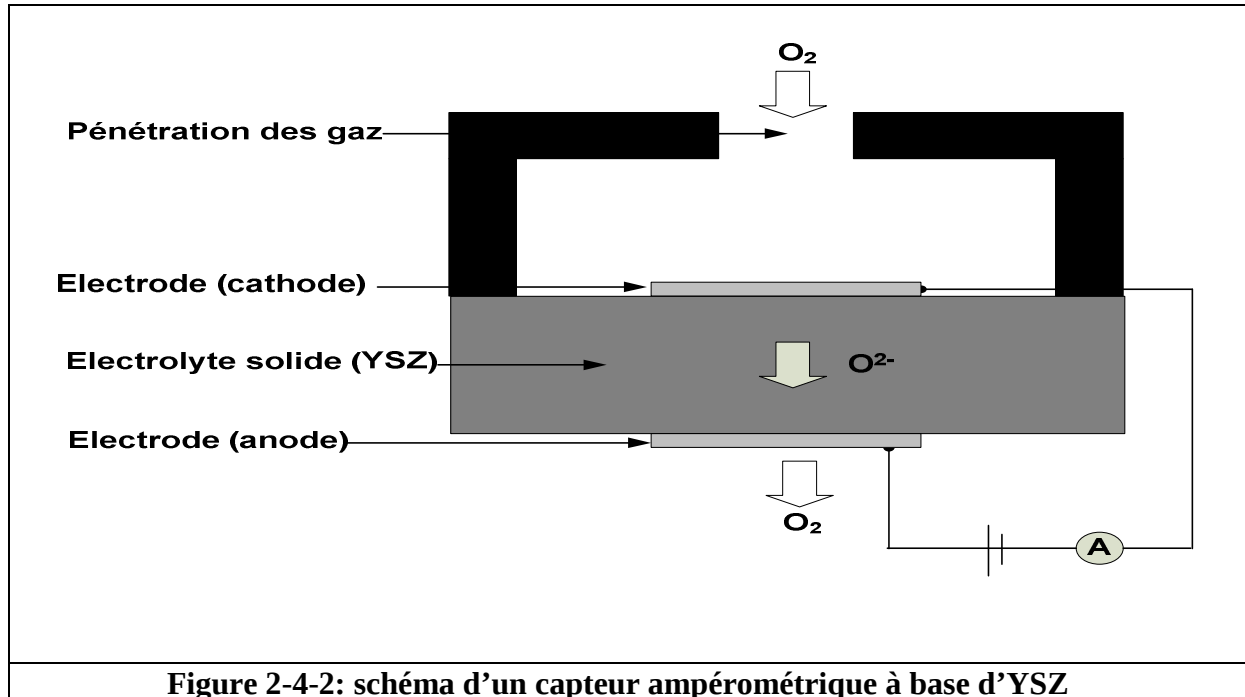
Ce type de capteurs conçus initialement pour la détection d'oxygène peut contrôler non seulement la concentration d'oxygène mais aussi celle d'autres gaz comme NO , NO_2 et le CO_2 . Plusieurs modèles ayant différentes architectures, conceptions et dimensions, utilisant d'autres matériaux solides inorganiques comme électrolyte ont été depuis développés. La figure (2-4-2) représente le schéma d'un capteur ampérométrique à base d'électrolyte YSZ conçu pour la détection d'oxygène. D'après le schéma, les molécules d'oxygènes sont réduites à la cathode :



Les cations d'oxygènes (O^{2-}) traversent l'électrolyte poreux, ils sont oxydés à l'anode, et quittent l'électrode sous une forme gazeuse :



Le taux d'oxygène qui traverse l'électrolyte et par conséquent la sensibilité du capteur dépend de la pression partielle d'oxygène, de la porosité et des dimensions du film sensible,



La relation entre le courant limite et la pression d'oxygène est donnée par

$$I = \frac{n_e \cdot F \cdot D \cdot P_{O_2} \cdot A}{l} \quad (2-4-3)$$

I: Intensité de courant mesurée, F: constante de Faraday, D : constante de diffusion des gaz à travers le film (dépend de la porosité du film), A : surface, l : longueur du film, P_{O₂} : Pression partielle d'oxygène (à déterminer), n_e : nombre d'électrons inclus dans les réactions aux électrodes.

c-2 capteurs potentiométriques

Les capteurs potentiométriques à électrolytes solides les plus connus sont les **capteurs Lambda**. Ce sont des détecteurs d'oxygènes utilisés entre autre pour contrôler le rapport essence/air injecté dans les moteurs à combustion interne.

Le système utilisé pour contrôler la combustion du carburant est représenté par la figure (2-4-3). A la sortie du cylindre de combustion du moteur se trouve un senseur Lambda qui

analyse le contenu en oxygène du gaz d'échappement. Le capteur est relié aux soupapes par une unité de contrôle, dès que l'oxygène dégagé dépasse un seuil alors l'ouverture de la soupape est ajustée automatiquement.

c-2-1- Principe physico-chimique de fonctionnement des capteurs Lambda

Le senseur Lambda est muni d'un électrolyte ZrO_2 , de 2 électrodes l'une interne et l'autre externe. Pour que le film de Zirconium dioxyde se comporte comme un électrolyte (déplacement des particules) il faut le doper avec de la terre rare (symbole chimique Y_2O_3) et le chauffer à une température de 450°C . Le dopant va introduire des défauts dans le cristal de dioxyde Zirconium. Quelques ions Y^{3+} vont remplacer les Zr^{4+} en donnant naissance à des lacunes d'oxygènes, ce qui permet aux cations O^{2-} de se déplacer dans le solide.

La figure suivante représente le principe de fonctionnement de ces capteurs.

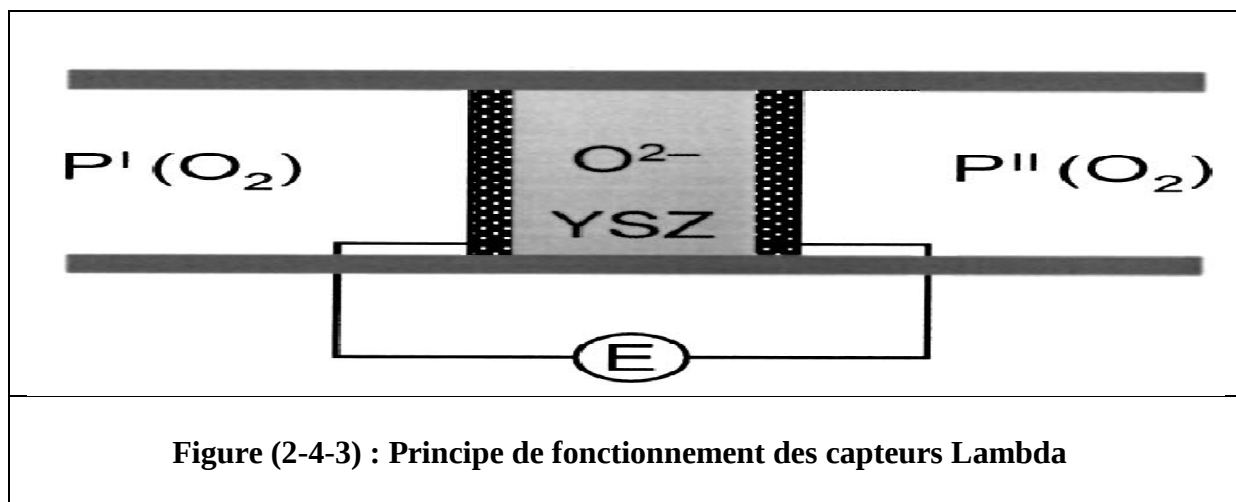


Figure (2-4-3) : Principe de fonctionnement des capteurs Lambda

Le gaz dont on veut mesurer la concentration en oxygène (ici le gaz d'échappement) est mis en contact avec l'une des faces de l'électrolyte l'autre face est elle en contact avec l'air atmosphérique. L'oxygène présent de part et d'autre de l'électrolyte va être adsorbé sous forme d' O^{2-} . Si les pressions $P^{II}(\text{O}_2)$ de l'oxygène dans le gaz d'échappement est différent de la pression $P^I(\text{O}_2)$ de l'oxygène atmosphérique, il y'a création d'une **différence de potentiel électrochimique** entre les deux faces de l'électrolyte, pour compenser cette différence de potentiel des électrons vont se déplacer d'une électrode à une autre d'où la **différence de potentielle E [Volt]** exprimée par la loi de Nernst

$$E [\text{Volt}] = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2(\text{ref})}}{P_{\text{O}_2(\text{test})}} \quad (2-4-3)$$

F = constante de Faraday, R = constante des gaz = 8.32 J.K^{-1} , $P_{\text{O}_2(\text{ref})}$ = pression partielle de l'oxygène dans l'air, $P_{\text{O}_2(\text{test})}$ = pression partielle de l'oxygène dans le gaz à contrôler (gaz d'échappement).

Le même Principe peut être appliqué pour la détection de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau en utilisant comme électrolyte l'oxyde pérovskite SrCeO_3 . D'autres électrolytes solides peuvent être utilisés pour la détection de CO_2 , CO , NO_x , SO_x et des hydrocarbures.

II-5 Capteurs MOSFET

Dans les années 70 a commencé l'ère des capteurs chimiques ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor). L'idée d'utiliser le transistor MOS avec la grille métallique isolée comme un capteur chimique a été proposée par un scientifique hollandais P.Bergveld. Actuellement, de nombreux articles ont été consacrés au développement de différents types de ChemFETs: MOSFET, ISFET (ion sélective field effect transistor), EnFET (Enzyme modified Field Effect Transistor), ImmunoFET, BioFET etc.

Les principaux atouts de ces capteurs chimiques sont leur compatibilité avec les micro-technologies, donc, la production en masse à bas coût, leur simplicité d'utilisation, leurs faibles dimensions et leur caractère générique.

Principe de fonctionnement du capteur MOSFET

Dans un substrat silicium de dopage P (cas d'un MOSFET canal N) sont implantées deux zones de dopage N formant le drain et la source et auxquelles sont appliquées des électrodes métalliques. La zone centrale située entre drain et source est le canal ; une fine couche isolante (SiO_2) surmonte le canal et la métallisation qu'elle porte constitue l'électrode grille (gate) qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du canal.

Cette structure est normalement bloquée : aucun courant ne peut traverser le canal entre source et drain car, quelle que soit la différence de potentiel appliquée à ces deux zones, au

moins l'une des jonctions P-N est polarisée en inverse. L'application entre grille et source d'une tension V_G positive tend à repousser les trous majoritaires et à attirer, dans la zone située sous la grille, des électrons porteurs minoritaires du substrat P. Lorsque $V_G > V_T$ (V_T tension de seuil), la densité d'électrons devient supérieure à la densité des trous et un canal de type N se forme, assurant la continuité entre drain et source : la circulation d'un courant I_D entre source et drain devient possible. Le courant I_D est fonction des tensions V_G et V_D (entre drain et source). Le principe de détection est basé sur la variation du potentiel grille source (V_G) en fonction de la concentration de l'espèce à détecter grâce à la couche sensible déposée sur la grille du transistor.

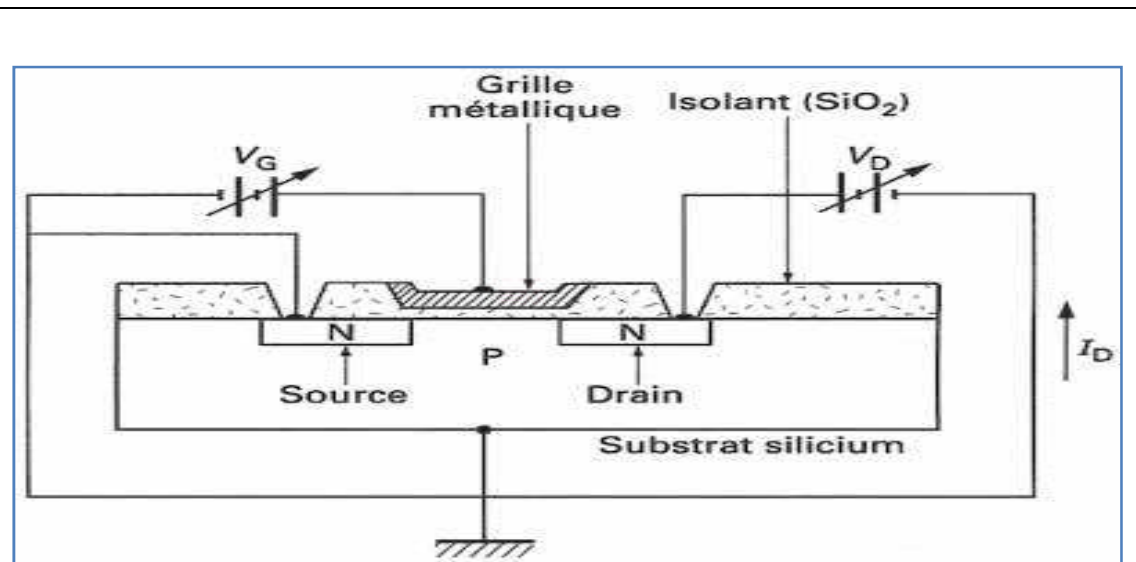


Figure 2-5-1 : principe d'un capteur à base de MOSFET [Jaf 11 P]

II-6 Capteurs résistifs semi conducteurs

II-6-1 Introduction

L'idée d'utiliser un matériau semi-conducteur comme élément sensible au gaz vient de M.Brattain et M. Barden en 1952 avec des matériaux tels que le Germanium. Plus tard, Seiyama a démontré l'effet de la sensibilité au gaz sur des oxydes métalliques. Taguchi commercialise finalement les premiers capteurs de type semi-conducteur dans les années 1970. Le TGS (Taguchi Gas Sensors) est toujours commercialisé par la société Figaro, mais bien d'autres capteurs sont disponibles sur le marché (Microsens, FIS, UST, MiCS, Capteur etc.).La recherche de structures capteurs visant à la détection de diverses espèces telles que les COV (Composés Organiques Volatils), les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, l'ozone, a connu un engouement récent au sein des Laboratoires de Recherches Universitaires mais aussi industriels. La plupart sont des capteurs résistifs constitués d'une couche mince de matériaux semi-conducteurs dont la concentration en porteurs de charges est modulée par la quantité de gaz en présence qui en injecte, ou en piège, à partir de la surface exposée à l'environnement gazeux. Les avantages majeurs de ces capteurs sont : leur grande simplicité de mise en œuvre, leur réalisation potentielle au moyen des technologies classiques de la micro électronique, ainsi que leur insertion aisée au sein d'unités de traitement du signal installées en aval. Certains de ces capteurs en sont à une phase de recherche, d'autres sont en voie d'industrialisation, d'autres encore sont commercialisés. Cependant, nombreux sont ceux qui présentent de préjudiciables dérives des réponses dans le temps. La totalité ne sont pas sélectifs à un gaz en particulier mais présentent plutôt une sélectivité qualifiée de « catégorielle », c'est-à-dire associée aux gaz de propriétés chimiques voisines. Afin de pallier à ce manque de sélectivité, de nombreuses recherches ont porté sur l'emploi d'une matrice de capteurs présentant des sensibilités catégorielles suffisamment différentes vis-à-vis d'un gaz donné afin de procéder à une discrimination au moyen de traitements informatiques des données métrologiques.

II-6-2 Classification

Les matériaux semi-conducteurs mis en œuvre pour des détections sensorielles sont de natures diverses, on distingue

a- Les semi-conducteurs moléculaires

Les semi-conducteurs moléculaires de la famille des phtalocyanines métalliques dont la sensibilité est très forte vis-à-vis des gaz oxydants, (et en particulier des gaz oxydants forts tels que le dioxyde d'azote, l'ozone, le chlore) ainsi que leur quasi insensibilité aux gaz réducteurs (tels que l'ammoniac). Cette sensibilité catégorielle constitue une forme de sélectivité aux gaz et fait de ces matériaux des candidats intéressants pour la détection des espèces O_3 et NO_2 en milieu environnemental. Outre cet aspect, un des intérêts majeurs de ce type de semi-conducteur consiste en la simplicité de leur technologie conduisant à la réalisation de structures micro-électroniques.

b- Les oxydes métalliques

b 1- Les oxydes métalliques simples

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques simples tel que le dioxyde d'étain possèdent une technologie qui est actuellement bien maîtrisée. Des structures se présentant sous la forme d'échantillons frittés et poreux sont produites industriellement et commercialisées depuis plusieurs années, en particulier par la société japonaise FIGARO. Différentes évolutions de ce type de capteurs sont apparues sur le marché. La société suisse MiCS propose des versions en couches minces déposées sur substrat silicium avec chauffage intégré permettant la miniaturisation de l'ensemble, et, donc une diminution de la puissance consommée qui est de l'ordre de quelques centaines de mW.

b2 Les oxydes métalliques composés (ou pérovskites)

Les pérovskites sont des oxydes métalliques ayant une composition AXO_3 , où A peut être un métal à deux valences (+2), X représente le titane, le niobium et le fer. Parfois le A et le X peuvent être la combinaison de deux ou plusieurs éléments. Les pérovskites oxydes forment un groupe de céramique industrielle qui possède des propriétés très intéressantes pour la détection sensorielle.

c- Les matériaux semi- conducteurs -nitrides (GaN, AlN et InN), et carbides (SiC)

Les dernières années des nouveaux matériaux semi-conducteurs sont apparues dans

l'industrie de l'électronique et la microélectronique. Ces matériaux ont la caractéristique de posséder une zone interdite très large (Wide-Bandgap Semiconductors (WBSs)) et leurs applications dans les lasers UV et en photonique les rend très intéressants.

Parmi ces matériaux on peut citer le silicium carbide (SiC) le gallium nitride (GaN) et le diamant. Vu leur conductivité thermique très haute, leur efficacités dans les processus électroniques et leur stabilité, leur utilisation pour des applications sensorielles est devenu intéressante.

d- Les composites

Les matériaux composites proviennent de la combinaison de deux ou plusieurs matériaux. Un extrait des matériaux composites utilisés comme films sensitifs des détecteurs résistifs est représenté dans le tableau 2-6-1

Matériaux composites	Gaz détectés	Références
Oxyde métallique/ oxyde métallique		
SnO ₂ -Co ₃ O ₄	CO et H ₂	[Cho 04 P]
TiO ₂ -ZrO ₂	Humidité	[Kuy 08 P]
CuO-SnO ₂	H ₂ S, alcool, CH ₂	[Zho 03 P]
Pérovskite/ oxyde métallique		
BaTiO ₃ -CuO	CO ₂	[Her 07 P], [Her 08 P]
Oxyde métallique /polymère conducteur		
polyaniline/SnO ₂	Ethanol, acétone	[Gen 07 P]
Phthalocyanine/polymère conducteur	NO ₂	[Rad 02 P]
Carbone noire / polymer conducteur	Mélanges gazeux	[Sis 03 P], [Bur 02 P]
Tableau 2-6-1 : Composites utilisés comme films sensitifs des capteurs résistifs		

II-6-3- caractéristiques des capteurs résistifs

Les capteurs étant des composants intégrés dans des chaînes de mesure ou des boucles de régulation. Ils doivent répondre à un certain nombre de critères qui sont liés aux qualités demandées, assez générales à tout type de composants, par contre d'autres sont propres à leur fonction de mesure (caractéristiques métrologiques):

a-Caractéristiques métrologiques

Certaines caractéristiques des capteurs électrochimiques, en général, et des capteurs résistifs, en particulier, sont importantes à connaître pour en faire une bonne utilisation. Quand elles ne sont pas données par le constructeur, l'utilisateur doit les déterminer, essentiellement dans des conditions proches de leur emploi spécifique.

a1- Signal de mesure

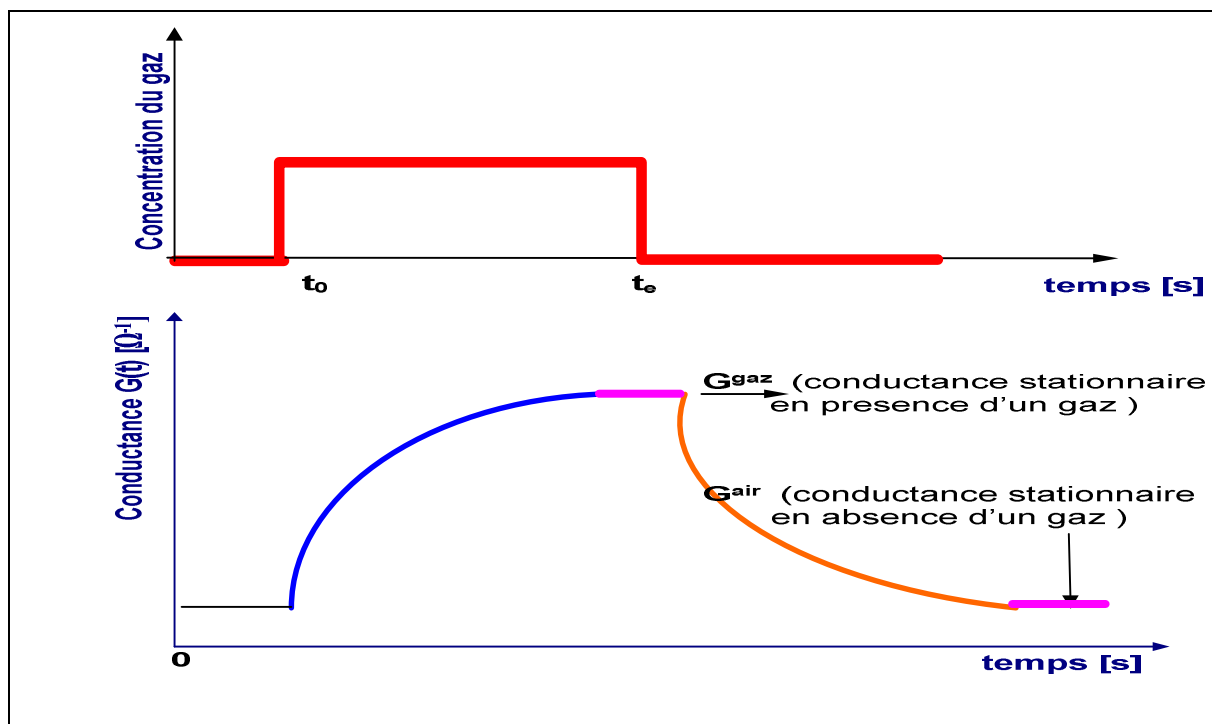


Figure (2-6-1) : Signal de mesure d'un capteur résistif

Pour le cas des capteurs résistifs, en général, la grandeur mesurée est la conductance (ou résistance) en fonction du temps, comme l'indique la figure (2-6-1) ci-dessus.

Un capteur résistif possédant une conductance initiale G^{air} au temps $0 < t < t_0$, est mis au temps t_0 en contact avec un gaz. L'équilibre thermodynamique s'établit après un temps égal à $t_{\text{eq}} - t_0$, le capteur possède alors la valeur maximale de conduction G^{gaz} , si on évacue le gaz au temps t_e , le senseur se comporte d'une manière réversible, il y'a désorption des particules gazeuses détectées et la conduction reprend sa valeur initiale G^{air} .

a-2 Fonction sensorielle

La fonction sensorielle est la grandeur du détecteur utilisée pour évaluer les concentrations, pressions ou autres variables d'un gaz. La fonction sensorielle d'un capteur qui est mit en contact avec un gaz dont le nombre de mûles est n est souvent exprimée par la conductance relative $g(n)$. Dans ces conditions on a :

$$g(n) = \frac{G^{\text{gaz}}(n)}{G^{\text{air}}} \quad (2-6-1)$$

où G^{gaz} est la valeur stationnaire de la conductance et du capteur placé sous une concentration d'un gaz donnée, G^{air} est la valeur de la conductance du capteur placé sous air synthétique. La conductance relative est la fonction la plus utilisée pour les évaluations sensorielles, néanmoins on peut utiliser d'autres fonctions qui sont résumées dans le tableau (2-6-2).

Fonctions	Symboles
Résistance ou conductance	$R^{\text{gaz}}, G^{\text{gaz}}$
Résistance ou conductance différentielle	$R^{\text{gaz}} - R^{\text{air}}, G^{\text{air}} - G^{\text{gaz}}$
Résistance ou conductance relative	$R^{\text{gaz}}/R^{\text{air}}, G^{\text{gaz}}/G^{\text{air}}$
Résistance ou conductance relative fractionnelle	$(R^{\text{gaz}} - R^{\text{air}})/R^{\text{air}}, (G^{\text{air}} - G^{\text{gaz}})/G^{\text{air}}$
Résistance normalisée	$R^{\text{gaz}} / \sqrt{\sum (R^{\text{gaz}})^2}$
Logarithme de la résistance ou de la conductance	$\log R^{\text{gaz}}, \log G^{\text{gaz}}$
Tableau (2-6-2) : fonctions sensorielles des senseurs résistives	

a-3 Sensibilité du senseur résistif

Généralement la sensibilité est liée à la loi de réponse du signal en fonction du mesurande et correspond à sa dérivée, si la fonction sensorielle est représentée par X et le paramètre d'entrée est le nombre de m³les n du gaz on obtient (réf [Cam L 05] [Schl 02 TD]):

$$S = \frac{dX}{dn} \quad (2-6-2)$$

dn est la variation du nombre initial de m³les du gaz, X est dans le cas d'un senseur résistif soit une résistance soit une conductance.

a-4 Sélectivité

C'est une caractéristique essentielle pour un capteur chimique, quel que soit le mode de transduction, et qui est propre à la nature même de cette famille de capteurs. On ne rencontre pas vraiment d'équivalence dans le domaine des capteurs physiques. Un capteur chimique est très rarement destiné à être utilisé en présence d'un seul analyte (espèce chimique *cible*, ou *principale*), mais il est souvent mis en contact avec un mélange d'espèces. Lorsque celles-ci peuvent donner un signal de sensibilité, on les appelle des interférents. L'influence des interférents s'ajoute aux paramètres d'influence (température, pression, convection...). Elle est propre aux phénomènes d'interface entre la surface de l'élément sensible du capteur et le milieu analysé.

La sélectivité est définie comme l'aptitude d'un capteur à reconnaître une espèce parmi les autres et à donner un signal quantitatif non-perturbé. Même si des recherches sont conduites pour améliorer la sélectivité, par utilisation de matériaux spécifiques, il y a toujours une interférence aussi faible soit-elle. Il est donc nécessaire de caractériser ce phénomène. Pour cela on définit des coefficients dits *de sélectivité*. Pour une espèce principale j et des interférents (1,2, ... j-1, j+1,...n) on peut écrire une loi prenant le phénomène en compte sous la forme (réf [Iva 04 P], [Iva 05 P], [Iva 06 P])

$$S_{ij}^e = X_{ij} / \sum_{j=1}^n X_{ij} \quad (2-6-3)$$

S_{ij}^e est la sélectivité du senseur i pour l'espèce j en présence de n-1 interférents. X_{ij} est la réponse partielle du senseur i quand il agit sur la composante j du mélange. Dans ce mémoire ainsi que dans les travaux d'Ivanov X_{ij} est représenté par la conductance partielle relative g_{ij} , on a :

$$X_{ij} = g_{ij} = \frac{G_{ij}}{G^{air}} = \frac{R^{air}}{R_{ij}} \quad (2-6-4)$$

G_{ij} et R_{ij} sont les conductances et les résistances partielles du senseur i quand il agit sur la composante j du mélange.

D'autres auteurs (réf [Schl 02 TD],[Cam L 05]) ont utilisé un coefficient de sélectivité CS donnée par

$$CS = \frac{C_j}{C_{int}} \quad (2-6-5)$$

pour définir la sélectivité d'un senseur donné par rapport à un gaz j.

C_j est la concentration de la substance à déterminer et C_{int} est la concentration du gaz interférant, elle doit satisfaire la condition suivante :

$$S(C_j) = S(C_{int}) \quad (2-6-5a)$$

où $S(C_j)$ et $S(C_{int})$ sont les sensibilités du senseur aux concentrations C_j et C_{int} .

Afin d'améliorer la sélectivité des capteurs à gaz à base d'oxydes métalliques, S. Morrison répertorie les méthodes les plus connues et les plus exploitées à savoir :

- Ajout d'élément catalytique : le catalyseur dispersé va favoriser la détection sélective d'un gaz en augmentant sa vitesse de réaction à la surface de l'oxyde au détriment d'autres réactions.
- Programmation en température : il a été montré que les courbes de conductance G en fonction de la température T présentent des maxima dont la position dépend de la nature du gaz et dont l'intensité dépend de la concentration de ce gaz. La sélectivité peut être partiellement résolue en utilisant un capteur cyclé en balayage de température.

- Ajout d'adsorbant en surface : le dépôt d'un agent adsorbant spécifique au gaz cible en surface de l'oxyde va conduire localement à une augmentation de sa concentration. L'effet du gaz est amplifié comparé aux autres composés non piégés par l'adsorbant. Des sels hygroscopiques sont par exemple utilisés pour concentrer l'eau dans les capteurs d'humidité.
- Utilisation des membranes : Il s'agit, ici, d'empêcher chimiquement ou physiquement l'interaction d'un gaz pouvant interférer avec la surface du matériau sensible en interposant une barrière chimique ou physique entre le gaz et l'oxyde métallique.
- Evaluation des données expérimentales d'un multi senseur à l'aide de méthodes statistiques et mathématiques (PCA, PLS, Réseaux de neurones etc.) : c'est la procédure la plus utilisée jusqu'à présent.

a-5 Réversibilité

Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans le cas contraire on parle d'empoisonnement de la couche sensible.

a-6-Stabilité – Fidélité

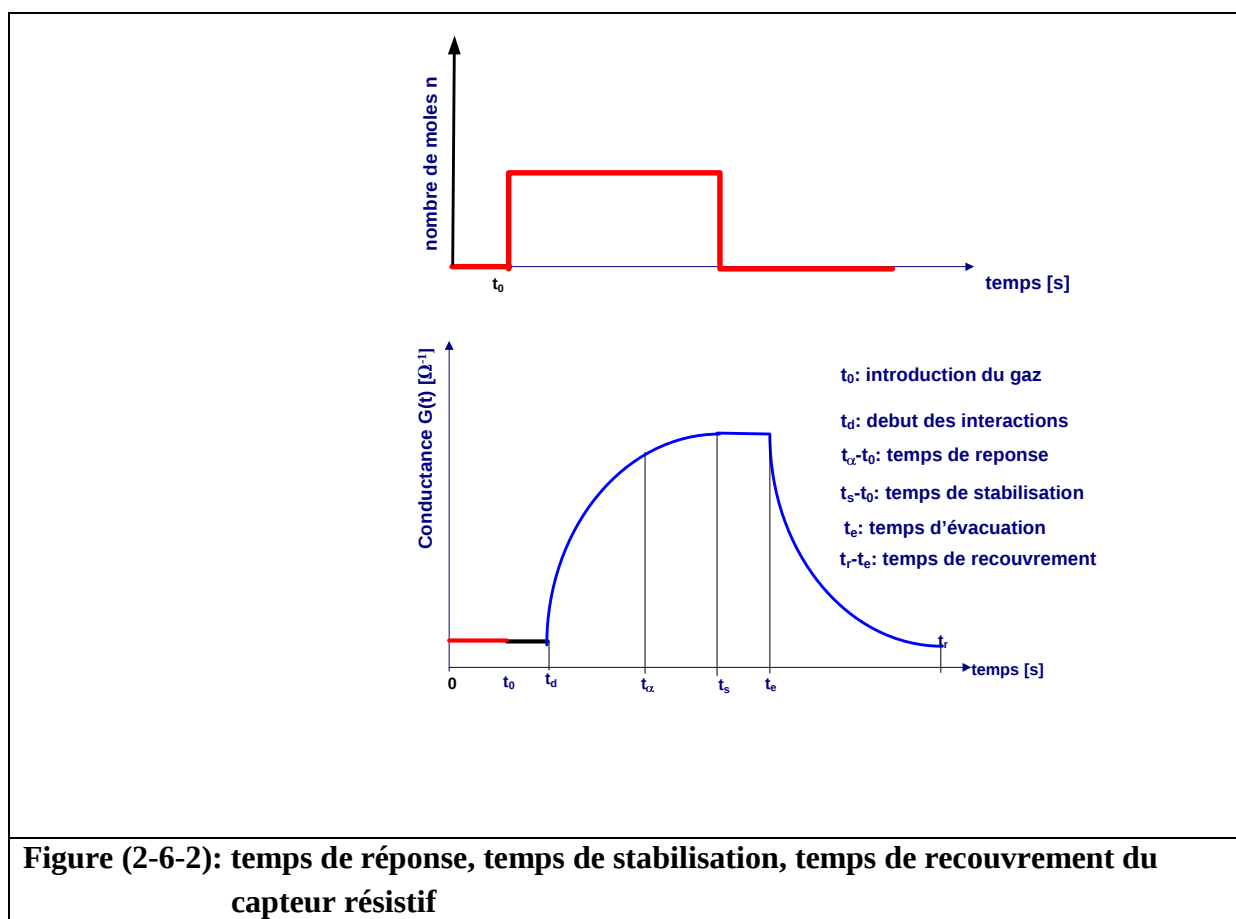
La notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelles. Ces dérives sont détectées par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau. Ces dérives peuvent avoir plusieurs origines telles que les variations des conditions ambiantes, les changements d'état de la surface du capteur ou l'instabilité de cette surface, ou encore externes à la couche sensible telle que l'activation des potentiels appliqués et variation de la température de fonctionnement due à la variation de chauffage. On définit deux types de dérives : les dérives à court terme (fidélité) et les dérives à moyen et long terme. Ces dernières indiquent un vieillissement de la couche sensible.

a-7 Gamme de sensibilité, limite de détection

La gamme de sensibilité est importante à connaître au niveau des utilisations. Celle des faibles valeurs est essentielle pour les applications analytiques. On peut définir les limites (hautes et basses) de détection lorsque le signal s'éloigne de la réponse théorique à un écart ε près. C'est la définition que tend à adopter l'utilisateur.

a -8 Temps de réponse, temps de stabilisation, temps de recouvrement

On introduit au temps t_0 n moles d'un gaz à l'intérieure d'un récipient contenant un senseur résistif et on mesure la variation de la réponse (conductance G) en fonction du temps comme l'indique la figure (2-6-2). Le gaz met un temps ($t_d - t_0$) pour entrer en interaction avec le film sensitif du senseur. Après un temps t_α , le capteur aura délivré une certaine proportion α de la pleine amplitude du signal. Cette proportion α doit être précisée dans sa définition, par exemple 90 ou 99 %, auquel cas, on le note $t_{0,9}$ ou $t_{0,99}$, sans quoi la notion reste vague et pseudo quantitative.



La réponse du senseur se stabilise après un temps t_s (temps de stabilisation). On évacue le gaz au temps t_e . Le temps de recouvrement ($t_r - t_e$) est alors le temps nécessaire au capteur pour retrouver la valeur initiale stabilisée après l'évacuation du gaz.

b-Critères de qualités spécifiques

De façon générale, le coût des capteurs est un critère essentiel à leur développement et à leur intégration en grand nombre dans les systèmes, mais outre ce critère quasi général à tout objet manufacturé, les capteurs chimiques doivent souvent répondre à d'autres contraintes plus spécifiques :

- un faible besoin énergétique du système électronique associé délivrant le signal électrique. Ce critère est crucial pour les systèmes embarqués.
- Un faible encombrement. Une installation ne dispose pas toujours d'espace libre, de plus la présence d'un capteur trop encombrant constitue une gêne à l'écoulement du fluide. Dans les applications biomédicales, ce critère est essentiel, plus spécialement pour les mesures *in vivo*.
- Une liberté de positionnement. L'intégration dans une canalisation doit pouvoir se faire sans trop de contraintes de positionnement, des modifications deviennent alors nécessaires.
- La robustesse. Une éventuelle fragilité demande certaines précautions qui peuvent en écarter l'utilisation pour des raisons économiques ou de sécurité (on conçoit aisément qu'une électrode de verre ne doit pas se briser dans un produit alimentaire).
- Une longue durée de vie. L'idéal est que la durée de vie du capteur soit supérieure à celle de l'objet où il est intégré, ou qu'elle soit bien adaptée au cadre des révisions régulières. Pour le secteur automobile, on peut envisager un changement de capteur périodique lors de révisions, mais pour une machine à laver ou toute autre application domestique, cela devient plus délicat. Il faut alors que le test de viabilité soit simple et que le changement soit très facile.
- Une bonne résistance aux traitements thermiques, aux agents détergents et une bio-compatibilité pour certaines applications (*in vivo* mais aussi *in situ* dans des sites aquatiques). Ces derniers critères sont souvent limitatifs pour des applications environnementales mais aussi, et surtout, biomédicales et agroalimentaires où une stérilisation peut s'avérer nécessaire. Le choix des matériaux constitutifs est alors très important.

