UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE METZ

Laboratoire
Interfaces Composants et Microélectronique
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides

Supélec

THESE

présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR de l'Université de METZ

Spécialité : **Electronique**
Ecole Doctorale : PROMEMA

CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION DE CAPTEURS A BASE D'OXYDE D'ETAIN. APPLICATION A L'ANALYSE D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE CONDITIONNEE

par
Frédéric SARRY

Soutenue le 27 novembre 1998

Après avis de :

M^{rs}	P PINARD	Professeur à l'INSA de Lyon	Rapporteur
	J. PISTRE	Professeur à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme	M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de Thèse
M^{rs}	P PINARD	Professeur à l'INSA de Lyon	Président
	J. PISTRE	Professeur à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur
	P. ALNOT	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1	Examinateur
	B. LEP[illegible]	[illegible]etz	Examinateur
	P. MIE[illegible]		Examinateur
	J. SCH[illegible]	[illegible]ologique	Examinateur

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 255133 3

LICM-CLOES, Supelec - 2, rue E. Belin - 57070 METZ - France
Tél : 03 87 75 96 00 ; Fax : 03 87 75 96 01

UNIVERSITE DE METZ

Laboratoire b 139192
Interfaces Composants et Microélectronique
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides

Supélec

THESE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -
N° 19980955
Cote S/M3 98/46
Loc Magasin
Cat

présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR de l'Université de METZ

Spécialité : **Electronique**
Ecole Doctorale : PROMEMA

CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION DE CAPTEURS A BASE D'OXYDE D'ETAIN. APPLICATION A L'ANALYSE D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE CONDITIONNEE

par

Frédéric SARRY

Soutenue le 27 novembre 1998

Après avis de :

M[rs]	P PINARD	Professeur à l'INSA de Lyon	Rapporteur
	J. PISTRE	Professeur à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme	M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de Thèse
M[rs]	P PINARD	Professeur à l'INSA de Lyon	Président
	J. PISTRE	Professeur à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur
	P. ALNOT	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1	Examinateur
	B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz	Examinateur
	P. MIELLE	Ingénieur à l'INRA, Dijon	Examinateur
	J. SCHOONMANN	Professeur à l'Université Technologique de Delft (Pays-Bas)	Examinateur

LICM-CLOES, Supélec - 2, rue E. Belin - 57070 METZ - France
Tél : 03 87 75 96 00 ; Fax : 03 87 75 96 01

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du groupe Capteurs du Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique (L.I.C.M.).

Tout d'abord mes remerciements vont à Mme Martine LUMBRERAS, Professeur à l'Université de Metz et Directeur de Recherche pour cette Thèse, qui m'a donné l'opportunité de faire mes premiers pas dans la recherche en me confiant ce sujet. Je la remercie aussi pour son aide précieuse et ses conseils pour mener un sujet de recherche de bout en bout.

Je tiens aussi à remercier Mr Bernard LEPLEY, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique (L.I.C.M.) de l'Institut C.L.O.E.S, pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire.

De même j'exprime toute ma gratitude à M^{r} le Professeur P. PINARD, Directeur de la Recherche de l'INSA de Lyon et à M^{r} le Professeur J. PISTRE du laboratoire IXL de l'Université de Bordeaux, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse .

Je remercie également M^{r} le Professeur P. ALNOT de l'Université Henri Poincaré de Nancy et Mr P. MIELLE, Ingénieur à l'INRA de Dijon qui ont bien voulu être membres du jury.

Je remercie M^{r} le Professeur J. SCHOONMANN de l'Université Technologique de Delft (Pays-Bas) pour les discussions fructueuses concernant les réactions physico-chimiques des capteurs et pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Enfin mes amitiés à toute l'équipe Capteurs, Maryam SIADAT, Claude DELPHA, Hicham GOURARI mais aussi à Fred, Pascal et à tous les membres du C.L.O.E.S. pour la bonne ambiance générale qui a régné au sein du laboratoire pendant ces trois années.

Chercher n'est pas une chose et trouver une autre, mais le gain de la recherche, c'est la recherche même.

Saint Grégoire de Nysse

Sommaire

INTRODUCTION **8**

I. LES CAPTEURS DE GAZ A BASE DE DIOXYDE D'ETAIN SNO2 ..... **12**

I.1. Introduction 13

I.2. Généralités 13

I.3. Quelques définitions 14

I.4. Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain 15
I.4.1. Présentation 15

I.5. Principaux aspects des capteurs à base de dioxyde d'étain 16
I.5.1. Fabrication et microstructure des capteurs 16
I.5.2. Mécanismes de base de la sensibilité aux gaz 18
I.5.3. Réactions chimiques 20
I.5.4. Paramètres intervenant sur la sélectivité et la sensibilité du capteur 21

I.6. Les chaînes de capteurs de gaz 25

I.7. Traitement de l'information 26
I.7.1. Une première approche : le prétraitement 26
I.7.2. L'analyse des données 28
I.7.3. Applications de l'analyse en composantes principales et de l'analyse factorielle discriminante aux capteurs de gaz 30

I.8. Conclusion 31

II. CARACTERISATION DE CAPTEURS TYPE TGS 832 ..... **33**

II.1. Introduction 34

II.2. Dispositif expérimental 34
II.2.1. Dispositif statique 34
II.2.2. Dispositif dynamique 35
II.2.3. Description du dispositif utilisé 37
II.2.4. Protocole de mesure 38
II.2.4.1. Le capteur TGS 832 de la Société Figaro 39
II.2.4.2. Détermination du protocole de mesure 40

II.3. Caractérisation du capteur 43
II.3.1. Détermination du point de fonctionnement 43
II.3.2. Réponse du capteur à son gaz cible, le fréon R134a 44
II.3.2.1. Réponse temporelle 44
II.3.2.2. Réponse permanente 46
II.3.2.3. Réduction du temps de mesure 47
II.3.3. Réponse du capteur à un gaz interférant, le dioxyde de carbone 49
II.3.3.1. Réponse temporelle 49
II.3.3.2. Réponse permanente du capteur 50
II.3.3.3. Réduction du temps de mesure 51

II.3.4. Comparaisons des réponses sous fréon R134a et sous dioxyde de carbone..... 51
II.3.5. Réponse du capteur à un mélange fréon/dioxyde de carbone..... 53
II.3.5.1. Mélange dioxyde de carbone/fréon R134a 53
II.3.5.2. Mélange fréon R134a/dioxyde de carbone 55
II.3.6. Comparaison des comportements sous fréon, dioxyde de carbone et mélanges ... 57

II.4. Mise en évidence des inconvénients des capteurs 58
II.4.1. Modification de la résistance à l'air..... 59
II.4.2. Etude des dérives 59
II.4.3. Effet d'une coupure de la tension de chauffe 62

II.5. Conclusion..... 63

III. CARACTERISATION DE CAPTEURS TYPE TGS 800 ET 813..... 65

III.1. Introduction..... 66

III.2. Caractérisation des capteurs type TGS 800 et TGS 813..... 66
III.2.1. Détermination de la température de fonctionnement..... 67
III.2.2. Comportement sous fréon R134a 68
III.2.2.1. Réponse temporelle..... 68
III.2.2.2. Réponse permanente 70
III.2.2.3. Etude de la réponse dynamique 71
III.2.3. Comportement sous dioxyde de carbone 72
III.2.3.1. Réponse temporelle..... 73
III.2.3.2. Réponse permanente 74
III.2.3.3. Etude de la réponse dynamique 75
III.2.4. Comportement sous un mélange de fréon et de dioxyde de carbone dans de l'air synthétique..... 76
III.2.4.1. Mélange de dioxyde de carbone dans une base de fréon et d'air synthétique 76
III.2.4.2. Mélange de fréon dans une base de dioxyde de carbone dans de l'air synthétique..... 79
III.2.5. Comparaison du comportement sous fréon, dioxyde de carbone et mélange 83

III.3. Synthèse du comportement des différents capteurs..... 85
III.3.1. Comparaison du comportement temporel. 85
III.3.2. Comparaison des valeurs stabilisées..... 86
III.3.3. Comparaison des pentes..... 87
III.3.4. Etude de paires de capteurs identiques 89
III.3.4.1. Capteurs type TGS 832 89
III.3.4.2. Capteurs type TGS 813 90
III.3.5. Représentation statistique..... 91

III.4. Conclusion..... 92

IV. ANALYSE D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE CONDITIONNEE..... 94

IV.1. Introduction..... 95

IV.2. Principe des méthodes utilisées..... 96

IV.2.1. Analyse en composantes principales (ACP) 96

IV.2.2. Analyse factorielle discriminante (AFD) 98
IV.2.2.1. Principe de l'analyse factorielle discriminante 98
IV.2.3. Le logiciel utilisé 100

IV.3. Analyse à l'aide des critères les plus représentatifs 100

IV.3.1. Tableau de données 101
IV.3.2. Etude des pentes par type de capteurs 102
IV.3.3. Etude des conductances stabilisées par type de capteurs 103

IV.4. Détermination du gaz présent par matrice virtuelle de capteurs de différents types. 106

IV.4.1. Nouvelle matrice 107
IV.4.2. Visualisation de l'ensemble des données 108
IV.4.2.1. Analyse en composantes principales appliquées aux pentes de la conductance 108
IV.4.2.2. Analyse en composantes principales sur les valeurs de la conductance stabilisée et la pente de la conductance 109
IV.4.3. Analyse factorielle discriminante appliquée à la matrice de capteurs 111
IV.4.3.1. Etude des pentes de la conductance 111
IV.4.3.2. Etude des valeurs de la conductance stabilisée 112
IV.4.3.3. Etude conjointe des pentes et des valeurs établies 113
IV.4.3.4. Validation de la matrice 114

IV.5. Conclusion 116

CONCLUSION 117

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 120

INTRODUCTION

La prise en compte de la protection de l'environnement et la nécessité des économies d'énergie ont provoqué un essor considérable des travaux de recherche et de développement sur les capteurs de gaz. Ceux-ci doivent permettre une analyse qualitative et quantitative des gaz composant une atmosphère, dans des domaines très divers tels que la sécurité civile ou militaire, le contrôle de la qualité des aliments, l'évaluation de la qualité de l'air domestique...

Notre travail concerne l'étude de la composition d'une atmosphère conditionnée. Cette atmosphère conditionnée est constituée de fréon [a)] R134a, gaz réfrigérant de la nouvelle génération, de dioxyde de carbone[b)], gaz très présent dans la nature, dans une base d'air synthétique sec.

Nous avons choisi des capteurs en fonction de la nature des gaz étudiés : le seul capteur de fréon du commerce que nous avons trouvé est un capteur à base d'oxyde d'étain. Aussi nous avons basé notre travail sur l'étude de trois types différents de capteurs à base d'oxyde d'étain commercialisés et sur la possibilité, en groupant en réseau ces capteurs, de détecter ces mélanges gazeux.

Depuis la découverte faite par *Brattain*, *Bardeen* (1953) et par *Heiland* (1954) selon laquelle l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un matériau semi-conducteur provoquait une variation significative de la résistance de celui-ci, de nombreux efforts ont été faits afin d'utiliser ce phénomène pour la détection des gaz.

Les années 60 ont vu, au Japon, une recrudescence des explosions dues au gaz et surtout aux bouteilles utilisées pour la cuisine et le chauffage. Ce phénomène a provoqué une très forte demande en détecteurs de gaz fiables et peu coûteux.

A cette même époque les travaux de *Seiyama* et collaborateurs [1] apportent les premiers résultats sur les capteurs à oxyde de zinc. Ensuite, c'est avec le dépôt d'un brevet concernant un capteur à base de dioxyde d'étain SnO_2 en octobre 1962 par *Taguchi*, qu'est née la production commerciale de masse d'un tel capteur. A l'heure actuelle, le marché mondial du capteur de gaz est dominé par les produits japonais et surtout par ceux de la Société Figaro Engineering.

[a)] Fréon : nom déposé par Dupont de Nemours; valeur limite d'exposition (conseillée) : 1000ppm.
[b)] valeur limite d'exposition : 5000ppm.

Ces capteurs non seulement réagissent à leur gaz cible mais aussi à un grand nombre d'autres gaz, d'où un manque de sélectivité. D'autre part ils présentent une dérive de leur caractéristique due au vieillissement, à l'humidité ambiante, à l'apparition d'autres gaz... Cependant c'est le seul type de capteur commercialisé qui est sensible à un large spectre de gaz, notamment à ceux provenant de la combustion et de la pollution.

Par ailleurs, pour pallier au manque de sélectivité, on utilise de plus en plus l'association de plusieurs capteurs de types différents montés en réseau.