II-7 Capteurs Optiques

L'évolution de la technologie de la détection optique nous permet aujourd'hui de mesurer presque toutes les grandeurs physiques et chimiques d'intérêt. Nous en déduisons que le panorama des capteurs à gaz optique est très large et diversifié. On distingue :

les capteurs optochimiques : capteurs optiques infrarouge, capteurs à base de fibres optiques
Les capteurs optobiologique : capteurs à plasmon de surface. On va décrire dans ce qui suit les capteurs à base de fibres optiques.

II-7-1 Capteurs à base de fibres optiques

Les années 70 ont été marquées par le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. Grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Le capteur à fibre optique contient trois parties: émetteur (laser, LED..), optrode et détecteur . L'optrode est la partie principale du capteur, elle sert d'indicateur de niveau de changement des propriétés optiques (absorption, fluorescence, intensité, réflexion,etc...).

Une large gamme d'espèces chimiques peut être mesurée en utilisant ces capteurs à fibre optique (pH, pCO₂, pNH₄, glucose, sodium, cations des métaux...). Néanmoins, les capteurs à fibre optique restent toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels. En outre, la connectique associée est complexe, ils sont perturbés par la lumière naturelle ainsi que par les défauts dans les fibres (épissures, cisaillement) généralement difficilement détectables.

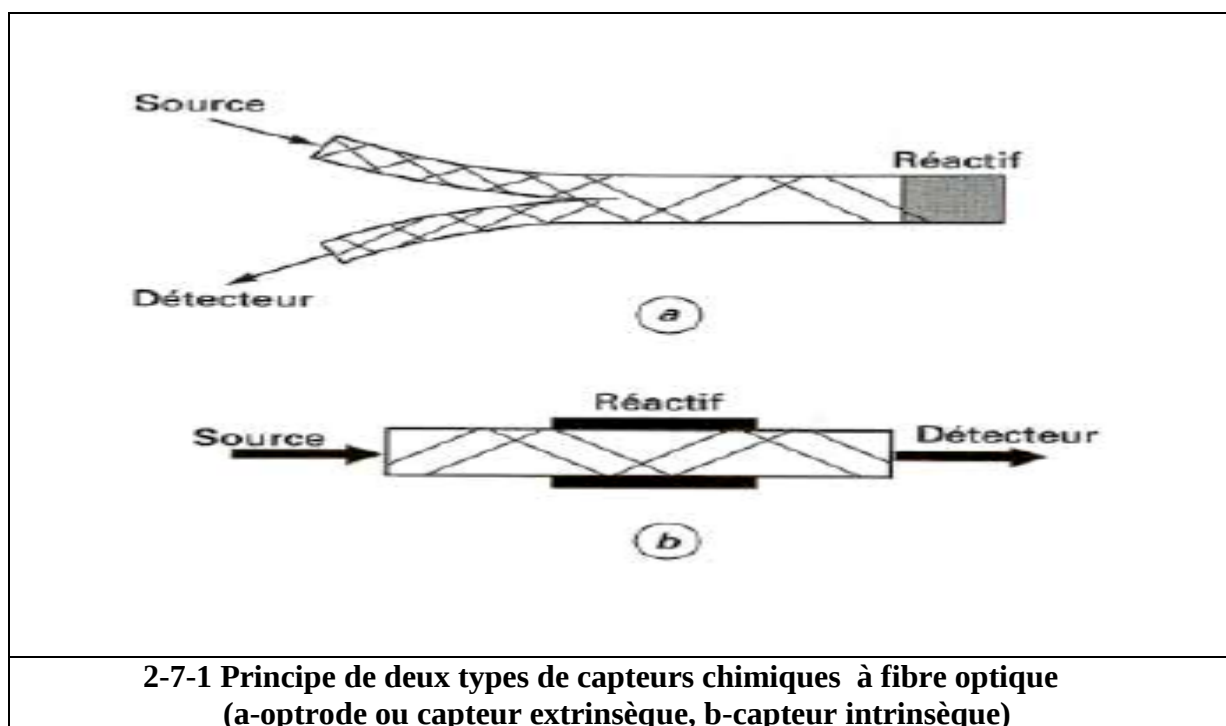
a- Principe des capteurs à fibres optiques réf [Jaf 11 P]

Ils utilisent des fibres optiques conçues initialement pour les réseaux de télécommunications ou des guides optiques intégrés. Dans ce type de capteur, seuls la source et le détecteur sont alimentés électriquement, c'est la lumière qui est modifiée par l'espèce chimique de reconnaissance. On fonde de grands espoirs dans ce type de capteur pour la détection déportée

dans des endroits dangereux (explosifs, radioactifs...), ainsi que dans des endroits avec de fortes perturbations électromagnétiques. La figure 2-7-1 présente les deux principaux schémas de capteurs chimiques ou biochimiques à fibre optique.

Sur la figure 2-7-1 a, le matériau spécifique se trouve au bout des fibres, c'est en général une substance dont l'absorption varie en présence de l'espèce à détecter ou qui présente des propriétés de fluorescence ou de phosphorescence qui sont modifiées en présence de l'espèce à détecter. Une fibre amène la lumière excitatrice, une seconde fibre transporte le signal émis par le matériau spécifique à une longueur d'onde qui peut être celle de la lumière excitatrice (absorption) ou qui peut être différente (fluorescence, phosphorescence). Ce type de capteur est appelé opt(r)ode (ou capteur extrinsèque).

Sur la figure 2-7-1 b, le matériau spécifique constitue la gaine de la fibre ; il s'agit en général d'un polymère ayant des propriétés d'absorption spécifique pour le gaz à détecter. Le gaz adsorbé modifie l'indice optique du matériau spécifique et la puissance lumineuse transmise par la fibre. Cette configuration se prête bien à l'intégration dans un système interférentiel soit par un montage avec fibres, soit par intégration sur verre ou silicium (interféromètre de Mach-Zehnder).



**2-7-1 Principe de deux types de capteurs chimiques à fibre optique
(a-optrode ou capteur extrinsèque, b-capteur intrinsèque)**

Ce système différentiel permet de s'affranchir de nombreuses interférences dont la température. Le matériau spécifique servant de gaine optique doit être choisi avec certaines propriétés optiques (transparence, indice optique dans une certaine gamme) et des propriétés de reconnaissance moléculaire (matériaux pour la chromatographie en phase gazeuse). De nombreux systèmes sont en cours d'étude en particulier pour la détection des hydrocarbures, et des hydrocarbures halogénés.

II-8- Capteurs thermiques

C'est une classe de senseurs qui utilise les échanges de chaleur entre la couche sensitive du capteur et le gaz à détecter pour déterminer sa concentration, on distingue trois types de capteurs thermiques.

II-8-1 Capteurs catalytiques (ou pellistor)

Ces capteurs sont destinés à la détection des gaz combustibles en faible quantité dans l'air, ces gaz étant oxydés au contact d'un catalyseur de combustion chauffé. Ils sont donc essentiellement utilisés pour des opérations de surveillance, d'alerte. Le principe de ces capteurs est présenté sur la figure 2-8-1. Un fil de platine est noyé dans une pastille d'oxyde fritté ($\text{ThO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$) de taille 1 mm, recouverte d'un catalyseur poreux de combustion, généralement à base de platine ou de palladium. Le fil de platine sert à la fois à maintenir, par effet Joule, le capteur à une température convenable (600°C) et à mesurer (par son augmentation de résistance ΔR) l'élévation de température qui accompagne la combustion. Ce

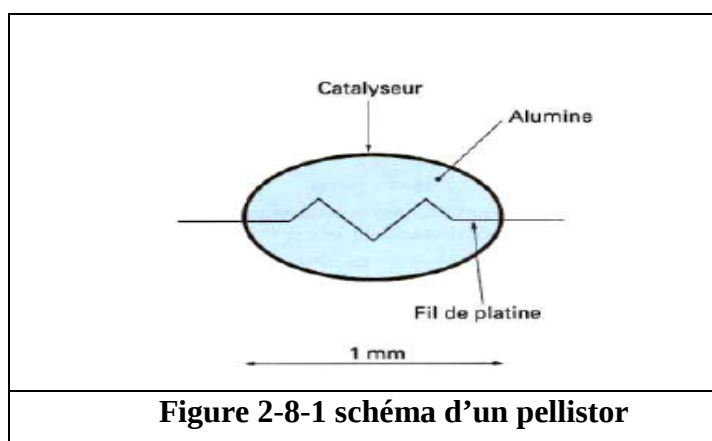


Figure 2-8-1 schéma d'un pellistor

capteur est simple dans sa conception, de petite taille, de faible coût ; la mesure est réalisée au pont de Wheatstone. Il manque de sélectivité et sa sensibilité est relativement faible (quelques pourcent). La durée de vie de ce capteur est limitée par l'empoisonnement du catalyseur.

II 8-2 - Thermistor

Ce capteur détecte des petites variations de températures dues à des réactions chimiques avec le gaz à analyser. Il est utilisé entre autre pour déterminer les concentrations de l'urée et du glucose.

II 8-3 – Capteurs à conductivité thermique

Ces capteurs basés sur la conductibilité thermique du gaz à mesurer, dans lesquels la mesure est une simple variation de température d'un capteur chauffé, par le fait du gaz environnant. Ces capteurs qui n'impliquent aucune réaction chimique ni aucune combustion peuvent être utilisés pour détecter le méthane, les gaz naturels inertes, tel le CO₂ et divers mélanges binaires.

II-9 Références Bibliographiques

(C : conference , CR: compte rendu, L:livre ou chapitre d'un livre, P : publication)

[Alb 00 P] Keith J. Albert, Nathan S. Lewis, Caroline L. Schauer, Gregory A. Sotzing, Shannon E. Stitzel, Thomas P. Vaid, and David R. Walt, Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays, *Chem. Rev.* 2000, 100, 2595-2626

[Bra ++CR] O. Brandt , MEMS Sensors and Actuators, Montana State University

[Bur 02 P] Michael C. Burl, Brian C. Sisk, Thomas P. Vaid, Nathan S. Lewis, Classification performance of carbon black-polymer composite vapor detector arrays as a function of array size and detector composition , *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 130–149

[Cam 05 L] Karl Cammann, Bernd Ross, Andreas Katerkamp, Jörg Reinbold, Bernd Gründig, Reinhard Renneberg, Chemical and Biochemical Sensors, Book chapter, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[Cap 03 P] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, A. M. Taurino , solid state gas sensors : state of the art and future activities, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 5, 2003, p. 1335 - 1348 (Invited Paper)

[Cha 93 P] S.C.Chang , J.R.Stetter , S.C.Cha, Amperometric sensors , a review *Talanta*, Vol. 40, No. 4, pp. 461-477, 1993

[Che 99 P] J. Cheeke, Z. Wang, *Sens. Actuators B* 59 (1999) 146.

[Cho 04 P] U.-Sung Choi, Go Sakai, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, Sensing properties of SnO₂–Co₃O₄ composites to CO and H₂, *Sensors and Actuators B* 98 (2004) 166–173

[Cli 03 CR] Clifford K. Ho, Lucas K. McGrath, Chad E. Davis, Michael L. Thomas, Jerome L. Wright, Ara S. Kooser, and Robert C. Hughes, Chemiresistor Microsensors for In-Situ Monitoring of Volatile Organic Compounds: Sandia National Laboratories , sep 2003

[Dor 01 P] L. Dorozhkin, I. Rozanov, *J. Anal. Chem.* 56 (2001) 399.

[Elo 06 P] Cesar Elosua, Ignacio R. Matias, Candido Barriain and Francisco J. Arregui, Volatile Organic Compound Optical Fiber Sensors: A Review, *Sensors* 2006, 6, 1440-1465

[Eis 01 P] I. Eisele , T. Doll , M. Burgmair , Low power gas detection with FET sensors, *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 19-25

[Fab ++ CR] Pierre Fabry¹, Chantal Gondran², Aspects généraux sur les senseurs à gaz, ¹Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et Interfaces, UMR CNRS, INP-Grenoble, UJF. ²Département de Chimie Moléculaire, UMR CNRS, UJF

[Fou 05 P] J. Fouletier , Gas analysis with potentiometric sensors a review ? Sensors and Actuators, 3 (1982/83) 295 - 314

[Fox 89 P] Ch. Fox, J. Alder, Analyst 114 (1989) 997.

[Gen 07 P] Lina Geng, Yingqiang Zhao, Xueliang Huang, Shurong Wang, Shoumin Zhang, Shihua Wu , Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route , Sensors and Actuators B 120 (2007) 568–572

[Goe 98 P] Wolfgang Goepel, Chemical imaging: II. Trends in practical multi parameter sensor systems , Sensors and Actuators B 52 (1998) 125–142

[Goe 98 P] Wolfgang Goepel , Goetz Reinhardt, Martin Roesch , Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors Solid State Ionics 136–137 (2000) 519–531

[Gra 93 P] J. Grate, S. Martin, R. White, Anal. Chem. 65 (1993) 940 part I, 987 part II.

[Gro 07 P] [10] T. Gronewold, Anal. Chim. Acta 603 (2007) 119.

[Her 07 P] J. Herran , Gemma. Garcia Mandayo, I. Ayerdi, E. Castano, Physical behaviour of BaTiO₃–CuO thin film under carbon dioxide atmosphere, Sensors and Actuators B 127 (2007) 370–375

[Her 08 P] J. Herran , Gemma. Garcia Mandayo, I. Ayerdi, E. Castano, Influence of silver as an additive on BaTiO₃–CuO thin film for CO₂ monitoring, Sensors and Actuators B 129 (2008) 386–390

[Ito 08 P] Toshio Itoh , Ichiro Matsubara, Woosuck Shin, Noriya Izu, Maiko Nishibori , Preparation of layered organic–inorganic nanohybrid thin films of molybdenum trioxide with polyaniline derivatives for aldehyde gases sensors of several tens ppb level , Sensors and Actuators B 128 (2008) 512–520

[Iva 04 P] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, X. Correig , Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO₂ surfaces , Sensors and Actuators B 99 (2004) 201–206

[Iva 05 P] P. Ivanov, E. Llobet, A. Vergara, M. Stankova, X. Vilanova, J. Hubalek, I. Gracia, C. Cané, X. Correig, Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses Sensors and Actuators B 111–112 (2005) 63–70

[Iva 06 P] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara , X. Vilanova, I. Gracia , C. Cané, X. Correig , On the effects of the materials and the noble metal additives to NO₂ detection, Sensors and Actuators B 118 (2006) 311–317

[Jaf 11 P] Nicole Jaffrezic –Renault, Claude Martelez et Paul Clechet : Capteurs chimiques et biochimiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle ; Analyse et Caractérisation, 2011

[Jak 11 P] Wieslaw P. Jakubik : Surface acoustic wave-based gas sensors , Thin Solid Films (2011) im press ,

[Jin 06 P] Chengji Jin, Toshinari Yamazaki_, Koji Ito, Toshio Kikuta, Noriyuki Nakatani : H₂S sensing property of porous SnO₂ sputtered films coated with various doping films , Vacuum 80 (2006) 723–725

[Kar 97 P] Karube I., Chang S.M., Sasaki S. & Yokoyama K: Lipid-coated acoustic devices for odour sensing, in "Handbook of Biosensors and Electronic Noses", Kress-Rogers E. Editor, CRC Press, Boca Raton, 613-631.

[Kho 11 P] Lav R. Khot, Suranjan Panigrahi , Dongqing Lin : Development and evaluation of piezoelectric-polymer thin film sensors for low concentration detection of volatile organic compounds related to food safety applications Sensors and Actuators B 153 (2011) 1–10

[Kna 05 P] René Knake, Patrick Jacquinet, Alexia W.E. Hodgson, Peter C. Hauser, Amperometric sensing in the gas phase, review , analytica chimica acta 549 (2005) 1-9)

[Kor 07 P] Korotcenkov : Metal oxides for solid-state gas sensors, What determines our choice? Review, Materials Science and Engineering B 139 (2007) 1–23

[Kuy 08 P] Kuyyadi P. Biju , Mahaveer K. Jain, Sol–gel derived TiO₂/ZrO₂ multilayer thin films for humidity sensing application, Sensors and Actuators B 128 (2008) 407–413

[Lae 08 P] [11] K. Laenge, B. Rapp, M. Rapp, Anal. Bioanal. Chem. 391 (2008) 1509

[Lee 06 P] Hsiao-Ching Lee , Weng-Sing Hwang , Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO₂/TiO₂ thin films, Applied Surface Science 253 (2006) 1889–1897

[Li 95 P] Roy C.C. Li, Philip C.H. Chan , Peter W.Cheung, Analysis of a MOS integrated gas sensor using a surface chemistry based model , Sensors and Actuators B 28 (1995) 233-242

[Ner 06 P] G. Neri , A. Bonavita , G. Rizzo , S. Galvagno , S. Capone , P. Siciliano , Methanol gas-sensing properties of CeO₂–Fe₂O₃ thin films, Sensors and Actuators B 114 (2006) 687–695

[Nic 07 TD] Pascal NICOLAY : Les capteurs à ondes elastiques de surfaces . Applications pour la mesure de basses pressions et des hautes temperatures. Thèse de doctorat en physique des microsystemes, Université Henri Poincaré, Nancy , 2007

[Par 08 P] Young Ho Park , Hye-Kyung Song , Chang-Seop Lee , Jong-Gi Jee , Fabrication and its characteristics of metal-loaded TiO₂/SnO₂ thick-film gas sensor for detecting dichloromethane, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 818–823

[Pat 08 P] Dewyani Patil , You-Kyong Seo , Young Kyu Hwang , Jong-San Chang, Pradip Patil, Humidity sensing properties of poly(*o*-anisidine)/WO₃ composites, Sensors and Actuators B 128 (2008) 374–382

[Pen 07 P] Pengchao Si, J. Mortensen , A. Komolov, J. Denborg, P.J.Møller: Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures *Analytica Chimica Acta* 597 (2007) 223–230

[Rad 02 P] S.Radhakrishnan and S.D.Deshpande, Conducting Polymers Functionalized with Phthalocyanine as Nitrogen Dioxide Sensors , *Sensors* 2002, 2, 185-194

[Ray 85 P] Lord Rayleigh, *Proc. London. Math. Soc.* (1885) 17

[Sch 92 L] H. Schaumburg, *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik Band 3 : Sensoren* (BG Teubner Verlag, Stuttgart, 1992).

[Sei ++ P] T.Seiyama, “Chemical Sensors- Current State and Future Outlook,” *Chemical Sensor Technology Vol.1*, pp1-13

[Sis 03 P] Brian C. Sisk, Nathan S. Lewis, Estimation of chemical and physical characteristics of analyte vapours through analysis of the response data of arrays of polymer-carbon black composite vapour detectors , *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 268–282

[Ste 03 P] Joseph R. Stetter, William R. Penrose, and Sheng Yao, *Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS*, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2) S11-S16 (2003)

[Tai 07 P] Huiling Tai, Yadong Jiang , Guangzhong Xie, Junsheng Yu , Xuan Chen :Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film, *Sensors and Actuators B* 125 (2007) 644–650

[Tak 88 P] Takashi Takeuchi, oxygen sensors *Sensors and Actuators*, 14 (1988) 109 - 124

[Tho 97 L] M. Thomson,D. Stone, *Surface-Launched AcousticWave Sensors*, J.Wiley & Sons, 1997.

[Whi 85 P] R.M. White, *Ultrasonics Symposium*, 1985, p. 490.

[Wil 09 P] Alphas D. Wilson , and Manuela Baietto: Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies,Review, *Sensors* 2009, 9, 5099-5148

[Woh 89 P] Wohltjen H., Ballantine D.S.Jr. & Jarvis N.L :Vapour detection with surface acoustic wave microsensors, in "Microsensors and Microinstrumentation", Murray R.W., Dessy R.E., Heineman W.R., Janata J. & Seitz W.R., *ACS Symposium Series 403*, American Chemical Society, Washington, 157-175

[Yan 97 P] Yang X., Johnson S., Shi J., Holesinger T. & Swanson B. Polyelectrolyte and molecular host ion self-assembly to multilayer thin films : an approach to thin film chemical sensors, *Sensors & Actuators B*, 45, 87-92.

[Yuw 04 P] Arief Sabdo Yuwono and Peter Schulze Lammers : Performance Test of a Sensor Array - Based Odor Detection Instrument, Journal of Scientific Research and Development. Manuscript Number BC 03 009. May, 2004.

[Zel 96 P] Zellers E.T. & Han M. :Effects of temperature and humidity on the performance of polymer-coated surface acoustic wave vapor sensor arrays, Analytical Chemistry, 68(14), 2409-2418

[Zho 03 P] Xiaohua Zhou , Quanxi Cao, Hui Huang, Peng Yang, Ying Hu: Study on sensing mechanism of CuO-SnO₂ gas sensors, Materials Science and Engineering B99 (2003) 44_ 47

[Zhu 07 P] Serge Zhuiykov , Norio Miura , development of zirconia-based potentiometric NO_x sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: What are the prospects for sensors? Review, Sensors and Actuators B 121 (2007) 639–651

CHAPITRE III : Multi capteurs résistifs

III-1 Généralités

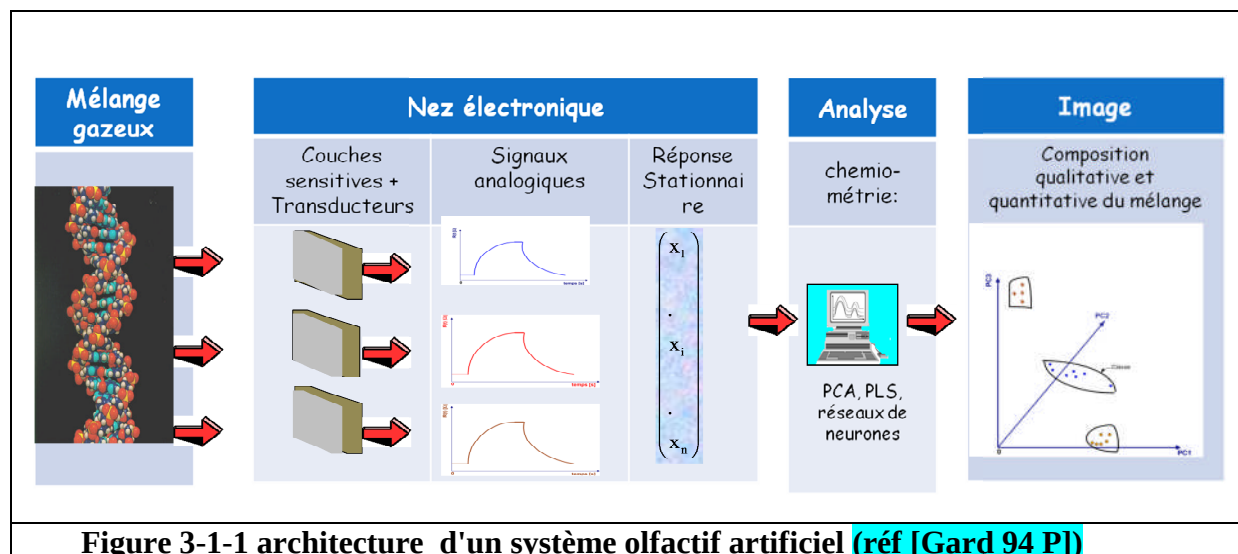
III-1-1 Introduction

Le premier système biomimétique intelligent basé sur le sens olfactif n'est apparu qu'en 1982 à la suite des travaux de Persaud & Dodd (réf [Pers 82 P]) . Deux caractéristiques du système olfactif humain ont été sélectionnées pour l'élaborer à savoir la non spécificité des neurorécepteurs permettant d'utiliser des capteurs semi-conducteurs présentant la même particularité, et le traitement convergent et parallèle des signaux de sortie autorisant les opérations sur les rapports de signaux des capteurs inorganiques. L'analyse de ces rapports a permis d'extraire l'information qualitative encodée dans la réponse des trois capteurs utilisés (capteurs à base de senseurs MOS) et d'obtenir une bonne discrimination de différents composés odorants. Une décennie plus tard leur découverte a donné naissance à un multi capteur « nez électronique » commercialisé sous le nom de « AromaScan ».

La définition d'un tel système a été étendue par Gardner & Bartlett (réf [Gard 94 P]) à tout instrument comportant un ensemble de capteurs de gaz électronique à spécificité partielle, associé à un système approprié de reconnaissance de formes capable d'identifier des odeurs simples ou complexes.

III-1-2 Architecture

L'architecture d'un système multi capteurs chimiques se base sur celle du système olfactif humain (Figure 3-1-1), à savoir une couche de n capteurs recouverts de matériaux actifs (MOS dans les travaux de Persaud & Dodd 1982 et polymères conducteurs dans ceux de Gardner & Bartlett, 1994) émettant, suite à un stimulus j (odeurs d'entrée), un signal électrique dépendant du temps $V_{ij}(t)$ vers une couche de processeurs traitant chaque signal indépendamment. Le signal traité x_{ir} est ensuite conduit au processeur global qui intègre toutes les informations dans un vecteur Multidimensionnel $\vec{X}_k = \{x_{1k}, x_{2k}, \dots, x_{nk}\}$. Ce vecteur multi-dimensionnel est la signature de l'odeur d'entrée dans le système, c'est ce paramètre qui est ensuite traité à l'aide des méthodes mathématiques pour extraire l'information voulue.



III-1-3 Capteurs utilisés dans les nez électroniques et leurs configurations

a- Capteurs utilisés dans les nez électroniques

Plusieurs spécifications ont été déterminées pour l'intégration des capteurs dans un système olfacto- mimétique. Une réponse préférentielle à des familles de composés, sans nécessité d'une spécificité élevée, est requise. Les spectres de réponses d'un ensemble de tels senseurs doivent se recouper, permettant la définition d'un motif caractéristique du stimulus de manière à permettre une discrimination fine entre stimuli, indépendamment de leur intensité. Leur sensibilité doit être suffisante pour détecter les espèces odorantes, y compris stéréo chimiquement différentes. La réponse à différents stimuli devrait être monotone voire linéaire, rapide et réversible à température ambiante. La reproductibilité des capteurs en termes de fabrication et de caractéristiques de réponses est nécessaire. Enfin, les signaux issus des capteurs devraient permettre des traitements simples et faciles. Au niveau pratique, la miniaturisation d'une barrette de capteurs à consommation électrique faible, de manufacture simple, permettrait la conception de systèmes portables travaillant en continu pour des applications sur le terrain. De même, un niveau de bruit bas assurerait une bonne intégrité et reproductibilité des données. Dans la plupart des cas les multi senseurs commercialisés sont constitués de détecteurs de classe MOS, MOSFET, polymères conducteurs, QMB ou SAW.

b- Configuration des multi-senseurs

Les « nez électroniques » commercialisés n'ont pas une configuration fixe comme les chromatographes à gaz ou les spectromètres de masse. On distingue les multi senseurs standards (ou homogènes) et les multi capteurs hétérogènes (ou hybrides).

b1- multi-senseur homogène

La majorité des “nez électroniques” ceux commercialisés ou ceux utilisés dans différents laboratoires de recherches utilisent généralement des senseurs de même classe (par exemple MOS) et de types différents (capteurs de dioxyde d'étain, ou d'oxyde de zinc etc.), ou des senseurs de même type chauffé à différentes températures.

b2-multi-senseur hétérogène (ou hybride)

En 1998, Göpel et ses collègues de l'Université de Tübingen ont démontré que des capteurs

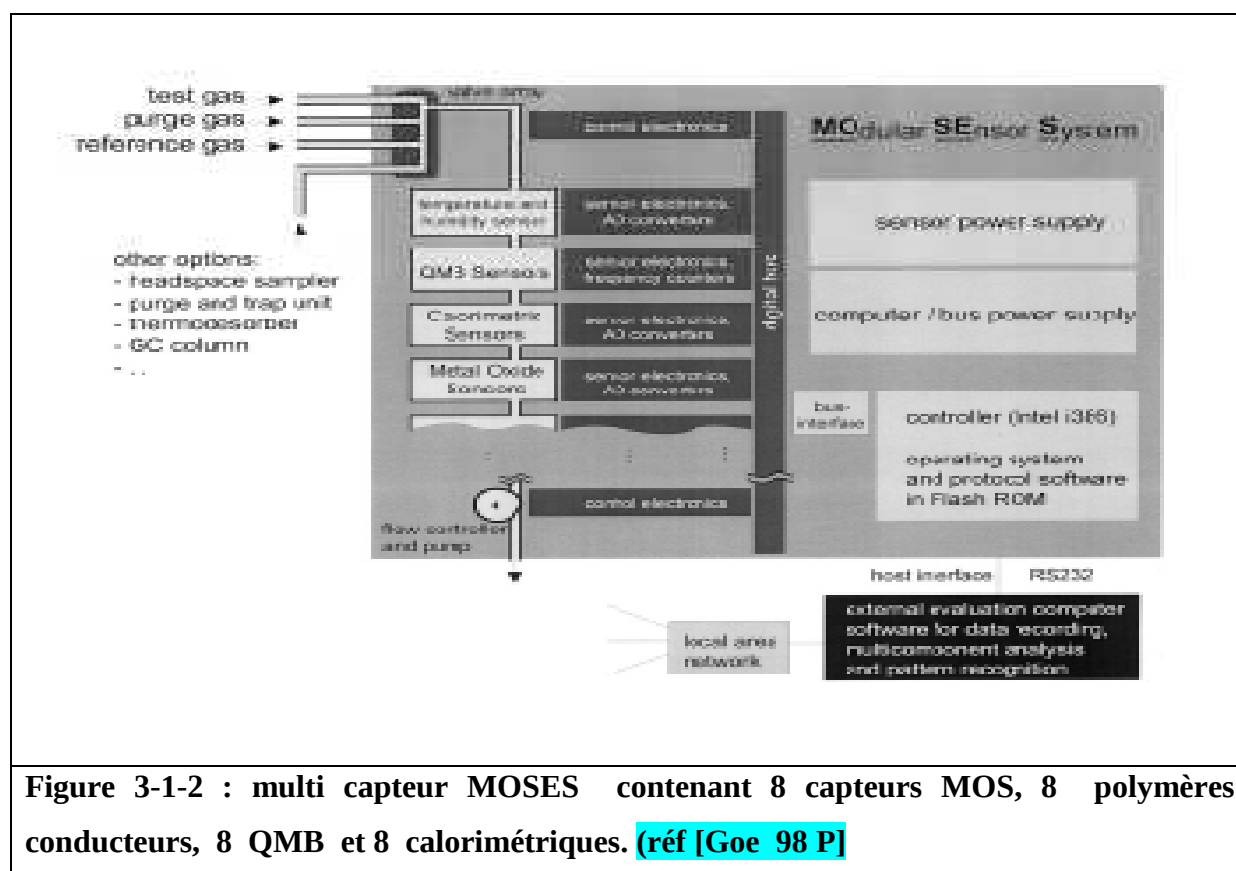


Figure 3-1-2 : multi capteur MOSES contenant 8 capteurs MOS, 8 polymères conducteurs, 8 QMB et 8 calorimétriques. (réf [Goe 98 P]

appartenant à des classes différentes peuvent améliorer le pouvoir de discrimination du multi système. Leur prototype MODular SEnsor System (MOSES) représenté dans la figure 3-1-2 est composé de détecteurs MOS, QMB, capteurs calorimétriques et capteurs à base de polymères conducteurs.

III-1-4 Caractéristiques et applications des multi capteurs

a-Caractéristiques

Les senseurs de types MOS, MOSFET, Polymères conducteurs, QMB et SAW présentent

Senseurs / Performance	MOS	MOSFET	Polymère/ conducteur	QMB	SAW
Sélectivité	Très faible	Modéré	Modéré	élevé	élevé
Sensibilité	>0.1ppm	>0.1ppm	0.01ppm	>0.1ppm	ppb
Reproductibilité	faible	bonne	bonne	Modéré	Modéré
Dépendance de la température ambiante	Très faible	Très faible	Très dépendant	Modéré	Modéré
Dépendance de L'humidité	Modéré	Modéré	élevé	faible	faible
Température de fonctionnement (°C)	200~500	100~200	Ambiante	Ambiante	Ambiante
Temps de réponse (s)	0.5~5	0.5~5	20~50	20~50	20~50
Temps de recouvrement	rapide	Rapide	Lent	Lent	Lent
Durée de vie (année)	3~5	1~4	1~2	<2	<2
Tableau 3-1-1 : caractéristiques des capteurs utilisés dans les « nez électroniques »					

différentes caractéristiques, leurs intégrations dans un système multi capteur pour des applications bien définies dépendent de ces caractéristiques. Le tableau 3-1-1 représente quelques caractéristiques de ces senseurs.

b-Applications

b1 applications pour le contrôle de produits alimentaires

La majorité des aliments produisent des gaz volatiles dont la concentration varie entre 1 et 1000 ppm qui peuvent être détectés par des senseurs chimiques. Ce n'est pas étonnant que plusieurs scientifiques se sont intéressés à ce domaine d'application, parmi eux on peut citer Goepel, Kress-Rogers, Schaller et al Krings and Berger (réf [Goe 97 C]), [Sch 98 P], [Kri 98 P]). Des nez électroniques ont été conçus pour le contrôle de la qualité de la viande (pourriture bactérielle), du café, de la bière, champignon, fromage, sucre, poissons, fruits, jus, produits laitiers et le matériel d'emballage.

b2 applications pour le contrôle bactériologique

Les bactériologistes savent depuis longtemps que les bactéries peuvent être identifiées à leurs odeurs. Pour cette raison la culture des bactéries est devenue un sujet pour une éventuelle évaluation à l'aide de « nez électroniques ». Plusieurs auteurs (réf [Gib 97 P], [Hol 98 P], [Gard 98 P]) ont démontré que les espèces bactérielles peuvent être discriminées par des « nez électroniques ».

b3 applications médicales

Le domaine médical offre un potentiel énorme pour l'application des « nez électroniques ». Le corps humain transforme l'alimentation qui est constituée de macromolécules non volatiles essentiellement en produits gazeux. Aussi bien le fonctionnement normal que le fonctionnement aberrant peut être détecté en conséquence par les « nez électroniques ». Ces instruments proposent des méthodes non invasives et bon marché pour la diagnose médicale. Pavlou and Turner (réf [Pav 00 P]) ont présenté un excellent travail concernant les applications médicales.

Parmi les applications les plus fréquentes on peut noter

- détection des infections urinaires à partir de gaz dégagées par les urines.