Dans une première partie de ce mémoire, nous étudions systématiquement les caractéristiques de trois types différents de capteurs à base d'oxyde d'étain :

- sous gaz pur (fréon R134a ou dioxyde de carbone) dans de l'air synthétique sec.
- sous mélange de ces deux gaz dans de l'air synthétique sec.

Il faut noter que ces deux gaz, l'un réducteur, l'autre oxydant, auront des effets antagonistes sur la couche sensible du capteur, d'où des difficultés supplémentaires de caractérisation. A notre connaissance ces effets n'ont pas été étudiés dans la littérature.

Cette étude nous permet de mettre en évidence les critères les plus représentatifs de la réponse des capteurs.

Le chapitre I présente les différents domaines de connaissances nécessaires à l'utilisation de capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain. Nous exposons les principes physico-chimiques qui régissent la détection des gaz, puis nous examinons les différentes techniques d'analyse des données permettant l'utilisation des capteurs en réseau.

Dans le chapitre II, consacré à la caractérisation des capteurs type TGS 832 dédié au fréon, nous avons, dans une première partie, déterminé le protocole de mesures. La seconde partie concerne la caractérisation sous fréon seul, sous dioxyde de carbone seul, et sous les mélanges, afin de sélectionner les critères les plus adéquats de la réponse du capteur aux différents gaz et mélanges. La caractérisation sous mélanges a été scindée en deux parties : les mélanges de dioxyde de carbone dans une base de fréon et les mélanges de fréon dans une base de dioxyde de carbone. Dans la troisième partie, nous présentons les différents défauts des capteurs mis en évidence lors de notre étude.

Le chapitre III se compose de deux parties. Dans la première partie est exposée la caractérisation des capteurs type TGS 800 et TGS 813, effectuée sur le même modèle que la caractérisation des capteurs type TGS 832 ce qui nous permet, dans la seconde partie de ce chapitre, de faire la comparaison des résultats obtenus à partir de ces trois types de capteurs et

de proposer deux critères les plus représentatifs de la réponse des trois types de capteurs TGS 832, TGS 800 et TGS 813.

Le chapitre IV est dédié à l'exploitation par analyse de données des résultats expérimentaux fournis par la caractérisation des trois types de capteurs. Cette analyse est appliquée d'abord séparément à chaque type de capteur afin de vérifier le pouvoir discriminant des critères retenus. Puis nous appliquons l'analyse factorielle discriminante à l'ensemble des capteurs pour montrer le pouvoir discriminant de leur association.

I. LES CAPTEURS DE GAZ A BASE DE DIOXYDE D'ETAIN SNO2

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents domaines de connaissances scientifiques nécessaires à l'utilisation des capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain, en mettant en évidence les principaux problèmes à prendre en considération.

Nous exposons d'abord les principes physiques, qui vont des mécanismes de base à la fabrication et à la microstructure de la couche sensible, aspects importants pour la détection des gaz. Nous faisons aussi une proposition de réaction chimique de cette couche sensible avec les gaz étudiés, le fréon R134a, qui est un gaz réducteur, et le dioxyde de carbone CO_2, gaz oxydant, ces deux gaz ayant des actions antagonistes de par leur nature.

Nous passons ensuite en revue les différents domaines techniques permettant le traitement de l'information lors du regroupement de ces capteurs sous forme de matrice. Ceci va des méthodes de prétraitement à l'analyse des données, que nous définirons brièvement.

I.2. Généralités

C'est dans l'origine latine du verbe, "captare", qu'il faut chercher la signification du mot capteur : essayer de prendre (Petit Larousse, 1980). En anglais le capteur est aussi appelé *sensor* qui a pour origine latine "sensus" qui signifie sens. Cela fait référence directement aux agents de perception de l'homme que sont les cinq sens : vue, toucher, odorat, ouïe et goût. Ceux-ci furent les premiers capteurs que l'homme a appris à connaître et qui lui permirent de faire la première approche des effets de la nature.

D'une manière plus scientifique, nous pouvons le définir de la façon suivante :

> *"Le capteur est le dispositif qui, soumis à l'action d'un mesurande non électrique, présente une caractéristique de nature électrique fonction du mesurande." [2]*

Le capteur sera donc sensible à des grandeurs physique, chimique ou biologique. Dans l'étude réalisée, la grandeur à détecter sera une concentration de gaz. De nombreux efforts sont faits pour développer les capteurs de gaz. Ceux-ci mettent en jeu différents principes physico-chimiques. Nous avons choisi de travailler avec des capteurs semi-conducteurs à dioxyde d'étain (SnO_2) pour le large éventail de gaz qu'ils détectent, leur petite taille, leur robustesse, leur faible coût et les nombreux fabricants qui en proposent. Néanmoins il existe de nombreux

autres types de capteurs de gaz dont les capteurs optiques, les résonateurs à ondes acoustiques, les cellules électrochimiques,...[3,4].

I.3. Quelques définitions

Avant d'aborder l'étude des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, il nous semble nécessaire de préciser les termes couramment rencontrés dans le domaine des capteurs de gaz.

Sélectivité : la sélectivité d'un capteur de gaz, à base de dioxyde d'étain, est sa capacité à ne réagir qu'à un seul gaz. D'une manière générale, les capteurs à base d'oxyde d'étain sont peu sélectifs, c'est-à-dire qu'il vont présenter une réponse à différents gaz.

Reproductibilité : c'est la capacité à produire une même réponse pour un même gaz et une même concentration.

Concentration : cette notion consiste à définir la quantité relative d'un corps dans un mélange. Pour les gaz, nous parlerons plutôt de concentration volumique car nous ramenons le volume de gaz test au volume global du mélange. Il s'exprime principalement en *ppm* (partie par million) qui représente une concentration volumique de 10^{-6}.

Résistance de base : valeur de la résistance de l'élément sensible sous air synthétique.

Air synthétique : air commercial reconstitué dans des proportions de 80% d'azote et 20% d'oxygène.

Dérive : elle est de deux types, à long terme ou à court terme. Elle représente la variation de réponse du capteur obtenue pour des conditions identiques. Long terme ou court terme implique le temps nécessaire à la dérive. Si le temps est de l'ordre de celui nécessaire pour une expérience alors nous parlerons de court terme.

Sensibilité : différentes approches sont possibles. Elle pourra s'exprimer comme le rapport de la conductance correspondant à une certaine concentration de gaz cible sur la conductance à l'air G_{GAZ}/G_{AIR} ou encore comme la différence entre la conductance correspondant à une certaine concentration de gaz cible et celle correspondant à l'air ramenée à la conductance correspondant à l'air $(G_{GAZ}-G_{AIR})/G_{AIR}$.

Sensibilité croisée : sensibilité du capteur obtenue pour un gaz différent de celui pour lequel il a été conçu.

Temps de réponse : temps nécessaire au capteur pour passer de la valeur initiale à 90% de la valeur finale quand celui-ci est soumis à une certaine concentration de gaz.

Réponse dynamique : comportement du capteur sous gaz avant d'atteindre la valeur stabilisée.

Absorption : fixation d'atomes ou de molécules au niveau de la couche sensible.

Adsorption : fixation d'atomes ou de molécules en surface de la couche sensible.

Désorption : processus inverse du processus précédent.

I.4. Les capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain

I.4.1. Présentation

Ce type de capteur utilise la variation de la résistance de la couche sensible en présence de gaz. Cette couche sensible est constituée de dioxyde d'étain SnO_2 qui est un semi-conducteur de type n. La réaction du gaz sur cette couche étant dépendante de la température, il est donc nécessaire de pourvoir ces capteurs d'une résistance chauffante.

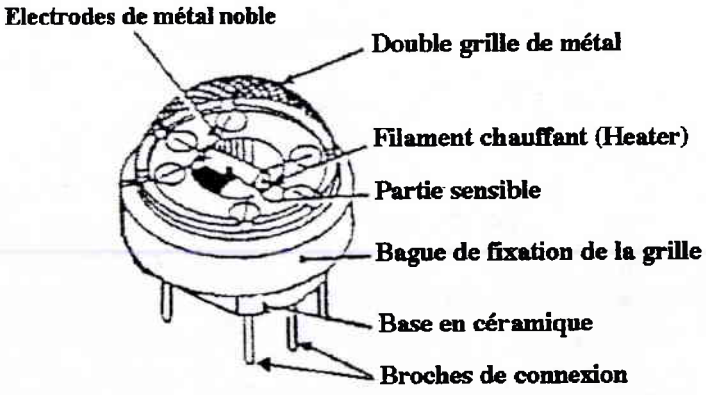


Figure I.1 : Capteur SnO_2 de la Société Figaro.

Ces capteurs sont largement utilisés dans des applications domotiques, commerciales et industrielles.

I.5. Principaux aspects des capteurs à base de dioxyde d'étain

I.5.1. Fabrication et microstructure des capteurs

Il existe diverses méthodes de fabrication des couches de dioxyde d'étain telles que la technologie planar [5], la sérigraphie (couches épaisses), l'évaporation, la pulvérisation, le dépôt en phase vapeur (couches minces), le frittage,...[3]

C'est cette dernière méthode qui est employée dans la fabrication des capteurs que nous avons utilisés (Figure I.2), car elle a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, est peu onéreuse, et donc commercialisable.

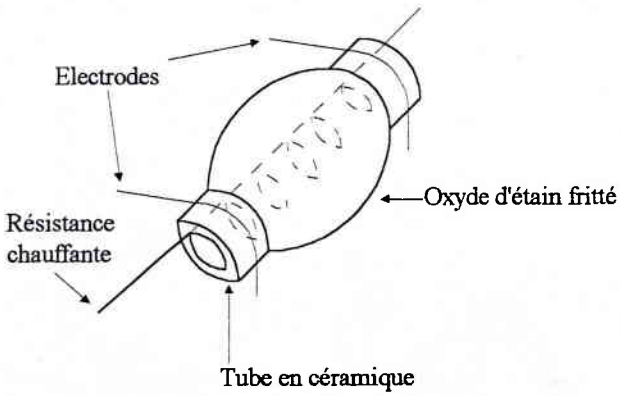


Figure I.2 : Capteur constitué de dioxyde d'étain fritté sur support céramique.

Le choix de la méthode de fabrication des couches de dioxyde d'étain modifiera des facteurs tels que la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse,... Ces facteurs sont en fait liés à la taille des particules, aux concentrations en additifs, à l'orientation cristallographique ainsi qu'à la porosité du matériau.

Le dioxyde d'étain se présente alors comme un agglomérat (Figure I.3) de grains séparés par des joints de grains. Sa composition est de stœchiométrie SnO_{2-X}. L'existence de lacunes d'oxygène entraîne l'adsorption d'atomes d'oxygène de l'air ambiant.

L'absorption étant un mécanisme de surface, il est intéressant de l'améliorer d'où la fabrication d'une couche poreuse et granuleuse. Un recuit permet d'ailleurs d'homogénéiser la

surface et de stabiliser la couche sensible. Nous décrirons plus loin les différents mécanismes de base.

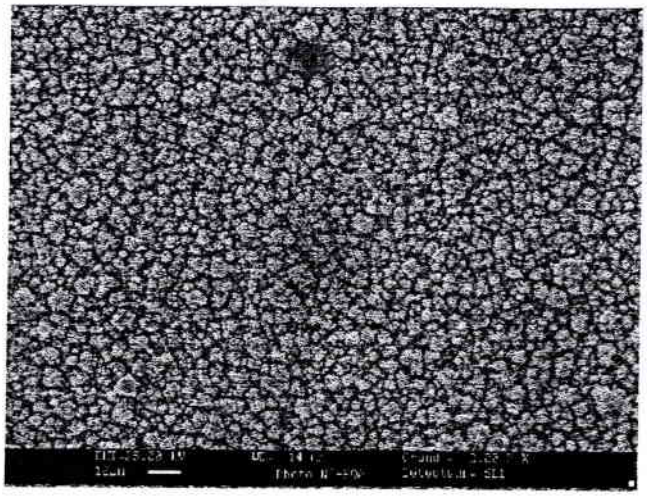


Figure I.3 : Microstructure d'une couche de dioxyde d'étain.

Cependant nous pouvons résumer, Figure I.4, les différents mécanismes mis en jeu dans la conduction de la couche sensible d'oxyde métallique exposée aux gaz : conduction à l'intérieur des grains, aux joints de grains, à l'interface semi-conducteur/métal.

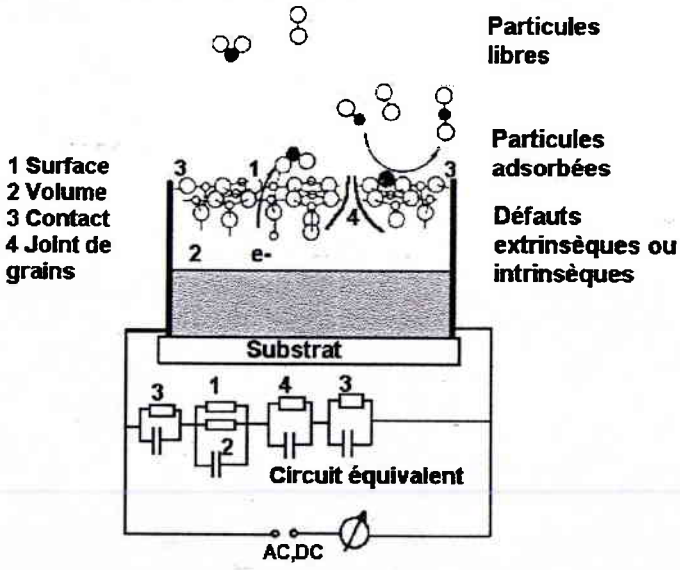


Figure I.4 : Schéma représentatif de la détection d'un gaz.

Les réactions entre la couche et le gaz sont donc très complexes. Pour améliorer la compréhension de ces mécanismes, de nombreux travaux se basent sur la modélisation de ces comportements par des circuits équivalents qui offrent une description de l'impédance du capteur [6,7,8].

La réponse du capteur étant due à la réaction du gaz avec les liaisons oxygène en surface, il semble logique que le capteur réagisse avec tous les gaz, oxydants ou réducteurs, présents dans l'atmosphère environnante. Afin d'améliorer la sélectivité et la sensibilité des capteurs à base de dioxyde d'étain, différents dopants et/ou catalyseurs sont introduits dans la couche sensible. Ce sont souvent des métaux nobles tels que l'or, le platine, l'argent mais aussi le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'indium,...[9-15].

Pour ce qui est de la détection du fréon, gaz que nous utilisons dans nos tests, une étude menée par T. Nomura et collaborateurs [16] a montré que l'introduction de soufre sous forme d'ions sulfates dans du dioxyde d'étain dans certaines proportions induisait une amélioration de la sensibilité d'un facteur six. D'après ces auteurs, la sélectivité est aussi améliorée.

La détection du CO_2 à l'aide de capteur à semi-conducteur n'est pas encore au point. Il semblerait toutefois que l'adjonction de La_2O_3 à du dioxyde d'étain [17,18] ou l'utilisation d'un mélange de CuO-$BaTiO_3$-La_2O_3-$CaCO_3$ [19] améliorent la sensibilité à ce gaz. Le problème majeur vient de la dégradation rapide de ces couches et donc de l'impossibilité de faire plus d'expériences.

Par conséquent, afin d'obtenir des réactions de surface reproductibles et fiables, il est nécessaire de bien contrôler la fabrication de la couche sensible et de la stabiliser.

I.5.2. Mécanismes de base de la sensibilité aux gaz

Le dioxyde d'étain est non stœchiométrique de formule exacte SnO_{2-x}. Il présente, dans sa maille, des lacunes en oxygène qui jouent le rôle de donneurs d'électrons.

Lorsque le capteur est en contact avec l'oxygène de l'air, celui-ci est adsorbé, ce qui provoque une diminution de la densité d'électrons libres dans le cristal, suivant la réaction :

$$\frac{1}{2}O_2(\text{gaz}) + V_O^{\bullet\bullet} + 2n' \Rightarrow O_O^x \qquad (1)$$

Cette équation suit la notation de Kröger-Vink[a)].

[a)]Dans cette notation un " ' "signifie une charge négative, un " • "signifie une charge positive, un " x " signifie la neutralité. L'indice donne l'atome qui occupe généralement le site, V représente une lacune et n' une charge négative.

Une zone de charge d'espace se forme ainsi qu'une barrière de potentiel au niveau des joints de grains dont la hauteur est fonction de la concentration d'oxygènes adsorbés. Ceci a pour effet de bloquer le flux des électrons lors du passage d'un grain à l'autre et provoque une augmentation de la résistance de la couche sensible (Figure I.5).

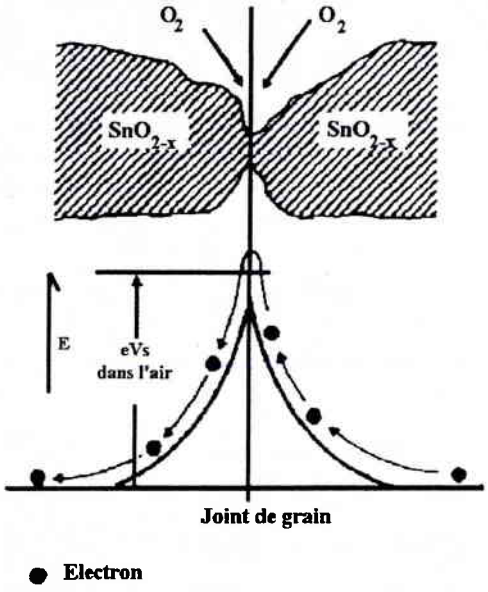


Figure I.5 : Mécanisme de détection sous air.

Lorsque le capteur est en présence d'une atmosphère contenant un gaz réducteur, l'oxygène adsorbé réagit avec les molécules de ce gaz ce qui provoque une oxydation du gaz, entraîne une rupture des liaisons oxygènes de surface, d'où une augmentation de la densité d'électrons libres dans le cristal. Ceci a pour effet de diminuer la barrière de potentiel bloquant le flux des électrons et ainsi de diminuer la résistance du capteur.

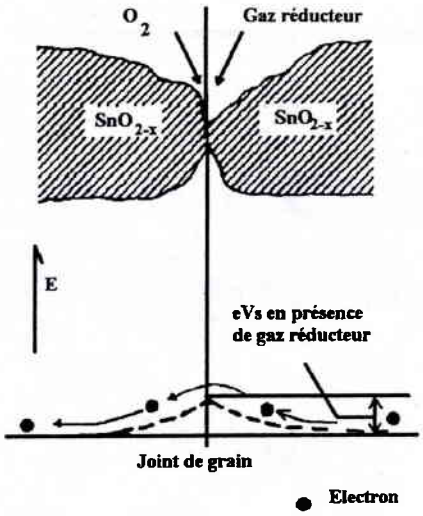


Figure I.6 : Mécanisme de détection en présence de gaz réducteur.

I.5.3. Réactions chimiques

Notre étude concerne l'utilisation de deux types de gaz :

- le fréon R134a encore appelé 1,1,1,2-tétrafluroéthane ($C_2H_2F_4$), qui est un gaz réfrigérant de la nouvelle génération,
- le dioxyde de carbone CO_2.

Ces deux gaz sont mélangés à de l'air et leurs comportements sont étudiés à l'aide de capteurs de la société Figaro, types TGS 832, TGS 800 et TGS 813.

Le fréon est un gaz réducteur qui va provoquer une augmentation de la densité d'électrons et donc une augmentation de la conductivité de surface. Une réaction possible du fréon R134a avec la couche de dioxyde d'étain est :

$$C_2H_2F_{4(g)} + 2O_O^X \Rightarrow 2OH_O^{\bullet} + 2n' + C_2F_{4(g)} \qquad (3)$$

Dans cette équation (3), le fréon R134a réagit avec l'oxygène provoquant la libération de deux électrons et la création d'un nouveau gaz. Ce phénomène implique une diminution de la résistance de la couche sensible.

Une réaction possible du dioxyde de carbone avec la couche de dioxyde d'étain est :

$$CO_{2(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + {}^{\prime}2n' \Rightarrow CO_{(g)} + O_O^x \qquad (4)$$

Le dioxyde de carbone, bien que très stable, libère un oxygène qui va se fixer sur une lacune d'oxygène. Dans ce cas, le dioxyde d'étain fixe deux électrons de la bande de conduction qui sont captés par la liaison oxygène, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la résistance de la couche sensible.

Les mécanismes[b)] évoqués ci-dessus sont probables et donnent une image correcte quant au comportement observé.

La diminution de la résistance en présence de gaz réducteur et l'augmentation de la résistance en présence d'un gaz oxydant sont valables pour le dioxyde d'étain qui est un oxyde semi-conducteur de type n. Dans le cas d'oxyde semi-conducteur de type p, les phénomènes présents seront inversés. Le Tableau I.1 résume les différents comportements qu'il est possible de rencontrer.

	Gaz réducteur	**Gaz oxydant**
Semi-conducteur de type n	Diminution de la résistance	Augmentation de la résistance
Semi-conducteur de type p	Augmentation de la résistance	Diminution de la résistance

Tableau I.1 : Réponse en fonction du gaz et du matériaux

I.5.4. Paramètres intervenant sur la sélectivité et la sensibilité du capteur

Nous proposons dans ce paragraphe de discuter des effets de certains paramètres tels que la température, les conditions de mesure, les dérives,..., sur la sélectivité et la sensibilité des capteurs à base de dioxyde d'étain.

b) Nous tenons à remercier ici le Pr. Joop Schoonmann de l'Université Technologique de Delft (Pays-Bas) pour des discussions très fructueuses concernant cet aspect.

Effet de la température

La température est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs. En effet nous avons affaire à des réactions rédox et des adsorptions chimiques qui sont dépendantes de la température. Cette importance est mise en évidence dans la réponse du capteur en fonction de la tension de chauffe (Figure I.7). Cette figure présente un maximum pour l'ensemble des concentrations en fréon à une tension de chauffe donnée. Ce point correspond à la sensibilité optimale du capteur pour le gaz étudié. C'est le point de fonctionnement qu'il faudra respecter pour ce capteur.

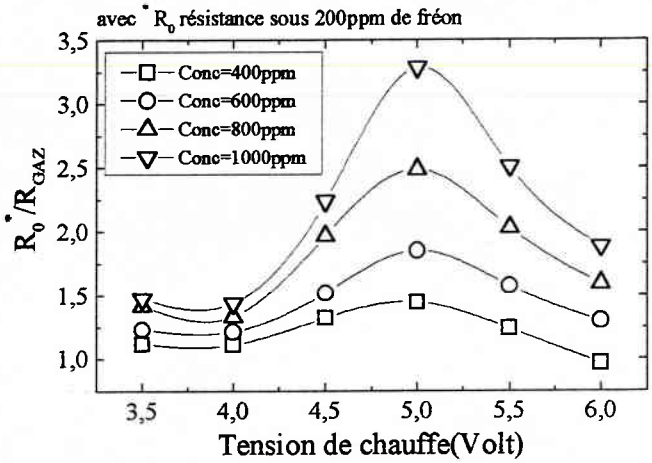


Figure I.7 : Sensibilité d'un capteur TGS 832 en fonction de différentes tensions de chauffe pour différentes concentrations de fréon dans l'air synthétique [20].

La réponse du capteur étant dépendante de la température de fonctionnement, l'idée a donc été d'exploiter ce phénomène pour détecter les gaz. Hawk et collaborateurs [21], qui ont travaillé sur des capteurs TGS 813, ont essayé de déterminer la présence de trois gaz et de leurs mélanges. Pour cela ils ont fait varier la tension de chauffe V_H, tension qui fixe la température de fonctionnement, ainsi que la tension de commande V_C qui alimente la couche sensible. Pour chaque gaz, ils ont observé un pic caractéristique (Figure I.8) lié à un couple (V_C,V_H). La plupart de ces maxima apparaissent à des endroits différents ce qui permet de déterminer la nature du gaz présent. Dans le cas où des pics se recouvrent, il n'est plus possible de faire cette détermination. Nous avons appliqué cette méthode aux capteurs TGS 832, et n'avons observé aucun maximum pour les différents gaz étudiés. Nous n'avons donc pas poursuivi dans cette voie.

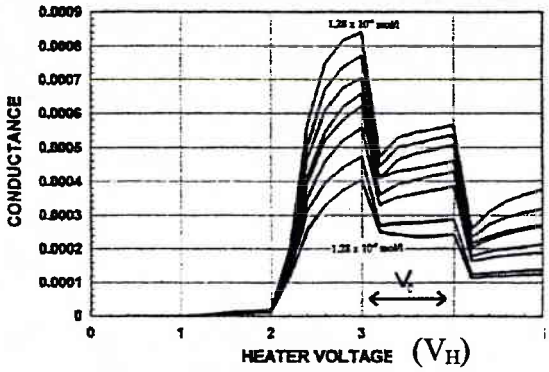


Figure I.8 : Courbe de la conductance en fonction du couple (V_C,V_H) pour le méthanol.

Bednarczyk et collaborateurs [22] utilisent eux aussi la température comme variable. Ils travaillent sur une matrice de capteurs identiques où chaque capteur a une température de fonctionnement bien précise. Cette différence dans les températures va créer des couples de réponse à un gaz donné, c'est-à-dire réponse la plus forte et réponse la plus faible et permettre ainsi une meilleure séparation entre les différents gaz.