- Test du souffle pour la détection du cancer des poumons. En 2001 Di Natale [DiN 01 C] a présenté un travail concernant la détection du cancer du poumon.
- Test du souffle pour la détection des infections respiratoires (staphylococcies, pneumonie bactériale, tuberculose etc.)
- Test du souffle pour la détection de différentes formes d'intoxications et d'empoisonnements.
- Test du souffle et de l'urine pour la détection de troubles métaboliques comme le diabète.
- Contrôle du Mélanomes (maladie détecté auparavant par des chiens dressés à reconnaître certaines odeurs).
- Contrôles des infections provenant de blessures.
- Contrôle de la jaunisse

D'autres types de cancer peuvent être détectés à l'état primaire par les « nez électroniques ». Puisque la présence de bactéries dans le métabolisme humain peut être détecté et discriminé aisément à l'aide de nez électroniques, toutes les infections d'origines bactériennes peuvent être détectées par ces instruments.

b4- Applications pour le contrôle de l'environnement et la sûreté

La chimie analytique de l'environnement et la sûreté implique la détection et l'identification des produits chimiques purs comme les gazes toxiques ou les dissolvants. Comparés aux instruments conventionnels comme le chromatographe à gaz, les nez électroniques sont moins performants pour accomplir cette tâche. Néanmoins, il existe des applications où ces instruments sont efficaces. Rose-Pehrsson et al. (réf [Peh 01 P]) a développé un détecteur d'incendies pour des applications navales et spatiales qui utilisent une combinaison de plusieurs senseurs chimiques et physiques. Dans l'espace, la combustion a des caractéristiques spéciales en absence de la gravité. Les flammes sont souvent invisibles et la concentration du monoxyde de carbone peut augmenter rapidement. D'où il est conseillé d'utiliser plusieurs détecteurs y compris des senseurs acoustiques et des détecteurs de carbone dioxyde dans un système de détection d'incendies. Les nez électroniques sont aussi utilisés pour l'analyse de l'eau.

c- Firmes commercialisant « les nez électroniques »

Actuellement il existe plus de 300 firmes qui commercialisent les senseurs et multi senseurs chimiques. Dans le tableau 3-1-2 est représenté un extrait de ces firmes, ainsi que les laboratoires de recherches qui ont conçu ces appareils.

Firme/ université	Type de senseur	N ^R de Senseurs	Applications	T.E	Modèle (type)
Airsens analysis GmbH (G)	MOS	10	Contrôle des produits alimentaires	ANN, PCA	Pen (p)
Alpha MOS-Multi	CP, MOS	6-24	Contrôle des produits alimentaires, produits cosmétiques et pétrochimiques	ANN, DFA, PCA	FOX (df)
Applied Sensor (UK)	MOS, MOS-FET QCM	22	analyse de l'environnement, diagnostics médicales	NN, PCA,	NST3320(fd) VOC mètre (p)
Aroma Scan PLC Université de Manchester	CP	32	Contrôle de l'environnement, Contrôle de produits pharmaceutiques	ANN	
Array Tech Université de Rome	QCM	8	Diagnose du cancer du poumon, analyse des produits alimentaires		
Bloodhound Sensors Université de Leeds	CP	14	Contrôle de l'environnement, produits alimentaires, cosmétiques.	ANN, PCA, DA,	B4114(p)
Cyrano Science Inc California institute of technology	CP	32	Contrôle de la qualité des produits alimentaires, analyse chimique, fraîcheur du poisson	PCA	Cyrano 320(pr)
Marconi Applied Technologies (UK) Université de Warwick (UK)	QCM, CP, MOS, SAW	8-28	Contrôle de la consistance des produits alimentaires et laitiers	ANN, PCA, DA,	
Daimler Chrysler Aerospace Rostock (D)	MOS, QCM	6–10	Applications spatiaux	ANN, PCA	
Naval Research Laboratory (USA)	SAW		Applications navales	ANN	SAWCA D 6 (p)
Tableau 3-1-2 : Firmes commercialisant les nez électroniques réf (ISno 02 PI)					

On a utilisé les abréviations suivantes : P: portable, H: portative, cd: contrôle à distance (télécommande), df, design fixe, TE : technique d'évaluation, PCA : partial component analysis, ANN : artificial neural network, DA : discriminanz analysis

III-2 Principes fondamentaux de la multi -sensorique

Dans cette thèse on s'est limité à étudier les senseurs résistifs à base de films d'oxydes métalliques (MOS) et à base de polymères conducteurs. On s'est intéressé plus spécialement à la grandeur mesurée X de l'équation 3-1-2 et à ses variations. Dans le cas des senseurs résistifs, la réponse X est représentée par la conductance (ou la résistance).

III-2-1 Représentation des réponses du multi senseur et des concentrations du mélange sous formes matricielles

Si on considère les interactions entre un mélange gazeux constitué de q –vapeurs et un multi- senseur composé de n détecteurs, la matrice $[X]$ des réponses des composants du multi-senseur peut être représentée comme suit :

$$\begin{array}{c}
 \text{Senseurs } 1, \dots, i, \dots, n \\
 \text{Mélanges}
 \end{array}
 \quad
 [X] = \begin{array}{c}
 \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ \vdots \\ k \\ \vdots \\ r \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix} x_{11}, \dots, x_{i1}, \dots, x_{n1} \\
 x_{12}, \dots, x_{i2}, \dots, x_{n2} \cdot \\
 \vdots \\
 x_{1k}, \dots, x_{ik}, \dots, x_{nk} \cdot \\
 \vdots \\
 x_{1r}, \dots, x_{ir}, \dots, x_{nr} \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Le coefficient x_{ik} représente la réponse du senseur i au mélange k .

On peut définir le vecteur $\vec{X}_i = (x_{i1}, \dots, x_{ir})$ comme étant le vecteur représentant les réponses du senseur i aux différents mélanges.

La matrice des concentrations $[C]$ est représentée en bas.

Le coefficient c_{jk} représente la concentration du composant j (ou gaz j) dans le mélange k . Et

enfin le vecteur $\vec{C}_k = (c_{1k}, \dots, c_{qk})$ représente les concentrations des constituants du mélange k .

Important : à noter que dans la suite, on utilise la pression ou le nombre de m^ôles d'un gaz au lieu de sa concentration dans l'air.

$$\begin{array}{c}
 \text{Composantes } 1, \dots, j, \dots, q \\
 \text{Mélanges}
 \end{array}
 \quad
 [C] = \begin{bmatrix}
 \mathbf{1} & C_{11}, \dots, C_{j1}, \dots, C_{q1} \\
 \mathbf{2} & C_{12}, \dots, C_{j2}, \dots, C_{q2} \\
 \vdots & \vdots \\
 \mathbf{k} & C_{1k}, \dots, C_{jk}, \dots, C_{qk} \\
 \vdots & \vdots \\
 \mathbf{r} & C_{1r}, \dots, C_{jr}, \dots, C_{qr}
 \end{bmatrix}$$

III-2-2 Expression des variations de la réponse du multi capteur comme différentielle totale

Dans le développement des senseurs chimiques en général et ceux des senseurs résistifs en particulier, on donne une grande importance au fait que la grandeur mesurable de ces détecteurs soit une fonction d'état. Dans ce cas la variation de la quantité mesurée X en fonction des concentrations (ou des pressions partielles) d'un mélange gazeux et de la température T est indépendante de l'historique du senseur et peut être représenté par une différentielle totale :

$$dX = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^q \left(\frac{\partial X}{\partial P_j} \right)_{P_i, T} dP_j + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P_i} dT \quad (3-2-1)$$

Le passage du système d'un état 1 défini par $X_1(P_1, P_2 \dots, P_j \dots, T)$ à un état X_2 est indépendant du chemin suivi pour effectuer ce passage, cela veut dire formellement

$$\oint dX = 0 \quad (3-2-2)$$

Si le senseur possède une préférence pour une composante j , alors le facteur

$$\left(\frac{\partial X}{\partial P_j} \right)_{P_i, T} \text{ de l'égalité (3-2-1) sera prédominant.}$$

III-3 Etude des interactions entre un multi senseur composé de détecteurs résistifs et un mélange gazeux

On considère seulement les multi-senseurs composés de détecteurs de mêmes types (tous MOS ou tous polymères conducteurs), les multi-détecteurs hybrides ne seront pas abordés dans ce mémoire.

III-3-1 Interaction isotherme entre un capteur résistif et un gaz

a-Réponse du Senseur

L'aspect qualitatif des interactions entre un capteur chimique résistif et un gaz, décrit l'intensité et la vigueur des forces et des énergies mis en jeux lors des interactions gaz/solide. Quant à l'aspect quantitatif, il prend en considération les concentrations du gaz. Généralement, pour le cas des interactions isothermes entre un capteur chimique résistif et une vapeur, la réponse de celui-ci (conductance ou résistance) est relié au nombre de mûles adsorbées par le film sensitif du détecteur d'après la relation suivante :

$$G=G^{\text{air}}+G(n^{\text{ads}}) \quad (3-3-1)$$

Ou G est la conductance du capteur en présence d'un gaz, G^{air} est la conductance du capteur en absence du gaz (à l'air libre), n^{ads} est le nombre de mûles adsorbées par le film sensitif du capteur et $G(n^{\text{ads}})$ est la contribution des particules adsorbées à la conduction du capteur, on a :

$$G(n^{\text{ads}})=k_g.\mu.e.n^{\text{ads}} \quad (3-3-2)$$

k_g est une constante qui dépend de la géométrie du film sensitif, μ est la mobilité électronique, e est la charge élémentaire (électron ou trou). La variation du nombre de mûles des particules adsorbées n^{ads} en fonction du nombre de mûles (ou pression P) du gaz en température constante peut être décrite par différents modèles suivant la structure du film adsorbant. Dans le cas ou la couche sensitive est un polymère n^{ads} suit le modèle de Langmuir, tandis que pour le cas d'un senseur à base d'oxyde métallique le processus d'adsorption se fait suivant la théorie de Freundlich qui prend en considération l'hétérogénéité du film. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich expriment alors le nombre de mûles des particules adsorbées (n^{ads})

CHAPITRE III : Multi capteurs résistifs

en fonction du nombre de m^ôles des particules restées libres (n^{eq}) à l'état d'équilibre thermodynamique

$$n^{ads} = \gamma_0 \cdot n^{eq} \quad (3-3-3)$$

γ_0 est un coefficient de corrélation

L'introduction de l'égalité (3-3-3) et (3-3-2) dans (3-3-1) donne l'équation

$$G(n^{eq}) = G^{air} + (k_g \cdot \mu \cdot e \cdot \gamma_0 \cdot n^{eq}) \quad (3-3-4)$$

qui exprime la conductance du senseur en fonction du nombre de m^ôles des particules gazeuses libres à l'état d'équilibre thermodynamique.

b-Réponse (ou conductance) du senseur en fonction de la concentration initiale du gaz

Soit γ un coefficient défini comme étant le nombre de m^ôles initial n du gaz avant l'interaction divisé par le nombre de m^ôles du gaz à l'état libre n^{eq} après l'interaction, c'est-à-dire formellement on a :

$$\gamma = \frac{n^{eq}}{n} \quad (3-3-5)$$

L'équation (3-3-5) introduite dans (3-3-4) donne la fonction recherchée

$$G(n) = G^{air} + (k_g \cdot \mu \cdot e \cdot \gamma_0 \cdot \gamma \cdot n) \quad (3-3-6)$$

qui relie la conductance G du capteur au nombre initial de m^ôles n du gaz.

c-Conductance relative du senseur en fonction de la concentration initiale du gaz

La conductance relative r du capteur est défini comme étant la conductance du capteur en présence d'un gaz divisé par la conductance à l'air libre on a :

$$g(n) = \frac{G}{G^{air}} = 1 + \left(\frac{k_g \cdot \mu \cdot e \cdot \gamma_0 \cdot \gamma}{G^{air}} n \right) \quad (3-3-7)$$

On note que la fonction $g(n)$ est sans dimension puisque elle représente un rapport de deux conductances.

d-Sensibilité du capteur

La sensibilité des capteurs chimiques, en général, et celle des capteurs résistifs, en particulier, en fonction du nombre initial de mûles du gaz peut être exprimé par :

$$S = \frac{\partial G}{\partial n} = k_g \cdot \mu \cdot e \cdot \gamma_0 \cdot \gamma \quad (3-3-8)$$

La conductance G est la réponse du capteur à n mûles d'un gaz. L'introduction de l'équation (3-3-8) dans (3-3-6) donne la relation finale suivante :

$$G(n) = S \cdot n \quad (3-3-9)$$

qui représente la réponse du capteur (conductance) en fonction du nombre initial de mûles n du gaz et de la sensibilité S du senseur.

III-3-2 Interaction isotherme entre un multi-senseur à base de capteurs résistifs et un mélange gazeux

a-Relation entre les variations des sensibilités partielles des senseurs et le nombre de mûles des composants du mélange

On considère l'interaction entre un multi- capteur constitué d'un nombre n de détecteurs et un mélange M composé de q-différentes vapeurs par température constante. La réponse de chaque capteur et par conséquent celle du multi-capteur à un changement de pression P et de température T est alors réversible, ceci est une condition pour que les capteurs soient utilisables et opérationnels. Dans ce cas la réponse X_i d'un élément du multi-capteur est une fonction d'état. Une variation infinitésimale dX_i en fonction des variations des nombres de mûles n_j des composants du mélange et de la température T peut être exprimée comme une différentielle totale, on a :

$$dX_i = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^q \left(\frac{\partial X_i}{\partial n_j} \right)_{n_i, T} + \left\{ \frac{\partial X_i}{\partial T} \right\}_{n_j} \cdot dT \quad (3-3-10)$$

La réponse totale X du multi-capteur est la somme des réponses individuelles X_i ($i= 1 \dots n$).

Dés lors on peut écrire :

$$X = \sum_{i=1}^n X_i \quad (3-3-11)$$

et par conséquence

$$dX = \sum_{i=1}^n dX_i \quad (3-3-11a)$$

En outre la réponse X_i du détecteur i au mélange gazeux est reliée aux réponses partielles X_{ij} du senseur par:

$$X_i = X^{\text{air}} + \sum_{j=1}^q X_{ij} \quad (3-3-12)$$

où X^{air} est la réponse du senseur à l'air libre (en absence d'un gaz). La différentielle dX_i est alors exprimée comme suit :

$$dX_i = \sum_{j=1}^q dX_{ij} \quad (3-3-12a)$$

On définit les sensibilités partielles d'un détecteur i aux composantes j du mélange à température constante selon la relation ci-après :

$$S_{ij} = \frac{\partial X_i}{\partial n_j} \quad (3-3-13)$$

et par température T variable et nombre de mûles n_j constant d'après la relation suivante :

$$S_{ij}^T = \frac{\partial X_i}{\partial T} \quad (3-3-14)$$

La combinaison des équations (3-3-10), (3-3-11a), (3-3-12a), (3-3-13) et (3-3-14) fournit l'expression :

$$dX = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} . dn_j \right) + \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q (S_{ij}^T . dT) \right) \quad (3-3-15)$$

Où S_{ij} et S_{ij}^T sont les sensibilités partielles des senseurs pour les cas des interactions isothermes et isobares entre le détecteur i et la composante j du mélange. La réponse totale X peut être déterminée en intégrant l'équation (3-3-15) pour des valeurs infinitésimales dn_j et dT :

$$X = \left(\int_0^{n_j} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} . dn_j \right) + \left(\int_0^T \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q (S_{ij}^T . dT) \right) \quad (3-3-16)$$

L'intégrale de la somme est la somme des intégrales, ceci appliqué à l'équation (3-2-16) donne

$$X = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \int_0^{n_j} S_{ij} . dn_j \right) + \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \int_0^T (S_{ij}^T . dT) \right) \quad (3-3-17)$$

On effectue l'intégration en utilisant le formalisme de Gibbs-Duhem (S_{ij} devient indépendant de n_j quand dn_j devient infiniment petit) , on obtient :

$$X = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} . n_j \right) + \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \int_0^T (S_{ij}^T . dT) \right) \quad (3-3-18)$$

La différentiation de l'équation (3-3-18) en appliquant les règles du calcul différentiel et la comparaison du résultat avec l'expression (3-3-15) donne une équation semblable à celles de Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q (n_j . dS_{ij}) = 0 \quad (3-3-19)$$

qui relie les variations des sensibilités partielles S_{ij} des senseurs au nombre initial de moles n_j des composants du mélange pour un système évoluant au voisinage de l'état d'équilibre.

b- Séparation des influences des sensibilités partielles des senseurs et des concentrations des composants du mélange

Pour séparer les influences des sensibilités partielles des senseurs de celles des concentrations des composants du mélange, on considère l'équation précédente (3-3-19) et on introduit le coefficient δ_i tel que l'on a :

$$\delta_i = \frac{n_j}{n_{ij}} = \frac{S_{ij}}{s_{ij}} \quad (3-3-20)$$

En remplaçant celle-ci dans l'égalité (3-3-18) , ceci donne :

$$X = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot \delta_i \cdot n_{ij} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \int_0^T (S_{ij}^T \cdot dT) \right) = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q s_{ij} \cdot n_{ij} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \int_0^T (S_{ij}^T \cdot dT) \right) \quad (3-3-21)$$

ou δ_i est un coefficient sans dimension qui exprime les influences réciproques des éléments i du multi-senseur. On définit les nouvelles grandeurs n_{ij} et s_{ij} qui expriment le nombre de mûles de la composante j qui agit sur le senseur i et la sensibilité du senseur i à n_{ij} mûles de la composante j.

En appliquant le formalisme de Gibbs Duhem à la fonction X (comparer la dérivée avec la différentielle totale), on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q (n_{ij} \cdot ds_{ij}) = 0 \quad (3-3-22)$$

En combinant les équations (3-3-19) et (3-3-22) on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q X_{ij}^* \cdot d(\delta_j) = 0 \quad (3-3-23)$$

où

$$X_{ij}^* = n_j s_{ij} = n_{ij} S_{ij} \quad (3-3-24)$$

représente la réponse du senseur i à la composante j quand celui-ci agit tout seul sur le mélange gazeux. La quantité M du mélange gazeux qui agit sur le multi-senseur apparaît comme l'union de sous quantités $M_1, \dots, M_i$, tel que

$$M_1 \cup \dots \cup M_i = M \quad (3-3-25)$$

Chaque partition M_i répond à un détecteur i du multi-senseur. Le nombre de mûles n_{ij} est alors une variable du mélange M_i , elle exprime la fraction de mûles de la vapeur j du mélange gazeux M qui réagit avec le détecteur i du multi-senseur. La possibilité de pouvoir séparer l'influence de la composition du mélange gazeux et des sensibilités partielles des senseurs est ainsi prouvée, puisque les relations (3-3-22) et (3-3-23) décrivent respectivement les effets des nombres de mûles n_{ij} (constitution du mélange) et les influences réciproques des senseurs.

III-4 Références bibliographiques

(CR: compte rendu, L:livre ou chapitre d'un livre, P : publication)

[Abb 07 P] A. Abbas and A. Bouabdallah, Theoretical description of the interactions between a mixture of vapors and a set of chemical sensors by variable temperature, *Journal of Mathematical Chemistry* , Vol 42 N°4 2007, p 1023. Springer US

[Ahle 97 L] Horst Ahlers, *Multi- Sensorik Praxis*, Springer Verlag , Berlin Heidelberg 1997

[Alb 00 P] Keith J. Albert, Nathan S. Lewis, Caroline L. Schauer, Gregory A. Sotzing, Shannon E. Stitzel, Thomas P. Vaid, and David R. Walt: Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2595-2626

[Bar - CR] György Barkó, János Abonyi and József Hlavay , Application of Fuzzy Clustering and Piezoelectric Chemical Sensor Array for Investigation on Organic Compounds, Department of Earth and Environmental Sciences, University of Veszprém, Hungary

[Boe 01 P] Peter Boeker, *Chemosensorik und Geruchsmessung* , Stand der elektronischen Olfaktometrie , *Agrartechnische Forschung* 7 (2001) Heft 4, S. 77-81

[Car 87 P] W.P.Carey , R.R Beebe and B. Kowalski , Multi-component Analysis Using an Array of Piezoelectric Crystal Sensors, *Anal. Chem.* 1987, Band 59, 1529-1534

[Car 88 P] W.P.Carey, B.R.Kowalski, Monitoring a Dryer Operation Using an Array of Piezo-electric Crystals, *Anal.Chem.* 1988,60, 541-544

[Cli 02 CR] Clifford K. Ho, Lucas K. McGrath, and James May, FY02 Field Evaluations of an In-Situ Chemiresistor Sensor at Edwards Air Force Base, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550 , December 2002

[D'am 00 P] Arnaldo D'Amico , Corrado Di Natale , Roberto Paolesse , Portraits of gasses and liquids by arrays of nonspecific chemical sensors: trends and perspectives *Sensors and Actuators B* 68 ,2000, 324–330

[DiN 01 P] C. Di Natale, A. D'Amico, in *Artificial Chemical Sensing*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 31 pp. 48-53 , 2001

[DiN 01 C] C. Di Natale, A. D'Amico, in *Artificial Chemical Sensing*, Proceedings of the 8th Int Symposium on Olfaction and the Electronic Nose (Eds: J.R. Stetter, W.R. Penrose)

[Dev 07 P] S. De Vito , E. Massera, L. Quercia, G. Di Francia, Analysis of volcanic gases by means of electronic nose *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 36–41

[Fra 03 TD] Marla Lea Frank, B.A., Novel strategies for design of high temperature Titania-based gas sensors for combustion process monitoring, PhD Ohio State University, 2003

[Ful 02 TD] Matthew D. Fulkerson, M.S, Gas Sensor Array Modelling and curate superconductivity from correlated spin disorder, PhD thesis, Ohio State University, 2002

[Gal 06 TD] Agustin Gutierrez Galvez, Coding and learning of chemo sensor array patterns in neurodynamic model of the olfactory system , PhD ,Texas A&M University, May 2006

[Garc 06 P]M. Garcia, M. Aleixandre, J. Guti´errez, M.C. Horrillo, Electronic nose for wine discrimination , Sensors and Actuators B 113 (2006) 911–916

[Gard 94 P] Gardner J.W. & Bartlett P.N. , A brief history of electronic noses, Sensors & Actuators B, 18-19, 211-220.

[Gard 98 P] J.W. Gardner, M. Craven, C. Dow, E. Hines, Meas. Sci. Technol. 1998, 9, 120-127.

[Gar 04 P] S. Garrigues , T. Talou ,¹, D. Nesa , Comparative study between gas sensors arrays device, sensory evaluation and GC/MS analysis for QC in automotive industry ,Sensors and Actuators B 103 (2004) 55–68

[Gib 97 P] T.D. Gibson, O. Prosser, J.N. Hulbert, R.W. Marshall, P. Corcoran, P. Lowery, E.A. Ruck-Keene, S. Heron, Sensors and Actuators 1997 B, 44, 413-422.

[Goe 98 P] Wolfgang Goepel , Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses ,Sensors and Actuators B 52 (1998) 143-161

[Goe 97 C] Wolfgang Goepel , Food and Science Conference, Heilbronn, Germany, November 1997.

[Gon 05 TD] Jlanwei Gong , Non –Silicon micro-fabricated Nanostructured chemical sensors for electric nose application, PhD thesis , Department of Mechanical, Materials, and Aerospace Engineering , University of Central Florida Orlando, Florida , 2005

[Häu 04 TD] Jens Häusler, Charakterisierung von Gassensoren zur Überwachung belasteter Raumluft, Dissertation , Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen ,März 2004

[Hol 98 P] M. Holmberg, F. Gustafsson, E.G. Hornsten, F. Winqvist, L.E. Nilsson, L. Ljung, I.Lundstrom, Biotechnology Techniques 1998, 12, 319-324.

[Hud 99 TM] Guillaume Hudon, Quantification d’odeurs à l’aide de nez électroniques et de réseaux de neurones artificiels, thèse de Master, Département de génie chimique, école polytechnique de Montréal ,1999

[Hug 00 CR] R. C. Hughes, S. A. Casalnuovo, K. O. Wessendorf, D. J. Savignon, S. Hietala, S. V. Patel and Heller,Integrated chemiresistor array for small sensor platforms, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 87185 , Mai 2000

[Jai 07 P] G.H. Jain, L.A. Patil, P. P. Patil, U. P. Mulik and K. R. Patil, Studies on gas sensing performance of pure and modified barium strontium titanate thick film resistors, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 1, February 2007, pp. 9–17

[Jiao 02 P] Zheng Jiao, Feng Chen, Run Su, Xingjiu Huang, Wei Liu and Jinhuai Liu, Study on the Characteristics of Ag Doped CuO-BaTiO₃ CO₂ Sensors, Sensors 2002, 2, 366-373

[Kam 05 TD] M.Kamionka , Développement de systèmes multi capteurs et multi variables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques, thèse de doctorat ,Ecole nationale supérieure des mines de St Etienne (2005)

[Koh –CR] D. Kohl, G. Bläser, S. Beling, T. Rühl, J. Kelleter, C. Diehl: Neural Networks for Signal Conditioning in Semiconductor Gas Sensor Arrays, Institut für Angewandte Physik, IAP der Universität Gießen

[Kri 98 P] U. Krings, R.G. Berger, Appl. Microbiol. Biotechnol. 1998, 49, 1-8.

[Lil –CR] Achim Lilienthal, Tom Duckett , A Stereo Electronic Nose for a Mobile Inspection Robot,¹University of Tuebingen, ilien@informatik.uni-tuebingen.de,² Department of Technology, Örebro University, S-70182 Örebro, Sweden, tdt@tech.oru.se

[Liu 03 P] Jinhuai Liu, Xingjui Huang, Gang Ye, Wei Liu , Zheng Jiao , Wanglian Chao, Zhongbai Zhou and Zengliang Yu , H₂S Detection Sensing Characteristic of CuO/SnO₂ Sensor , Sensors 2003, 3,110-118

[Llo 98 CR] Anita Lloyd Spetz, Peter Tobias, Lars-Gunnar Ekedahl, Per Mårtensson, and Ingemar Lundström, Fast Chemical Sensors for Emission Control , Division of Applied Physics and the center of excellence, S-Sence (Swedish Sensor Center) at Linköpings University , The Electrochemical Society Interface , Winter 1998

[Mit –CR] J. Mitrovics, H. Ulmer, G. Noetzel, U. Weimar and W. Göpel , Design of a Hybrid Modular Sensor System for Gas and Odour Analysis, Institute of Physical and Theoretical Chemistry; Center of Interface Analysis and Sensors; University of Tübingen, e-mail:[jlm@ipc.uni-tuebingen.de](mailto:jl原因@ipc.uni-tuebingen.de)

[Ors 03 CR] Andrea Orsini, Arnaldo D’Amico, Chemical Sensors and chemical sensor systems: Fundamentals limitations and new trends, University of Roma “Tor Vergata” Dept. of Electronic Engineer,Via del Politecnico, 1 00133 Roma , damico@eln.uniroma2 2003

[Par 05 P] M. Pardo , L.G. Kwong , G. Sberveglieri , K. Brubaker ,J.F. Schneider c, W.R. Penrose d, J.R. Stetter, Data analysis for a hybrid sensor array, Sensors and Actuators B 106 (2005) 136–143

[Par 06 CR] Matteo Pardo, Guido Faglia, Matteo Falasconi and Giorgio Sberveglieri , Sensors and Data Analysis for Artificial Olfactory Systems , Sensor Laboratory, CNR – INFM, 25133 Brescia, Italy (pardo@ing.unibs.it). 2006

[Pat 99 CR] Sanjay V. Patel, Mark W. Jenkins, Robert C. Hughes, W. Graham Yelton, and Antonio J. Riccol, Differentiation of Chemical Components in a Binary Solvent Vapor Mixture Using Carbon/Polymer Composite-Based Chemiresistors, Sandia National Laboratories

[Pav 00 P] A.K. Pavlou, A.P.F. Turner, Clin. Chem. Lab. Med. 2000, 38, 99-112.

[Pea 99 CR] T.C.Pearce , Odor to Sensor Space Transformations in Biological and Artificial Noses , Departement of Engineering University of Leicester , University road Leicester LE1 7RH , UK, (t.c.pearce@leicester.ac.uk) , October 1999

[Pea 02 CR] Tim C. Pearce & Manuel A. Sanchez-Montanes² : Chemical Sensor Array Optimization, Geometric and Information Theoretic Approaches,¹Department of Engineering, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, United Kingdom.²E.T.S. de Informatica, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid 28049,Spain. Mai 2002

[Pea –CR]T.C.Pearce: Computational Parallels between the biological olfactory. Pathway and its Analogue “ the electronic Nose” , Part II. Sensor-Based Machine Olfaction, School of Engineering , University of Derby,Derby , DE22 1GB ,UK

[Peh 01 P]S. Rose-Pehrsson, S. Hart, M. Hammond, D. Gottuk, J. Wong, M. Wright, in Artificial Chemical Sensing, Electrochemical Society, Pennington, NJ, pp. 206-211, 2001

[Peh 01 C]S. Rose-Pehrsson, S. Hart, M. Hammond, D. Gottuk, J. Wong, M. Wright, in Artificial Chemical Sensing, Proceedings of the Eighth International Symposium on Olfaction and the Electronic Nose (ISOEN 2001) (Eds.: J.R. Stetter, W.R. Penrose), March 26-28, 2001, Washington DC.,

[Pers 82 P] Persaud K.C. & Dodd G., Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, Nature, 299, 352-355, 1982

[Ram 99 TD] Olivier Ramalho : Vers une métrologie olfactive de la qualité de l'air intérieur. Correspondances entre les données de l'analyse sensorielle, de l'analyse chimique et d'un "nez électronique", thèse de doctorat en Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement, Université de Paris 7 Denis Diderot, 1999

[Rei 04 TD] Patrick Reichel, Development of a chemical Gas Sensor System (Entwicklung eines Chemischen Gas Sensor Systems), Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard Karls Universität Tübingen zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften 2005

[Rüh 01 TD] Thorsten Rühl, Studien zur verbesserten Ausnutzung des Informationsgehaltes von Multisensorsystemen, Dissertation ,Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Uni Gießen Oktober 2001

[Scha 97 L] Hanno Schaumburg, Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik Band 3 : Sensoren , B.G. Teubner Verlag , Stuttgart 1992

[Shi 06 P] N.F. Shilbaych and M.Z. Iskandarani, A neural based intelligent Interpretation System of detected Gases using PbPc gas sensor array; information technology journal 5 (5) 982-987, 2006

[Schl 02 TD] Benedikt Schlatt , Entwicklung und Charakterisierung eines Sensorarrays zur reproduzierbaren Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen ,Fachbereich Chemie und Pharmazie , Wilhelms –Uni-Munster ,2002

[Sno 02 P] B.A. Snopok, I.V. Kruglenko: Multisensor systems for chemical analysis, state-of-the-art in Electronic Nose technology and new trends in machine olfaction, Thin Solid Films 418 (2002) 21–41

[Ste 00 P] J.R. Stetter , S. Strathmann ,1, C. McEntegart , M. Decastro , W.R. Penrose , New sensor arrays and sampling systems for a modular electronic nose, Sensors and Actuators B 69 _2000. 410–419, S.

[Ste 03 P] Joseph R. Stetter, William R. Penrose, and Sheng Yao, Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2) S11-S16 (2003)

[Ste –CR]Joseph R. Stetter, William R. Penrose: Understanding Chemical sensors and chemical sensor arrays (electronic noses): past, present and future

[Ulm 97 P] Heiko Ulmer , Jan Mitrovics, Gerd Noetzel, Udo Weimar, Wolfgang Goepel ,Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems Sensors and Actuators B 43 (1997) 24–33

[Uwi 00 TD] Volker Uwira , Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität, Dissertation ,Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen Juni 2000

[Wei 98 P] Udo Weimar, Wolfgang Goepel , Chemical imaging: II Trends in practical multiparameter sensor systems, Sensors and Actuators B 52 (1998) 143–161

[Wil 00 P] Denise M. Wilson , Kevin Dunman , Thaddeus Roppel , Ronald Kalim , Rank extraction in tin-oxide sensor arrays ,Sensors and Actuators B 62 _2000. 199–210

CHAPITRE IV : multi capteurs

à base d'oxydes métalliques (MOS)

IV-1 Généralités sur les capteurs MOS

IV-1-1 Introduction

A cause de leur haute sensibilité, leur rapidité, leur robustesse, leur cout bas, leur flexibilité, les possibilités de miniaturisation, la diversification des domaines d'applications, et la simplicité de leur production. Les capteurs à gaz à base de films MOS se présentent comme une alternative très intéressante pour la détection gazeuse. Le premier matériau sensitif oxyde métallique utilisé pour des applications sensorielles à été l'oxyde de zinc. Actuellement les films de dioxyde d'étain sont les plus adoptés pour les applications de détection gazeuse. Cette substance ainsi que toutes les substances oxydes métalliques ont la particularité de réagir pratiquement avec tout les gaz qu'ils soient oxydants ou réducteurs. Ils ont l'avantage par rapport à d'autres senseurs à gaz (comme les senseurs électrochimiques) d'être simple et pas couteux à réaliser (ou à produire) et d'avoir une durée de vie illimité.

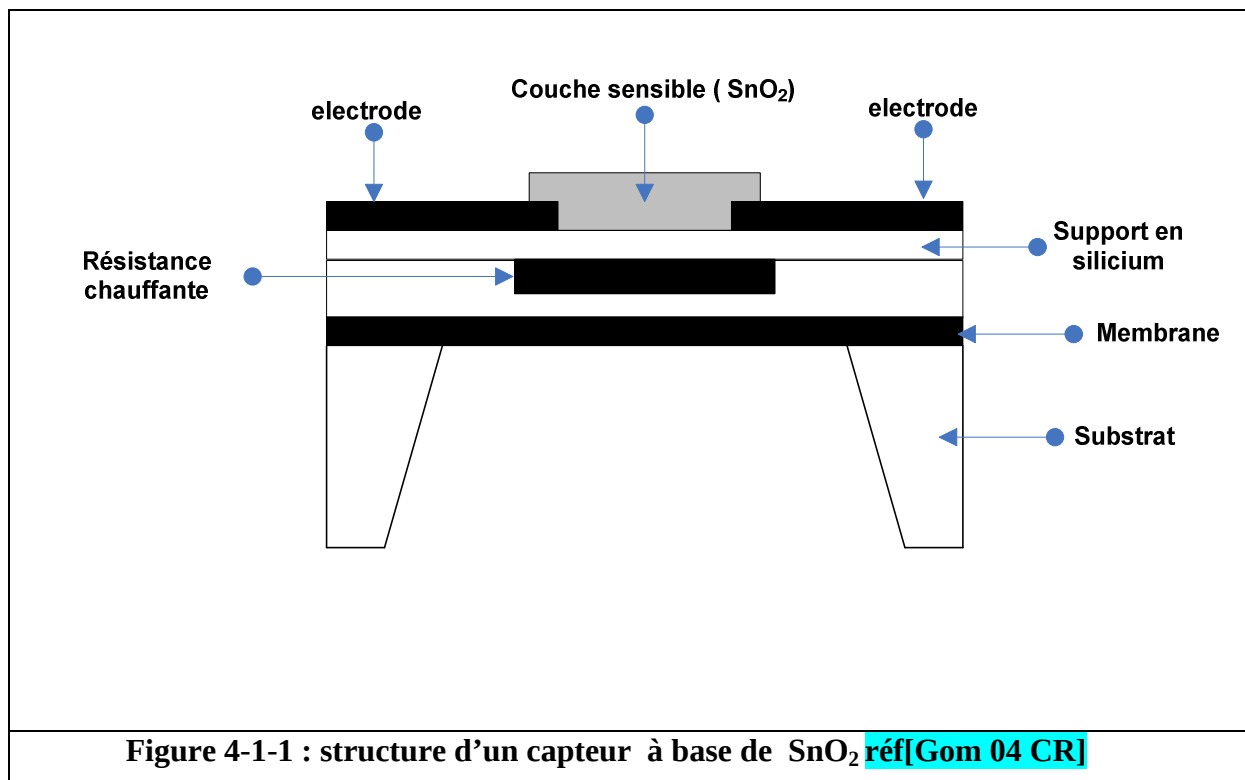
IV-1-2 -Description des capteurs à base de films oxydes métalliques (MOS)

Cette technologie, imaginée par Taguchi, est actuellement la plus répandue puisque commercialisée dès 1968 par la compagnie japonaise *Figaro Inc.* L'idée fondamentale de Taguchi a été d'imaginer qu'une couche poreuse d'un oxyde métallique , déposée sur un substrat neutre (céramique), verrait ses propriétés conductrices affectées sensiblement en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur, les gaz oxydants générant des états de surface accepteurs dans le semi-conducteur et les gaz réducteurs provoquant au contraire des états donneurs. Il s'agit en fait d'exacerber les phénomènes de surface qui dans les composants électroniques classiques sont considérés comme parasites et indésirables.

a-Structure du capteur

Aujourd'hui le principe expérimenté par Taguchi a été adopté par d'autres constructeurs, tels *Microsens*, qui l'ont mis en œuvre dans un concept de nanotechnologie.

Ainsi, les capteurs de la famille « Microsens gas sensors (MSGs) » sont typiquement des capteurs sur semi-conducteur micro usiné dans lesquels l'élément sensible est constitué d'une couche mince d'oxyde métallique semi-conducteur déposée sur un support en silicium, sur lequel a été intégré un système de chauffage en platine. La couche sensible est pratiquement thermiquement isolée du reste du substrat de silicium, à l'aide d'une membrane, ce qui limite considérablement la consommation électrique. La figure 4-1-1 montre une coupe d'un capteur montrant une couche sensible qui a une épaisseur qui varie entre 100 et 400 nm, des électrodes métalliques, le support de silicium, la résistance chauffante, la membrane isolante et le substrat de silicium.



La couche sensible est la partie du capteur qui est sensible aux différents gaz. La résistance chauffante a pour but de chauffer la couche sensible jusqu'à sa température de fonctionnement. Elle se situe sous la couche sensible et elle est isolée électriquement de celle-ci par une couche de dioxyde de silicium (SiO_2). Cette isolation est indispensable pour éviter des courts-circuits qui engendreraient un dysfonctionnement du capteur. Afin de minimiser

l'énergie nécessaire pour chauffer une couche active, l'emplacement où celle-ci se trouve est alors très fortement aminci (à quelques 3 à 5 μm d'épaisseur) en exploitant les techniques de micro-usinage du silicium. La résistance chauffante est un élément essentiel du dispositif de détection. En effet, celle-ci va conditionner l'homogénéité en température sur la couche sensible. Lors de la conception du capteur, une attention toute particulière devra donc être apportée à sa géométrie, car la température de la couche sensible a une influence à la fois sur la sélectivité et sur la sensibilité de la couche sensible.

La membrane est utilisée pour limiter les pertes thermiques par conduction. Celle-ci doit posséder de bonnes propriétés thermomécaniques pour supporter l'ensemble du dispositif mais aussi avoir une faible conductivité thermique. Elle est souvent réalisée en Si_3N_4 et a pour dimensions 1000 μm sur 800 μm et 1,5 μm d'épaisseur.

Les électrodes permettent les contacts électriques sur la couche sensible et la résistance d'chauffante. De ce fait, nous pourrons d'une part alimenter la résistance chauffante pour l'amener à la température désirée et de l'autre, mesurer la résistance de la couche sensible. Le tout est intégré sur un substrat. Les progrès des nanotechnologies sont tels que l'on peut intégrer sur un unique substrat de quelques cm de longueur un ensemble de 256 micros capteurs.

b-Principe de fonctionnement

Le capteur de gaz à oxyde métallique fonctionne selon la variation de la conductivité électrique (ou résistivité) de sa couche sensible. Celle-ci est chauffée à haute température en présence d'une atmosphère gazeuse pour discriminer le gaz désiré, par le principe d'oxydo-réduction. Lorsque l'oxygène environnant se met en contact avec la couche sensible, l'adsorption du gaz produit une variation du nombre d'électrons entraînant un changement de la distribution de charge superficielle. Lorsque l'épaisseur de la couche est comparable au niveau de modification de charges, la conductivité de la couche est donc modulée par l'adsorption chimique. Afin d'améliorer les caractéristiques, sélectivité et sensibilité, il est possible d'introduire dans la couche sensible des agents catalytiques (métalliques) tels que le platine (Pt), le palladium (Pd) ou l'argent (Ag), l'agent dopant est fonction du gaz ciblé et des interférents présents dans une application donnée.

CHAPITRE IV : multi capteurs à base d'oxydes métalliques (MOS)

c-Caractéristiques des capteurs à base de films oxydes métalliques

Meixner et Lampe (réf [Mei 96 P]) ont pu effectuer une classification d'un grand nombre d'oxydes métalliques suivant, les gaz à détecter, la température de fonctionnement, la résistance en présence de l'air et la largeur de la bande interdite (Band gap). Nous en donnons l'essentiel dans le tableau 4-1-2

Matériaux	Gaz détectables	Température de fonctionnement (°C)	Resistance en présence de l'air (Ω)	Band gap E_g (eV)
Oxydes métalliques simples				
SnO ₂	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , O ₂ , Cl ₂	300 350	2x 10 ⁵	3-4
TiO ₂	O ₂ , CO, H ₂ , SO ₂ , H ₂ S	500 450	2x10 ⁶	3-4
WO ₃	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , H ₂ S, NO ₂	500 450	10 ³ 10 ⁴	2-3
CeO ₂	O ₂	700-1100	(N/C)	4-5
Ga ₂ O ₃	O ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	550	10 ³	4-5
In ₂ O ₃	O ₃ , NO _x	200-400	N/C	3-4
MoO ₃	NH ₃ , NO ₂	200-450	N/C	N/C
ZnO	CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , O ₃ , NO _x	250-350	N/C	3-4
Fe ₂ O ₃	Alcool, CH ₄ , NO ₂	250-450	N/C	N/C
Pérovskites et oxydes métalliques composés				
SrTiO ₃ / Ba TiO ₃ /Ca TiO ₃	O ₂	700-1100	3	N/C
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	CO, H ₂ , NO ₂ , Cl ₂	350	10 ⁷	N/C
CrNbO ₄ (p)	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	280	2x 10 ⁴	N/C
TiNb ₂ O ₇	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃		2x10 ⁵	N/C
CoTa ₂ O ₆ (p)	H ₂ , CO, NH ₃	550	2x10 ⁷	N/C
CuTa ₂ O ₆	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S	380	2x10 ⁵	N/C
BaSn _{0.95} Ce _{0.1} O ₃	CO, H ₂ , NH ₃	400	10 ⁷	N/C
BaSn _{0.95} Zr _{0.05} O ₃	CO, H ₂ , NH ₃	300	10 ⁸	N/C
Pb _{0.7} Bi _{0.2} MoO ₄	CO, H ₂ , NH ₃	330	10 ⁸	N/C
Y ₂ Ti _{1.3} Fe _{0.7} O ₇	Nil		5x10 ⁶	N/C
Rb ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	SO ₂ , H ₂ S	300	10 ⁴	N/C
K ₄ Si W ₁₂ O ₄₀	SO ₂ , H ₂ S	330	7 x 10 ⁴	N/C
BaFe _{0.8} Hf _{0.2} O ₃	O ₂	400-800	3	N/C
Ba ₆ Fe _{1.4} Nb _{8.6} O ₃	C ₃ H ₈ , NH ₃	330	2x 10 ⁶	N/C
Tableau 4-1-2 : Classification des oxydes métalliques suivant leurs caractéristiques, (NC : non communiqué) (réf[Mei 96 P])				

CHAPITRE IV : multi capteurs à base d'oxydes métalliques (MOS)

d-Comparaison des avantages et inconvénients des matériaux oxydes métalliques les plus connus

Les matériaux à base d'oxydes métalliques ont différentes caractéristiques, ceci engendre des avantages et inconvénients pour la détection sensorielle. Le tableau 4-1-3 donne un aperçu des avantages et inconvénients des oxydes métalliques les plus utilisés.

Matériau	avantages	Désavantages
SnO ₂	très haute sensibilité pour les gaz réducteurs	sélectivité très faible, dépendance de l'humidité
WO ₃	très haute sensibilité pour les gaz oxydants, très bonne stabilité thermique.	dépendance de l'humidité atmosphérique, très faible sensibilité pour les gaz réducteurs, temps de recouvrement très élevé
Ga ₂ O ₃	très bonne stabilité, peut fonctionner à des températures très hautes	sélectivité très faible, sensibilité moyenne
In ₂ O ₃	très haute sensibilité pour les gaz oxydants ; temps de réponse et temps de recouvrement très court, faible sensibilité à l'humidité	stabilité faible quand la pression de l'oxygène est faible
CTO (CrTiO)	très bonne stabilité, faible sensibilité à l'humidité	sensibilité moyenne
Tableau 4-1-3 : avantages et inconvénients des matériaux oxydes métalliques		

IV-1-3 Mécanismes de conduction

Il est clair que les phénomènes de chimisorption à la surface de l'oxyde métallique modifieront leur comportement électrique et qu'ils seront ainsi de bon candidats pour effectuer la détection de gaz.

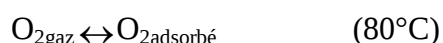
La détection d'un gaz par un capteur à l'état solide met en jeu, dans un premier temps, des phénomènes physiques et chimiques prenant naissance à la surface du solide, ou par des

mécanismes de volume si le gaz pénètre à l'intérieur du matériau. A partir d'une étude non exhaustive de la littérature, on peut considérer que les effets de surface seront observés pour des températures inférieures à 600°C tandis que les effets de volume seront prépondérants à des températures supérieures à 600°C et s'accompagnent toujours d'un mécanisme de diffusion de gaz. C'est ainsi que dans le cas qui nous préoccupe des oxydes métalliques, nous considérons les phénomènes surfaciques de chimisorption qui entrent en jeu.

a-Détection de l'oxygène

La chimisorption de l'oxygène s'accompagne d'un transfert d'électrons du matériau vers les niveaux énergétiques de l'oxygène, qui se traduit par un appauvrissement en électrons de la surface du solide et donc par une augmentation apparente de sa résistivité. L'oxygène adsorbé se présente généralement sous la forme de quatre espèces : O_2 , O_2^- , O^- , O^{2-} qui sont respectivement formées à 80, 150, 560 et au-dessus de 600°C. Les conversions successives des différentes espèces d'oxygène sont décrites par les équations chimiques suivantes :

Adsorption physique de l'oxygène :



Adsorption chimique de l'oxygène (première réduction mono- électronique) :



Dissociation de l'oxygène (deuxième réduction mono- électronique) :



L'oxygène peut donc diffuser dans le volume en présence de lacunes.

Les mécanismes intervenant dans la chimisorption de l'oxygène sont complexes et les différents auteurs, spécialistes du domaine, n'ont pas encore dégagé une règle générale décrivant correctement les différentes réactions. Toutefois, un accord unanime a été obtenu : apparition d'une couche appauvrie en porteur de charges dans le matériau sensible et donc diminution de la conductivité.

b-Influence de la détection sur la conduction de l'oxyde métallique

Pour expliquer l'influence de la détection sur la conduction d'un oxyde métallique on prend l'exemple d'un capteur à base du dioxyde d'étain (SnO_2).

b1- A l'air libre, à température ambiante :

A l'air libre et à température ambiante le dioxyde d'étain (SnO_2) est un **isolant**. A l'échelle microscopique, celui-ci présente une structure granulaire. La taille et la forme des grains dépendent de la méthode employée pour la synthèse de ce matériau.

La synthèse est non stœchiométrique, elle donne un matériau composé d'atomes d'étain et de molécules de dioxyde d'étain.

b -2 A l'air libre, à haute température ($T > 200^\circ\text{C}$)

b-2-1- description qualitative

A l'air libre, à température $T > 200^\circ\text{C}$ le dioxyde d'étain (SnO_2) est un **semi conducteur de type n**

A haute température la réaction chimique suivante peut se produire (voir figure 1-4-2) :



Dans cette réaction, l'oxyde métallique perd un atome ou une molécule d'oxygène laissant place à des sites vacants ionisés. La lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons quelle peut céder sous l'effet de la température. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} qui deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons.

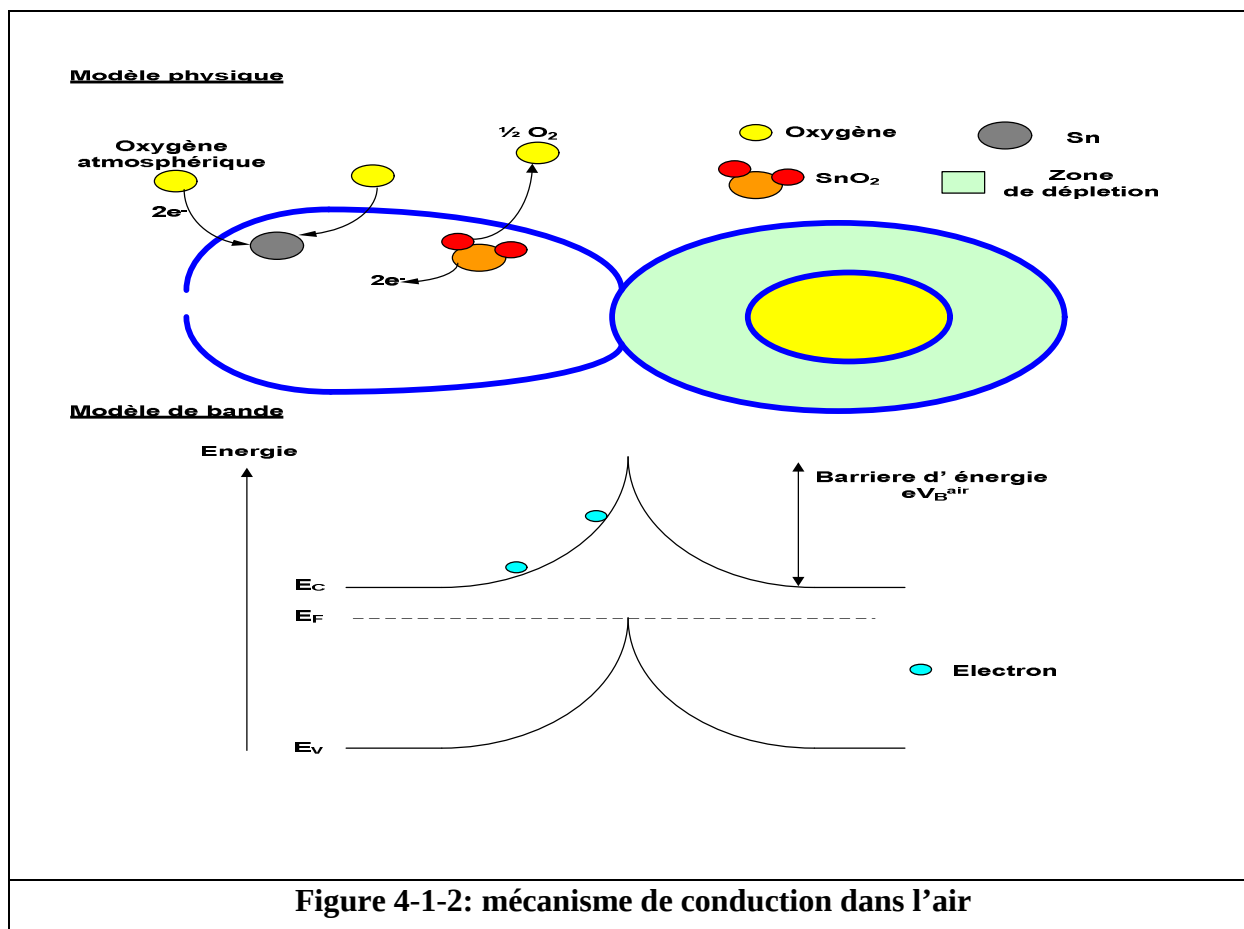
Dans le cas général d'un oxyde métallique de type n l'équation (4-1-1) devient



O_o est l'oxygène de l'oxyde métallique, $1/2 O_2 \uparrow$ est le gaz d'oxygène qui quitte l'oxyde métallique, $V_o^{\bullet\bullet}$ est la lacune d'oxygène doublement ionisée, e^- est l'électron libéré qui va servir à augmenter la conduction du matériau.

Du point de vue structure de bande, on a apparition d'électrons dans la bande de conduction, le matériau devient un semi conducteur de type n.

En plus de la dépendance de la concentration des lacunes d'oxygènes $[V_o^{\bullet\bullet}]$, la conductance de l'oxyde métallique est proportionnel à la pression de l'oxygène atmosphérique. En effet, à haute température des molécules d'oxygènes peuvent être adsorbées, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide, au voisinage de sa surface, il y a donc apparition d'une zone de déplétion (barrière de potentiel V_B) pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés



positivement. Ce phénomène (représenté à gauche dans la figure 4-1-2) peut être décrit par la réaction suivante :



Cette réaction a pour conséquence la diminution de la densité des électrons dans la bande de conduction et l'apparition d'une barrière de potentiel V_B^{air} .

Dans le cas général d'un oxyde métallique de type n l'équation (4-1-3) devient



V_O indique la lacune d'oxygène non ionisée qui provient de la non-stichométrie du matériau.

b-2- 2 Description quantitative

La conductibilité σ^{air} de l'oxyde métallique est déterminée par les réactions (4-1-1) et (4-1-3). Dans le cas d'un semi conducteur de type n la conductibilité σ est exprimée par :

$$\sigma = \mu_e \cdot e \cdot n_e \quad (4-1-5)$$

μ_e est la mobilité des électrons, elle dépend de la température. e est la charge de l'électron, n_e est la densité des électrons dans la bande de conduction.

Si on applique la relation (4-1-5) pour le cas d'un oxyde métallique de type n (SnO_2), on obtient :

$$\sigma^{\text{air}} = \mu_e \cdot e \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] \exp\left(-\frac{eV_B^{\text{air}}}{k_B T}\right) \quad (4-1-6)$$

V_B^{air} est le potentiel électrique qui se forme entre la surface et l'intérieur du matériau et qui est dû au passage des électrons de l'intérieur de l'oxyde métallique vers les atomes d'oxygènes adsorbés. $[V_o^{\bullet\bullet}]$ est la concentration des lacunes d'oxygènes ionisés, μ_e est la mobilité des électrons, e est la charge de l'électron. La conductance du matériau qui est connecté à des électrodes métalliques devient alors :

$$G^{\text{air}} = C \cdot \mu_e \cdot e \cdot [V_0^{\bullet\bullet}] \exp\left(-\frac{eV_B^{\text{air}}}{k_B T}\right) \quad (4-1-7)$$

La constante C dépend de la géométrie du film oxyde métallique ainsi que de l'influence des électrodes métalliques. La résistance du capteur en présence de l'air est l'inverse de sa conductance, on a :

$$R^{\text{air}} = (C \cdot \mu_e \cdot e \cdot [V_0^{\bullet\bullet}])^{-1} \exp\left(\frac{eV_B^{\text{air}}}{k_B T}\right) \quad (4-1-8)$$

R^{air} est la résistance de l'oxyde métallique à l'air libre.

b-3-Influence de la présence d'un gaz sur la conduction

b-3-1- Description qualitative

Cas général d'un gaz réducteur

Nous avons vu précédemment que l'adsorption de l'oxygène, en surface, s'accompagne d'un transfert d'électrons qui entraîne la création d'une couche de déplétion et donc une augmentation de la résistivité. Un gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le réseau de l'oxyde métallique (SnO_2) et donc une diminution de la résistivité. Après réaction, la désorption du produit conduit à une régénération de la couche sensible. Sachant que l'espèce O^- réagisse rapidement, que O^{2-} réagisse plus lentement et que O_2 ne soit pas réactif. Il en résulte qu'après adsorption de l'oxygène, la réaction de détection peut simplement s'écrire :



Où R représente le gaz réducteur en présence.

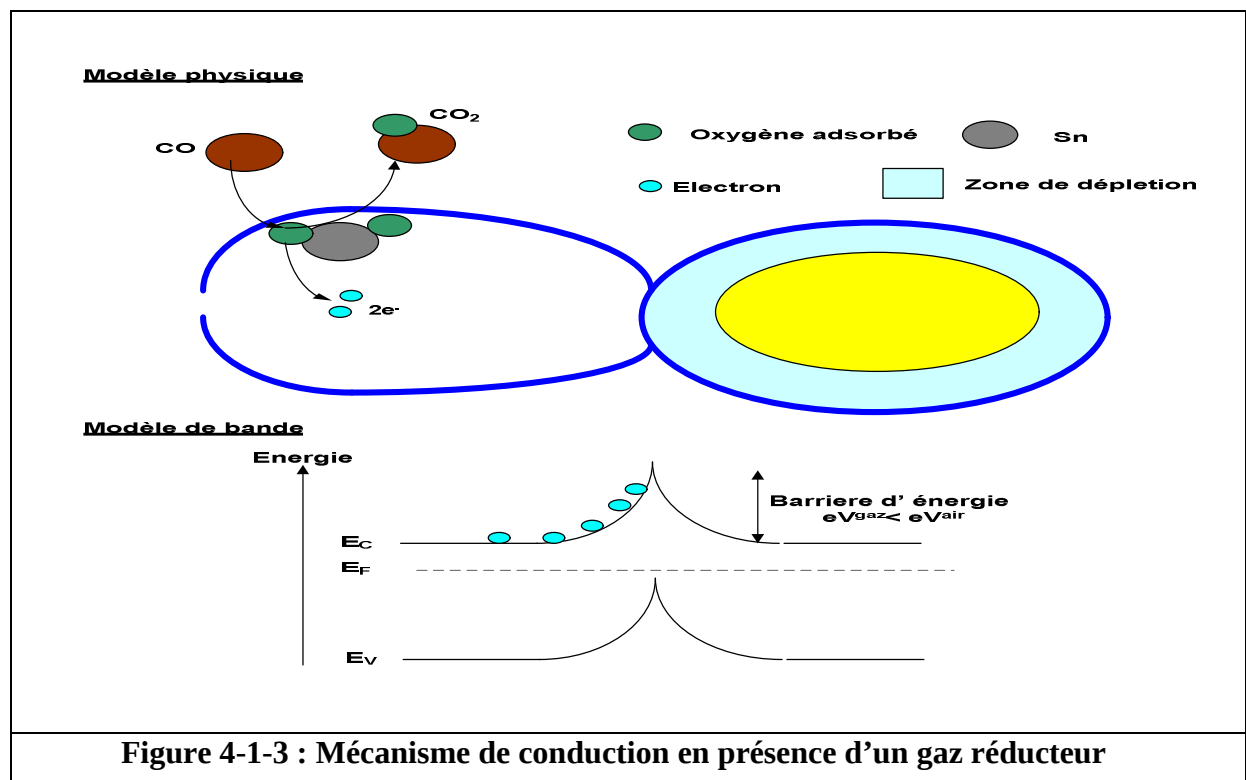
Cette modélisation est la plus souvent utilisée afin de démontrer les phénomènes d'adsorption / désorption entre un gaz réducteur et le réseau de l'oxyde métallique.

Cas du monoxyde de carbone (CO) (gaz réducteur).

La détection du CO à la surface d'un oxyde métallique (voir figure (4-1-3)) peut être décrite par l'équation suivante :



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



Pour le cas du modèle de bande, en présence d'un gaz réducteur (CO) , il y'a augmentation de la densité des électrons dans la bande de conduction et diminution de la barrière d'énergie ($eV_B^{\text{air}} > eV_B^{\text{gaz}}$), le matériau devient plus conducteur.

En présence d'un gaz oxydant (exemple NO_2)

Les gaz oxydants peuvent également réagir à la surface des oxydes métalliques soit par simple adsorption à la surface soit par réaction avec l'oxygène adsorbée.

Le mécanisme d'adsorption et de désorption de NO_2 sur des surfaces d'oxydes métalliques est assez complexe et plusieurs hypothèses sont énoncées. L'une d'elle propose une réaction de détection semblable à celle de CO. Un ion intermédiaire NO_3^- est formé en surface du matériau par liaison des molécules de NO_2 à des atomes d'oxygènes de l'oxyde métallique. Par la suite, des molécules de NO sont désorbées laissant des oxygènes de surface derrière eux :



D'autres mécanismes ont été avancés selon la température de fonctionnement du capteur et la concentration de NO_2 à détecter.

A 200°C , on considère que l'espèce O_2^- est prédominante à la surface du matériau. Sachant que cette espèce est instable, il semble alors peu probable que le NO_2 puissent réagir directement avec cette espèce, par conséquent, NO_2 réagira directement avec les atomes de surface de l'oxyde métallique tel que :



Lors de la désorption, $\text{NO}_{2(\text{ads})}^-$ devrait alors se transformer en NO et O^- :

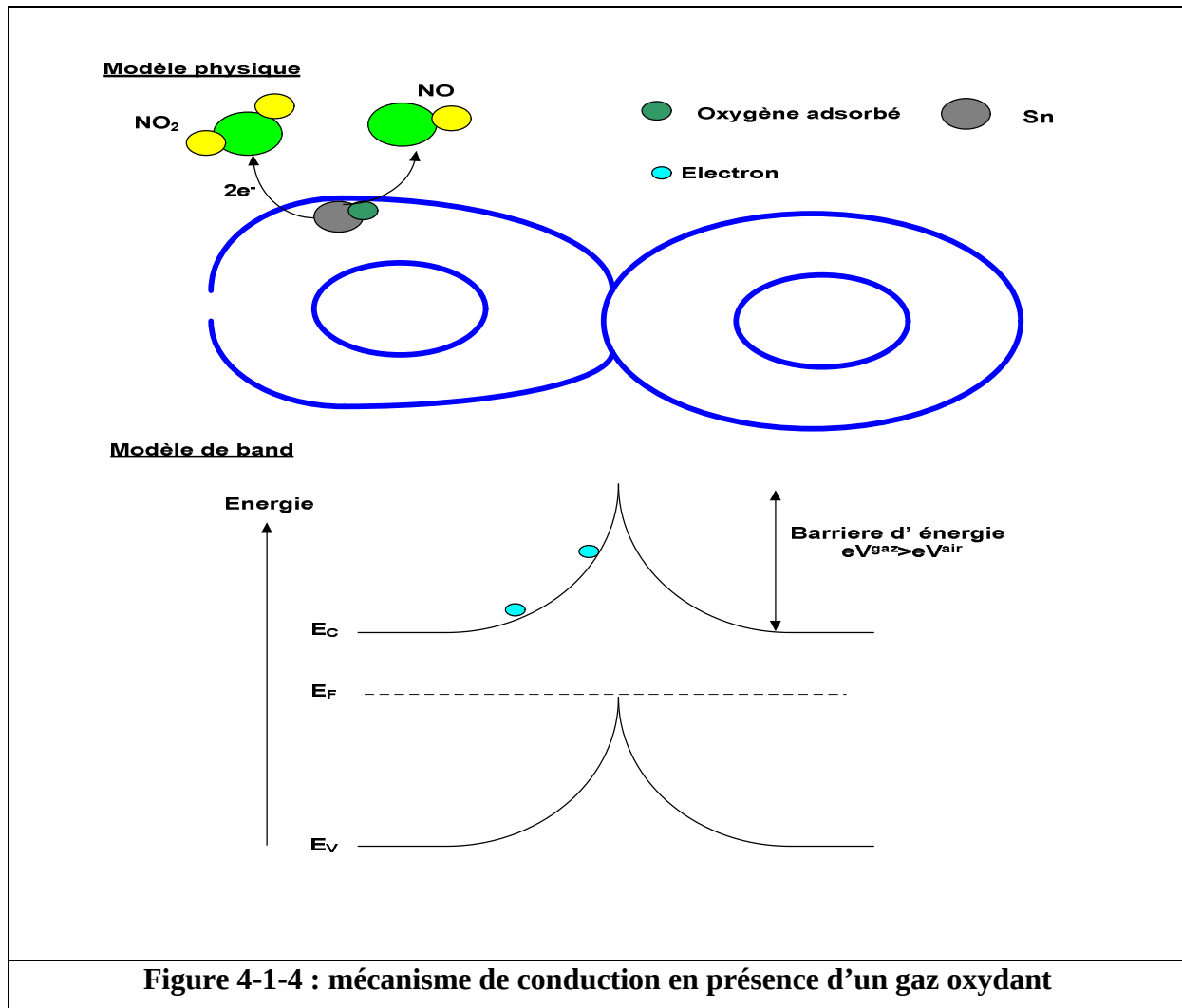


A 250°C les ions O_2^- tendent à se dissocier en deux espèces O^- indépendantes.

Ces ions de l'oxygène ionosorbés vont entrer en compétition avec les molécules de NO_2 vis-à-vis des sites de surface susceptibles de permettre l'adsorption de ces molécules et vis-à-vis des électrons de la bande de conduction de l'oxyde métallique. Au fur et à mesure que la température augmente, la quantité de O^- adsorbée augmente également.

Et à 400°C , le mécanisme de détection est décrit comme suit :





Cette interaction serait alors à caractère réducteur puisque la conductivité augmente lors de la désorption de NO et O₂.

Enfin, une concentration élevée de NO₂ (supérieure à 800 ppb) entraînerait une diminution du nombre de sites O⁻, entraînant ainsi une adsorption directe des molécules NO₂ par les atomes d'oxyde métallique, on a :



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

NO₂ est assez complexe et fait intervenir différents types de mécanismes. On peut constater simplement la compétitivité entre l'intervention de type oxydante à forte concentration de NO₂ et l'interaction inverse de type réducteur à faible concentration de NO₂.

b-3-2-Description quantitative

Les oxydes métalliques utilisés, à ce jour, pour réaliser les couches sensibles des capteurs ont un caractère semi-conducteur et donc leur comportement physique et électrique peut être modélisé à partir des concepts développés pour expliquer le fonctionnement des semi-conducteurs classiques. La conductance d'un semi conducteur de type n est donné par

$$G = C \cdot \mu_e \cdot e \cdot n_e \quad (4-1-17)$$

C est une constante qui dépend entre autre de la géométrie du film oxyde métallique. μ_e est la mobilité des électrons, elle dépend de la température, e est la charge de l'électron, n_e la densité des électrons dans la bande de conduction est donné par :

$$n_e = n_e^{\text{air}} + n_e^{\text{gaz}} \quad (4-1-18)$$

n_e^{air} : densité des électrons dans la bande de conduction en présence de l'air.

n_e^{gaz} : l'apport en électrons dans la bande de conduction des particules adsorbés.

Si la température est constante, l'insertion de l'équation (4-1-18) dans (4-1-17) donne :

$$G = C \cdot \mu_e \cdot e (n_e^{\text{air}} + n_e^{\text{gaz}}) = (C \cdot \mu_e \cdot e n_e^{\text{air}}) + (C \cdot \mu_e \cdot e n_e^{\text{gaz}}) = G^{\text{air}} + G^{\text{gaz}} \quad (4-1-19)$$

G^{air} est la conductance en présence de l'air et G^{gaz} est la contribution des particules gazeuses adsorbées.

Sachant que n_e^{gaz} est proportionnel au nombre de moles n^{ads} des particules gazeuses adsorbées, l'équation (4-1-19) devient :

$$G = G^{\text{air}} + (C_0 \cdot \mu_e \cdot e \cdot n^{\text{ads}}) \quad (4-1-20)$$

C_0 est une constant.

c-Généralisation

Il est clair, par conséquent, que les phénomènes de chimisorption à la surface du semi-conducteur modifieront leur comportement électrique et qu'ils seront ainsi de bon candidats pour effectuer la détection de gaz. A partir de ce constat, on peut d'ores et déjà prédire l'évolution de la conductivité d'un film semi-conducteur d'oxyde métallique de type n. En présence d'un gaz oxydant tel que l'oxygène, nous aurons, en règle générale, un transfert d'électrons du solide vers l'adsorbat et donc l'apparition d'une couche appauvrie en électrons qui se traduira par une augmentation de la résistivité, à l'inverse, en présence d'un gaz réducteur nous aurons un transfert d'électrons de l'adsorbat vers le semi-conducteur et donc une diminution de la résistivité de la couche. Dans le cas la d'un film semi-conducteur d'oxyde métallique de type p la chimisorption d'un gaz oxydant (réducteur) provoque une augmentation (diminution) de la conductance (ou résistance) du senseur. Le tableau 4-1-6 résume l'influence de la détection gazeuse sur la conductance d'un senseur.

<u>Type de semi conducteurs</u>	<u>Gaz détectés : gaz réducteurs</u> (CH ₄ , H ₂ , CO,...)	<u>Gaz détectés : gaz oxydants</u> (NO, NO ₂ , SO ₂ , O ₃ ,)
Oxyde métallique de type n	Résistance R diminue/ conductance G augmente	Résistance R augmente / conductance G diminue
Oxydes métallique de type p	Résistance R augmente / conductance G diminue	Résistance R diminue/ conductance G augmente

IV-1-4 Performances des capteurs

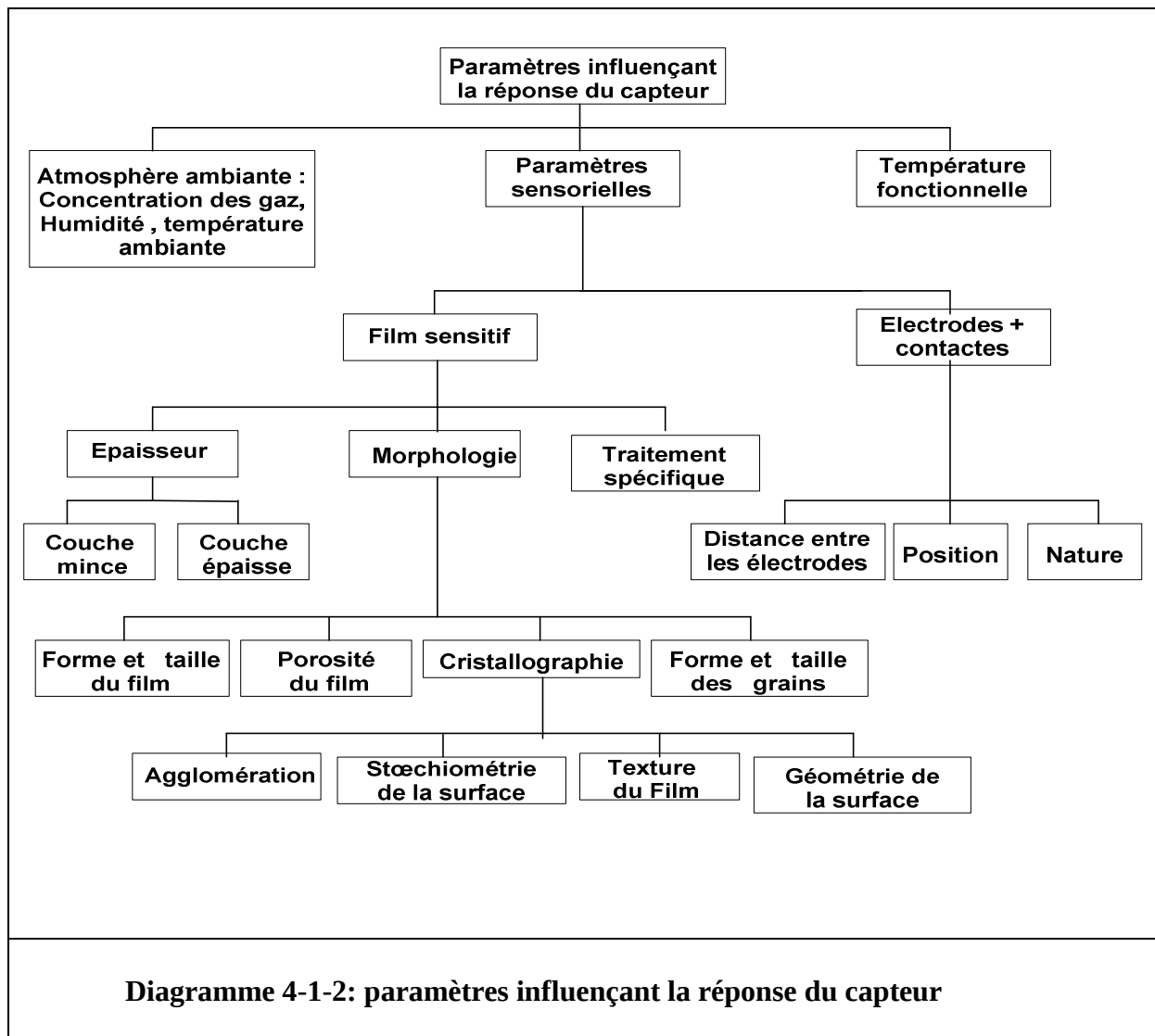
Les performances des capteurs sont très souvent explicitées par ce que l'on appelle communément "la règle des 3s", à savoir : sensibilité, sélectivité et stabilité.

a-conductance et sensibilité

Dans la plupart des cas, la sensibilité n'est pas la problématique principale dans l'utilisation d'un capteur à base d'un semi-conducteur. Les matériaux couramment utilisés tels que SnO₂,

WO₃ présentent de fortes sensibilités et permettent la détection de gaz à des concentrations de l'ordre du ppb.

a-1 Paramètres influençant la conductance et la sensibilité du capteur



La conductance et par conséquent la sensibilité d'un senseur peuvent être influencé par l'atmosphère environnante, la température de fonctionnement et par des paramètres sensoriels, le diagramme 4-1-2 donne un aperçu des paramètres influençant la réponse d'un capteur.

b- sélectivité

Contrairement à la sensibilité, l'un des inconvénients majeurs des capteurs de type résistif est le manque de sélectivité, c'est à dire leur aptitude à détecter un gaz donné dans un mélange. Pour répondre à ce problème, plusieurs solutions telles que des modifications du matériau (dopage), des dépôts de membranes, des conditions de fonctionnement particulières (par exemple la température) ou encore l'utilisation des multi-capteurs associés aux techniques de reconnaissances de formes (pattern recognition techniques) ont été étudiées.

b1-Influence du dopant

Le but étant la détection précise des gaz, il est nécessaire d'améliorer leur sensibilité et leur sélectivité. En règle générale, la sensibilité n'est pas un problème pour les capteurs solides. Par contre, la sélectivité, qui est l'aptitude à dissocier un gaz parmi d'autres, est la plus importante limitation au développement des capteurs à gaz. Plusieurs méthodes ont été employées pour jouer sur la sélectivité dont la technique de dopage du matériau par ajout catalytique de métaux tels que le platine, le plomb, l'argent, l'or, L'antimoine, le palladium qui agissent au niveau thermodynamique et cinétique de l'interaction matériau sensible / phase gazeuse. Les matériaux les plus utilisés sont le platine et le palladium.