Une autre méthode consiste à travailler sur une variation de la température. Celle-ci crée des déséquilibres dans la réponse du capteur, déséquilibres qui contiennent une information pertinente. Lanto et collaborateurs [23] ont utilisé ce procédé pour détecter du H_2S. Ici la température suit des cycles de deux minutes entre 400°C et 150°C ce qui permet de déterminer des concentrations de 0.1ppm d'H_2S alors que ces mesures se sont révélées impossibles pour une température fixe de 150°C. Le gain de sensibilité noté pour cette concentration est de 100%. De plus cette méthode semble être très peu sensible à la présence d'humidité dans ce cas présent.

Nous n'avons pas testé ces deux dernières méthodes, qui semblent difficiles à appliquer à une matrice de capteurs Taguchi.

Conditions de mesure

Les conditions de mesure peuvent elles aussi modifier la réponse du capteur. En effet l'enceinte de tests doit être construite dans un matériau qui restera inerte en présence de gaz tant au niveau de la fixation que de la modification du composé gazeux. Il faudra aussi veiller à ce que le volume mort autour des capteurs soit réduit pour ne pas avoir de problème de dilution et donc de modification de la concentration. Pour cela, il est préférable de travailler en

dynamique afin d'avoir toujours les mêmes concentrations. Il faudra aussi contrôler la pression barométrique, le débit volumique,...

La chaîne de mesure va elle aussi introduire des modifications du signal. Cela peut être dû à des imperfections des dispositifs de mesure eux-mêmes, voire quelquefois au phénomène de l'influence de la mesure sur la grandeur mesurée. Il sera parfois possible de prendre en compte ces paramètres au cours du traitement afin de compenser leurs effets. Dans le cas des capteurs à base de dioxyde d'étain par exemple, l'impédance du capteur est soumise à un effet Schottky [3] et est donc fortement dépendante du courant de mesure. On s'efforcera donc de minimiser les fluctuations du courant, de manière à les rendre indépendantes de l'impédance du capteur. De plus les électrodes utilisées pour la mesure vont introduire des résistances supplémentaires qui perturbent la connaissance exacte de l'impédance du capteur. Ceci peut être évité en faisant des mesures sous pointes mais l'utilisation d'un tel système n'est pas imaginable dans des applications courantes industrielles.

Effet du gaz

Le capteur a lui-même tendance à consommer du gaz pendant la réaction, ce qui nécessite de renouveler constamment le gaz. De plus lors de la réaction gaz-dioxyde d'étain, un nouveau composé gazeux peut être créé et venir modifier la réponse au gaz testé. Une trop forte concentration de gaz à tester peut, elle aussi, modifier la réponse du capteur ou parfois même le détruire.

Hormis l'effet induit par le gaz cible, il peut y avoir des problèmes liés à la présence d'autres gaz. Pour diminuer ces problèmes une connaissance parfaite des applications est primordiale. Dans le cas d'une application en atmosphère ouverte, l'humidité pourra par exemple perturber la mesure comme n'importe quel autre gaz.

Les dérives du capteur

Il a été constaté lors de l'utilisation de capteurs à base de dioxyde d'étain une dérive de la résistance de base du capteur [24,25]. Ces variations à court ou à long terme peuvent provoquer le déclenchement intempestif d'alarme alors qu'aucun gaz cible n'est présent. Ce phénomène de dérive est dû à des modifications dans la structure cristalline de la couche (lacunes qui n'ont pas retrouvé leur état initial), par des temps de réversibilité plus ou moins

longs ou par un arrêt puis une réutilisation du capteur. Le vieillissement et l'histoire du capteur ont donc un effet sur sa réponse.

I.6. Les chaînes de capteurs de gaz

Pour remédier aux différents problèmes liés à l'utilisation d'un capteur, l'idée a été de multiplier le nombre de capteurs en formant une matrice. Il est vrai que, par la même occasion, les problèmes sont eux aussi multipliés mais avec l'espoir que l'information amenée alors par cette matrice soit bien meilleure.

Dans le domaine de la détection des gaz, ce choix de regrouper les capteurs est une volonté plus ou moins proche d'imiter ce qui existe de mieux pour cela : *le nez*. Pour ces raisons, un grand nombre de groupes de recherche s'intéresse désormais à ce domaine.

Cette volonté de copier le nez remonte à Moncrieff [26] en 1961 qui a développé un nez mécanique et à Wilkens et Hatman [27] en 1964 avec leur nez électronique. Le nez humain comporte au bas mot 100 millions de cellules olfactives divisées en une centaine de types différents. Leur rôle est de reconnaître environ 10000 molécules odorantes et par conséquent il est nécessaire que chaque type présente une réponse à plus d'une odeur. Il en sera de même avec nos capteurs. Le principe est ensuite réapparu dans les années 80 avec les travaux de Persaud et Dodd [28]. J. Gardner et son équipe de l'Université de Warwick se sont fortement penchés sur le problème et proposent une définition du nez électronique [29] :

"An electronic nose is an instrument, which comprises an array of electronic chemical sensors with partial specificity and an appropriate pattern-recognition system, capable of recognizing simple or complex odours."

Plusieurs autres groupes [30-36] travaillent dans la perspective d'imiter le nez humain. Cela a abouti à la commercialisation de quelques analyseurs tels que le Fox 2000 (Alpha MOS SA, France), le Digital Aroma Analysis System (Aromascan Plc, UK) et le Nose (Neotronics Scientific Ltd, UK).

L'idée principale d'un nez électronique repose sur l'utilisation d'une matrice de capteurs. Le nombre de capteurs entrant dans la composition d'une matrice peut atteindre la douzaine [37]. Chaque capteur ayant une sélectivité plus ou moins bonne [38] va amener une

information supplémentaire concernant les espèces gazeuses présentes. Le recoupement de toutes ces informations pourra alors peut être nous permettre de dire quel est le gaz présent.

I.7. Traitement de l'information

Compte tenu de la plus ou moins bonne sélectivité des capteurs, il est donc préférable d'utiliser une matrice de capteurs afin d'augmenter les informations nécessaires à la détermination du gaz. Le signal fourni par la chaîne de capteurs est alors composé des signaux relatifs à chacun des capteurs dont il va falloir extraire l'information pertinente. Ce traitement se décompose souvent en deux parties, la première qui prépare les données et la seconde qui analyse les données.

I.7.1. Une première approche : le prétraitement

Dans ce paragraphe, nous abordons les problèmes posés par le traitement de données hétérogènes fournies par plusieurs capteurs de gaz. Ces données représentées, au départ, par la mesure de la résistance du capteur, à l'air, au gaz test ou à un mélange vont être modifiées afin d'améliorer le potentiel discriminant de la méthode d'analyse. Pour cela il existe un grand nombre de possibilités de prétraitement (Tableau I.2).

Prétraitement	Commentaire	Références
Rgaz/Rair; Ggaz/Gair	Résistance ou conductance relative	[39-43]
Ggaz-Gair	Différence de conductance	[39,40,44]
ln(Rgaz/Rair)	Logarithme de la résistance relative	[39]
ln(|Ggaz-Gair|)	Logarithme de la valeur absolue de la variation de résistance	[41,42]
(Ggaz-Gair)/Gair	Conductance fractionnelle relative	[39,42,44]
{(Ggaz-Gair)/Gair}/Max{(Ggaz-Gair)/Gair}	variation de conductance fractionnelle normalisée	[43]
$\{(Ggaz-Gair)/Gair\}/(\Sigma(Ggaz-Gair)^2/Gair^2)^{1/2}$	Conductance fractionnelle relative normalisée	[42]
log(1+9(ΔG/G)/Max(ΔG/G))	Logarithme de la variation de conductance fractionnelle normalisée	[43]
ln(|Ggaz-Gair|)/Σ(|Ggaz-Gair|)n	Logarithme de la variation fractionnelle normalisée	[40,42]
1/nΣΔG	Moyenne pour réduire le bruit	[40,44]
LnG; √G	Linéarisation	[40]

Tableau I.2 : Différentes méthodes de prétraitement.

Dans la littérature, la conductance fractionnelle relative est fréquemment utilisée.

En effet, dans le cas des capteurs à base de dioxyde d'étain fritté, où les mécanismes de conduction sont comparables à ceux d'un semi-conducteur de type n, J. Gardner [39] utilise un modèle microscopique pour justifier ce choix de prétraitement.

$$G = G_0 \exp(\Delta) \tag{1}$$

avec G_0 la conductance de base, $\Delta = \ln\left(1 + \frac{K_1^0 [R]^m}{K_2^0}\right)^{0.92}$ [45] où K_1^0, K_2^0 sont les taux de réactions des équations chimiques (2) et (3) présentées ci-dessous, [R] la concentration du gaz R et m un indice fonction de l'oxyde et de la température.

$$O_m^- \xleftrightarrow{K_1^0} V_O + n' + \frac{m}{2} O_2(g) \tag{2}$$

$$R + O_m^-(s) \xrightarrow{K_2^0} mRO + n'' \tag{3}$$

avec n' et n'' les concentrations en atomes donneurs.

A partir de l'équation (1) et d'après [39,46], la conductance fractionnelle relative semble être la plus recommandée. En effet dans le cas d'une matrice de i capteurs à base de dioxyde d'étain, la variation de conductance fractionnelle sera alors liée à la pression partielle du gaz j par :

$$\frac{\left(G_{gaz} - G_{air}\right)}{G_{air}} = a_{ij} [R]^{mi} \tag{4}$$

avec a_{ij} le rapport des taux de réactions et mi un indice fonction de l'oxyde.

Cette équation peut être alors linéarisée à l'aide du logarithme ce qui permettra de faire une analyse par régression linéaire et donc offrir une approche directe entre la concentration du gaz testé et la réponse du capteur.

Nous testerons ce critère, ainsi que les critères mis en valeur par la caractérisation des capteurs commerciaux choisis pour notre étude.

I.7.2. L'analyse des données

Les statisticiens ont longtemps utilisé les méthodes classiques de statistiques basées sur des raisonnement à deux variables, c'est-à-dire dans l'espace à deux dimensions. Dans des cas peu complexes, elles permettent de localiser l'information pertinente en faisant apparaître des corrélations, des seuils,... Néanmoins, le propre de l'analyse des données est de raisonner sur un nombre quelconque de variables, d'où le nom d'analyse multivariée qu'on lui donne souvent. Cette démarche est plus normale dans la mesure où la réalité est un phénomène complexe qui fait intervenir de nombreux facteurs et, pour ces raisons, il est fort utile de pouvoir les traiter dans leur ensemble et non deux à deux.

Il existe un nombre assez important de méthodes permettant de décrire et d'explorer des tableaux de données statistiques. Le choix est souvent fonction de l'aptitude à traiter des tableaux volumineux et de la possibilité de les appliquer. Elles se divisent en deux grandes familles (Figure I.9) :

- *Les méthodes factorielles* sont basées sur la détermination des axes principaux afin d'obtenir des représentations graphiques dans des espaces de dimensions réduites.
- *Les méthodes de classification* forment des groupes de classes d'objets à partir de leurs vecteurs de description.

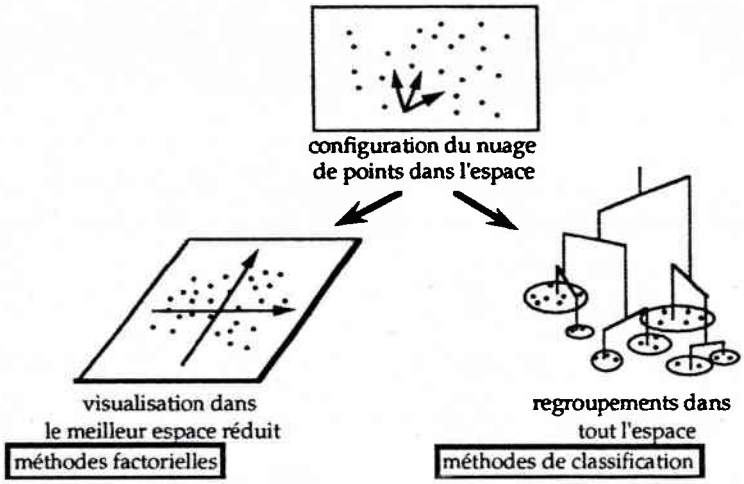


Figure I.9 : Présentation des deux types de méthodes.

Dans ce travail, nous nous intéresserons aux méthodes factorielles et plus particulièrement à l'analyse factorielle discriminante (AFD) qui permet de prendre des décisions. Nous aborderons aussi l'analyse en composantes principales (ACP) qui, bien que

n'offrant qu'une représentation graphique, et pas d'approche décisionnelle, est à l'heure actuelle majoritairement utilisée [47-52]. Il faut, dans un premier temps, organiser les données sous forme de tableaux, tableaux à partir desquels se fera la réduction du nombre de variables.