De nombreux auteurs ont entrepris d'étudier les conséquences d'un tel phénomène sur les performances d'un capteur à gaz. Ces auteurs ont utilisé des catalyseurs sous forme d'ajouts métalliques dispersés à la surface et/ou dans le volume de l'élément sensible. De façon générale, les études montrent que la présence de ces éléments métalliques améliore le temps de réponse et la sélectivité des capteurs à gaz. Dans le tableau 4-1-7, nous avons porté, de manière non exhaustive, un nombre d'ajouts catalytiques (dopants) permettant d'améliorer la sélectivité du SnO_2 , WO_3 , ZnO , TiO_2 et In_2O_3 selon le gaz à détecter.

CHAPITRE IV : multi capteurs à base d'oxydes métalliques (MOS)

Dopants ou ajouts catalytiques	Gaz détectés	Réf
SnO₂		
Sb	H ₂ , CO	[Wei 00 P]
Ca	CO ₂	[Ste 95 P]
Cr	NO	[Ghi 95 P]
In	NO	[Wei 00 P]
Au, Ni, W, Fe	CH ₄ , H ₂	[Kir 06 P]
Pd-Au	NO _x , C ₂ H ₅ OH, C ₃ H ₆	[Iva 06 P] [Iva 05 P]
Pd	CO, H ₂ , CH ₄ , H ₂ Cl ₂ , Cl ₂ , CCl ₄ , CHCl ₃ , C ₂ H ₅ OH	[Wei 00 P], [Mat 99 P]
Pt	H ₂ , CO, C ₃ H ₈ , CH ₄ , H ₂ S	[Bit 04 P], [Iva 04 (2) P], [Mat 99 P] , [Nir 06 P], [Ste 95 P], [Tad 99 P], [Wei 00 P],
ZnO		
RuO ₂	NH ₃	[Wag 06 P]
Sn	NO ₂	[Shi 05 P]
Sb, In , Bi	VOC _s	[Zhu 05 P]
WO₃		
Pt, Au, Ag, Ti, SnO ₂ , ZnO	Gaz en général	[sta 06 P]
Ag	NO	[Lin 03 P], [Iva 05 P]
TiO₂		
Cr	gaz en général	[Ale 07 P]
Pt et Nb	ethanol et methanol	[Com 00 P]
Nb	NO ₂	[Yama 00 P]
In₂O₃		
P, Ga, Se , B , Cu, Mn	Sélectivité en générale	[Kor 07 P]
Oxyde métallique en général		
Additives en générale	Gazes en générale	[Yam 83 P]
Tableau 4-1-7 : Exemple d'ajouts catalytiques et de dopants pour améliorer la sélectivité du SnO₂ suivant le gaz à détecter.		

b2 Influence des membranes

Le principe de l'amélioration de la sélectivité à partir d'un dépôt de membrane consiste à "filtrer" des gaz interférents, pour ne laisser passer que le gaz souhaité.

b-3 Influence de la température de fonctionnement

Une optimisation des conditions de fonctionnement en température peut permettre l'amélioration de la sélectivité à un gaz souhaité. Pour cela, plusieurs solutions sont possibles :

- Choix d'une température fixe : Comme nous l'avons exposé précédemment, la sensibilité dépend de la température de fonctionnement du capteur et de la nature du gaz. Un choix judicieux de la température pourra donc permettre d'améliorer la sélectivité du matériau à un gaz étudié
- Travail à température variable : Il est possible de travailler en cycle de température (avec acquisition des données au cours de la montée ou descente) ou alors en mode de chauffage pulsé.

b4-Système multi-capteurs

Les solutions exposées précédemment pour améliorer la sélectivité mettent en œuvre un seul élément sensible à une température de fonctionnement. Actuellement une solution largement étudiée est la mise en place de système multi-capteurs. L'objectif consiste à associer des éléments sensibles de différentes natures et / ou fonctionnant à différentes températures afin d'obtenir des signaux qui sont traités par des méthodes d'analyses multi-variables. Cette solution est la plus performante et la plus utilisée jusqu'à présent.

b5- mélanges d'oxydes ou composites

Il est également possible d'améliorer la sélectivité de la couche sensible en élaborant des mélanges d'oxydes. Plusieurs auteurs se sont particulièrement intéressés à l'élaboration de ces composites en mélangeant des oxydes semi-conducteurs (voir chapitre 2) . A titre d'exemple nous pouvons citer les composites CuO(p)/ZnO(n) et ZnO(n)/SnO₂(n), qui ont montré de bons résultats en termes de sélectivité et de sensibilité en présence de CO.

c- Stabilité

L'instabilité des valeurs de conductances électriques du matériau sensible peut provenir, soit d'une modification de la microstructure du matériau, soit d'une modification de son environnement tel que d'autres gaz qui interagissent avec le matériau.

IV- 2 : Etude des interactions isostatiques entre un multi capteur à base de détecteurs MOS et un mélange gazeux

IV-2-1 Etude des interactions entre un capteur et un gaz

On considère les interactions entre un senseur à base d'oxyde métallique semi-conducteurs de type n à conduction surfacique comme, par exemple, un capteur à base le dioxyde d'étain (SnO_2) et un gaz, la température de fonctionnement du capteur étant constante et ayant une valeur entre 200°C et 400°C . On veut étudier quelques caractéristiques de ce détecteur, à savoir, sa conductance et sa sensibilité.

a-Conductance du senseur

a-1-Conductance absolue et conductance relative du capteur en fonction de la pression des particules gazeuses à l'état d'équilibre

a-1-1 conductance

La conductance absolue d' un capteur résistif de type n dépend de la densité des électrons dans la bande de conduction , de leurs mobilités, de la charge de l'électron et des facteurs géométriques (réfs [Sber 95 P],[Dea 95 P],[Vil 96 P], [LIob 98 P]. [Vil 98 P], [Gur 98 P], [Gar 99 P], [LIob 01 P], [Iva 04 P] , [For 07 P], [Yam 08 P]) telle que:

$$G=G^{\text{air}}+C_g \cdot e \cdot \mu_e \cdot n_e \quad (4-2-1)$$

où C_g est une constante qui dépend de la géométrie du matériau, e est la charge élémentaire de l'électron, μ_e est la mobilité des électrons, n_e est la densité des électrons dans la bande de conduction, elle est proportionnel au nombre de mûles de particules adsorbées, permettant d'écire :

$$n_e=C_a \cdot n^{\text{ads}} \quad (4-2-2)$$

CHAPITRE IV : multi capteurs à base d'oxydes métalliques (MOS)

où C_a est une constante qui dépend de la nature de l'espèce adsorbée ; son unité est [nombre d'électrons / môle] .Le nombre de mûles des particules gazeuses adsorbées n^{ads} suit, dans ce cas, le modèle de Freundlich selon la relation :

$$n^{ads}=a.(P^{eq})^m \quad (4-2-3)$$

b est la variable de Freundlich, P^{eq} est la pression du gaz à l'équilibre. La combinaison des équations (4-2-1) , (4-2-2) et (4-2-3) donne :

$$G=G^{air}+ (\alpha_0(P^{eq})^m) \quad (4-2-4)$$

Où α_0 est un paramètre de corrélation, il contient aussi bien des grandeurs thermodynamiques (comme la température) et électriques (mobilité électrique et charge électrique) que des facteurs géométriques. G^{air} est la conductance du capteur dans l'air, G^{gaz} est la conductance du capteur en présence d'un gaz réducteur. P^{eq} est la pression des particules gazeuses libres à l'état d'équilibre. Le coefficient m prend en considération l'hétérogénéité du film sensitif, il est relié à la chaleur (ou enthalpie) d'adsorption ΔH^{ads} par la relation (1-2-9).

L'enthalpie d'adsorption ΔH est une grandeur intensive, on l'exprime en Joule/môle, elle est défini comme étant la différence entre l'enthalpie des particules gazeuses à l'état adsorbé et celle à l'état libre par môle de particules adsorbés. N_A est le nombre d'Avogadro, T est la température de fonctionnement du capteur, k est la constante de Boltzmann. Les coefficients m et α sont des paramètres déterminés dans la plupart des cas empiriquement.

a-1-2- Conductance relative

La conductance relative g est définie par l'équation

$$g(P^{eq})=\frac{G}{G^{air}}=1+(\frac{\alpha_0}{G^{air}}(P^{eq})^m) \quad (4-2-5)$$

qui exprime la conductance relative g en fonction de la pression P^{eq} des particules gazeuses à l'état d'équilibre.

a-2-Conductance absolue et conductance relative du senseur en fonction du nombre initial des particules gazeuses à l'état d'équilibre

Pour déterminer la conductance en fonction du nombre initial n de mûles des particules

gazeuses, on définit tout d'abord un nouveau coefficient γ exprimé par le rapport suivant:

$$\gamma = \frac{n^{eq}}{n} \quad (4-2-6)$$

où l'on désigne par n le nombre initial de mûles du gaz (variable d'entrée) et n^{eq} le nombre de mûles des particules gazeuses à l'état d'équilibre, tel que :

$$n^{eq} = \frac{p^{eq}}{p} \quad (4-2-7)$$

avec

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{G_{air}} (p^{eq})^m \quad (4-2-8)$$

on obtient les relations suivantes

$$g(n^{eq}) = 1 + \alpha \cdot (n^{eq})^m \quad (4-2-9)$$

et

$$g(n) = 1 + \alpha \cdot \gamma^m \cdot n^m \quad (4-2-10)$$

qui expriment respectivement la conductance relative du senseur en fonction du nombre de mûles du gaz à l'état d'équilibre et en fonction du nombre initial de mûles.

b-Sensibilité du senseur

La sensibilité S d'un senseur peut être définie comme étant la variation de la variable de sortie (ou fonction sensorielle) X divisée par la variation de la variable d'entrée n (nombre initial de mûles gazeuses), formellement on obtient la relation

$$S = \frac{\partial X}{\partial n} \quad (4-2-11)$$

Dans le cas où la fonction sensorielle est représentée par la conductance relative g , alors on utilise la relation :

$$S = \frac{\partial g}{\partial n} = m \cdot \alpha \cdot \gamma^m \cdot n^{m-1} \quad (4-2-12)$$

qui exprime la sensibilité S en fonction du nombre initial de moles n du gaz.

IV-2-2 Etude de l'équilibre thermodynamique des multi systèmes détecteurs MOS/ mélange gazeux par température constante

a-Sélectivité d'un capteur à base d'oxyde métallique

Si on considère les interactions entre un multi capteur composé de n- capteurs MOS et un mélange gazeux constitué de q- vapeurs, la sélectivité S_{ij}^e d'un senseur donné i pour une particule j d'un mélange gazeux est défini comme étant (réf [Iva 04 P], [Iva 05 P], [Iva 06 P]) :

$$S_{ij}^e = X_{ij} / \sum_{j=1}^n X_{ij} \quad (4-2-13)$$

où les indices $i = (1...n)$ et $j = (1...q)$ servent à numérotter les capteurs et les composants du mélange. X_{ij} est la réponse partielle d'un capteur i qui réagit avec la composante j du mélange. Dans le cas où la réponse du senseur (ou fonction sensorielle) est sa conductance relative, alors l'équation (4-2-13) devient :

$$S_{ij}^e = g_{ij} / \sum_{j=1}^n g_{ij} \quad (4-2-14)$$

où g_{ij} est la conductance partielle relative d'un capteur i qui réagit avec la composante j du mélange.

Le facteur $\sum_{j=1}^n g_{ij}$ est tel que :

$$g_i = 1 + \sum_{j=1}^n g_{ij} \quad (4-2-15)$$

g_i est la conductance relative du capteur i.

En introduisant (4-2-15) dans (4-2-14) on obtient pour la sélectivité

$$S_{ij}^e = g_{ij} / (g_i - 1) \quad (4-2-16)$$

b-Relation entre les variations des sensibilités partielles d'un capteur unique et les concentrations des composants d'un mélange par température constante

On considère les interactions entre un multi senseur constitué de n détecteurs résistifs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs de type n et un mélange de gaz.

La réponse d'un senseur i (conductance ou conductance relative) en fonction des concentrations des composants j du mélange gazeux est donnée par la formule empirique de Clifford (réf [Alt 96 P], [Cha 06 P], [Hie 08 P]), on a :

$$g_i(n_1^{eq}, \dots, n_q^{eq}) = (1 + \sum_{j=1}^q (a_{ij} \cdot n_j^{eq})^{m_{ij}})^{\beta_i} \quad (4-2-17)$$

Les coefficients de Clifford β_i et m_{ij} expriment les caractéristiques électriques et thermodynamiques de l'interface capteur i / mélange gazeux. n_j^{eq} est le nombre de mols des particules gazeuses j libres à l'état d'équilibre. On développe l'équation (4-2-17), ceci donne

$$g_i(n_1^{eq}, \dots, n_q^{eq}) = [1 + \sum_{j=1}^q (a_{ij})^{m_{ij}} (n_j^{eq})^{m_{ij}}]^{\beta_i} \quad (4-2-18)$$

En comparant les équations (4-2-12) et (4-2-18) on peut déduire que

$$(a_{ij})^{m_{ij}} = \alpha_{ij} \quad (4-2-19)$$

L'équation (4-2-18) devient alors

$$g_i(n_1^{eq}, \dots, n_q^{eq}) = [1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}]^{\beta_i} \quad (4-2-20)$$

On montre plus tard que pour le cas spécial des interactions entre un capteur unique et un mélange gazeux, le coefficient β_i prend la valeur 1. Donc β_i est une caractéristique du multi capteur. En outre, on utilise l'indice s pour décrire les interactions entre un capteur unique et un mélange gazeux. La réponse g_s d'un senseur unique à un mélange de vapeur est donnée

par la relation

$$g_s(n_1^{eq}, ..., n_q^{eq}) = 1 + \left(\sum_{j=1}^q \alpha_{sj} \cdot (n_j^{eq})^{m_{sj}} \right) \quad (4-2-21)$$

L'équation (4-2-6) appliquée au constituant j d'un mélange gazeux donne le coefficient

$$\gamma_j = \frac{n_j^{eq}}{n_j} \quad (4-2-22)$$

L'introduction de celui-ci dans la relation (4-2-21) donne l'équation

$$g_s(n_1, ..., n_q) = \frac{G_s}{G_{air}} = 1 + \left(\sum_{j=1}^q \alpha_{sj} \cdot (\gamma_j \cdot n_j)^{m_{sj}} \right) \quad (4-2-23)$$

qui exprime la conductance relative du capteur unique s en fonction du nombre initial de môtles ($n_1...n_q$) des particules gazeuses. G_s est la conductance du capteur unique, γ_j est le coefficient défini dans l'équation (4-2-6) et appliqué ici pour la composante j d'un mélange gazeux. L'équation (4-2-23) est équivalente à

$$G_s = G_{air} + \sum_{j=1}^q (G_{air} \cdot \alpha_{sj} \cdot \gamma_j^{m_{sj}} \cdot n_j^{m_{sj}}) \quad (4-2-24)$$

Des équations (4-2-23) et (4-2-24), on peut facilement identifier les grandeurs

$$G_{sj} = G_{air} \cdot \alpha_{sj} \cdot \gamma_j^{m_{sj}} \cdot n_j^{m_{sj}} \quad (4-2-25)$$

et

$$g_{sj} = \alpha_{sj} \cdot \gamma_j^{m_{sj}} \cdot n_j^{m_{sj}} \quad (4-2-26)$$

comme étant la conductance partielle et la conductance partielle relative du capteur unique s lorsqu'il agit sur la composante j du mélange. La sensibilité S_{sj} du senseur à la composante j du mélange est par conséquence exprimée par

$$S_{sj} = \frac{\partial g_s}{\partial n_j} = \frac{\partial g_{sj}}{\partial n_j} = m_{sj} \cdot \alpha_{sj} \cdot (\gamma_j)^{m_{sj}} (n_j)^{m_{sj}-1} \quad (4-2-27)$$

L'équation (4-2-24) peut être réécrite en utilisant l'expression (4-2-27) comme suit :

$$g_s(n_1, \dots, n_q) = \frac{G_s}{G_{air}} = 1 + \left(\sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot n_j \right) \quad (4-2-28)$$

Si on effectue la différentiation de la relation (4-2-28) on obtient :

$$dg_s = \left(\sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot dn_j \right) + \left(\sum_{j=1}^q n_j \cdot dS_{sj} \right) \quad (4-2-29)$$

La conductance relative d'un senseur chimique est une fonction d'état. C'est une condition nécessaire pour que le détecteur soit pratiquement utilisable. Dans ce cas on peut exprimer une variation infinitésimale dg_s en fonction des nombres de mûles n_j des composantes du mélange comme un différentiel total, on a :

$$dg_s = \left(\frac{\partial g_s}{\partial n_1} \right)_{n_2, \dots, n_q} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial g_s}{\partial n_q} \right)_{n_1, \dots, n_{q-1}} dn_q \quad (4-2-30)$$

ou bien sous une forme plus courte

$$dg_s = \sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot dn_j \quad (4-2-31)$$

De la comparaison des relations (4-2-29) et (4-2-31) suit l'équation

$$\sum_{j=1}^q n_j \cdot dS_{sj} = 0 \quad (4-2-32)$$

qui peut être normalisé en divisant par le nombre total de mûles n , donnant

$$\sum_{j=1}^q \frac{n_j}{n} \cdot dS_{sj} = \sum_{j=1}^q x_j \cdot dS_{sj} = 0 \quad (4-2-33)$$

x_j la fraction de mûle de la composante j du mélange doit satisfaire l'équation

$$\sum_{j=1}^q x_j = 1 \quad (4-2-34)$$

La relation (4-2-32) est une équation d'état ayant une forme différentielle, elle est semblable aux équations de Gibbs-Duhem connues en thermodynamique des mélanges, elle décrit le comportement électrique du système en reliant la variation de la quantité intensive dS_{sj} aux variables extensives n_j (nombre initial de mols de la composante j du mélange gazeux) par température constante.

c-Relation entre les variations des sensibilités partielles d'un multi capteur et le nombre de mols des composants d'un mélange par température constante

La réponse totale (conductance, ou conductance relative) d'un multi senseur lors de son interaction avec un mélange gazeux est la somme des réponses individuelles des senseurs, en utilisant le model de Clifford (réf [Alt 96 P], [Cha 06 P], [Hie 08 P]) on obtient :

$$g(n_1^{eq}, ..., n_q^{eq}) = (1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{1j} (n_j^{eq})^{m_{1j}})^{\beta_1} + ... + (1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{nj} (n_j^{eq})^{m_{nj}})^{\beta_n} \quad (4-2-35)$$

Le paramètre β_i décrit l'influence réciproque des senseurs. En différentiant l'équation (4-2-35) et multipliant simultanément chaque facteur i par g_i/g_i on trouve la relation :

$$dg(n_1^{eq}, ..., n_q^{eq}) = \frac{g_1}{g_1} d([1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{1j} (n_j^{eq})^{m_{1j}}]^{\beta_1}) + ... + \frac{g_n}{g_n} d([1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{nj} (n_j^{eq})^{m_{nj}}]^{\beta_n}) \quad (4-2-36)$$

qui est équivalente à :

$$dg = \sum_{i=1}^n g_i d \left\{ \ln [1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} (n_j^{eq})^{m_{ij}}]^{\beta_i} \right\} \quad (4-2-37)$$

Sachant que le coefficient β_i est constant pour chaque membre de la somme, l'équation (4-2-37) devient :

$$dg = \sum_{i=1}^n g_i \beta_i d \left\{ \ln [1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} (n_j^{eq})^{m_{ij}}] \right\} \quad (4-2-38)$$

On effectue la différentiation en respectant les règles d'algèbre, on obtient la relation :

$$dg = \sum_{i=1}^n \frac{g_i \cdot \beta_i}{1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}} d[1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}] \quad (4-2-39)$$

puis

$$dg = \sum_{i=1}^n \frac{g_i \cdot \beta_i}{1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}} d[\sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}] \quad (4-2-40)$$

On définit le coefficient δ_i comme suit

$$\delta_i = \frac{g_i \cdot \beta_i}{1 + \sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}} = \beta_i [1 + \sum_{j=1}^q (\alpha_{ij} \cdot n_j^{eq})^{m_{ij}}]^{\beta_i - 1} \quad (4-2-41)$$

Le coefficient δ_i est sans dimension, on peut facilement reconnaître d'après la relation (4-2-41) qu'il exprime la dérivée de la conductance relative dg du multi senseur par rapport à la conductance relative dg_i du capteur i , formellement on a :

$$\delta_i = \frac{dg}{dg_i} \quad (4-2-42)$$

On introduit le coefficient δ_i dans la relation (4-2-40), celle ci devient :

$$dg(n_1^{eq}, \dots, n_q^{eq}) = \sum_{i=1}^n \delta_i d[\sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}] \quad (4-2-43)$$

Le différentiel dg du multi senseur peut être exprimé aussi bien comme somme des différentielles dg_i des conductances relatives des senseurs ou comme double somme des différentielles dg_{ij} des conductances partielles relatives des détecteurs, on a :

$$dg(n_1^{eq}, \dots, n_q^{eq}) = \sum_{i=1}^n dg_i = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q dg_{ij} \quad (4-2-44)$$

En comparant les expressions (4-2-43) et (4-2-44), on peut voir que la différentielle

$$dg_i = \delta_i d\left[\sum_{j=1}^q \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}}\right] \quad (4-2-45)$$

et la fonction

$$g_{ij}(n_j^{eq}) = \delta_i \cdot \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}} = \delta_i \cdot \alpha_{ij} \cdot (n_j^{eq})^{m_{ij}-1} \cdot n_j^{eq} \quad (4-2-46)$$

représentent respectivement la variation de la conductance relative et la conductance partielle relative de l'élément i du multi capteur. En insérant l'équation (4-2-22) dans (4-2-46) on obtient :

$$g_{ij}(n_j) = \delta_i \cdot \alpha_{ij} \cdot (n_j \cdot \gamma_j)^{m_{ij}} \quad (4-2-47)$$

ou

$$g_{ij}(n_j) = \delta_i \cdot \alpha_{ij} \cdot (\gamma_j)^{m_{ij}} \cdot (n_j)^{m_{ij}} \quad (4-2-48)$$

La sensibilité notée S_{ij} s'écrit alors

$$S_{ij} = \frac{\partial g_{ij}}{\partial n_j} = m_{ij} \cdot \delta_i \cdot \alpha_{ij} \cdot (\gamma_j)^{m_{ij}} \cdot (n_j)^{m_{ij}-1} \quad (4-2-49)$$

La réponse du multi senseur s'obtient alors à partir de la somme des conductances relatives ou la double somme des conductances relatives partielles de ces éléments, on a :

$$g(n_1, \dots, n_q) = \sum_{i=1}^n g_i = \sum_{i=1}^n (1 + \sum_{j=1}^q g_{ij}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot n_j \quad (4-2-50)$$

On dérive l'équation (4-2-50) et on obtient

$$dg(n_1, \dots, n_q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_j dS_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot dn_j \quad (4-2-51)$$

La réponse de chaque capteur i est une fonction d'état, c'est une condition nécessaire pour que le capteur soit pratiquement utilisable. Par conséquent la réponse totale du multi capteur est une grandeur d'état. On exprime une variation infiniment petite dg en fonction du nombre

Initial de môtles n_j des composants du mélange comme différentielle totale, ceci donne l'équation suivante :

$$dg(n_1, \dots, n_q) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial n_1} \right)_{n_2, \dots, n_q} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial g_q}{\partial n_q} \right)_{n_1, \dots, n_{q-1}} dn_q + \dots + \left(\frac{\partial g_{nq}}{\partial n_q} \right)_{n_1, \dots, n_{q-1}} dn_q \quad (4-2-52)$$

En tenant compte de la relation (4-2-49), l'équation précédente devient

$$dg(n_1, \dots, n_q) = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^n \frac{\partial g_{ij}}{\partial n_j} dn_j = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^n S_{ij} dn_j \quad (4-2-53)$$

Les équations (4-2-51) et (4-2-53) sont compatibles si et seulement si

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_j dS_{ij} = 0 \quad (4-2-54)$$

Cette équation peut être normalisée en la divisant par le nombre total de môtles des particules gazeuses se trouvant dans le mélange, on trouve :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{n_j}{n} dS_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q x_j dS_{ij} = 0 \quad (4-2-55)$$

x_j est la fraction de môle de la composante j dans une môle de mélange.

Les équations (4-2-54) et (4-2-55) sont des équations d'états semblables à celles de Gibbs-Duhem, elles décrivent le comportement électrique du multi system et relient les variables extensives n_j (nombre initial de môtles) et x_j (fractions de môtles) aux variations dS_{ij} des paramètres intensives (sensibilités partielles) par température constante.

c-1 Séparation des influences réciproques des senseurs et de l'influence de la composition du mélange gazeux

Pour séparer les deux influences on pose :

$$\delta_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_j} \quad (4-2-56)$$

Ce qui est équivalent avec

$$n_{ij} = \delta_i \cdot n_j \quad (4-2-57)$$

La nouvelle variable n_{ij} est le nombre de mûles de la composante j qui répond à l'élément i du multi-senseur. Le coefficient δ_i prend la valeur 1 pour le cas des interactions entre 1 senseur et un mélange gazeux ($n_{ij} = n_j$). L'équation précédente peut être normalisée en divisant par n

$$x_{ij} = \frac{\delta_i \cdot n_j}{n} = \delta_i \cdot x_j \quad (4-2-58)$$

La fraction de mûles x_{ij} de la composante j qui répond à l'élément i du multi senseur satisfait l'équation

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q x_{ij} = 1 \quad (4-2-59)$$

Le mélange gazeux M est maintenant partagé en plusieurs portions (sous ensemble) $M_1, \dots, M_i, \dots, M_n$, on a :

$$M = M_1 \cup \dots \cup M_i \cup \dots \cup M_n \quad (4-2-60)$$

Chaque portion M_i du mélange M agit séparément sur l'élément i du multi senseur. Pour exprimer les conductances relatives des senseurs dans le nouveau sous espace c.à.d. en fonction des nombres de mûles n_{ij} , on considère les équations (4-2-48) et (4-2-50) et on remplace n_j par n_{ij} selon l'équation (4-2-57), on obtient :

$$\begin{aligned} g(n_1, \dots, n_{nq}) &= \sum_{i=1}^n g_i = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \delta_i \cdot \alpha_{ij} \cdot (\gamma_j)^{m_{ij}} \cdot (n_j)^{m_{ij}} \\ g(n_1, \dots, n_{nq}) &= 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q (\delta_i)^{1-m_{ij}} \cdot \alpha_{ij} \cdot (\gamma_j)^{m_{ij}} \cdot (n_{ij})^{m_{ij}} \end{aligned} \quad (4-2-61)$$

En conséquence les sensibilités partielles s_{ij} des senseurs dans le nouveau sous espace c'est à dire en fonction des nombres de mûles n_{ij} sont exprimées par :

$$s_{ij} = \frac{\partial g_i}{\partial n_{ij}} = \frac{\partial g_{ij}}{\partial n_{ij}} = \alpha_{ij} \cdot m_{ij} \cdot (\delta_i)^{1-m_{ij}} (\gamma_j)^{m_{ij}} \cdot (n_{ij})^{m_{ij}-1} \quad (4-2-62)$$

La conductance relative g_i du senseur lors de son interaction avec la portion M_i du mélange est :

$$g_i(n_{11}, \dots, n_{iq}) = 1 + \sum_{j=1}^q s_{ij} \cdot n_{ij} \quad (4-2-63)$$

La conductance relative totale du multi senseur est la somme des conductances de ces éléments, on a :

$$g(n_{11}, \dots, n_{nq}) = \sum_{i=1}^n (1 + \sum_{j=1}^q s_{ij} \cdot n_{ij}) \quad (4-2-64)$$

La différentiation de l'équation (4-2-64) donne :

$$dg(n_{11}, \dots, n_{nq}) = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q s_{ij} \cdot dn_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_{ij} \cdot ds_{ij} \right) \quad (4-2-65)$$

D'un autre coté dg peut s'écrire comme différentielle totale en fonction des nombres de mûles des composants du mélange, on obtient :

$$dg(n_{11}, \dots, n_{nq}) = \left(\frac{\partial g_{11}}{\partial n_{11}} \right)_{n_{12}, \dots, n_{1q}, n_{21}, \dots, n_{nq}} dn_{11} + \dots + \left(\frac{\partial g_{nq}}{\partial n_{nq}} \right)_{n_{11}, \dots, n_{1q}, n_{21}, \dots, n_{n,q-1}} dn_{nq} \quad (4-2-66)$$

ou sous une forme plus courte

$$dg(n_{11}, \dots, n_{nq}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{\partial g_{ij}}{\partial n_{ij}} dn_{ij} \quad (4-2-67)$$

En tenant compte de la relation (4-2-62), l'équation (4-2-67) devient :

$$dg(n_{11}, \dots, n_{nq}) = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q s_{ij} \cdot dn_{ij} \right) \quad (4-2-68)$$

Les équations (4-2-65) et (4-2-68) sont compatibles si et seulement si

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_{ij} \cdot ds_{ij} = 0 \quad (4-2-69)$$

Sachant que

$$S_{ij} = \delta_i \cdot s_{ij} \quad (4-2-70)$$

La combinaison des équations (4-2-54), (4-2-69) et (4-2-70) donne :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_j \cdot s_{ij} d\delta_i = 0 \quad (4-2-71)$$

Ce qui est équivalent à

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q x_j \cdot s_{ij} d\delta_i = 0 \quad (4-2-72)$$

Ainsi, la séparation des influences des senseurs et des composants du mélange est accomplie, puisque on a obtenu deux équations distinctes (4-2-69) et (4-2-71) qui expriment respectivement l'influence de la constitution du mélange et l'influence réciproque des senseurs.

d-Relation entre la Variation de l'enthalpie d'adsorption et les paramètres du multi capteur

Pour trouver une relation entre les variations des enthalpies d'adsorption et les paramètres sensorielles on multiplie l'équation (4-2-69) par s_{ij} / s_{ij} , on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q s_{ij} n_{ij} \cdot d\ln s_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln s_{ij} = 0 \quad (4-2-73)$$

On remplace s_{ij} par sa valeur de l'équation (4-2-62), ceci donne :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\alpha_{ij} \cdot m_{ij} \cdot (\delta_i)^{1-m_{ij}} \cdot (\gamma_j)^{m_{ij}} (n_{ij})^{m_{ij}-1}) = 0 \quad (4-2-74)$$

Pour des raisons de clarté et de simplicité on introduit le facteur

$$\rho_{ij} = \alpha_{ij} \cdot m_{ij} \cdot (\delta_i)^{1-m_{ij}} \cdot (\gamma_j)^{m_{ij}} \quad (4-2-75)$$

dans l'équation (4-2-74), on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\rho_{ij} (n_{ij})^{m_{ij}-1}) = 0 \quad (4-2-76)$$

Le développent de cette équation en utilisant les règles de l'algèbre donne la relation :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\rho_{ij}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(n_{ij})^{m_{ij}-1} = 0 \quad (4-2-77)$$

et

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\rho_{ij}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d[m_{ij} \cdot \ln(n_{ij})] = 0 \quad (4-2-78)$$

et finalement

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\rho_{ij}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot \ln(n_{ij}) dm_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot m_{ij} \cdot d\ln(n_{ij}) = 0 \quad (4-2-79)$$

Si on considère un élément i du multi-capteur alors l'équation (4-2-79) devient :

$$\sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\rho_{ij}) + \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot \ln(n_{ij}) dm_{ij} + \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot m_{ij} \cdot d\ln(n_{ij}) = 0 \quad (4-2-80)$$

L'équation (4-2-80) peut s'écrire sous forme vectorielle de la manière suivante :

$$\vec{g}_i \cdot (\vec{f}_i + \vec{r}_i + \vec{h}_i) = 0 \quad (4-2-81)$$

où

$$\vec{g}_i = (g_{i1}, \dots, g_{ij}, \dots, g_{iq}) \quad (4-2-82)$$

est le vecteur représentant les conductances partielles relatives du capteur i et où

$$\vec{f}_i = (d\ln\rho_{i1}, \dots, d\ln\rho_{ij}, \dots, d\ln\rho_{iq}) \quad (4-2-83)$$

$$\vec{r}_i = (\ln(n_1^{eq}) \cdot d(m_{i1}), \dots, \ln(n_q^{eq}) \cdot d(m_{iq})) \quad (4-2-84)$$

$$\vec{h}_i = ((m_{i1}-1) \cdot d\ln(n_1^{eq}), \dots, (m_{iq}-1) d\ln(n_q^{eq})) \quad (4-2-85)$$

sont des fonctions vectorielles.

Soit $\ell \in \mathcal{R}^n$ ($1 \leq n \leq 3$) l'espace vectoriel formé par les vecteurs $\vec{f}_i$, $\vec{r}_i$ et $\vec{h}_i$. L'équation (4-2-81) est satisfaite si et seulement si $\vec{g}_i$ est orthogonal à l'espace vectoriel ℓ , ceci veut dire

que les vecteurs $\vec{g}_i$, $\vec{r}_i$, $\vec{f}_i$, et $\vec{h}_i$ forment un espace ℓ^* qui a une dimension de plus que ℓ ($\ell^* \in \mathbb{R}^{n+1}$). On suppose tout d'abords que cette condition n'est pas remplie, alors il existe des coefficients σ_1 , σ_2 , σ_3 et σ_4 différents de zéro tel que la relation

$$\sigma_1 \vec{r}_i + \sigma_2 \vec{f}_i + \sigma_3 \vec{g}_i + \sigma_4 \vec{h}_i = \vec{0} \quad (4-2-86)$$

soit vérifiée.

L'équation (4-2-86) est du point de vue physico-chimique sans signification et absurde, le vecteur $\vec{g}_i$ est donc orthogonal à l'espace vectoriel ℓ et par conséquence il est perpendiculaire à chacun des vecteurs $\vec{f}_i$, $\vec{r}_i$ et $\vec{h}_i$ ($\vec{g}_i \perp \vec{f}_i$, $\vec{g}_i \perp \vec{r}_i$ et $\vec{g}_i \perp \vec{h}_i$).

Ces conditions d'orthogonalités mènent aux équations suivantes :

$$\sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot \ln(n_{ij}) dm_{ij} = 0 \quad (4-2-87)$$

$$\sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot m_{ij} \cdot d\ln(n_{ij}) = 0 \quad (4-2-88)$$

et

$$\sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot d\ln(\rho_{ij}) = 0 \quad (4-2-89)$$

On est particulièrement intéressé par l'équation (4-2-87). On introduit la valeur m_{ij} du coefficient de Freundlich défini dans l'équation (1-2-9) et appliquée ici pour le cas des interactions entre un multi-capteur et un mélange gazeux, celui-ci peut être exprimé par

$$m_{ij} = -\frac{\Delta H_{ij}^{ads}}{N_A \cdot k \cdot T_i} \quad (4-2-90)$$

où ΔH_{ij}^{ads} [Joule/môle] est la chaleur (ou enthalpie) d'adsorption mise en jeu lors de l'interaction entre l'élément i du multi senseur et la composante j du mélange gazeux. On introduit la valeur de m_{ij} de l'équation (4-2-90) dans l'équation (4-2-87), ceci donne :

$$\sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot \ln(n_{ij}) \cdot d \frac{-\Delta H_{ij}^{ads}}{N_A \cdot k \cdot T_i} = 0 \quad (4-2-91)$$

Le facteur $(-N_A \cdot k \cdot T_i)$ étant constant, en divisant l'expression (4-2-92) par le facteur $g_i - 1$, on obtient l'équation :

$$\sum_{j=1}^q \frac{g_{ij}}{g_i - 1} \cdot \ln(n_{ij}) \cdot d\Delta H_{ij}^{ads} = 0 \quad (4-2-92)$$

En utilisant l'expression (4-2-16), l'équation précédente devient :

$$\sum_{j=1}^q S_{ij}^e \cdot \ln(n_{ij}) \cdot d\Delta H_{ij}^{ads} = 0 \quad (4-2-93)$$

Cette relation est semblable aux équations de Gibbs-Duhem, elle relie les variations des enthalpies partielles d'adsorption à la sélectivité du senseur et aux paramètres n_{ij} du mélange gazeux. On outre elle décrit le comportement thermodynamique de l'interface entre un élément i d'un multi senseur et un mélange gazeux.

L'équation (4-2-93) peut être employée pour la description de la loi de comportement thermodynamique de l'interface senseur unique / mélange gazeux en utilisant les indices nécessaires, elle devient alors :

$$\sum_{j=1}^q S_{sj}^e \cdot \ln(n_{sj}) \cdot d\Delta H_{sj}^{ads} \quad (4-2-94)$$

Par ailleurs la relation (4-2-91) peut être généralisée pour la description thermodynamique des interactions entre un multi senseur et un mélange de vapeurs, sachant que $N_A \cdot k$ est constant on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q g_{ij} \cdot \ln(n_{ij}) \cdot \frac{d\Delta H_{ij}^{ads}}{T_i} = 0 \quad (4-2-95)$$

Cette équation reste valide si on multiplie par $\frac{g_i - 1}{g(g_i - 1)}$ on a :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{g_{ij}}{g_i - 1} \frac{g_i - 1}{g} \ln(n_{ij}) \cdot \frac{d\Delta H_{ij}^{ads}}{T_i} = 0 \quad (4-2-96)$$

On pose

$$\lambda_i = \frac{g_i - 1}{g} \quad (4-2-97)$$

L'équation (4-2-96) devient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij}^e \cdot \lambda_i \ln(n_{ij}) \cdot \frac{d\Delta H_{ij}^{ads}}{T_i} = 0 \quad (4-2-98)$$

Cette équation décrit le comportement thermodynamique du multi système (multi senseur /mélange gazeux) et relie les variations des enthalpies d'adsorptions partielles $d\Delta H_{ij}^{ads}$ aux sélectivités S_{ij}^e des senseurs, aux nombre de môtles n_{ij} des constituants du mélange, aux températures de fonctionnement T_i et enfin aux coefficients λ_i représentant la composition du multi capteur.

IV-3 Références Bibliographiques

(C :conférence , CR: compte rendu, L: livre ou chapitre d'un livre, P : publication)

[Abb 10 P] Abdelaziz Abbas , Ahcène Bouabdallah , Theory of solids/gas mixtures multi-interfaces: Application to the steady state interactions between a sensor array based on metal oxide semiconductor detectors and a mixture of vapours , Sensors and Actuators B 145 (2010) 620–627

[Ale 07 P] Ivano Alessandri , Elisabetta Comini , Elza Bontempi ,Guido Faglia , Laura E. Depero , Giorgio Sberveglieri: Cr-inserted TiO₂ thin films for chemical gas sensors ,Sensors and Actuators B 128 (2007) 312–319

[Alt 96 P] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, H.J. Ache, Multisensor microsystem for contaminants in air, Sensors and Actuators B 33 (1996) 72–76

[Bars 94 P] N. Bârsan, Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers, Grain-size effects and ambient atmosphere influence, Sensors and Actuators B, 17 (1994) p. 241

[Bars 07 P] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar , Metal oxide-based gas sensor research: How to? , Review, Sensors and Actuators B 121 (2007) 18–35

[Béa 04 TD] Béatrice Riviere , Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse : Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, thèse de Doctorat en génie des procédés, école nationale supérieure des mines de Saint Etienne, 2004

[Ber 08 TD] Johan Bertrand , Etude électrique et spectroscopique de l'influence de l'électrode sur les capteurs de gaz à base de SnO₂, thèse de Doctorat en génie des procédés, école nationale supérieure des mines de Saint Etienne, 2008

[Bit 04 P] C. Bittencourt, E. Llobet, P. Ivanov , X. Correig, X.Vilanova , J. Brezmes , J. Hubalek , K Malysz , J.-J. Pireaux , J. Calderer, Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO₂ sensors, Sensors and Actuators B 97 (2004) 67–73

[Clif 82/83(1) P] P.K. Clifford and D.T. Tuma , Characteristics of semiconductor gas sensors I: steady state gas response, Sensors and Actuators 3 (1982/83) 233-254

[Clif 02 P] Clifford K. Ho* and Robert C. Hughes , In-Situ Chemi-resistor Sensor Package for Real-Time Detection of Volatile Organic Compounds in Soil and Groundwater, Sensors 2002, 2,23-34

[Cli 02 CR] Clifford K. Ho, Lucas K. McGrath, and James May, FY02 Field Evaluations of an In-Situ Chemiresistor Sensor at Edwards Air Force Base, Sandia National Laboratories, December 2002

[Col 91 P] G. S. V. Coles, B. Smith and G. Williams, Selectivity studies on tin oxide-based semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 1-14

[Com 00 P] E. Comini , G. Faglia , G. Sberveglieri ,Y.X. Li , W. Wlodarski , M.K. Ghantasala ,Sensitivity enhancement towards ethanol and methanol of TiO₂ films doped with Pt and Nb , *Sensors and Actuators B* 64 (2000) 169–174

[Dea 95 P] L. de Angelis, R. Riva, Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane, *Sensors and Actuators B* 28 (1995) 25–29.

[Del 02 TD] Raül Díaz Delgado , Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach, PhD thesis , Universitat Barcelona, Sept 2002

[Fra 02 P] Marla L. Frank, Matthew D. Fulkerson, Bruce R. Patton, Prabir K. Dutta, TiO₂-based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O₂ concentrations at high temperatures, *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 471–479

[For 07 P] A. Fort, M. Mugnaini, S. Rocchi, M. Belen, S. Santos, V. Vignoli, R. Spinicci, Simplified models for SnO₂ sensors during chemical and thermal transients in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases, *Sensors and Actuators B* 124 (2007) 245–259.

[Ful 02 TD] Matthew D. Fulkerson, M.S, Gas Sensor Array Modelling and curate superconductivity from correlated spin disorder, PhD thesis, Ohio State University, 2002

[Gai 99 TD] M. Gaidi , Filmes minces de SnO₂ dopés au platine et au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », thèse INPG Grenoble 1999

[Gar 99 P]J.W.Gardner, E.Llobet and E.L.Hines , PSPICE model for resistive gas and odour sensors, *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.*, Vol. 146, No. 3, June 1999

[Ger 95 P] J. Gerblinger, U. Lampe, H. Meixner, Sensitivity mechanism of metal oxides to oxygen detected by means of kinetic studies at high temperatures, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 639-642

[Ghi 95 P] Giovanna Ghiotti , Anna Chiorino, Federica Prinetto, Chemical and electronic characterization of pure SnO₂, and Cr doped SnO₂, pellets through their different response to NO, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 564-567

[Goe 95 P] W. Goepel, K. D. Schierbaum, SnO₂ sensors: current status and future prospects, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 1-12

[Goe 98 P] Wolfgang Göpel, Chemical imaging: I Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses, *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 125–142

[Goe 89 P] Wolfgang Goepel, Solid-State chemical sensors: atomistic models and research trends, *Sensors and Actuators* 16 (1989) 167-193

[Gom 04 CR] Josep Caubet Goma , traitement du signal et circuit électronique associé au capteur de gaz SnO₂ , rapport de stage 2004, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS

[Gon 05 TD] Jlanwei Gong , Non –Silicon micro-fabricated Nanostructured chemical sensors for electric nose application, PhD thesis , Department of Mechanical, Materials, and Aerospace Engineering ,University of Central Florida Orlando, Florida , 2005

[Gro ++ L] : William A. Groves ,Sensors in the Measurement of Toxic Gases in the Air, Encyclopedia of Analytical Chemistry ,R.A. Meyers (Ed.) Copyright © John Wiley & Sons Ltd

[Gué 06 P] J. Guérin , K. Aguir, M. Bendahan, Modeling of the conduction in a WO₃ thin film as ozone sensor, Review, *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 327–334

[Hah 02 TD] Simone Hahn, SnO₂ thick film sensors at ultimate limits: Performance at low O₂ and H₂O concentrations; Size reduction by CMOS technology, Dissertation Dr.rer.nat, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen , 2002

[Hie 08 P] Andreas Hierlemann ,Ricardo Gutierrez-Osuna, Higher-Order Chemical Sensing, Review, *Chem. Rev.* 2008, 108, 563-613

[Hud 99 TD] Guillaume Hudon , Quantification d'odeurs à l'aide de nez électroniques et de réseaux de neurones artificiels, thèse de doctorat, Département de génie chimique, école polytechnique de Montréal ,1999

[Iva 04 TD] Peter Tsolov Ivanov ,Design, Fabrication and Characterization of Thick-Film Gas Sensors , Doctoral Thesis presented for the qualification of PhD, Universitat Rovira I Virgili , Department d'Enginyeria Electrònica Elèctrica I Automàtica, June 2004

[Iva 04 (1) P] P. Ivanov, J. Hubalek, K. Malysz , J. Prášek , X. Vilanova, E. Llobet, X. Correig , A route toward more selective and less humidity sensitive screen-printed SnO₂ and WO₃ gas sensitive layers, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 221-227

[Iva 04 (2) P] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, X. Correig , Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO₂ surfaces , *Sensors and Actuators B* 99 (2004) 201-206

[Iva 05 P] P. Ivanov, E. Llobet, A. Vergara, M. Stankova, X. Vilanova, J. Hubalek, I. Gracia, C. Cané, X. Correig, Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses *Sensors and Actuators B* 111–112 (2005) 63–70

[Iva 06 P] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara , X. Vilanova, I. Gracia , C. Cané, X. Correig , On the effects of the materials and the noble metal additives to NO₂ detection, Sensors and Actuators B 118 (2006) 311–317

[Kin 98 P] King- Tong Lau, Jason Micklefield, Jonathan M.Slater, The optimisation of sorption sensor arrays for use in ambient conditions; Sensors and Actuators B50 (1998) 69-79

[Kir 06 P] Kiran Jain ,, R.P. Pant b, S.T. Lakshmikumar , Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor Sensors and Actuators B 113 (2006) 823–829

[Kis 07 P] Laszlo B. Kish , Janusz Smulko, Peter Heszler , and Claes-Goran Granqvist , On the sensitivity, selectivity, sensory information and optimal size of resistive chemical sensors (Invited paper), Nanotechnology Perceptions (Vol. 3, March 2007)

[Koh 89 P] D. Kohl, Surface Processes in the detection of reducing gases with SnO₂ – based devices, Sensors and Actuators, 18 (1989) 71-113

[Kor 05 (1) P] G. Korotcenkov, Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches, Review, Sensors and Actuators B 107 (2005) 209–232

[Kor 05(2) P] G Korotcenkov, V Golovanov, V Brinzari, A Cornet, Morante and M Ivanov, Distinguishing feature of metal oxide films’ structural engineering for gas sensor applications, Journal of Physics: Conference Series 15 (2005) 256–261

[Kor 07 (1) P] G. Korotcenkov , Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? Review, Materials Science and Engineering B 139 (2007) 1–23

[Kor 07 (3) P] G. Korotcenkov, M. Ivanov, I. Blinov, J.R. Stetter, Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: The role of “redox” and adsorption/desorption processes in gas sensing effects, Thin Solid Films 515 (2007) 3987–3996

[Kor 07 (4) P] G. Korotcenkov , I. Boris , A. Cornet , J. Rodriguez , A. Cirera , V. Golovanov , Yu. Lychkovsky , G. Karkotsky , The influence of additives on gas sensing and structural properties of In₂O₃-based ceramics , Sensors and Actuators B 120 (2007) 657–664

[Kup 96 L] : L.Yu Kupriyanov, Semiconductor sensors in physico-chemical 4 , Handbook of Sensors and actuators , 1996

[Lie 04 TH] Martin Liess, Design neuer Sensoren unter Berücksichtigung von Strukturaspekten, Habilitationsschrift , Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Universität Chemnitz, August 2004

[Lin 03 P] Ling Chen, Shik Chi Tsang , Ag doped WO₃ –based powder sensor for detection of NO gas in air Sensors and Actuators B 89 (2003) 68-75

- [LIob 98 P]** E. Llobet, X. Vilanova, J.E. Brezmes, X. Sueiras, Correig, Transient response of thick-film tin oxide gas-sensors to multicomponent gas mixtures, *Sensors and Actuators B* 47 (1998) 104–112.
- [LIob 01 P]** E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, D. Lopez , X. Correig , Electrical equivalent models of semiconductor gas sensors using P-Spice, *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 275-280
- [Lund 96 P]** Ingemar Lundstroem, Approaches and mechanisms to solid state based sensing, *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 11-19
- [Mar 95 P]** G. Martinelli, M.C. Carotta, Thick-film gas sensors, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 157-161 *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 173-176
- [Mart 03 P]** Eugenio Martinelli, Christian Falconi, Arnaldo D'Amico, Corrado Di Natale , Feature Extraction of chemical sensors in phase space, *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 132–139
- [Mas 95 P]** Pascale Massok, Muriel Loesch, Daniel Bertrand, Comparison between two Figaro sensors (TGS813 and TGS 842) for the detection of methane, in terms of long-term stability and selectivity , *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 525-528
- [Mat 99 P]** I. Matko , M. Gaidi , J.L. Hazemann , B. Chenevier , M. Labeau, Electrical properties under polluting gas CO of Pt- and Pd-doped polycrystalline SnO₂ thin films: analysis of the metal aggregate size effect , *Sensors and Actuators B* 59 (1999) 210–215
- [Mei 96 P]** H. Meixner, U. Lampe , Metal oxide sensors, *Sensors and Actuators B* 33 (1996) 198-202
- [Mir 01 P]** Vladimir M. Mirsky , Affinity sensors in non-equilibrium conditions: highly selective chemo-sensing by means of low selective chemo-sensors, *Sensors* 2001, 1, 13-17
- [Miz 95 P]** J. Mizsei , How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made? *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 173-176
- [Mon 02 TD]** Pierre Montméat , Rôle d'élément métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine, thèse de doctorat, Ecole des mines de St Etienne (2002)
- [Mor 82 P]** S. Roy Morrison, Semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, 2 (1982) 329 - 341
- [Mor 87 P]** S. Roy Morrison, Mechanism of semiconductor gas sensor operation, *Sensors and Actuators*, 11 (1987) 283 - 287
- [Mos 92 P]** P. T. Moseley , Materials selection for semiconductor gas sensors ,*Sensors and Actuators B*, 6 (1992) 149-156

[Muc 06 TD] Cathrin Mucha , Einfluss der Präparation auf die Sensitivität von Halbleiter-Gassensoren, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen Oktober 2006

[Nag 99 P] H. Troy Nagle, Susan S. Schiffman and Ricardo Gutierrez-Osuna , The How and Why of Electronic Noses, IEEE Spectrum September 1998, Volume 35, Number 9, pp. 22-34

[Nic 98 P] C. Nicolas, A.S. Barros, D .N. Rutledge, J. Hossenlopp, G. Trystram and C. E.monet , Detecting information in gas sensor responses using analysis of variance, Analysis, 1998, 26, 135-141, EDP Sciences, Wiley-VCH

[Nir 06 P] Niranjan S. Ramgir, Young Kyu Hwang, Sung Hwa Jhung , Imtiaz S. Mulla, Jong-San Chang, Effect of Pt concentration on the physicochemical properties and CO sensing activity of mesostructured SnO₂, Sensors and Actuators B 114 (2006) 275–282

[Ors 03 CR] Andrea Orsini, Arnaldo D'Amico, Chemical Sensors and chemical sensor systems: Fundamentals limitations and new trends, University of Roma "Tor Vergata" Dept. of Electronic Engineer, andrea.orsini@psm.rm.cnr.it, damico@eln.uniroma2 2003

[Ort 98 C] A. Ortega, A. Pardo, S. Marco, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante , Spain Smart multi-sensor integrating methane and carbon monoxide gas detection with improved selectivity by signal processing , 1998 International Gas Research Conference

[Osu 01 C] R. Gutierrez-Osuna, S. Korah and A. Perera, Multi-Frequency temperature modulation for metal-oxide gas sensors, Proceedings of the 8th Intl. Symp. On Olfaction and Electronic Nose, Washington, DC, March 25-30, 2001

[Oud 09 TD] Fahd Oudrhiri Hassani , Couches minces d'oxydes spinelles et de nano-composites spinelles –CuO à propriétés semi-conductrices destinés à la réalisation de capteurs de gaz , Doctorat de l'institut science de la matière de l'université Paul Sabatier de Toulouse , 2009

[Pap 96 P] C.A. Papadopoulos, D.S. Vlaehos, J.N. Avaritsiotis, Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensor architectures, Sensors and Actuators B 32 (1996) 61-69 Sensors and Actuators B 35-36 (1 996)

[Par 98 CR] Matteo Pardo, Guido Faglia, Matteo Falasconi and Giorgio Sberveglieri , Sensors and Data Analysis for Artificial Olfactory Systems , SENSOR Laboratory, CNR – INFN, V. Valotti 9, 25133 Brescia, Italy (pardo@ing.unibs.it). 2006

[Par 06 TD] M Frédéric Parret , Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un micro- capteur à oxyde métallique nano- particulaire , thèse de doctorat , Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) de Toulouse 2006.

[Pas 04 P] Patrizia Pasini , Nilesh Powar ,Ricardo Gutierrez-Osuna , Sylvia Daunert , Aldo Roda , Use of a gas-sensor array for detecting volatile organic compounds (VOC) in chemically induced cells, *Anal Bioanal Chem* (2004) 378 : 76–83

[Pea 05 P] S.J. Pearton , D.P. Norton, K. Ip ,Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293–340

[Pea 02 CR] Tim C. Pearce¹ & Manuel A. Sanchez-Montanes², Chemical Sensor Array Optimization: Geometric and Information Theoretic Approaches,¹Department of Engineering, University of Leicester.²E.T.S. de Inform´atica, Universidad Aut´onoma de Madrid, Mai 2002

[Pir 03 TD] José Miguel Alves Correia Pires, Thin films for gas sensors, PhD thesis , Departamento de Física Universidade do Minho, 2003

[Ram 99 TD] Olivier Ramalho , Vers une métrologie olfactive de la qualité de l'air intérieur. Correspondances entre les données de l'analyse sensorielle, de l'analyse chimique et d'un "nez électronique", thèse de doctorat en Physique Chimie, Université de Paris 7, 1999

[Rei 04 TD] Patrick Reichel, Development of a chemical Gas Sensor System (Entwicklung eines Chemischen Gas Sensor Systems), Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie Universität Tübingen zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften 2005

[Sber 95 P] G. Sberveglieri, Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 103-109

[Scha 01 P] K.Scharnagl, A. Karthigeyan , M.Burgmair, M.Zimmer, T.Doll, I.Eisele, Low temperature hydrogen detection at high concentrations: comparison of platinum and iridium, *Sensors and Actuators B* 80 (2001) 163-168

[Schi 90 P] K. D. Schierbaum, U. Weimar and W. Goepel, Multicomponent Gas Analysis: An Analytical Chemistry Approach Applied to Modified SnO₂ Sensors, *Sensors and Actuators B*, 2 (1990) 11-78

[Schi 92 P] K. D. Schierbaum, U. Weimar and W. Goepel , Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂, *Sensors and Actuators B*, 7 (1992) 709-716

[Schi 95 P] K. D. Schierbaum, Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: recent trends *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 239-247

[Ser 03 TD] Nicolas Sergent , Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation, et étude des interactions avec différents gaz polluants. Application à la catalyse de NO_x . thèse de Doctorat en génie des procédés, école nationale supérieure des mines de Saint Etienne, 2003

[Shi 05 P] Sergiu T. Shishiyanu, Teodor S. Shishiyanu, Oleg I. Lupan, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor , *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 379–386

[Sim 01 P] Isolde Simon, Nicolae Barsân, Michael Bauer ,Udo Weimar, Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, *Sensors and Actuators B* 73 (2001) 1-26

[Sol 05 P] Jose L. Solis, Gary E. Seeton, Yingfeng Li, *Senior Member, IEEE*, and Laszlo B. Kish, Fluctuation-Enhanced Multiple-Gas Sensing by Commercial Taguchi Sensors, *IEEE Sensors Journal*, VOL. 5, N°6, December 2005

[Sta 04 (1) P] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, P. Ivanov, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, Detection of SO₂ and H₂S in CO₂ stream by means of WO₃-based micro-hotplate sensors , *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 219–225

[Sta 04 (2) P] M. Stankova, P. Ivanov , E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, I. Gràcia, C. Cané, J. Hubalek , K. Malysz , X. Correig, Sputtered and screen-printed metal oxide-based integrated microsensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures , *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 23–30

[Sta 04 (2) P] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, , E. Llobet, P. Ivanov , I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, Detection of SO₂ and H₂S in CO₂ stream by means of WO₃-based micro-hotplate sensors, *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 219–225

[Sta 06 (1) P] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet , J. Brezmes, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ microhotplate gas sensors, *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 241–248

[Sta 06 (2) P] M. Stankova , X. Vilanova , E. Llobet , J. Calderer, M. Vinaixa , I. Gràcia ,C. Cané , X. Correig , On-line monitoring of CO₂ quality using doped WO₃ thin film sensors *Thin Solid Films* 500 (2006) 302 – 308

[Ste 95 P] Klaus Steiner, Ulrich Hoefer, Gerd Kiihner, Gerd Sulz, Elmar Wagner, Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO₂ gas sensors for CO and CO₂ detection, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 529-531

[Ste 02 CR] Joseph R.Stetter, Low Cost Sensors for Hydrogen an CO in Fuel Cells, Illinois Institute of Technology, Chicago, stetter@iit.edu May 2002

[Stra 83 P] S. Strassler and A. Reis, Simple models for n-type metal oxide gas sensors , *Sensors and Actuators*, 4 (1983) 465 - 472

[Tad 99 P] A.V. Tadeev, G. Delabougliise, M. Labeau, Sensor properties of Pt doped SnO₂ thin films for detecting CO *Thin Solid Films* 337 (1999) 163-165

[Tim 05 P] Björn Timmer, Wouter Olthuis, Albert van den Berg, Ammonia sensors and their applications—a review, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 666–677

[Tin 06 TD] Alexander Vergara Tinoco, Improving the performance of micro-machined metal oxide gas sensors: Optimization of the temperature modulation mode via pseudorandom

sequences, Doctoral Thesis presented for the qualification of PhD, Universitat Rovira I Virgili, Departament d'Enginyeria Electrònica Elèctrica iAutomàtica, June 2006

[Tsi 03 C] Georgios Tsirigotis, Laure Berry, and Maria Gatzioni, Neural Network Based Recognition, of CO and NH₃ reducing Gases, Using a Metallic Oxide Gas Sensor Array, Scientific Proceedings of RTU. Series 7. Telecommunications and Electronics, 2003, vol.3

[Tou 99 P] Guy Tournier, Christophe Pijolat, Influence of oxygen concentration in the carrier gas on the response of tin dioxide sensor under hydrogen and methane Sensors and Actuators B 61_1999.43–50

[Ver 07 P] Alexander Vergara, Eduard Llobet, Eugenio Martinelli, Corrado Di Natale, Arnaldo D'Amico, Xavier Correig, Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments, Sensors and Actuators B 122 (2007) 219–226

[Vil 96 P] X. Vilanova, E. Llobet, R. Alcubilla, J.E. Sueiras, X. Correig, Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors, Sensors and Actuators B 31 (1996) 175–180.

[Vil 98 P] X. Vilanova, E. Llobet, J. Brezmes, J. Calderer, X. Correig, Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semi-conductor gas sensor response, Sensors and Actuators B 48 (1998) 425–431.

[Wag 06 P] M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, L.A. Patil, Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor, Sensors and Actuators B 115 (2006) 128–133 (RuO₂ doped)

[Wei 00 P] Wei Liu, Xiaoping Cao, Yongfa Zhu, Lili Cao, The effect of dopants on the electronic structure of SnO₂ thin Film, Sensors and Actuators B 66 (2000) 219–221

[Weim 98 P] Udo Weimar, Wolfgang Göpel, Chemical imaging: II. Trends in practical multiparameter sensor systems, Sensors and Actuators B 52 (1998) 143–161

[Wil 99 P] David E. Williams, Semi-conducting oxides as gas-sensitive resistors, Sensors and Actuators B 57 (1999) 1–16

[Woe 07 P] Christof Woell, The chemistry and physics of zinc oxide surfaces, Review, Progress in Surface Science 82 (2007) 55–120

[Won 05 P] Victor T.S. Wong, Adam Huang and Chih-Ming Ho, Su-8 Lift-Off Patterned silicone chemical vapor sensor arrays, 2005 IEEE

[Xu 91 P] Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura and Noboru Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, Sensors and Actuators B, 3 (1991) 147–155

[Yam 83 P] N Yamazoe, Y Kurokawa and T Seiyama ,effect of additives on semiconductor gas sensors ,Sensors and Actuators, 4 (1983) 283 - 289 283

[Yam 91 P] Noboru Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators B5 (1991) 7-19

[Yam 08 P] N. Yamazoe, K. Shimano, Theory of power laws for semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators B 128 (2008) 566–573.

[Yama 00 P] Yasushi Yamada, Yoshiki Seno, Yumi Masuoka, Tadashi Nakamura, Katsuji Yamashita, NO₂sensing characteristics of Nb doped TiO₂ thin films and their electronic properties ,Sensors and Actuators B 66 (2000) 164–166

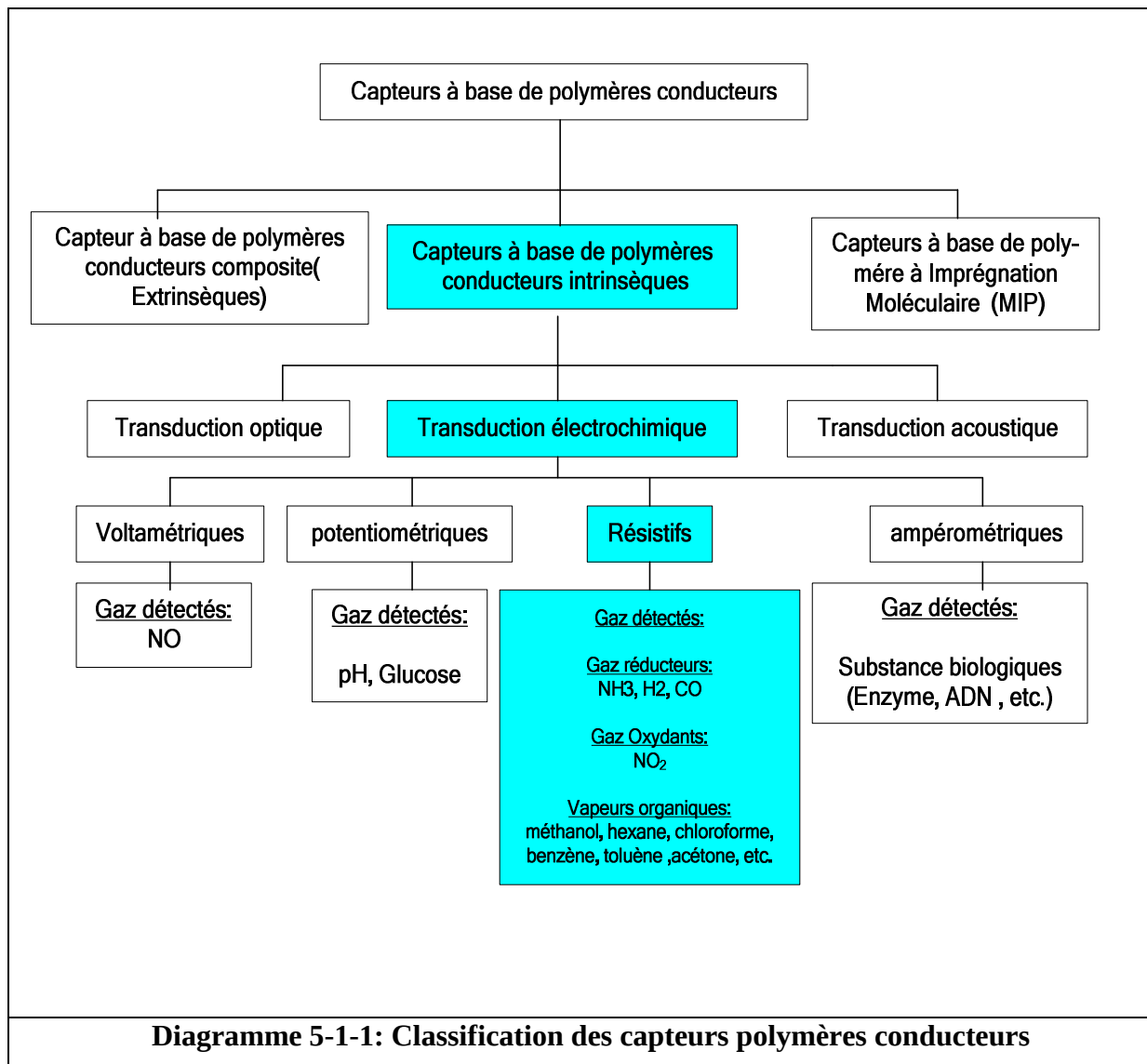
[Zhu 05 P] B.L. Zhu, C.S. Xie , J. Wu, D.W. Zeng, A.H. Wang, X.Z. Zhao, Influence of Sb, In and Bi dopants on the response of ZnO thick films to VOCs , Materials Chemistry and Physics xxx (2005) xxx–xxx

CHAPITRE V : Multi capteurs à base de polymères conducteurs

V-1- Généralités

V-1-1 Polymères isolants et polymères conducteurs

Aussi bien les polymères organiques isolants que les polymères conducteurs peuvent être utilisés comme matériaux sensitifs pour des applications sensorielles. Le diagramme 5-1-1 représente une classification des capteurs polymères conducteurs



Les polymères organiques isolants sont utilisés comme films sensitifs des capteurs acoustiques à onde de volume « BAW » ou à ondes de surface « SAW » ainsi que dans les capteurs optiques pour la détection des gaz. Les polymères conducteurs peuvent être divisés en trois groupes, les polymères conducteurs intrinsèques, les polymères conducteurs extrinsèques et les polymères à imprégnations moléculaires.