Les tableaux de données sur lesquels sont effectués les traitements doivent avoir une certaine homogénéité de forme et de contenu.

Ils se présentent sous l'aspect d'une matrice **X** dont les lignes (i=1,…,n) représentent les *individus* ou *observations* et les colonnes (j=1,…,p) les *variables*.

A partir de là, deux nuages de point peuvent être construits :

- Le nuage des *n* individus situé dans l'espace à *p* dimensions $\mathbb{R}^p$ des variables ; chacune des *n* lignes est représentée par un point à *p* coordonnées.
- Le nuage des *p* variables situé dans l'espace à *n* dimensions $\mathbb{R}^n$ des individus ; chacune des *p* colonnes est représentée par un point à *n* coordonnées.

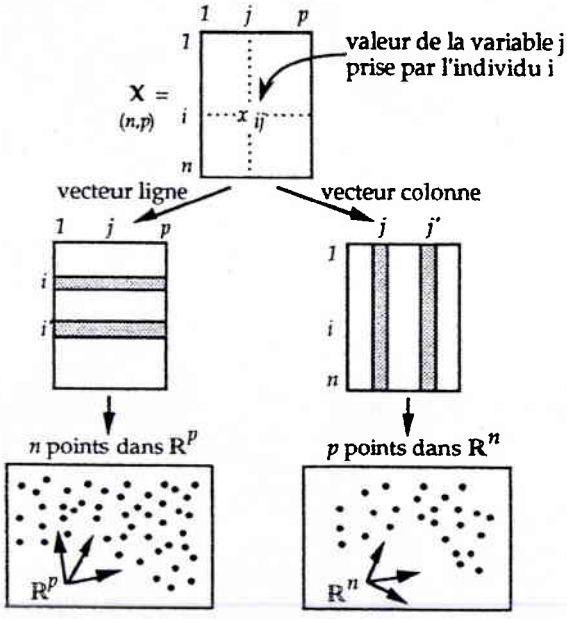


Figure I.10 : Principe de représentation géométrique d'un tableau de données.

L'analyse factorielle discriminante, contrairement à l'analyse en composantes principales, ne se limite pas à la description des données mais elle aboutit aussi à une prise de décision en déterminant des plans, des courbes de décision. C'est en cela qu'elle nous intéresse. En effet elle permet de déterminer des règles décisionnelles qui définissent des plans de séparation. En fonction d'un certain nombre de critères (quantitatifs) mesurés, un individu

pourra alors être classé dans telle ou telle catégorie (généralement qualitative). C'est en raison de cet aspect d'aide à la décision que l'analyse factorielle discriminante se répand aujourd'hui.

I.7.3. Applications de l'analyse en composantes principales et l'analyse factorielle discriminante aux capteurs de gaz.

La principale utilisation de l'analyse des données dans le cadre de la reconnaissance des gaz est la validation d'une matrice de capteurs pour une application spécifique [41]. Cela a pour conséquence un nombre très important d'articles dont le domaine d'application est principalement la recherche agroalimentaire. Nous citerons par exemple la mise en évidence d'une méthode de vinification [53] à l'aide d'une matrice de cinq capteurs et de l'analyse en composantes principales ou encore la distinction entre du jambon fumé et de la saucisse sèche [54]. Nous citerons aussi les nombreux travaux sur les tabacs, les alcools, les cafés ou les bières [44,55,56].

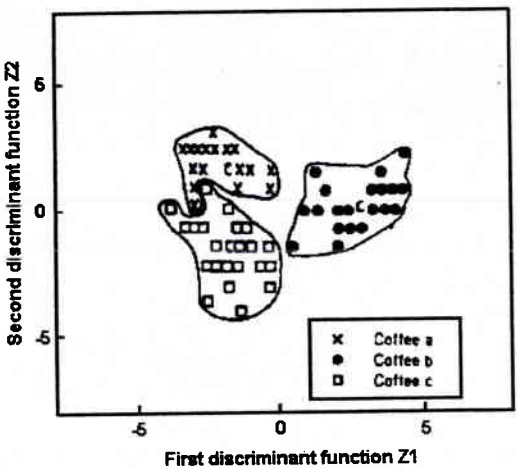


Figure I.11 : Discrimination de différents cafés par AFD [44].

Il n'en reste pas moins que pour extraire l'information d'une matrice, il faut suivre une démarche précise [32]. En effet le processus de visualisation de l'information se scinde en trois parties. La première partie consiste à extraire les critères importants de la matrice [43], la

deuxième détermine les différents groupes possibles à l'aide de la classification et la dernière partie classe une réponse inconnue dans un des groupes définis par l'étape précédente. Llobet et collaborateurs [57] ont utilisé l'analyse en composantes principales afin de déterminer les paramètres importants. En effet, ils ont montré qu'une meilleure sélectivité était obtenue lors de l'utilisation de la partie dynamique du signal plutôt que de se contenter d'utiliser la partie établie. Il semblerait plus juste de mettre en œuvre l'analyse factorielle discriminante pour arriver à ce résultat. L'utilisation de cette méthode a prouvé son efficacité dans des applications diverses et a l'avantage de pouvoir déterminer les critères optima de la matrice [58], ce qui est moins évident avec l'analyse en composantes principales.

Pour donner un aperçu complet, nous devons au moins citer les méthodes neuronales dont l'intérêt grandissant laisse présager de nombreux développements [59-68].

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré en quoi la fabrication et a fortiori la microstructure de la couche de dioxyde d'étain pouvaient être importantes dans la réponse du capteur. Beaucoup d'effets interviennent dans les mécanismes réactionnels, tels les effets de volume, les joints de grains, les électrodes,...et contribuent à la réponse du capteur. Les lacunes d'oxygène en surface jouant un rôle primordial, il est donc nécessaire d'accroître les possibilités de contact de la couche sensible avec le gaz, et d'améliorer ses capacités de réactions à la présence du gaz. Ceci est obtenu par modification des conditions de fabrication, par adjonction de catalyseur ou de dopant. La présence de dopants convenablement choisis permet d'accroître la sélectivité, en provoquant l'apparition de réactions chimiques privilégiées avec le gaz cible.

Nous proposons ensuite les réactions probables du fréon et du dioxyde de carbone en tenant compte des effets antagonistes de ces deux gaz sur la réponse du capteur.

Nous avons présenté ensuite l'influence que peuvent avoir d'autres paramètres tels que la température de fonctionnement, le système expérimental, les conditions de mesure, les gaz testés, les dérives,...qui peuvent fausser la réponse du capteur.

C'est pourquoi il est suggérer d'utiliser un réseau de différents capteurs (nez électronique) afin d'augmenter la quantité d'informations. Cette création de matrice de capteurs

implique alors la nécessité d'utiliser une méthode d'analyse des données qui nous permettra de déterminer le ou les gaz présents dans l'atmosphère étudiée.

Les études faites jusqu'à ce jour à l'aide d'une matrice de capteurs associée à une méthode d'analyse de données ou à une méthode neuronale ont surtout concerné le domaine de l'agroalimentaire. Nous n'avons pas retrouvé d'analyse d'une atmosphère conditionnée, mettant en cause, en plus, deux gaz de nature antagoniste. D'autre part, il n'a pas été mené dans ces travaux une étude systématique du mélange en tenant compte de l'ordre d'introduction des gaz.

C'est pourquoi nous avons mené une étude systématique de la réponse des capteurs type TGS 832 (Chapitre II), TGS 800 et TGS 813 (Chapitre III) aux deux gaz seuls, puis à des mélanges de ces gaz en contrôlant très précisément la concentration de ces mélanges. Nous avons aussi pris en compte les différentes dérives existantes, qui nous ont amené à l'analyse de ces données (Chapitre IV) afin d'obtenir une bonne discrimination des gaz seuls et des mélanges.

II. CARACTERISATION DE CAPTEURS TYPE TGS 832

II.1. Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'établissement du protocole de mesure. Celui-ci a été établi grâce à des mesures sous fréon, en utilisant des capteurs de type TGS 832.

La seconde partie concerne la caractérisation systématique de ce type de capteur (réponse temporelle, réponse en fonction de la concentration) afin de mettre en évidence le ou les critères les plus représentatifs de la réponse du capteur. Les mesures ont été faites sous fréon R134a, gaz carbonique et mélanges de ces deux gaz.

Enfin, dans la dernière partie, nous présentons les différents défauts liés à la nature du capteur à base d'oxyde d'étain, auxquels nous avons dû faire face lors de notre étude.

II.2. Dispositif expérimental

Il existe principalement deux solutions selon que l'on souhaite alimenter les capteurs en gaz de manière statique ou dynamique.

II.2.1. Dispositif statique

Le dispositif statique (Figure II.1) est constitué d'une enceinte hermétique dans laquelle sont placés les capteurs. Ils sont positionnés sur un support permettant de récupérer le signal et de l'acheminer vers l'extérieur de l'enceinte.

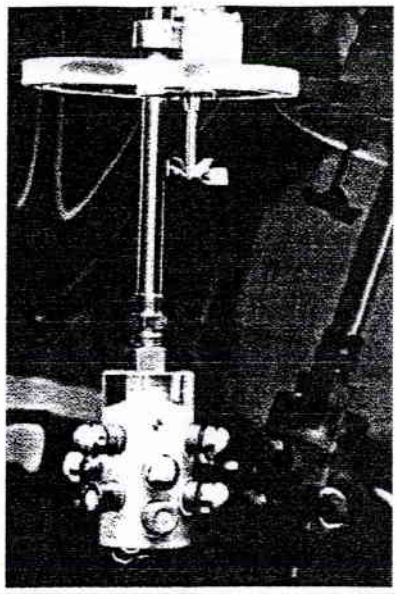


Figure II.1 : Dispositif statique.

L'atmosphère gazeuse à étudier est injectée dans l'enceinte à l'aide d'une seringue spécialement conçue, puis brassée à l'aide d'un petit ventilateur afin d'obtenir un mélange homogène. Ce système a été utilisé pour de nombreux tests dans la caractérisation de tabacs, de bières,... L'inconvénient majeur est le grand volume de l'enceinte (20 litres chez Shurmer [37]) qui implique des temps de diffusion de l'ordre de la minute voire de la dizaine de minutes. Une fois la mesure effectuée, il est nécessaire de purger le système. Ceci se fait de manière manuelle. Un tel dispositif est facile à mettre en œuvre et, de plus, a l'avantage d'être d'un faible coût.

II.2.2. Dispositif dynamique

Le deuxième système (Figure II.2) est constitué d'un ensemble de bouteilles, contenant les gaz à étudier ainsi qu'un gaz de référence, de débitmètres massiques permettant le contrôle et le réglage des concentrations, d'une chambre de mesure ainsi que d'un système d'acquisition. Il est possible alors d'automatiser l'ensemble ce qui simplifie grandement les manipulations longues et répétitives. Le volume entourant les capteurs sera réduit et un flux laminaire permettra d'homogénéiser la répartition gazeuse et de diminuer les temps d'échange. Ce système offre de nombreux avantages quant au choix et au mélange des gaz mais à un coût plus élevé que le système précédent.

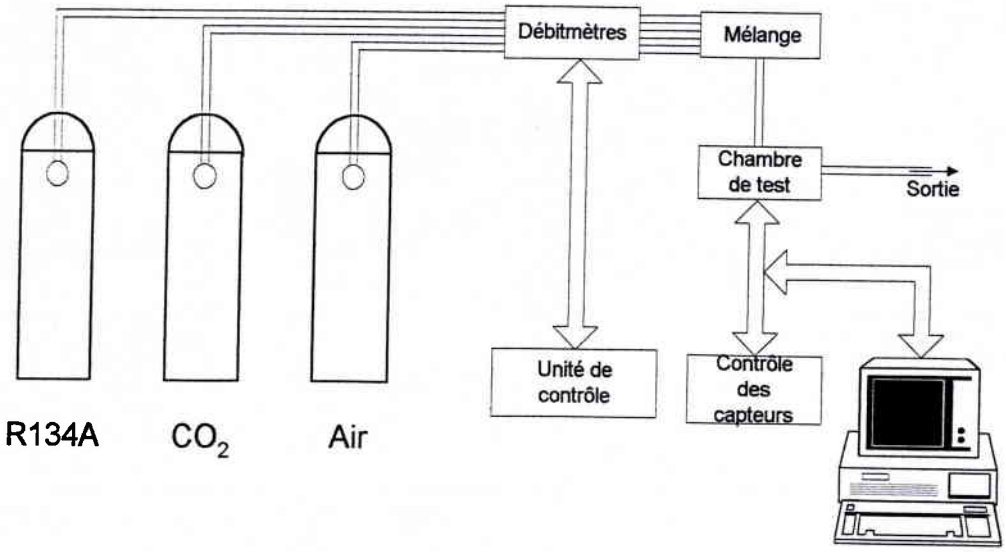


Figure II.2 : Système expérimental dynamique.