V-1-2 polymères conducteurs intrinsèques

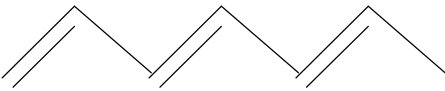
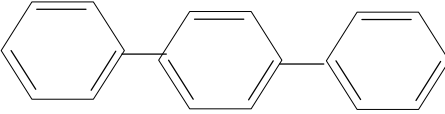
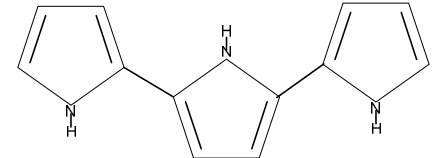
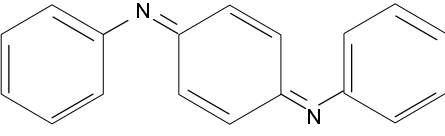
Introduction et historique

La découverte de polymères électriquement conducteurs date de 1976. Alan MacDiarmid, Alan J. Heeger et Shirakawa Hideki ont montré que la conductance du Poly acétylène se multiplie par 10 et s'approche de celle des métaux si on traite celui-ci avec la vapeur d'iode. Ces inventeurs ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000 pour cette découverte. Dans les années suivantes d'autres polymères conducteurs ont été trouvés. Les polymères conducteurs intrinsèques désignent des matériaux à base de macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons. D'un autre côté, les polymères conducteurs intrinsèques sont des semi-conducteurs organiques formés par l'oxydation anodique d'un monomère dans une solution d'électrolytes. Les différents anions généralement utilisés sont ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SO_4^{2-} , CF_3SO_3^- , Cl^- , AsF_6^- selon le polymère conducteur considéré. Les polymères utilisés les plus courants sont en premier lieu des dérivés du poly pyrrole, de la poly aniline et du poly thiophène. On les appelle les polymères à conduction intrinsèques ou polymères conjugués (ils diffèrent des polymères à conductance extrinsèque qui provient de l'ajout de particules métalliques ou de carbones aux matériaux isolants). Ces polymères conducteurs font actuellement l'objet d'applications en tout genre. On les utilise entre autres dans les détecteurs de mines anti- personnel, dans les téléphones mobiles et dans les appareils de photos numériques ou de rasoirs électriques. Ces matériaux et leurs dérivées sont utilisés comme films sensitifs des capteurs à gaz depuis le début des années 80. Comparés aux films d'oxydes métalliques, ils ont l'avantage d'avoir des sensibilités plus hautes et des temps de réponses plus courts et ils fonctionnent à température ambiante. Les polymères conducteurs

peuvent être synthétisés par des procédés chimiques ou électrochimiques, faciles et pas coûteux à réaliser, Leur domaine d'application est beaucoup plus large que celui des senseurs MOS. Les inconvénients majeurs de ces détecteurs c'est leur sensibilité à l'humidité et le manque de sélectivité.

b- Classifications des polymères conducteurs conjugués

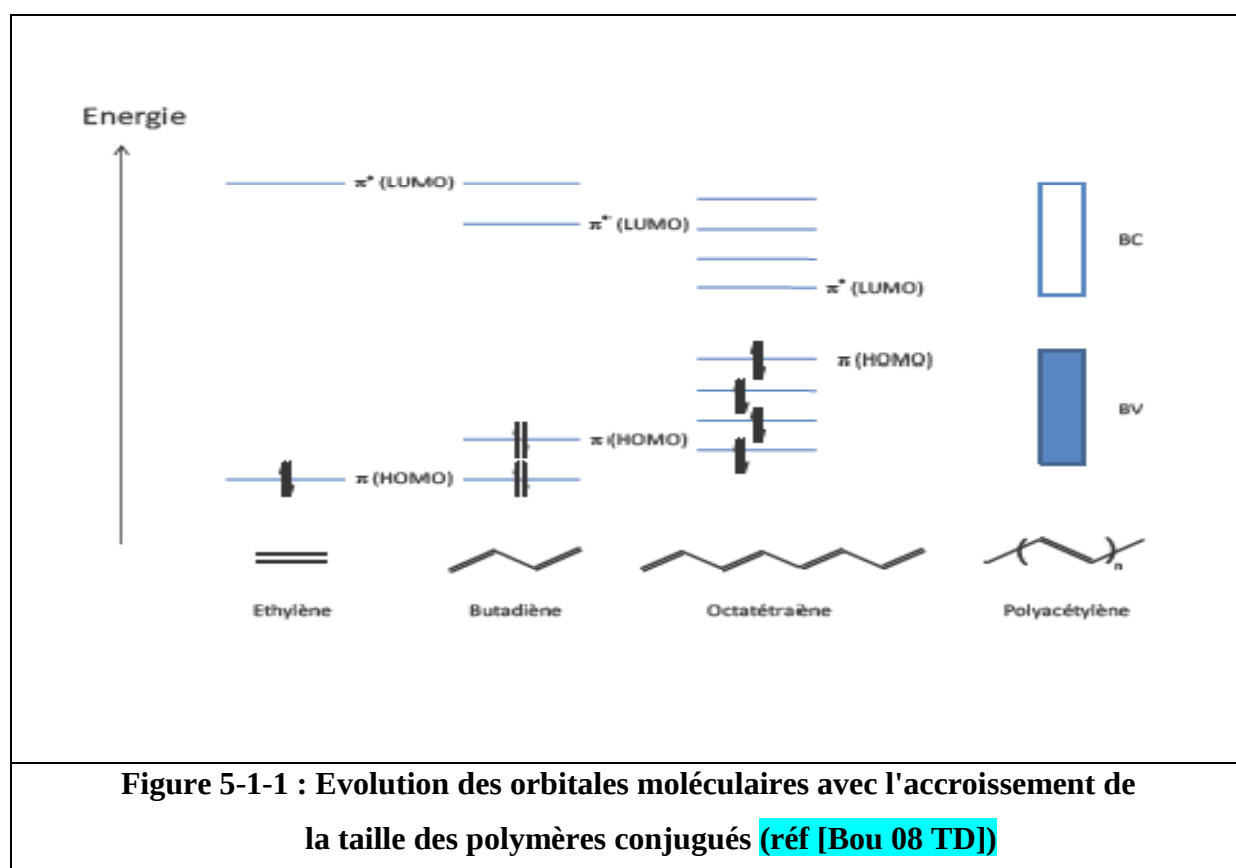
Les représentants les plus connus des polymères conjugués, leurs abréviations (entre guillemets), la date de leurs découvertes, leurs conductibilités ainsi que la largeur de la bande interdite (band gap) sont représentés dans le tableau 5-1-1. La conductibilité d'un polymère à conduction intrinsèque varie entre 10^{-13} et 10^5 [Siemens .cm⁻¹] donc elle est comprise entre celle d'un isolant et celle d'un métal.

Polymère (symbole) date de la découverte	Structure	π - π^* band gap (eV)	Conductibilité (Siemens/cm)
Poly acétylène (PA) 1977		1.5	10^3 - $1.7 \cdot 10^5$
Poly (p-phenylen) (PPP) 1979		3.0	10^2 - 10^3
Poly pyrrol (PPy) 1979		3.1	10^2 - $7.5 \cdot 10^5$
Polyanilin(PAni) 1980		3.2	30-200
Tableau 5-1-1 : Principaux polymères à conduction intrinsèque			

V-1-3 Mécanismes de conduction des polymères intrinsèques

a- Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure 5-1-1.



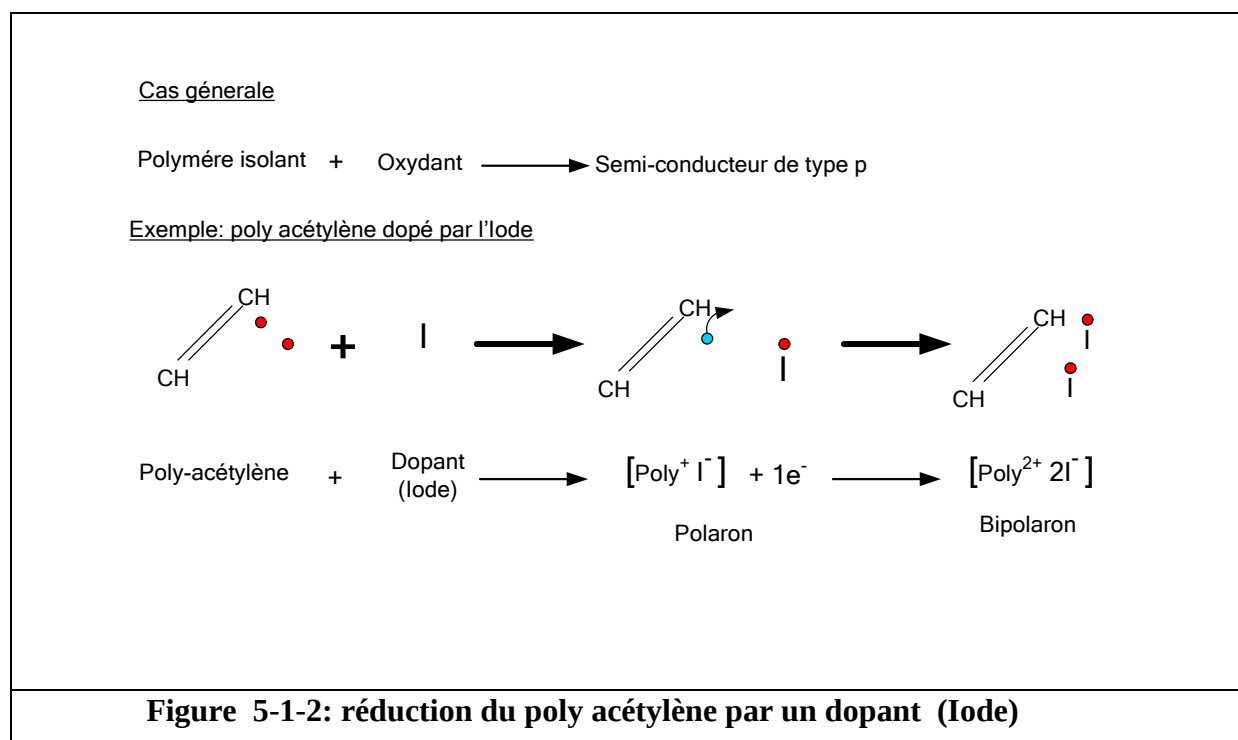
Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitélaire. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la

HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

b- Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction

Le polymère conducteur pur a une conductivité $< 10^{-5}$ Siemens donc c'est un isolant. Pour le rendre conducteur il faut le doper. Le polymère conducteur peut être dopé à l'aide d'une réaction d'oxydo-réduction.

Si on prend par exemple le polyacétylène (PA), sa réduction par un oxydant à savoir l'Iode (symbole chimique I) est représentée par la figure 5-1-2 (réf [Neu 04 TM], [Hee ++ CR])



La réduction se traduit par la cassure d'une liaison π (rouge) , et le passage d'un électron du polymère au dopant, l'autre électron (bleu) est délocalisé, il peut se déplacer librement le long de la chaîne du polymère. Il y a formation d'un complexe qu'on appelle **Polaron** qui est constitué d'un radical positif (Poly^+) , d'un contre ion (I^-) et d'un électron qui peut se déplacer dans le champ de polarisation créé par ($\text{Poly}^+ \text{I}^-$) .Ce polaron va agir comme donneur d'électrons. On obtient un semi conducteur de type p ($\sigma \sim 10^0$ - 10^5 S cm^{-1}). En

poursuivant l'addition des charges, les polarons réagissent entre eux pour former des bipolarons énergiquement plus stables. Le processus de dopage est réversible.

V-1-4 Capteurs à base de polymères conducteurs intrinsèques

a-Structure

Le capteur à base de polymère conducteur intrinsèque en lui-même se présente sous la forme d'un léger dépôt de polymère entre deux électrodes en or, le tout repose sur un substrat

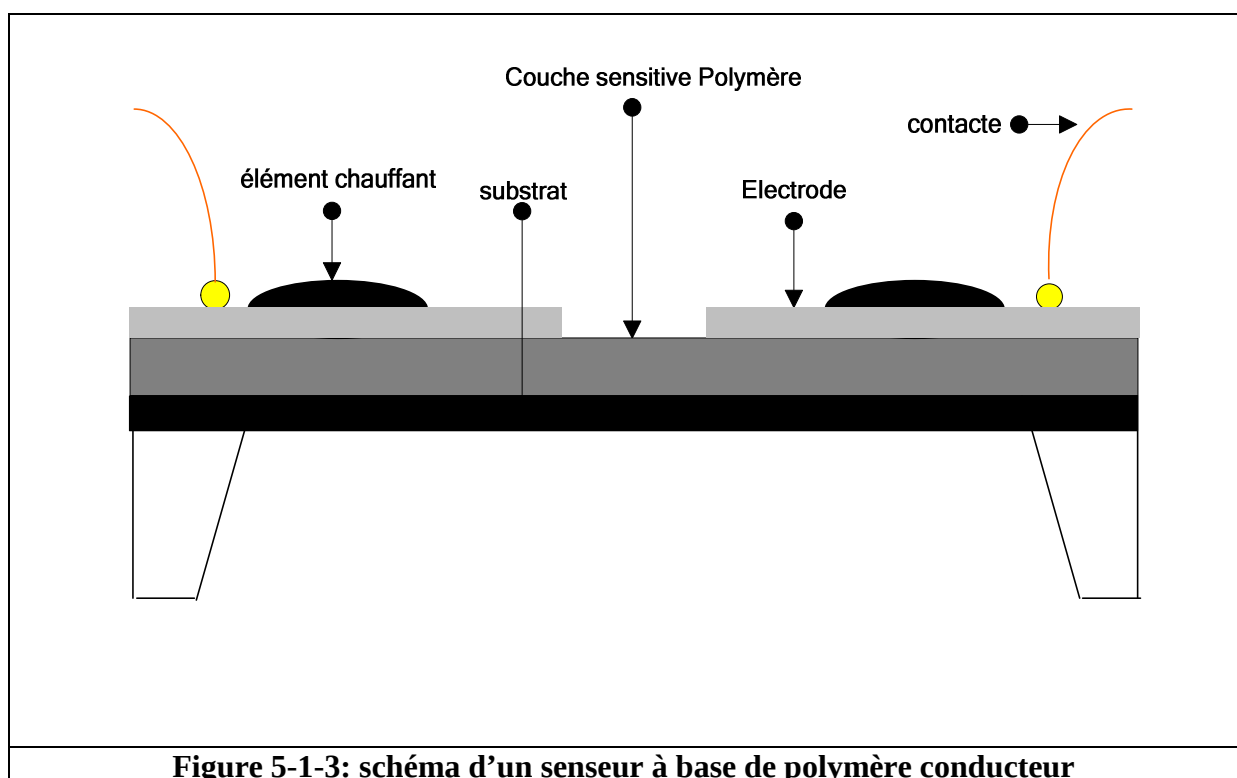


Figure 5-1-3: schéma d'un senseur à base de polymère conducteur

de type silice ou alumine, un élément chauffant sert à régénérer le senseur après utilisation. L'architecture d'un tel capteur est représentée dans la figure 5-1-3.

L'avantage principal des polymères conducteurs sur les autres types de capteurs réside dans la rapidité de la cinétique d'adsorption et de désorption à température ambiante ce qui permet d'obtenir une réponse à un stimulus et un retour à la ligne de base rapide. De plus, leur spécificité est bien plus importante que les capteurs à oxydes métalliques, elle est renforcée par des substitutions au niveau des hétérocycles et par la nature des contre-ions utilisés (anions équilibrant les charges délocalisées parcourant les chaînes du polymère). La

variété des monomères et les multiples possibilités de substitutions permettent une grande diversification des capteurs utilisables. La consommation électrique de ce type de capteur a pour ordre de grandeur le microwatt.

b- Fonctionnement

Le principe de fonctionnement de ces capteurs est basé sur la variation de la conductivité du polymère induite par l'adsorption de composés gazeux à sa surface qui vient modifier la circulation électronique le long des chaînes. La discrimination des composés va dépendre de l'intensité des différentes interactions mises en jeu (aspect thermodynamique) mais également de leurs cinétiques respectives. Elle peut être améliorée en utilisant plusieurs couches de polymères conducteurs. Un site actif d'adsorption peut aussi bien être un contre-ion (anion servant à équilibrer les charges positives délocalisées résultant du dopage oxydatif du polymère), ou encore un groupement substitué sur le monomère ou le polymère déjà formé.

c- Mécanismes de réponses

Pour le cas d'un polymère de type p (polyacétylène), les gaz oxydants comme NO_x retirent des électrons de l'ossature du polymère, ce qui a pour conséquence d'augmenter le nombre de porteurs de charges et la conductivité. Au contraire, les gaz nucléophiles tels NH_3 diminuent la densité des porteurs de charges accroissant ainsi la résistance du polymère. Les interactions avec les composés neutres (alcools, acétonitrile, eau,...) entraînent des variations des propriétés électroniques plus faibles que celles induites par des bases ou acides de Lewis. Une fois l'adsorption du composé établi, des perturbations de la circulation électronique au sein du polymère entraînent une chute (ou croissance) de la conductivité proportionnelle à la quantité du composé adsorbé. Actuellement, les processus pouvant expliquer la variation de conductivité des polymères en présence de gaz est encore mal identifiée, malgré de nombreuses recherches entreprises sur ce thème. On parvient cependant à retenir quatre effets possibles qui sont les suivants :

- Il peut y avoir création ou suppression réversible des porteurs de charges à l'intérieur du film. Ce qui correspond à une oxydation ou une réduction du polymère par le gaz. Le transfert de charges est dispersé latéralement entre toutes les molécules adsorbées.

- La vapeur peut interagir avec les contre-ions fixés à l'intérieur du film. En effet si leur mouvement est couplé aux transferts de charges le long de la chaîne ou si l'interaction du contre-ion et de la vapeur conduisent à un changement de la structure du polymère, cela affecte la conductivité. Selon le type d'anion présent, l'accessibilité des sites actifs dans le film varie, affectant la cinétique d'adsorption et de désorption.
- La vapeur adsorbée peut altérer le procédé de transfert de charge intra- chaîne. Le saut d'électrons intra chaîne peut être un facteur limitant dans la détermination de la conductivité des films des polymères conducteurs. D'autre part, des études sur des substituts du thiophène ont démontré que le taux de saut décroît exponentiellement avec la distance de la même manière que pour un transfert de charges de longue portée. Ainsi, si l'adsorption du gaz dans le polymère altère les contacts intra chaînes cela peut affecter la conductivité du film de polymère.
- Les molécules de gaz peuvent affecter les transferts de charge inter- faciaux entre les contacts métalliques (en général l'or) et le film de polymère.

En résumé, la réponse d'un capteur polymère conducteur exposé à un composé gazeux est due à la combinaison des variations des propriétés physiques gouvernées par les distorsions du maillage et des changements dans les propriétés chimiques déterminées par les transferts électroniques film/vapeur.

V-2 Etude des interactions isostatiques entre un multi-senseur composé de capteurs polymères conducteurs et un mélange gazeux

V-2-1 Etude des interactions isostatiques entre un capteur à base de film polymère conducteur et un gaz

a- Conductance du capteur

La conductance d'un capteur à base de film polymère suit le modèle de Langmuir (réf [Bai 07 P]) , elle ne dépend pas de la géométrie du capteur, mais du paramètre de transduction g , de la constante d'équilibre b et de la pression P^{eq} du composé en phase gazeuse (réf [Bai 07 P], [Gard 99 P]), on a:

$$G(P^{eq}) = G^{air} + \left(h \cdot \frac{n_{max}^{ads} \cdot b \cdot P^{eq}}{1 + (b \cdot P^{eq})} \right) \quad (5-2-1)$$

G est la conductance du senseur en présence d'un gaz, G^{air} est la conductance en présence de l'air. n_{max}^{ads} est le nombre maximal de sites d'adsorption, b est la constante d'équilibre de Langmuir, P^{eq} est la pression du composé en phase gazeuse à l'état d'équilibre. Le paramètre de transduction h dépend de la mobilité électrique μ , de la charge élémentaire e et de la température T. On introduit la valeur maximale de la conductance définie comme étant :

$$G^{max} = h \cdot n_{max}^{ads} \quad (5-2-2)$$

dans l'équation (5-2-1), ceci donne l'équation

$$G(P^{eq}) = G^{air} + \frac{G^{max} \cdot b \cdot P^{eq}}{1 + (b \cdot P^{eq})} \quad (5-2-3)$$

qui relie la conductance du senseur à la pression des particules gazeuses libres à l'état d'équilibre. La conductance atteint une valeur maximale quand les sites d'adsorption du film sensitif sont complètement occupés.

Pour exprimer la conductance $G(n)$ en fonction des paramètres d'entrées n (nombre initial de mols du gaz), on remplace dans l'équation (5-2-3) la pression P^{eq} du gaz à l'équilibre par :

$$P^{eq} = p^{eq} \cdot n^{eq} \quad (5-2-4)$$

où p^{eq} et n^{eq} sont les pressions molaires et le nombre de mols du gaz à l'équilibre. On introduit le coefficient

$$\gamma = \frac{n^{eq}}{n} \quad (5-2-5)$$

où n est le nombre initial de mols du gaz, ceci donne la relation

$$G(n) = G^{air} + \left(\frac{G^{max} \cdot b \cdot p^{eq} \cdot \gamma \cdot n}{1 + (b \cdot p^{eq} \cdot \gamma \cdot n)} \right) \quad (5-2-6)$$

qui exprime la conductance $G(n)$ en fonction de la variable d'entrée n (nombre initial de m³ du gaz).

b-Sensibilité du capteur

La sensibilité S d'un senseur est définie comme étant la variation de la variable de sortie ici conductance G divisée par la variation de la variable d'entrée n (nombre initial de m³ des particules gazeuses), formellement on a :

$$S = \frac{\partial G}{\partial n} \quad (5-2-7)$$

En tenant compte des équations (5-2-6)- (5-2-7), la sensibilité peut être exprimée par la fonction

$$S(n) = \left(\frac{G^{\max} \cdot b \cdot p^{\text{eq}} \cdot \gamma}{1 + (b \cdot p^{\text{eq}} \cdot \gamma \cdot n)} \right) \quad (5-2-8)$$

qui relie respectivement la sensibilité du capteur au nombre initial de m³ du gaz.

c- Relation entre l'enthalpie molaire d'adsorption ΔH^{ads} et le coefficient de Langmuir b : équation de Van't Hoff

L'enthalpie libre d'adsorption ΔG^{ads} est reliée au coefficient de Langmuir b par :

$$\ln b = \frac{\Delta G^{\text{ads}}}{N_A \cdot k} \frac{1}{T} \quad (5-2-9)$$

N_A est le nombre d'Avogadro, k est la constante de Boltzmann, T est la température ambiante, ΔG^{ads} est une grandeur molaire intensive, elle exprime la différence entre l'enthalpie libre de la molécule gazeuse à l'état libre et à l'état adsorbé par m³ de particules adsorbées, son unité est [Joule/m³]. L'enthalpie libre d'adsorption ΔG^{ads} s'exprime en fonction de l'enthalpie d'adsorption ΔH^{ads} , de l'entropie d'adsorption ΔS^{ads} , et de la température comme suit :

$$\Delta G^{\text{ads}} = \Delta H^{\text{ads}} + T \Delta S^{\text{ads}} \quad (5-2-10)$$

L'introduction de l'équation (5-2-9) dans (5-2-10) donne :

$$\ln b = \frac{\Delta H^{\text{ads}}}{N_A \cdot k \cdot T} + \frac{\Delta S^{\text{ads}}}{N_A \cdot k} \quad (5-2-11)$$

Si on dérive la relation (5-2-11) par rapport à la température, on obtient l'équation de Van't Hoff bien connue en thermodynamique des multi-phases :

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{ads}}}{N_A \cdot k \cdot T^2} \quad (5-2-12)$$

ΔH^{ads} est la différence entre l'enthalpie de la molécule gazeuse à l'état libre et à l'état adsorbé par mûles de particules adsorbés.

V-2-2 Etude des interactions isostatiques entre un capteur à base de film polymère conducteur et un mélange gazeux

a- Conduction d'un senseur en fonction des pressions partielles d'un gaz à l'équilibre

Si on met un mélange gazeux composé de q- vapeurs en contact avec un capteur s, l'isotherme de Langmuir pour une composante j du mélange (nombre de mûles adsorbées par température constante) s'exprime par :

$$n_j^{\text{ads}} = \frac{n_{j,\text{max}}^{\text{ads}} \cdot b_j \cdot P_j^{\text{eq}}}{1 + \sum_{j=1}^q b_j \cdot P_j^{\text{eq}}} \quad (5-2-13)$$

La contribution de la composante j du mélange à la conduction totale du senseur (conductance partielle G_{sj}) est donnée par :

$$G_{sj}(P^{\text{eq}}) = h_{sj} \cdot n_j^{\text{ads}} \quad (5-2-14)$$

où h_{sj} est un paramètre de transduction. Pour le cas d'un matériau de type n celui-ci dépend, entre autre, de la mobilité des électrons et de la charge élémentaire e. La combinaison des équations (5-2-13) et (5-2-14) donne la relation suivante :

$$G_{sj}(P^{eq}) = h_{sj} \cdot \frac{n_{j,max}^{ads} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq}}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq}} \quad (5-2-15)$$

Si on remplace la pression partielle par le nombre de mols du gaz et on introduit la valeur maximale G_{sj}^{max} , on obtient :

$$G_{sj}(n_j^{eq}) = h_{sj} \cdot \frac{n_{j,max}^{ads} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq} \cdot n_j^{eq}}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq} \cdot n_j^{eq}} = \frac{G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq} \cdot n_j^{eq}}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq} \cdot n_j^{eq}} \quad (5-2-16)$$

ou G_{sj}^{max} est la valeur maximale de la conductance partielle.

b- Conductance partielle d'un senseur en fonction des paramètres d'entrées

Pour trouver une relation entre la conduction (ou conduction relative) du senseur et le nombre initial de mols des composants du mélange gazeux, on introduit un coefficient γ_j défini par :

$$\gamma_j = \frac{n_j^{eq}}{n_j} \quad (5-2-17)$$

L'introduction du coefficient γ_j dans l'équation (5-2-16) donne la relation suivante :

$$G_{sj}(n_j) = \frac{G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq} \cdot \gamma_j \cdot n_j}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq} \cdot \gamma_j \cdot n_j} \quad (5-2-18)$$

qui exprime la conductance partielle du senseur en fonction du nombre initial de mols de la composante j du mélange.

c-Sensibilité du senseur

La sensibilité partielle S_{sj} d'un senseur s à une composante j d'un mélange gazeux peut être défini comme étant la variation de la variable de sortie (conductance dG_s) divisée par la variation de la variable d'entrée (variation du nombre initial de mols dn_j de la composante j du mélange gazeux) (réf [Schl 02 TD], [Cam L 05]), formellement on a alors :

$$S_{sj}(n_1, \dots, n_j, \dots, n_q) = \frac{\partial G_s}{\partial n_j} = \frac{\partial G_{sj}}{\partial n_j} \quad (5-2-19)$$

Si on prend en considération (5-2-18), on obtient la relation :

$$S_{sj}(n_1, \dots, n_j, \dots, n_q) = \frac{\sum_{j=1}^q G_{sj}^{\max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_{sj}}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_{sj} \cdot n_j} \quad (5-2-20)$$

qui exprime la sensibilité du senseur s par rapport à la composante j du mélange à température constante.

d-Sélectivité du senseur

La sélectivité S_{sj}^e d'un senseur donné s pour une particule j d'un mélange gazeux peut être défini (réf [Iva 04 P], [Iva 05 P], [Iva 06 P]) comme étant :

$$S_{sj}^e = \frac{G_{sj}}{\sum_{j=1}^n G_{sj}} = \frac{G_{sj}}{G_s - G_{\text{air}}} \quad (5-2-21)$$

où l'indice $j=(1\dots q)$ sert à numérotter les composants du mélange. G_{sj} est la conductance partielle d'un senseur s qui réagit avec la composante j du mélange, G_s est la conductance totale du senseur s .

e-Expression de la résistance totale comme différentielle totale

On considère les interactions entre un senseur à base de films polymères conducteurs et un mélange gazeux constitué de q-vapeurs, la conductance totale du détecteur est la somme des contributions des particules gazeuses à celle-ci, on a :

$$G_s = G^{\text{air}} + \sum_{j=1}^q G_{sj} \quad (5-2-22)$$

ou G_{sj} est une conductance partielle du senseur s (contribution de la composante j à la conductance totale) , G^{air} est la conductance du senseur à l'air libre. Une petite variation dG_s de la conductance totale du détecteur s'écrit alors :

$$dG_s = \sum_{j=1}^q dG_{sj} \quad (5-2-23)$$

En utilisant la relation (5-2-18), sachant que le facteur $(1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j)$ est constant, la différentielle dG_s s'exprime alors :

$$dG_s = \frac{\sum_{j=1}^q d(G_{sj}^{\text{max}} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j)}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j} \quad (5-2-24)$$

La conductance totale G_s du senseur est une grandeur d'état. Ainsi une variation dG_s qui s'exprime en fonction des nombres de mûles des composants du mélange peut s'écire comme la différentielle totale suivante :

$$dG_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial n_1} \right)_{n_2, \dots, n_q} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G_s}{\partial n_q} \right)_{n_1, \dots, n_{q-1}} dn_q \quad (5-2-25)$$

Celle-ci peut s'écire sous une forme plus compacte :

$$dG_s = \sum_{j=1}^q \left(\frac{\partial G_s}{\partial n_j} dn_j \right) \quad (5-2-26)$$

Si on utilise la relation (5-2-18), l'équation (5-2-26) devient :

$$dG_s = \frac{\sum_{j=1}^q G_{sj}^{\max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j} dn_j = \sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot dn_j \quad (5-2-27)$$

où la sensibilité du senseur S_{sj} du senseur à la composante j du mélange gazeux vaut :

$$S_{sj} = \frac{G_{sj}^{\max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j} \quad (5-2-28)$$

Pour trouver la conductance G_s , on intègre la relation (5-2-27) pour des variations infinitésimales dn_j , on obtient :

$$\int_{G^{\text{air}}}^{G_s} dG_s = \int_0^{n_j} \sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot dn_j \quad (5-2-29)$$

On rappelle que l'intégrale d'une somme est la somme des intégrales. En appliquant cette propriété à l'équation (5-2-34), on a :

$$G_s - G^{\text{air}} = \sum_{j=1}^q \int_0^{n_j} S_{sj} \cdot dn_j \quad (5-2-30)$$

Si les différentielles dn_j sont suffisamment petites, on peut faire sortir les sensibilités S_{sj} à l'extérieur de l'intégrale (formalisme de Gibbs-Duhem), on obtient :

$$G_s - G^{\text{air}} = \sum_{j=1}^q S_{sj} \int_0^{n_j} dn_j = \sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot n_j = \frac{\sum_{j=1}^q G_{sj}^{\max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j} \quad (5-2-31)$$

On dérive l'expression (5-2-36) en utilisant les règles du calcul différentiel

$$dG_s = \left(\sum_{j=1}^q n_j \cdot dS_{sj} \right) + \left(\sum_{j=1}^q S_{sj} \cdot dn_j \right) \quad (5-2-32)$$

Les équations (5-2-27) et (5-2-32) sont compatibles si et seulement si l'on a :

$$\sum_{j=1}^q n_j \cdot dS_{sj} = 0 \quad (5-2-33)$$

La relation (5-2-33) est semblable aux équations de Gibbs-Duhém.

V-2-3 Etude des interactions isostatiques entre un multi-senseur à base de films polymères conducteurs et un mélange gazeux

a-Relation entre la variation des sensibilités partielles des éléments du multi-senseur et le nombre de mols des composants du mélange gazeux

On considère les interactions entre un multi-senseur composé de n-détecteurs à base de films polymères conducteurs et un mélange gazeux, la résistance du multi-senseur à un mélange gazeux constitué de q-vapeurs à température constante, (si les senseurs sont connectés entre eux en série) est la somme des résistances de ces composants, on a :

$$R = \sum_{i=1}^n R_i \quad (5-2-34)$$

Une petite variation dR de la résistance du multi senseur s'écrit comme suit :

$$dR = \sum_{i=1}^n dR_i \quad (5-2-35)$$

On sait que

$$R_i = 1 / G_i \quad (5-2-36)$$

ce qui donne

$$dR_i = -(G_i)^{-2} dG_i \quad (5-2-37)$$

et

$$dR = -(G)^{-2} dG = \sum_{i=1}^n -G_i^{-2} dG_i \quad (5-2-38)$$

et finalement

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{G_i^2}{G_i^2} dG_i \quad (5-2-39)$$

En exprimant dG_i comme une différentielle totale, l'équation (5-2-39) devient :

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{G_i^2}{G_i^2} \left(\left(\frac{dG_i}{dn_1} \right)_{n_2, \dots, n_q} \cdot dn_1 + \dots + \left(\frac{dG_i}{dn_j} \right)_{n_1, \dots, n_{j-1}, \dots, n_q} \cdot dn_j + \dots + \left(\frac{dG_i}{dn_q} \right)_{n_1, \dots, n_{q-1}} \cdot dn_q \right) \quad (5-2-40)$$

On peut écrire cette dernière en une forme compacte :

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{G_i^2}{G_i^2} \frac{dG_i}{dn_j} dn_j \quad (5-2-41)$$

On utilise la valeur de la conductance totale d'un senseur exprimée par l'équation (5-2-31) , ceci donne :

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{G_i^2}{G_i^2} \frac{\sum_{j=1}^q \frac{d}{dn_j} G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j \cdot dn_j}{1 + \sum_{j=1}^q b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j} \quad (5-2-42)$$

Le terme

$$A = 1 + \sum_{j=1}^q b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j \quad (5-2-43)$$

est une constante pour chaque conductance G_i , on peut réécrire l'équation (5-2-42) de la manière suivante :

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{G_i^2}{G_i^2 \cdot A} \sum_{j=1}^q \frac{d}{dn_j} G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot n_j \cdot dn_j = \quad (5-2-44)$$

Si on effectue la différentiation à l'intérieur de la somme on a :

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{G_i^2}{A \cdot G_i^2} \sum_{j=1}^q G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j \cdot dn_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{G_i^2 \cdot G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A \cdot G_i^2} dn_j \quad (5-2-45)$$

CHAPITRE V : Multi capteurs à base de polymères conducteurs

La différentielle de la conductance totale dG a maintenant sa forme classique, qui par définition est :

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{\partial G_i}{\partial n_j} dn_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{\partial G_{ij}}{\partial n_j} dn_j \quad (5-2-46)$$

On définit les sensibilités S_{ij} des senseurs i par rapport aux composants j du mélange comme étant :

$$S_{ij} = \frac{\partial G_i}{\partial n_j} = \frac{\partial G_{ij}}{\partial n_j} = \frac{G^2 \cdot G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A \cdot G_i^2} \quad (5-2-47)$$

La combinaison des équations (5-2-46) et (5-2-47) permet d'écrire :

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot dn_j \quad (5-2-48)$$

Pour obtenir la conductance totale G , on intègre l'équation précédente :

$$G = \int_0^{n_j} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot dn_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \int_0^{n_j} S_{ij} \cdot dn_j \quad (5-2-49)$$

Pour des variations dn_j suffisamment petites, la sensibilité S_{ij} devient constante et on peut la faire sortir de l'intégrale (formalisme de Gibbs-Duhem), on obtient :

$$G(n_1, \dots, n_q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \int_0^{n_j} dn_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot n_j \quad (5-2-50)$$

Si on dérive l'équation (5-2-50) en utilisant les règles du calcul différentiel, on obtient :

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij} \cdot dn_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_j \cdot dS_{ij} \quad (5-2-51)$$

Les équations (5-2-48) et (5-2-51) sont compatibles si et seulement si l'on a :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_j \cdot dS_{ij} = 0 \quad (5-2-52)$$

On définit le coefficient δ_i et la variable n_{ij} tel que :

$$\delta_i = \frac{G^2}{G_i^2} \quad (5-2-53)$$

et

$$n_{ij} = \delta_i \cdot n_j \quad (5-2-54)$$

δ_i et n_{ij} sont des caractéristiques d'un multi-senseur. δ_i est un coefficient sans dimension, il exprime la contribution du détecteur i dans la réponse totale du multi-senseur. La variable n_{ij} est le nombre de m^ôles de la particule j qui agit sur l'élément i du multi-senseur. $\delta_i = 1$ ($G = G_i$ et $n_{ij} = n_j$) correspond à l'interaction entre un senseur et un mélange gazeux.

On introduit ces 2 nouveaux paramètres dans l'équation (5-2-45), ceci donne :

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{G^2 \cdot G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A \cdot G_i^2} dn_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{\delta_i \cdot G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A} dn_j \quad (5-2-55)$$

A l'intérieur de la somme de $j=1$ jusqu'à q , le coefficient δ_i est constant, alors on peut réécrire l'équation (5-2-55) comme suit :

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A} dn_{ij} \quad (5-2-56)$$

On définit la sensibilité s_{ij} à partir de la relation suivante :

$$s_{ij} = \frac{\partial G_i}{\partial n_{ij}} = \frac{\partial G}{\partial n_{ij}} = \frac{G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A} = (\delta_i) \cdot S_{ij} \quad (5-2-57)$$

L'intégration de l'équation (5-2-56) pour des valeurs dn_j suffisamment petites, nous permet de déterminer G qui équivaut :

$$G(n_{11}, \dots, n_{ij}, \dots, n_{nq}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A} n_{ij} \quad (5-2-58)$$

Si on applique le formalisme de Gibbs-Duhem à la conductance totale G de l'équation précédente (5-2-58) c'est-à-dire si on compare la différentielle totale dG à la dérivé, on déduit l'expression :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_{ij} \cdot ds_{ij} = 0 \quad (5-2-59)$$

Les relations (5-2-52) et (5-2-59) présentent des formes différentielles, semblables aux équations de Gibbs-Duhem, elles relient les variables d'entrées (nombre de mûles n_j et n_{ij} des constituants du mélange) aux variations des sensibilités partielles dS_{ij} et ds_{ij} de l'élément i du multi-senseur à température constante.

b-Relation entre les caractéristiques d'un senseur unique, le nombre de mûles des composants du mélange gazeux et la variation des enthalpies partielles d'adsorption de l'interface senseur/mélange gazeux

On considère les interactions entre un senseur unique et un mélange gazeux, la conductance totale G_s du senseur en fonction des pressions partielles P_j^{eq} des constituants du mélange à l'état d'équilibre thermodynamique est une fonction d'état, elle peut être exprimée selon:

$$G_s(P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq}) = G^{air} + \frac{\sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq}}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq}} \quad (5-2-60)$$

On définit la fonction $Y_s (P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq})$ par l'expression :

$$Y_s(P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq}) = \frac{G_s - G^{air}}{1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq}} \quad (5-2-61)$$

Qui est équivalente à :

$$Y_s(P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq}) = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq} \quad (5-2-62)$$

On peut montrer que la grandeur Y est une fonction d'état. Sachant que pour un mélange donné l'expression

$$A = 1 + \sum_{j=1}^q b_{sj} \cdot P_j^{eq} \quad (5-2-63)$$

est une constante, la courbe de la fonction $Y_s (P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq})$ sera parallèle à celle de $(G_s - G^{air})$. Comme la conductance G_s est une fonction d'état, la fonction $Y_s(P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq})$ l'est aussi (puisque G^{air} est une constante). On exprime $dY_s (P_1^{eq}, \dots, P_j^{eq}, \dots, P_q^{eq})$ comme différentielle totale :

$$dY_s = \left(\frac{\partial Y_s}{\partial P_1^{eq}} \right)_{P_2^{eq}, \dots, P_q^{eq}} dP_1^{eq} + \dots + \left(\frac{\partial Y_s}{\partial P_q^{eq}} \right)_{P_1^{eq}, \dots, P_{q-1}^{eq}} dP_q^{eq} \quad (5-2-64)$$

$$\text{On pose : } \left(\frac{\partial Y_s}{\partial P_j^{eq}} \right)_{P_1^{eq}, \dots, P_{j-1}^{eq}, \dots, P_q^{eq}} = y_{sj} = G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \quad (5-2-65)$$

L'équation (5-2-65) devient alors :

$$dY_s = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot dP_j^{eq} \quad (5-2-66)$$

Cette équation est équivalente à

$$dY_s = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot \frac{dP_j^{eq}}{dn_j^{eq}} dn_j^{eq} \quad (5-2-67)$$

où le facteur

$$p_j^{eq} = \frac{dP_j^{eq}}{dn_j^{eq}} \quad (5-2-68)$$

est la pression molaire du gaz j à l'état d'équilibre.