Quel que soit le dispositif utilisé, les matériaux entrant dans la composition du système expérimental doivent être choisis avec beaucoup de précautions. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédant que des phénomènes d'adsorption-désorption peuvent avoir lieu sur les parois des éléments en contact avec le gaz et ainsi modifier la concentration du gaz ou la nature du gaz par réaction chimique.

Il existe d'autres systèmes expérimentaux plus rudimentaires [58], pour lesquels on ne prend pas la peine d'utiliser une enceinte. Au contact de la source d'odeurs, l'air ambiant se mélange aux espèces chimiques présentes avant d'atteindre le capteur.

Le Tableau II.1 présente les trois types de systèmes et leurs applications. Le choix dépendra du signal que l'on souhaite mesurer. Les deux premiers systèmes présentent une référence stable et donc permettent de faire des mesures relatives et différentielles. Le troisième type quant à lui ne permet que de faire une mesure absolue; il est plus sensible aux dérives ainsi qu'au phénomène d'empoisonnement.

Système de test	Applications	Commentaires
Dispositif statique	- contrôle "off-line"(externe) de la composition gazeuse - description du gaz - classification du gaz - authentification	Utilisation des signaux relatifs et absolus obtenus durant le calibrage pour effectuer une classification et une description.
Dispositif dynamique	- contrôle "on-line"(interne) de la composition gazeuse - analyse de mélanges gazeux - analyse de mélanges d'odeurs - contrôle de l'environnement	Utilisation d'un signal de référence permettant d'établir des paramètres relatifs, absolus et différentiels.
Système ouvert	- détection de seuil - contrôle de l'environnement	Erreurs possibles dues à un empoisonnement ou à une dérive du capteur, temps de mesure non fixé.

Tableau II.1 : Systèmes expérimentaux et leurs applications.

II.2.3. Description du dispositif utilisé

La Figure II.3 présente notre dispositif expérimental dont le principe est celui des systèmes dynamiques.

Nous utilisons des gaz spéciaux commercialisés par la société Air Products et dont le contenu est garanti tant en précision qu'en stabilité. Les gaz à notre disposition sont le dioxyde de carbone CO_2 à 5%±0.05% dans de l'air synthétique ainsi que du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, appelé aussi fréon R134a ou HFC134a, à 5%±0.05% dans de l'air synthétique. L'air synthétique est livré avec une précision à ±0.22% et sert de gaz de référence ou gaz de base.

Le réglage des concentrations se fait à l'aide de régulateurs de débit massique à effet thermique 5850TR Brooks qui sont étalonnés spécifiquement pour chaque gaz par la société Serv'Instrumentation. Ce sont des débitmètres analogiques qui ont une précision de 1% pleine échelle. Ils sont pilotés par une électronique d'alimentation, d'affichage et de régulation 4 voies Brooks. Ceci nous permettra d'obtenir toutes les concentrations désirées. Un système de vannes permet d'isoler chaque partie du banc de mesure sous gaz et rend facile la purge du système. L'ensemble est relié au moyen de tubes en inox électropolis ce qui évite tout risque de dégazage intempestif.

Les capteurs sont placés dans une enceinte hermétique cylindrique de faible volume, ce qui évite ou réduit le volume mort (Figure II.4). Ils sont reliés à une alimentation stabilisée et à une carte d'acquisition Lab PC+ (National Instrument) qui se charge de récupérer les signaux provenant des capteurs.

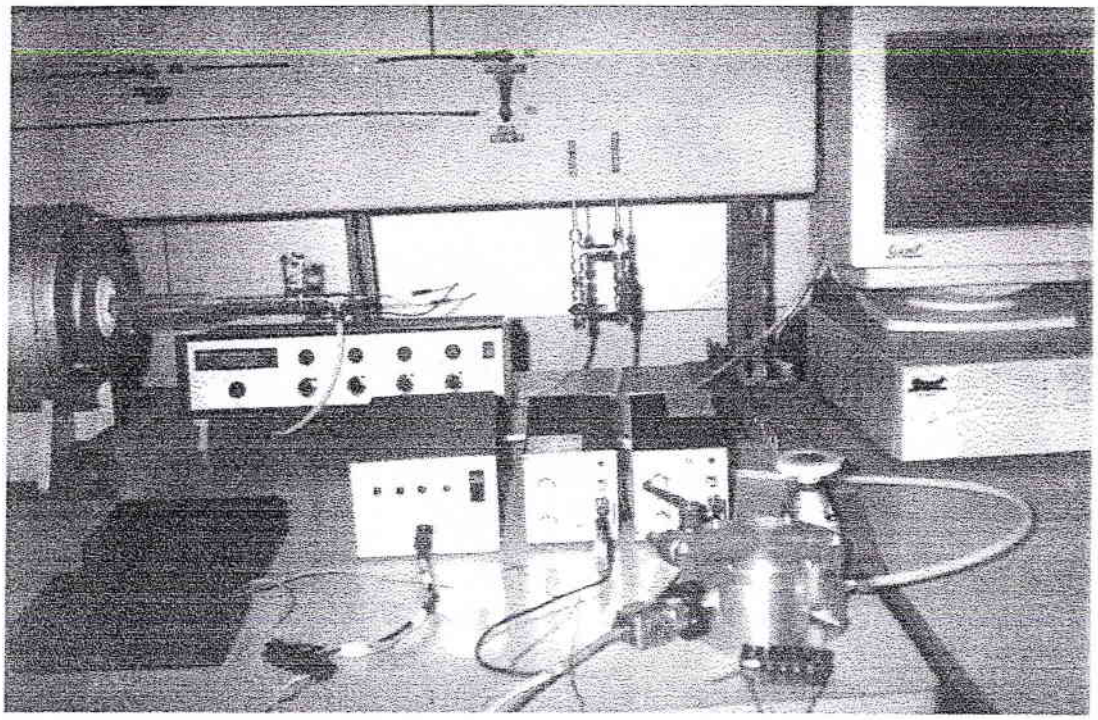


Figure II.3 : Système expérimental utilisé.

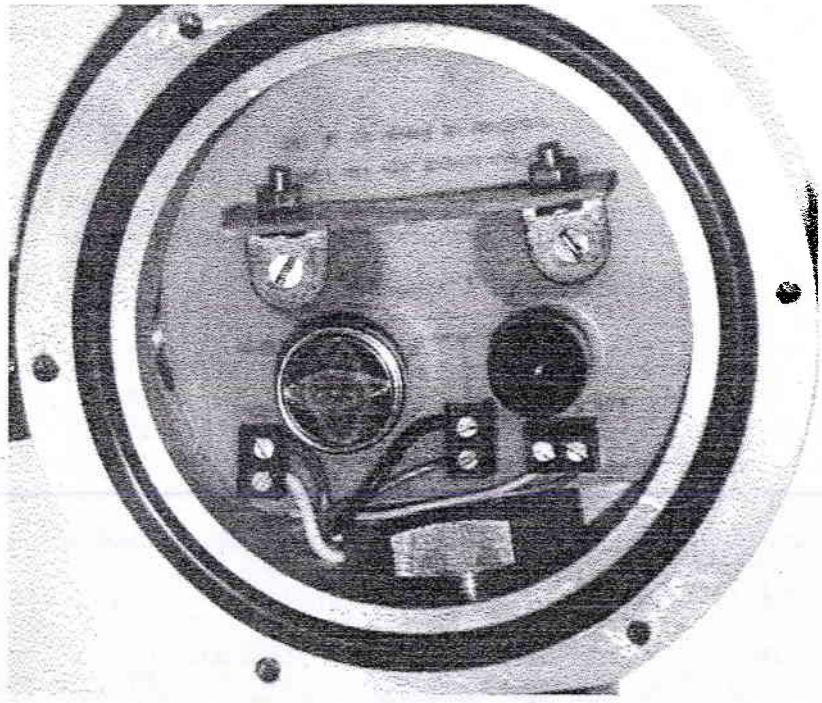


Figure II.4 : Chambre de mesure contenant les capteurs.

II.2.4. Protocole de mesure

La caractérisation des capteurs étant d'un intérêt primordial pour leur utilisation ultérieure, il est nécessaire que cela se fasse avec beaucoup de rigueur. Nous avons donc effectué différents tests afin de connaître le comportement des capteurs vis-à-vis de paramètres pouvant influencer la mesure.

II.2.4.1. Le capteur TGS 832 de la Société Figaro

Le capteur se présente sous la forme d'un composant à six broches (Figure II.5) dont les rôles sont symétriques : deux broches permettent d'appliquer la tension de commande V_C alors que deux autres servent à la tension de sortie. Les deux broches restantes permettent d'appliquer la tension de chauffe. Ce capteur est commercialisé dans deux boîtiers différents, l'un en céramique, l'autre en plastique, correspondant à des utilisations différentes. Pour notre étude, les deux formes étaient acceptables. Enfin, une grille de protection permet d'éviter le dépôt de particules sur la couche sensible.

Figure II.5 : Capteur TGS 832 en boîtier céramique.

Ce type de capteur est placé dans un montage diviseur de tension dans lequel les variations du courant de sortie induites par la variation de conductivité de la couche sensible sont mises en évidence à l'aide de la résistance de charge (Figure II.6).

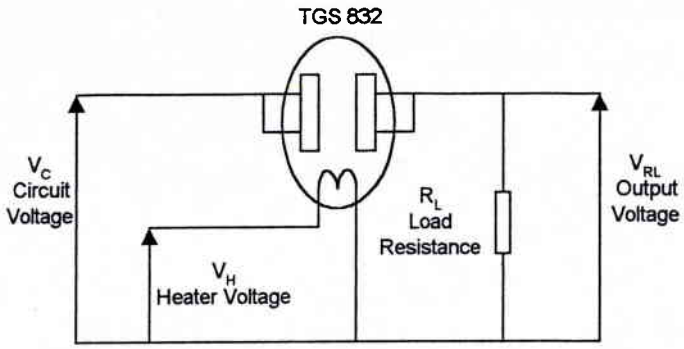


Figure II.6 : Circuit de mesure.

La tension de sortie du capteur est ensuite convertie en une résistance par l'équation suivante :

$$R_S = R_L \times \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \qquad (1)$$

Le dioxyde d'étain, bien que se comportant comme une résistance, est un semi-conducteur. La résistance apparente de la couche va donc varier en fonction de l'intensité qui lui est appliquée. Pour faire une mesure aussi juste que possible, il serait préférable de faire une mesure sous pointes [7]. Cette méthode, bien qu'étant plus précise, ne pourra en aucun cas être commercialisée de manière générale à cause de sa technicité et de son coût. Pour cette raison, nous n'avons pas utilisé cette méthode.

II.2.4.2. Détermination du protocole de mesure

Avant de débuter les mesures, il est nécessaire de mettre le capteur sous tension pendant une période de quinze jours minimum. Ceci permet de stabiliser la couche sensible et ainsi d'obtenir une certaine répétitivité des mesures, comportement confirmé dans les travaux de J. Zhu et collaborateurs [69].

Pour ces mesures, les tensions de commande et de chauffe ont été fixées aux valeurs préconisées par le constructeur afin de ne pas modifier le point de fonctionnement du capteur. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une variation de la tension de chauffe, et donc de la couche sensible, modifiait la cinétique des réactions chimiques et par conséquent la réponse du capteur. Pour ce qui est de la tension de commande V_C, une variation de celle-ci va entraîner une modification indirecte de la température, appelée aussi auto-échauffement [70],

et avoir les mêmes effets qu'une variation de la tension de chauffe. Nous utiliserons donc des alimentations stabilisées afin de ne pas introduire une non-linéarité supplémentaire.

Le système expérimental utilisé étant un dispositif dynamique, nous pouvons modifier les débits de gaz. La Figure II.7 présente la variation de la résistance du capteur en fonction du temps pour deux conditions d'introduction du gaz.

Le premier mode opératoire consiste en un "échelon de gaz" : après avoir maintenu pendant environ une heure le capteur dans une atmosphère d'air statique, nous avons introduit brusquement un mélange fréon/air synthétique ou dioxyde de carbone/air synthétique de composition connue, avec un débit fixé.

Le second mode opératoire consiste à faire circuler dans la chambre de mesure de l'air synthétique avec un débit fixé durant une heure puis d'introduire un mélange fréon ou dioxyde de carbone/air synthétique, de composition connue, en conservant le même débit.

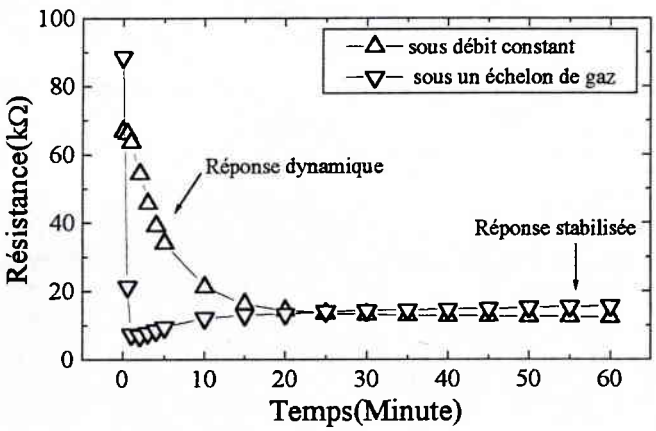


Figure II.7 : Modification de la réponse liée au débit.

Après plusieurs tests, nous pouvons affirmer que dans le premier cas il apparaît un "pic" dont la présence n'est pas significative de la nature du gaz ou de sa concentration. Dans le deuxième cas par contre, nous verrons que la réponse dynamique varie en fonction du gaz et/ou de sa concentration. Nous pouvons noter aussi que dans les deux cas les réponses stabilisées se rejoignent et que le temps nécessaire à la stabilisation est de l'ordre de l'heure.

Nous avons ensuite étudié la variation de la valeur du débit sur la réponse du capteur pour une concentration et un gaz fixés (Figure II.8). Nous constatons une modification des pentes de la réponse dynamique alors que les réponses stabilisées ont tendance à se superposer à plus ou moins long terme. De tels effets peuvent être dus à un refroidissement de la couche par le gaz [71,72] ce qui provoque une modification de la cinétique des réactions chimiques.

L'utilisation d'un débit de gaz constant évite tout problème dû à une modification des constantes de temps des échanges gazeux, à un refroidissement du capteur ainsi qu'à d'autres effets liés à la dynamique des fluides. Nous constatons aussi que le temps nécessaire pour atteindre la partie stabilisée de la réponse est moins long dans le cas de débits élevés.

Nous avons donc choisi de travailler suivant le second mode opératoire, avec un débit de 90ml/mn. Ce débit, relativement faible par rapport à des débits choisis dans d'autres travaux [72,73], nous permet de minimiser l'effet de refroidissement de la couche sensible. En effet, nous ne disposons pas d'un contrôle de température sur chaque capteur nous permettant de pallier à une variation de température par une variation de tension de chauffe.

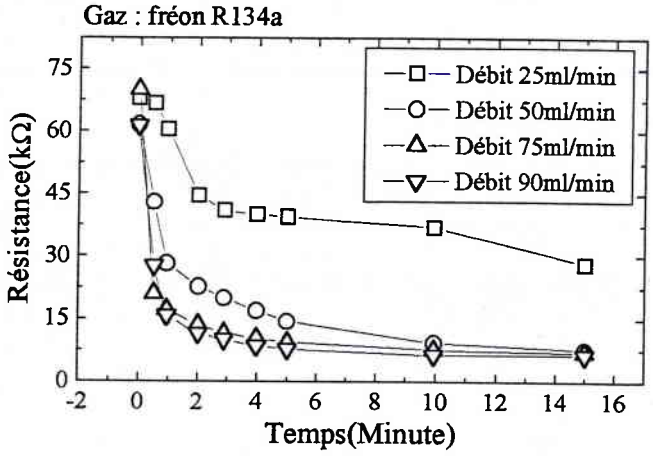


Figure II.8 : Modification de la réponse en fonction de la valeur du débit.

Nous pouvons maintenant fixer les conditions de mesure qui vont régir nos expériences. Elles sont les suivantes :

- tensions de commande et de chauffe fixées aux valeurs optimales (paragraphe II.3.1),
- utilisation d'un débit constant fixé à 90ml/min,
- une durée d'une heure sous gaz de base, ici l'air synthétique, avant et après chaque mesure ce qui permet à la résistance du capteur de se stabiliser,
- une durée d'une heure pour chaque mesure afin d'atteindre l'état permanent de la réponse du capteur,
- utilisation de la même chambre test durant toutes les expériences,
- alimentation continue des capteurs pendant la durée totale des expériences (ce dernier point sera discuté dans le paragraphe II.4).

II.3. Caractérisation du capteur

Ces paramètres de mesure étant établis, nous avons ensuite procédé à la caractérisation la plus systématique possible des capteurs type TGS 832, dont le gaz cible est le fréon.

II.3.1. Détermination du point de fonctionnement

C'est la première étape dans la caractérisation du capteur, car elle permet de déterminer sa température de fonctionnement. Le choix de la température se fait de telle sorte que la sensibilité soit maximum en ce point pour le gaz choisi. La Figure II.9 présente les variations de la sensibilité R_0/R_{GAZ} sous fréon (R_0 étant la résistance de base et R_{GAZ} la résistance sous différentes concentrations de gaz) en fonction de la tension de chauffe et pour différentes concentrations de fréon.

Le calcul de la sensibilité est réalisé par rapport à une valeur de référence qui est très souvent la valeur stabilisée de la résistance à l'air. Dans le cas de la Figure II.9, nous avons opté pour la valeur stabilisée de la résistance obtenue sous 200ppm de fréon car elle présentait moins de variation. Les valeurs de la résistance du capteur choisies pour calculer la sensibilité sont les valeurs stabilisées.

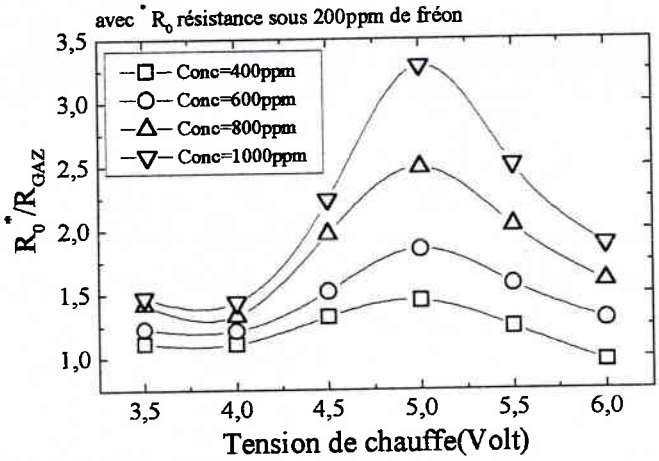


Figure II.9 : Variation de la sensibilité sous fréon en fonction de la tension de chauffe avec R_0 la résistance obtenue sous 200ppm de fréon R134a et R_{Gaz} la résistance du capteur.

D'après la Figure II.9, nous voyons que le maximum de sensibilité est atteint pour une tension de chauffe de 5 volts, ce qui correspond à une température d'environ 420°C selon la courbe du constructeur (Figure II.10). Comme nous n'avons pas pu vérifier cette

correspondance, nous conserverons toujours en abscisse la tension de chauffe, comme représentation de la température du capteur, puisque c'est une donnée fournie par le constructeur.

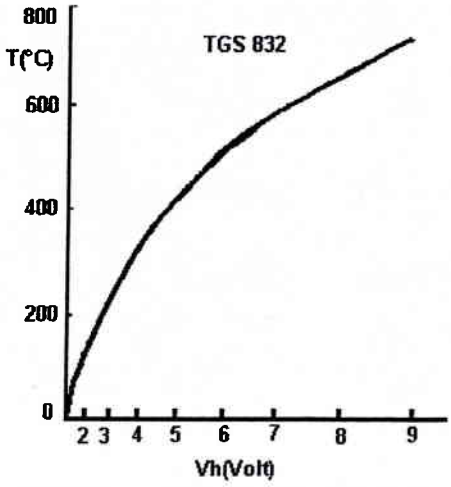


Figure II.10 : Variation de la température en fonction de la tension de chauffe pour le TGS 832 (courbe constructeur).

Nous fixerons donc pour l'ensemble des mesures la tension de chauffe à une valeur de 5 volts quel que soit le gaz ou le mélange auquel est exposé le capteur. La température extérieure a été supposée constante, ce qui a semblé être réalisé pour la plupart des mesures.

II.3.2. Réponse du capteur à son gaz cible, le fréon R134a

II.3.2.1. Réponse temporelle

Sur la Figure II.11, nous avons reporté la réponse du capteur, en résistance et en conductance, en fonction du temps pour différentes concentrations de fréon.

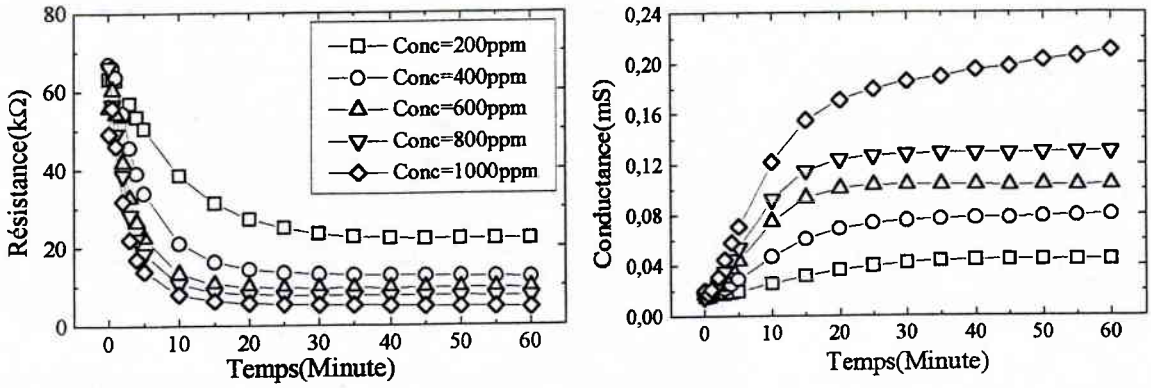


Figure II.11 : Réponse temporelle du capteur pour différentes concentrations en fréon R134a.

Nous constatons que pour chaque concentration la courbe est divisée en deux parties, l'une dynamique où l'on note que la pente varie avec la concentration, l'autre stabilisée où l'on voit que la valeur atteinte diffère avec la concentration.

Nous y notons aussi que la stabilité de la réponse n'est atteinte qu'au bout d'environ soixante minutes et que *la représentation en conductance présente une meilleure séparation des réponses.*

Le temps étant un paramètre important dans le cas de fuite de gaz, il est intéressant de pouvoir réduire le temps nécessaire à l'obtention de la valeur stabilisée de la réponse du capteur. Pour cela nous avons d'abord tenté de réduire ce temps par une simulation. Le résultat de cette simulation nous donne une variation en double exponentielle, comme cela a été suggéré par C. di Natale [74] et H. Endres [75] :

$$R(t) = R_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \qquad (2)$$

avec R_0 la résistance de base, A_1,A_2 deux constantes et τ_1, τ_2 deux constantes de temps.

Les constantes de temps restent pour l'instant inexpliquées mais ce modèle s'applique correctement à l'ensemble des capteurs à base de dioxyde d'étain.

La Figure II.12 présente la réponse temporelle du capteur TGS 832 à 600ppm de fréon dans l'air synthétique ainsi que différentes extrapolations obtenues à partir d'intervalles de mesure réduits à [0,t], t variant de 500s à 3500s [76].

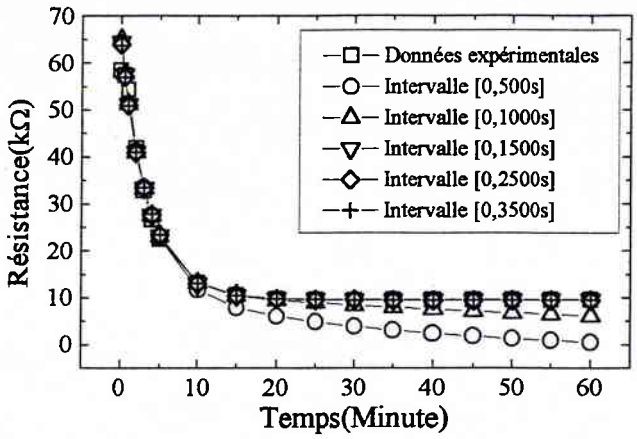


Figure II.12 : Courbes approchées pour différents intervalles de temps de réponse.

Sachant que la résistance stabilisée du capteur est de 9.62kΩ, nous avons calculé l'erreur relative faite par l'utilisation de l'équation (2).

	Valeur approchée de la résistance (kΩ)	Erreur relative (%)
t=500s	0.59	93.9
t=1000s	6.22	35.3
t=1500s	9.68	0.6
t=2500s	9.60	0.2
t=3500s	9.64	0.2

Tableau II.2 : Résistance approchée et erreur relative.