On introduit l'expression (5-2-68) dans (5-2-67) de sorte que l'on a :

$$dY_s = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{eq} \cdot dn_j^{eq} \quad (5-2-69)$$

Pour obtenir $Y_s (n_1^{eq}, \dots, n_j^{eq}, \dots, n_q^{eq})$ on intègre l'équation (5-2-75) pour des variations dn_j^{eq} suffisamment petites, on a :

$$Y_s = \int_0^{n_j^{eq}} \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{eq} \cdot dn_j^{eq} \quad (5-2-70)$$

L'intégrale d'une somme est la somme des intégrales, ceci appliqué à l'équation (5-2-70) donne :

$$Y_s = \sum_{j=1}^q \int_0^{n_j^{eq}} G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{eq} \cdot dn_j^{eq} \quad (5-2-71)$$

et

$$Y_s = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{eq} \int_0^{n_j^{eq}} dn_j^{eq} = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot p_j^{eq} \cdot n_j^{eq} = \sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot P_j^{eq} \quad (5-2-72)$$

On dérive l'équation (5-2-72) en utilisant les règles de calculs différentielles, on obtient :

$$dY_s = \left(\sum_{j=1}^q G_{sj}^{max} \cdot b_{sj} \cdot dP_j^{eq} \right) + \left(\sum_{j=1}^q P_j^{eq} \cdot d(G_{sj}^{max} \cdot b_{sj}) \right) \quad (5-2-73)$$

Les équations (5-2-69) et (5-2-73) sont compatibles, si et seulement si, l'on a :

$$\sum_{j=1}^q P_j^{eq} \cdot d(G_{sj}^{max} \cdot b_{sj}) = \sum_{j=1}^q P_j^{eq} \cdot d(y_{sj}) = 0 \quad (5-2-74)$$

L'équation (5-2-74) reste valable si on multiplie par le facteur constant $\frac{y_{sj}}{A \cdot (G_s - 1) \cdot y_{sj}}$, on a :

$$\sum_{j=1}^q \frac{y_{sj}}{A \cdot (G_s - 1)} P_j^{eq} \cdot d \ln y_{sj} = \sum_{j=1}^q \frac{G_{sj}}{G_s - 1} d \ln y_{sj} = \sum_{j=1}^q S_{sj}^e d \ln y_{sj} = \sum_{j=1}^q S_{sj}^e d \ln(G_{sj}^{max} \cdot b_{sj}) = \quad (5-2-75)$$

L'équation (5-2-75) peut s'écrire sous une forme vectorielle comme suit :

$$\vec{S}_{sj}^e \cdot \vec{d} \ln y_{sj} = \vec{S}_{sj}^e \cdot (\vec{d} \ln G_{sj}^{max} + \vec{d} \ln b_{sj}) = 0 \quad (5-2-76)$$

où le vecteur sélectivité $\vec{S}_{sj}^e$ et les vecteurs $\vec{d} \ln G_{sj}^{max}$ et $\vec{d} \ln b_{sj}$ sont donnés par :

$$\vec{S}_{sj}^e = \begin{pmatrix} S_{s1}^e \\ \vdots \\ S_{sq}^e \end{pmatrix} \quad (5-2-77), \quad \vec{d} \ln G_{sj}^{\max} = \begin{pmatrix} d \ln G_{s1}^{\max} \\ \vdots \\ d \ln G_{sq}^{\max} \end{pmatrix} \quad (5-2-78) \quad \text{et} \quad \vec{d} \ln b_{sj} = \begin{pmatrix} d \ln b_{s1} \\ \vdots \\ d \ln b_{sq} \end{pmatrix} \quad (5-2-79)$$

L'équation (5-2-76) est soluble, si et seulement si le vecteur $\vec{S}_{sj}^e$ est perpendiculaire au plan formé par les vecteurs $\vec{d} \ln G_{sj}^{\max}$ et $\vec{d} \ln b_{sj}$ (voir chapitre précédent). On a par conséquent ($\vec{S}_{sj}^e \perp \vec{d} \ln G_{sj}^{\max}$) et ($\vec{S}_{sj}^e \perp \vec{d} \ln b_{sj}$), ce qui permet d'écrire formellement :

$$\vec{S}_{sj}^e \cdot \vec{d} \ln G_{sj}^{\max} = \sum_{j=1}^q S_{sj}^e d \ln G_{sj}^{\max} = 0 \quad (5-2-80)$$

et

$$\vec{S}_{sj}^e \cdot \vec{d} \ln b_{sj} = \sum_{j=1}^q S_{sj}^e d \ln b_{sj} = 0 \quad (5-2-81)$$

On considère que la température est constante, on remplace $d \ln b_{sj}$ par sa valeur de l'équation (5-2-12), on obtient la relation :

$$\frac{1}{N_A \cdot k \cdot T} \sum_{j=1}^q S_{sj}^e d \Delta G_{sj}^{\text{ads}} = 0 \quad (5-2-82)$$

qui est équivalente à

$$\sum_{j=1}^q S_{sj}^e d \Delta G_{sj}^{\text{ads}} = 0 \quad (5-2-83)$$

Si on considère que la température est variable et que l'on multiplie l'équation (5-2-83) par $\frac{dT}{dT}$, ceci permet d'établir :

$$\sum_{j=1}^q S_{sj}^e \frac{d \ln b_{sj}}{dT} dT = 0 \quad (5-2-84)$$

Si on utilise l'équation de Van't Hoff (5-2-13), on obtient le résultat qui suit :

$$\frac{1}{N_A \cdot k} \sum_{j=1}^q S_{sj}^e \frac{\Delta H_{sj}^{ads}}{T^2} dT = 0 \quad (5-2-85)$$

qui est équivalente à la suivante :

$$\sum_{j=1}^q S_{sj}^e \frac{\Delta H_{sj}^{ads}}{T^2} dT = 0 \quad (5-2-86)$$

L'équation (5-2-83) est semblable aux relations de Gibbs-Duhem. Elle décrit le comportement thermodynamique du système et relie les sélectivités du senseur aux variations des enthalpies libres partielles de l'interface senseur/mélange gazeux.

L'équation (5-2-86) décrit le comportement thermodynamique du système à température variable.

c-Relation entre les caractéristiques d'un multi-senseur, le nombre de mûles des composants d'un mélange et la variation des enthalpies partielles d'adsorption des multi-interfaces

On considère l'équation (5-2-52), que l'on multiplie par $\frac{S_{ij}}{S_{ij}}$, on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_j S_{ij} \cdot d \ln S_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q G_{ij} \cdot d \ln S_{ij} = 0 \quad (5-2-87)$$

On utilise la valeur de S_{ij} donnée par l'équation (5-2-47), on a :

$$S_{ij} = \frac{G^2 \cdot G_{ij}^{\max} \cdot b_{ij} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A \cdot G_i^2} = f_{ij} \cdot b_{ij} \quad (5-2-88)$$

où la fonction f_{ij} est donnée par :

$$f_{ij} = \frac{G^2 \cdot G_{ij}^{\max} \cdot p_j^{\text{eq}} \cdot \gamma_j}{A \cdot G_i^2} \quad (5-2-89)$$

La combinaison des équations (5-2-87), (5-2-88) et (5-2-89) permet d'écrire :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q G_{ij} \cdot d \ln (f_{ij} \cdot b_{ij}) = 0 \quad (5-2-90)$$

Le logarithme d'un produit est la somme des logarithmes ceci appliqué à l'équation (5-2-90) donne :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q G_{ij} \cdot (\ln f_{ij} + \ln b_{ij}) = 0 \quad (5-2-91)$$

L'équation (5-2-91) reste valable si on multiplie celle-ci par le facteur constant $\frac{G_i - 1}{(G_i - 1) \cdot G}$, on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{G_i - 1}{G} \frac{G_{ij}}{G_i - 1} \cdot (\ln f_{ij} + \ln b_{ij}) = 0 \quad (5-2-92)$$

G est la conductance totale du multi senseur, le facteur $\frac{G_i - 1}{G}$ exprime la contribution de chaque détecteur i dans la conductance totale du multi-détecteur, on le désigne par λ_i . Le facteur $\frac{G_{ij}}{G_i - 1}$ est la sélectivité du senseur i par rapport à la composante j du mélange, on l'indique par le symbole S_{ij}^e tel que l'on a :

$$\lambda_i = \frac{G_i - 1}{G} \quad (5-2-93)$$

et

$$S_{ij}^e = \frac{G_{ij}}{G_i - 1} \quad (5-2-94)$$

Si on introduit les expressions (5-2-93) et (5-2-94) dans (5-2-92) celle-ci devient

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot (\ln f_{ij} + \ln b_{ij}) = 0 \quad (5-2-95)$$

On a vu dans le chapitre précédent que la résolution de cette équation revient à résoudre le système des deux équations suivantes :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot d \ln (f_{ij}) = 0 \quad (5-2-96)$$

et

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot d \ln (b_{ij}) = 0 \quad (5-2-97)$$

On s'abstient ici de refaire tout les calculs déjà effectués précédemment.

On s'intéresse particulièrement à l'équation (5-2-97), si on utilise la valeur du coefficient b_{ij} donnée par l'équation (5-2-10), qu'on applique, ici, pour les interactions entre un composant i du multi-senseur et un constituant j du mélange gazeux à température constante, on obtient la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \frac{1}{N_A \cdot k \cdot T} \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot d (\Delta G_{ij}^{ads}) = 0 \quad (5-2-98)$$

A une température constante donnée, ceci est équivalent à :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot d (\Delta G_{ij}^{ads}) = 0 \quad (5-2-99)$$

Si on remplace dans l'équation (5-2-98) ΔG_{ij}^{ads} par sa valeur donnée en (5-2-10), on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \delta_i \cdot S_{ij}^e \cdot d \left(\frac{\Delta H_{ij}^{ads}}{N_A \cdot k \cdot T} + \frac{\Delta S_{ij}^{ads}}{N_A \cdot k} \right) = 0 \quad (5-2-100)$$

Si on fait varier la température T et que l'on dérive l'expression précédente par rapport à T , on trouve l'expression :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \delta_i \cdot S_{ij}^e \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta H_{ij}^{ads}}{N_A \cdot k \cdot T} + \frac{\Delta S_{ij}^{ads}}{N_A \cdot k} \right) dT = \frac{1}{N_A \cdot k} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \delta_i \cdot S_{ij}^e \cdot \frac{\Delta H_{ij}^{ads}}{T^2} dT = 0 \quad (5-2-101)$$

qui est équivalente à :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot \frac{\Delta H_{ij}^{ads}}{T^2} dT = 0 \quad (5-2-102)$$

L'équation (5-2-99) est semblable aux relations de Gibbs-Duhem. Elle décrit le comportement thermodynamique du multi-système et relie les sélectivités du senseur et les coefficients λ_i du multi senseur aux variations des enthalpies libres partielles des interfaces multi-senseur/mélange gazeux. L'équation (5-2-102) décrit le comportement thermodynamique du multi-système par température variable.

V-3 Références Bibliographiques

(CR: compte rendu, L:livre ou chapitre d'un livre, P : publication)

[Ad 04 P] Basudam Adhikari, Sarmishtha Majumdar, Polymers in sensor applications, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 699–766

[Aks 05 TD] Akshay Kokil ,Conjugated Polymer Networks: Synthesis and Properties , PhD thesis ,Department of Macromolecular Science and Engineering ,Case western reserve university, August 2005^

[Bai 07 P] Hua Bai and Gaoquan Shi, Gas Sensors Based on Conducting Polymers, Review, Sensors 2007, 7, 267-307

[Bart 89 P] Philip N. Bartlett and Sim K. Ling-Chung, B .M .Archer , Conducting Polymer Gas Sensors, PART I: Fabrication and characterization , Sensors and Actuators, 19 (1989) 125-140

[Bart 89 P] Philip N. Bartlett and Sim K. Ling-Chung, Conducting Polymer Gas Sensors, PART II: Response of polypyrrole to methanol vapour , Sensors and Actuators, 19 (1989) 141-150

[Bart 89 P] Philip N. Bartlett and Sim K. Ling-Chung, Conducting Polymer Gas Sensors, Part III: Results for Four Different Polymers and Five Different Vapours , Sensors and Actuators, 20 (1989) 287-292

[Bid 92 P] Gerard Bidan: Electro-conducting conjugated polymers, new sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors. A review Sensors and Actuators B, 6 (1992) 45-56

[Bou 08 TD] Myriam Bouhadid , Conception, Caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, doctorat d'état de l'université de PAU et des Pays de l'Adour, 2008

[Cam 05 L] Karl Cammann, Bernd Ross, Andreas Katerkamp, Joerg Reinbold, Bernd Gründig, Reinhard Renneberg, Chemical and Biochemical Sensors, Book Chapter , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2005

[Dai 05 P] Liming Dai :Part I: From Conducting Polymers to Carbon Nanotubes, A Revolution of Sensors Based on Architectural Diversity of the-Conjugated Structure, University of Kentucky, Center for Applied Energy Reseach , Vol 16 , N°2, 2005

[Dai 06 P]Liming Dai, Prabhu Soundarrajan, and Taehyung Kim, Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 9, pp. 1753–1772, 2002

- [Fan 02 P]** Q. Fang, D.G. Chetwynd, J.A. Covington, C.-S. Toh, J.W. Gardner, Micro-gas-sensor with conducting polymers, *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 66–71
- [Gard 99 P]** J.W.Gardner, E.Llobet and E.L.Hines , PSPICE model for resistive gas and odour sensors, *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.*, Vol. 146, No. 3, June 1999
- [Hee ++ CR]** Heeger, MacDiarmid, Shirakawa: How to Make a Conducting Polymer (Polyacetylene)(2000 Nobel Prize in Chemistry)
- [Lan 08 P]** Ulrich Lange, Nataliya V. Roznyatovskaya¹, Vladimir M. Mirsky , Conducting polymers in chemical sensors and arrays Review article *analytica chimica acta* 614 (2008) 1–26
- [Mar 07 TD]** Sandrine Martins , Tetra et poly(aniline) dopées par des acides N-alcanesulfoniques : structures et propriétés électroniques , thèse de doctorat faite à l’université Joseph Fourier Grenoble 1 , 2007
- [Mare 02 TD]** Mareike Schneider , Polythiophene als sensitive Filme in chemischen Sensoren ,Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur an der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der Technischen Universität Dresden ,2002
- [Rah 08 P]** Md. Aminur Rahman, Pankaj Kumar, Deog-Su Park and Yoon-Bo Shim , Review Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers , *Sensors* 2008, 8
- [Schl 02 TD]** Benedikt Schlatt , Entwicklung und Charakterisierung eines Sensorarrays zur reproduzierbaren Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen ,Fachbereich Chemie und Pharmazie , Wilhelms –Uni-Munster ,2002
- [Scr 88 P]** Bruno Scrosati , Electrochemical propeties of conducting polymer , *Prog. Polym. Sci.* 18 (1988) 1–77
- [Ste 98 P]** John D. Stenger –Smith, Intrinsically electrically conducting polymers synthesis , characterization and their applications , *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 57–79
- [Wil 07 P]** S. Wilson et al. , New materials for micro-scale sensors and actuators, An engineering review, *Materials Science and Engineering R* 56 (2007) 1–129

CHAPITRE VI : Résultats et discussion

Dans ce travail, on a traité les interactions isothermes entre un multi capteur chimique constitué de détecteurs semi-conducteurs résistifs et un mélange gazeux. Parmi la multitude des capteurs résistifs, on a choisi les plus représentatifs c'est à dire ceux à base de films d'oxydes métalliques (MOS sensors) et ceux à base de polymères conducteurs intrinsèques (CPS). Dans le cas de l'étude des systèmes capteurs MOS/ mélange gazeux, on s'est limité aux films MOS ayant une conduction surfacique de type-n et aux gaz réducteurs. Puisque le modèle de Clifford est valable pour tout système MOS/ mélange gazeux, on peut généraliser nos considérations et nos déductions aux films ayant une conductance volumique et aux gaz oxydants. Pour le cas des senseurs à base de films polymères on a envisagé ceux qui ont une conduction intrinsèque.

Dans toute la thèse on a utilisé comme variables d'entrées les nombres de mûles des particules gazeuses au lieu des pressions, parce que le nombre de mûles est une grandeur extensive ce qui nous permettait d'utiliser sans difficulté le formalisme de Gibbs-Duhem.

VI-1 Résultats

Des modèles physico-chimiques (électrochimiques et thermodynamiques) qui sont des équations ayant des formes différentielles et qui décrivent des états d'équilibre thermodynamiques ont été déduits.

VI-1-1 Modèles électrochimiques

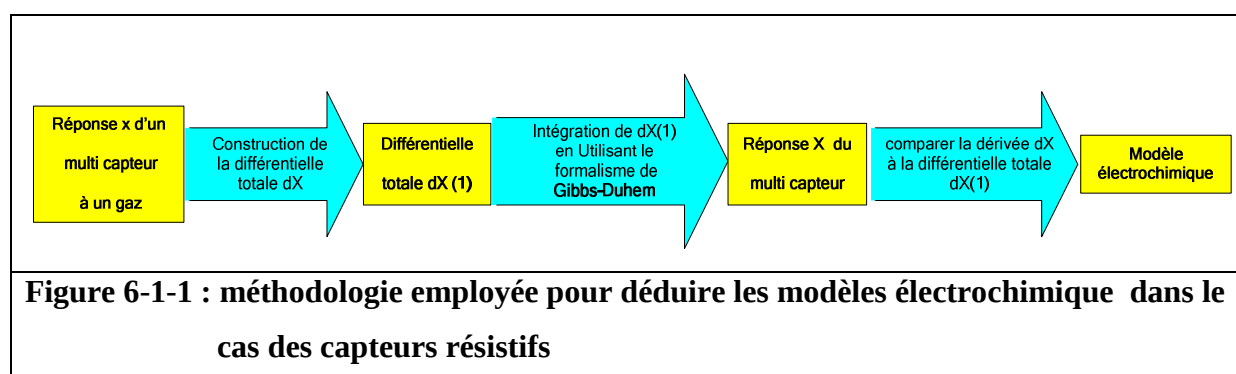
Les modèles électrochimiques sont des équations qui relient les variations des sensibilités partielles des éléments du multi capteur aux nombres de mûles des constituants du mélange.

a-Méthodologies

Pour aboutir à nos modèles on a utilisé les méthodes suivantes :

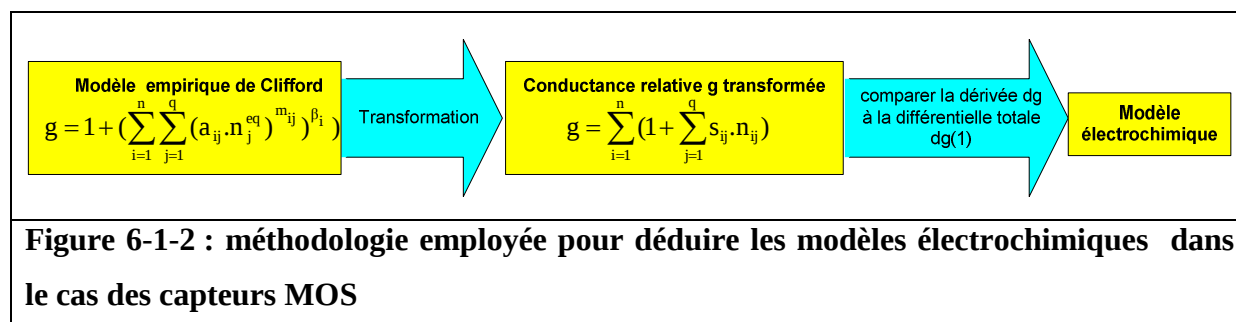
a-1- Cas général des capteurs chimiques résistifs

Dans le cas général des capteurs chimiques résistifs on a utilisé les modèles existants des interactions entre un capteur et un gaz (la réponse du capteur au gaz est une **fonction d'état** dépendant d'une grandeur d'adsorption et d'une grandeur de transduction), pour construire la **différentielle totale dX** de la réponse X du multi capteur à un mélange gazeux. On a ensuite intégré cette différentielle totale en s'inspirant du **modèle de Gibbs Duhem** (qui est applicable dans notre cas puisque les réponses des éléments du multi capteur sont des **grandeurs extensives**). On dérive la réponse X du multi capteur obtenue puis on compare la dérivée avec la différentielle totale et on obtient le modèle électrochimique. La procédure utilisée est schématisée dans la figure 6-1-1



a-2- Cas des capteurs à base d'oxydes métalliques

Dans le cas des capteurs à base d'oxydes métalliques la méthodologie employée est représenté par la figure 6-1-2. Dans ce cas, on utilise le **modèle empirique de Clifford** comme point de départ. Celui-ci exprime la conductance relative (ou résistance relative) du



CHAPITRE VI : Résultats et discussion

multi capteur en fonction des nombres de m^ôles des constituants du mélange gazeux à l'état d'équilibre thermodynamique. On transforme ce modèle et on compare la différentielle totale avec la dérivée du modèle transformé pour déduire le modèle électrochimique.

a-3- Cas des capteurs à base de polymères conducteurs

Dans ce cas on utilise la même méthodologie que celle employée dans le cas général des capteurs résistifs. Toutefois la fonction d'adsorption suit dans ce cas le modèle de Langmuir.

b-modèles déduits

Dans le cas des interactions isothermes entre un multi capteur résistif (cas général, cas MOS, ou cas CPS) composé de n-éléments et un mélange gazeux constitué de q-composants le modèle électrochimique déduit est exprimé par l'équation

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q n_{ij} \cdot ds_{ij} = 0 \quad (6-1-1)$$

qui relie les variations des sensibilités partielles des capteurs i quand ils réagissent avec les composantes j du mélange gazeux aux nombres initiaux n_{ij} des m^ôles de la composante j qui agit sur le capteur i.

n_{ij} [m^ôle] est le nombre initial de m^ôles de la composante j qui agit sur le capteur i. Il vérifie les équations suivantes :

$$n_j = \sum_{i=1}^n n_{ij} \quad (6-1-2)$$

$$n_{ij} = \delta_i \cdot n_j \quad (6-1-3)$$

ou n_j est le nombre initial de m^ôles de la composante j et δ_i est un coefficient.

s_{ij} [Ω^{-1} m^ôle⁻¹] est la sensibilité partielle du capteur i quand il réagit avec la composante j du mélange gazeux, il peut être exprimé par :

$$s_{ij} = \frac{\partial x_{ij}}{\partial n_{ij}} \quad (6-1-4)$$

x_{ij} est la réponse partielle (ici conductance) du capteur i à la composante j du mélange.

c-Comparaison des modèles déduits avec ceux de Gibbs- Duhem

Si on considère le volume d'un mélange composé de q-liquides, l'équation de Gibbs-Duhem pour ce system est exprimé par

$$\sum_{j=1}^q n_j \partial v_j = 0 \quad (6-1-5)$$

n_j et v_j sont le nombre de môles et le volume molaire de la composante j du mélange.

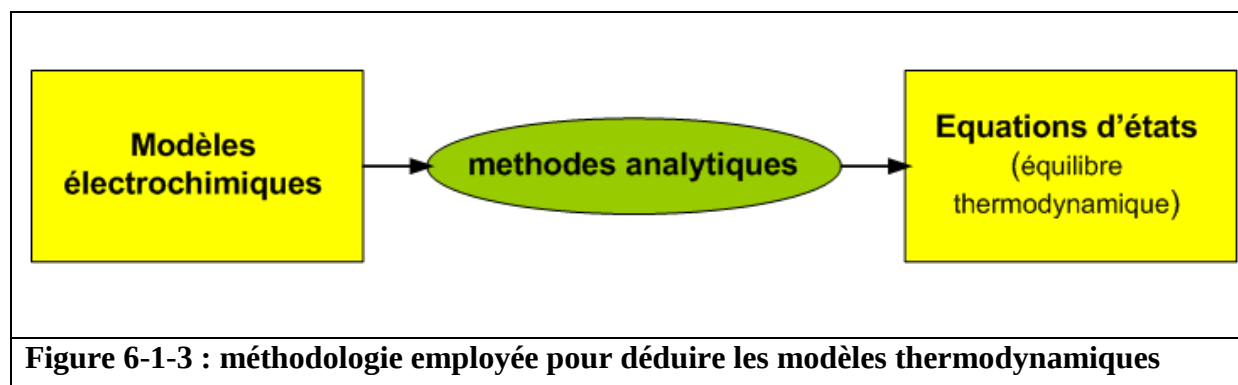
Si on compare les équations (6-1-1) et (6-1-5), on remarque qu'elles sont semblables dans la forme (différentielle) et la constitution (variation d'une grandeur molaire intensive en fonction d'un nombre de môles). La différence est que dans l'équation (6-1-1) on utilise des sous espaces.

VI-1-2 Modèles thermodynamiques

Des modèles qui lient les énergies intervenant dans les interactions entre un multi capteur et un mélange gazeux aux caractéristiques du multi système ont été déduits.

a-Méthodologie

Pour aboutir aux relations thermodynamiques, on a transformé les modèles électrochimiques en utilisant des méthodes analytiques comme l'indique la figure 6-1-3



b-Modèles déduits

b1-Cas des capteurs à base d'oxydes métalliques

Le modèle déduit est une équation qui décrit un état d'équilibre thermodynamique et qui relie les variations des enthalpies d'adsorption ΔH_{ij}^{ads} (énergies mises en jeu aux interfaces ij (capteurs i/ constituants j)) aux caractéristiques du multi système représentés par les sélectivités S_{ij}^e et la température de fonctionnement T_i (variables qui caractérisent les capteurs individuels) , λ_i (coefficients qui caractérise la composition du multi capteur), et n_{ij} (variables qui caractérisent la constitution du mélange gazeux), formellement ce modèle s'exprime par

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q S_{ij}^e \cdot \lambda_i \ln(n_{ij}) \cdot \frac{d\Delta H_{ij}^{ads}}{T_i} = 0 \quad (6-1-6)$$

ΔH_{ij}^{ads} [Joule/môle] est l'enthalpie d'adsorption, c'est l'énergie qu'il faut fournir à une môle du gaz j pour qu'elle passe d'une phase à une autre. S_{ij}^e [sans dimension] est la sélectivité des capteurs i aux composants j du mélange. T_i [Kelvin] est la température de fonctionnement des capteurs i. n_{ij} [môles] est le nombre de môles des composantes j qui agissent sur les capteurs i. λ_i [sans unités] est un coefficient qui caractérise la composition du multi capteur, il est exprimé par l'équation suivante :

$$\lambda_i = \frac{g_i - 1}{g} \quad (6-1-7)$$

ou g_i est la conductance relative des capteurs i et g est la conductance relative du multi capteur.

b1-Cas des capteurs à base de polymères conducteurs

Pour le cas des capteurs à base de polymères conducteurs on distingue

b-1-1 Cas des interactions par température constante

Le modèle déduit est une équation qui décrit un état d'équilibre thermodynamique et qui relie les variations des enthalpies libres d'adsorption ΔG_{ij}^{ads} (énergies mises en jeu aux interfaces ij (capteurs i/ constituants j)) aux caractéristiques du multi système représentés par les sélectivités S_{ij}^e et les coefficients λ_i , formellement ce modèle s'exprime par :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot d(\Delta G_{ij}^{ads}) = 0 \quad (6-1-8)$$

ΔG_{ij}^{ads} [Joule/môle] est l'enthalpie libre d'adsorption, c'est l'énergie qu'il faut fournir à une môle du gaz j pour qu'elle passe d'une phase à une autre.

b-1-2 Cas des interactions par température variable

Pour obtenir le modèle thermodynamique par température variable, on a dérivé l'équation (6-1-8) par rapport à la température T en utilisant

$$\Delta G_{ij}^{ads} = \Delta H_{ij}^{ads} + T \Delta S_{ij}^{ads} \quad (6-1-9)$$

La relation obtenue

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^q \lambda_i \cdot S_{ij}^e \cdot \frac{\Delta H_{ij}^{ads}}{T^2} dT = 0 \quad (6-1-10)$$

est semblable à l'équation de Van't Hoff, connue en thermodynamique des interfaces.

VI-2 Discussion

D'une manière générale, les modèles déduits peuvent être considérés comme le résultat d'une extension de l'application du formalisme de Gibbs-Duhem (qui a été utilisé jusqu'à présent exclusivement en thermodynamique) au domaine de la sensorique.

VI-2-1 Modèles électrochimiques

D'après l'introduction, la sensibilité d'un élément d'un multi capteur résistif qui est mis en contact avec un mélange gazeux dépend non seulement de la composition du mélange mais aussi de la constitution du multi capteur. Ceci a été mis sous forme d'équation, puisque la relation (6-1-1) relie la variation des sensibilités des capteurs s_{ij} à la constitution du mélange représenté par les nombres de mûles n_j et à la composition du multi capteur représentée par les coefficients δ_i .

Aussi bien les sensibilités partielles s_{ij} que le nombre de mûles n_{ij} peuvent être déterminé à l'aide de la chimiométrie (**P**artial **L**east **S**quare regression (PLS), **P**artial **C**omponent **A**nalysis (PCA) etc.).

L'équation (6-1-1) peut être utile pour tester l'exactitude des résultats expérimentaux obtenus et par conséquent pour vérifier le bon fonctionnement du multi capteur. En effet, tout instrument électronique est soumis à des dérives et doit être réétalonner pour éviter les fausses mesures. On propose ici un modèle qu'on peut intégrer dans « le nez électronique » sous forme de logiciel, qui nous évite ces étalonnages (ou du moins réduit la fréquence de ces derniers).

La figure 6-2-1 montre le modèle utilisé pour évaluer les réponses d'un multi capteur (orange) et notre modèle représenté en vert. A noter que la chemométrie est inévitable pour l'évaluation des réponses d'un multi capteur et notre modèle ne peut en aucun cas remplacer ces méthodes mathématiques. Il représente toutefois un complément qui peut être très utile pour éviter les fausses mesures.



VI-2-1 Modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques sont tout d'abord une extension des modèles existants pour des systèmes composés d'1 capteur/ 1gaz.

Ils sont en parfaite concordance avec les modèles thermodynamiques des interfaces 1 gaz/1 solide. En effet, on sait qu'un oxyde métallique possède une surface hétérogène du point de vue énergétique (l'énergie d'adsorption ΔH_{ij}^{ads} est proportionnel à la pression ou concentration du gaz qui est en contact avec ce matériau), l'équation (6-1-6) confirme cette hypothèse. Pour le cas d'un polymère, l'homogénéité de la surface de ces matériaux est confirmée par les équations (6-1-8) et (6-1-10).

Conclusions générales et perspectives

Conclusions

Dans cette dissertation, une étude systématique sur les multi senseurs résistifs/ mélange gazeux multi-interfaces a été faite, plus spécialement le comportement électrochimique et thermodynamique du multi système à été étudié.

Dans le cas général des interactions entre un multi senseur constitué de détecteurs résistifs et un mélange gazeux , en utilisant les propriétés de fonctions d'état des réponses des senseurs et le formalisme de Gibbs- Duhem pour les quantités extensives , des relations ayant des formes différentielles et reliant les variations des sensibilités partielles des éléments du multi senseur aux variables d'entrées (nombre de moles des constituants du mélange et température) ont été déduites. Ces modèles électrochimiques peuvent être très utiles pour des applications industrielles. On peut non seulement les utiliser pour vérifier l'exactitude des mesures effectuées mais encore pour tester le bon fonctionnement de nos multi senseurs. En effet tout les appareils électroniques sont soumis à des dérives à court et à long terme et peuvent produire des résultats erronés. Un étalonnage fréquent de ces appareils est recommandé, ceci coûte énormément d'argent. Nos modèles proposés peuvent éventuellement éviter ces étalonnages ou du moins réduire leur fréquence.

La validité du model proposé a été ensuite vérifié pour le cas de multi capteurs constitués de senseurs MOS. On a considéré le modèle empirique de Clifford, en utilisant les propriétés d'une fonction d'état et des calculs mathématiques relativement simples, des équations d'état qui décrivent le comportement électrochimique et thermodynamique du multi senseur ont été développés. Ces modèles peuvent être utilisés pour vérifier la consistance thermodynamique et électrochimique des données expérimentales.

Enfin on a étendu l'application de nos modèles pour le cas des interactions entre un multi senseur constitué de détecteurs à base de matériaux sensitifs polymères conducteurs intrinsèques et un mélange gazeux. Plusieurs équations d'état qui décrivent le comportement électrochimique et thermodynamique du multi système ont été déduites.

Les relations déduites sont semblables dans la forme et la constitution aux équations de Gibbs-Duhem connues en thermodynamique des mélanges, ils contiennent de nouveaux paramètres qui peuvent être reliés aussi bien aux caractéristiques individuelles des senseurs

(sélectivités) qu'à la composition du multi senseur (coefficients δ_i et λ_i). Tous les paramètres inclus dans les modèles déduits peuvent être mesurés expérimentalement ou déterminés à l'aide des méthodes mathématiques.

Perspectives

Plusieurs possibilités existent pour étendre notre travail, on donne quelques suggestions pour des travaux futures. On peut vérifier l'application de nos modèles théoriques en utilisant des données expérimentales disponibles online. On peut déterminer les réponses partielles X_{ij} des senseurs et les nombres de moles n_{ij} à partir des vecteurs $\vec{X}_i$ des réponses des éléments i du multi senseur, en utilisant la chemométrie, ensuite on peut vérifier la validité des équations (6-1-3) et (6-1-4).

En outre des recherches fondamentales sur la thermodynamique et la cinétique des multi senseurs/ mélange gazeux multi interfaces peuvent être accomplies, on peut étudier entre autre :

- l'influence de la température opérationnelle (cas des senseurs MOS) et la température ambiante (cas des senseurs polymères conducteurs) sur le comportement thermodynamique du multi système.
- l'évolution des entropies partielles durant les processus d'adsorption en fonction de la température, de la composition du mélange et des paramètres du multi senseur.
- L'influence de la température, de la composition du mélange et des paramètres du multi senseur sur la cinétique du multi système.