Le résultat de cette simulation montre qu'à partir de 1500 secondes soit 25 minutes de mesure, au lieu d'une heure, l'erreur faite sur la valeur estimée de la résistance stabilisée par la simulation n'est que de 0.62% ce qui est tolérable. Il est donc possible par ce biais de réduire le temps de mesure mais cela reste encore insuffisant en cas de risque d'intoxication.

II.3.2.2. Réponse permanente

Nous avons étudié (Figure II.13) la variation de la réponse permanente du capteur, en résistance et en conductance, pour différentes concentrations de fréon R134a dans l'air synthétique. Cette réponse montre une diminution de la résistance en fonction de la concentration de gaz (et donc une augmentation de la conductance), ce qui est normal puisque le fréon est un gaz réducteur et la couche de dioxyde d'étain un oxyde semi-conducteur de

type n. Nous constatons que la conductance permanente varie quasiment linéairement en fonction de la concentration, ce qui n'est pas le cas de la résistance permanente.

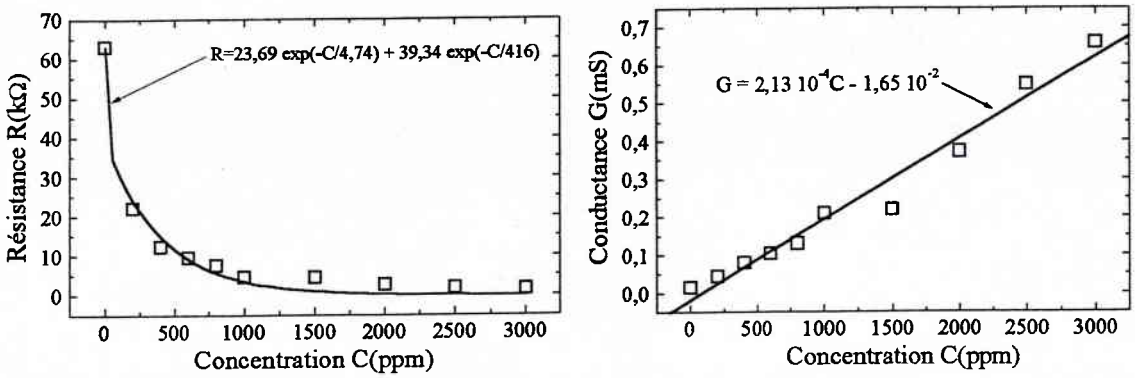


Figure II.13 : Comportement de la réponse permanente du capteur en fonction de la concentration.

Comme dans le cas de la réponse temporelle, il est possible de modéliser l'évaluation de cette résistance permanente du capteur en fonction de la concentration de fréon R134a par une double exponentielle.

L'utilisation d'exponentielles dans les modélisations des réponses est à mettre en parallèle avec le comportement exponentiel de la résistivité présenté par Schmitte et collaborateurs [77].

II.3.2.3. Réduction du temps de mesure

L'observation de la réponse temporelle du capteur en fonction de la concentration (Figure II.11) montre que la pente de la partie dynamique, prise entre 1 minute et 5 minutes, augmente avec la concentration. L'étude de cette partie dynamique est intéressante car elle permet de s'affranchir de la dérive de la valeur stabilisée. Dans la bibliographie, nous avons constaté que cette donnée avait été peu prise en compte.

La Figure II.14 présente les valeurs des pentes de la réponse en résistance et en conductance en fonction de la concentration de fréon. Nous notons que les pentes prises à partir de la résistance du capteur présentent bien une variation en fonction de la concentration, il semble néanmoins difficile d'en déduire une approche. Par contre les pentes déduites de la réponse en conductance présentent un comportement linéaire en fonction de la concentration.

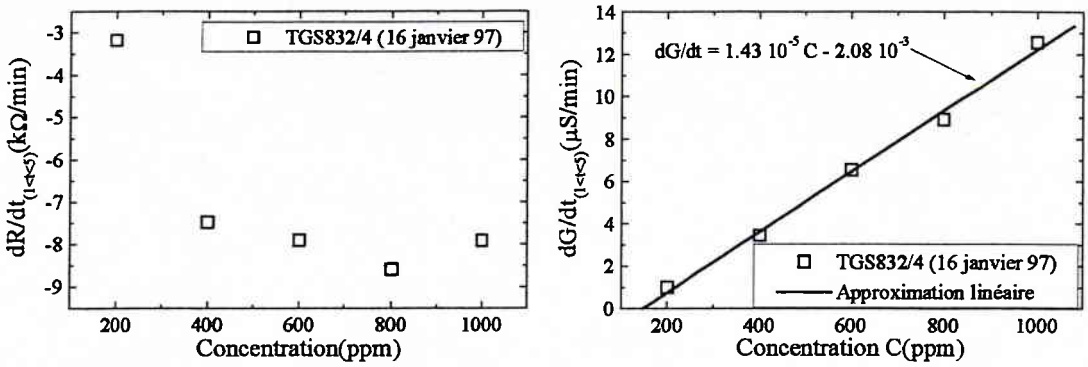


Figure II.14 : Pentes de la réponse en résistance et en conductance pour différentes concentrations de fréon R134a.

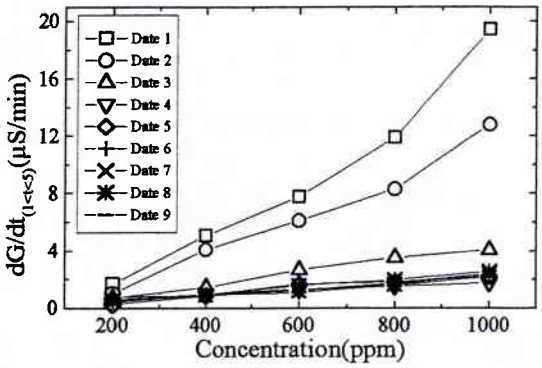


Figure II.15 : Variation de la pente au cours du temps pour différentes concentrations de fréon.

Cependant ce comportement linéaire de la pente de la conductance en fonction de la concentration en fréon est modifiée au cours du temps (Figure II.15), et ne permet pas une mesure absolue, et donc systématique, de la concentration.

Nous pouvons donc en conclure que la pente de la conductance est un critère intéressant, dans la mesure où il existe une relation linéaire entre la concentration de fréon et la pente de la conductance. Cependant la dispersion de la réponse ne nous permet pas une mesure sans calibrage ou étalonnage préalable.

II.3.3. Réponse du capteur à un gaz interférant, le dioxyde de carbone

Dans la majeure partie des applications, la détection d'un gaz sera perturbée par la présence de gaz interférants. Pour ces raisons et dans le but d'apporter plus de précisions sur la connaissance du capteur, il est nécessaire d'étudier le comportement de ce capteur vis-à-vis de ces gaz. Nous avons choisi comme gaz interférant le dioxyde de carbone, souvent présent dans la nature. Celui-ci est un gaz oxydant, il doit avoir un effet contraire à celui du fréon, qui est un gaz réducteur.

Azad et collaborateurs [78] proposent une explication du phénomène intervenant dans la détection du dioxyde de carbone. Ce gaz, qui est relativement stable, a tendance à injecter ou à extraire des électrons du semi-conducteur. Il est adsorbé sur des sites oxygène créant une structure carbonate qui a pour effet de changer la conductance intergranulaire et de modifier les sites d'adsorption de l'oxygène. Ces effets ont pour conséquence de modifier la conductance et parfois aussi de rendre le capteur sensible au dioxyde de carbone.

II.3.3.1. Réponse temporelle

La Figure II.16 présente le comportement temporel du capteur pour différentes concentrations de dioxyde de carbone. Les courbes sont séparées en deux parties, la première présentant une diminution (augmentation) de la résistance (conductance) et la deuxième présentant une augmentation (diminution).

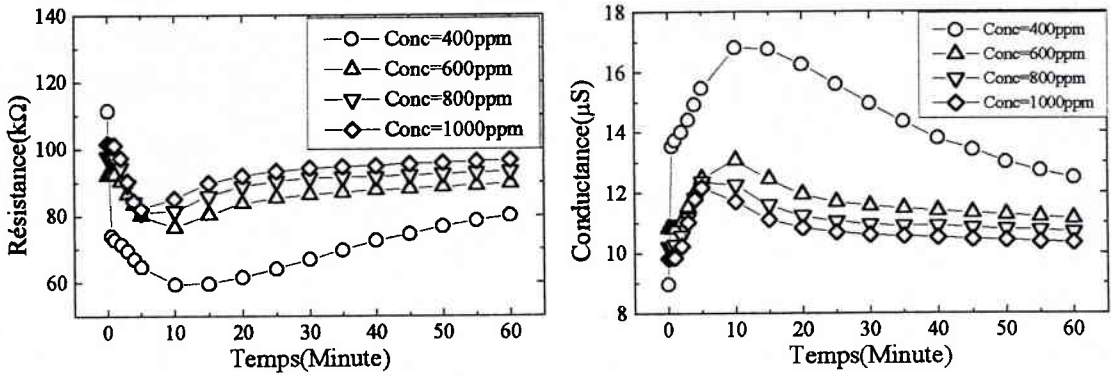


Figure II.16 : Réponse temporelle du capteur en résistance et en conductance pour différentes concentrations de dioxyde de carbone.

La modification de ce comportement, qui apparaît au bout d'environ dix minutes, a été rencontrée sur l'ensemble des mesures faites sous dioxyde de carbone, et peut donc jouer le rôle d'indicateur de présence de ce gaz. Comme pour la réponse sous fréon, un minimum de soixante minutes est nécessaire pour atteindre la stabilité, ce qui est relativement long.

L'existence du pic de conductance ne nous a pas permis une réduction du temps de mesure grâce à une simulation en fonction du temps comme nous avons pu le faire pour la réponse au fréon R134a.

Le capteur type TGS 832 réagit aussi, mais dans une moindre mesure, au dioxyde de carbone alors que ce n'est pas le gaz pour lequel il a été conçu. Le fait de réagir à plusieurs gaz est commun à l'ensemble des capteurs à base de dioxyde d'étain car ils présentent un manque de sélectivité dû au principe physico-chimique de réaction de la couche sensible. Ceci est un problème majeur de l'emploi de ces capteurs.

II.3.3.2. Réponse permanente du capteur

Les valeurs stabilisées (en résistance et en conductance) en fonction de la concentration de dioxyde de carbone dans l'air synthétique, c'est-à-dire obtenues après une heure d'exposition, ont été reportées sur la Figure II.17.

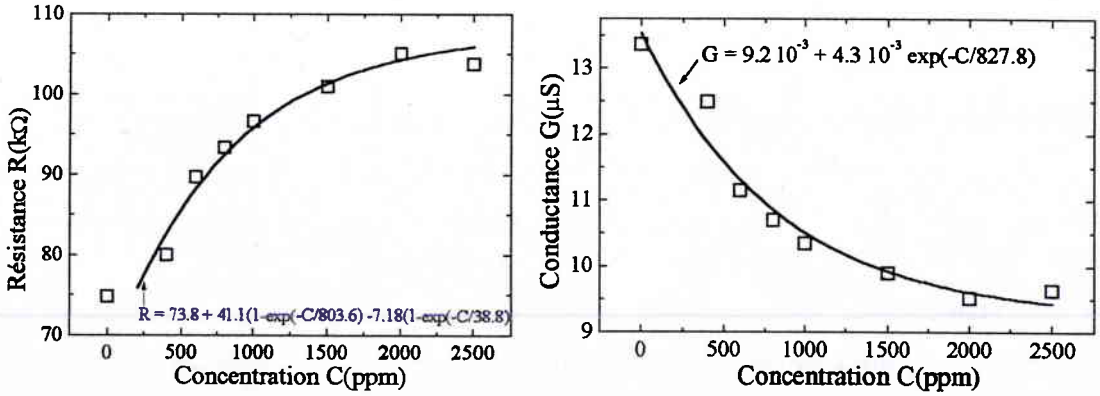


Figure II.17 : Réponse permanente en résistance ou en conductance en fonction de la concentration en dioxyde de carbone.

Nous notons dans ce cas que le dioxyde de carbone provoque une augmentation de la résistance en fonction de la concentration ce qui confirme notre analyse précédente, c'est-à-dire la nature oxydante du dioxyde de carbone comparée à la nature réductrice du fréon.

II.3.3.3. Réduction du temps de mesure

Nous nous sommes intéressés ensuite, comme dans le cas du fréon R134a, à la pente de la courbe durant les cinq premières minutes. La Figure II.18 montre la pente de la résistance et de la conductance pour différentes concentrations de dioxyde de carbone. La pente de la conductance se comporte linéairement en fonction de la concentration de gaz hormis pour la valeur obtenue pour 200ppm de dioxyde de carbone. Ceci est certainement dû à une insuffisance de sensibilité à cette concentration.

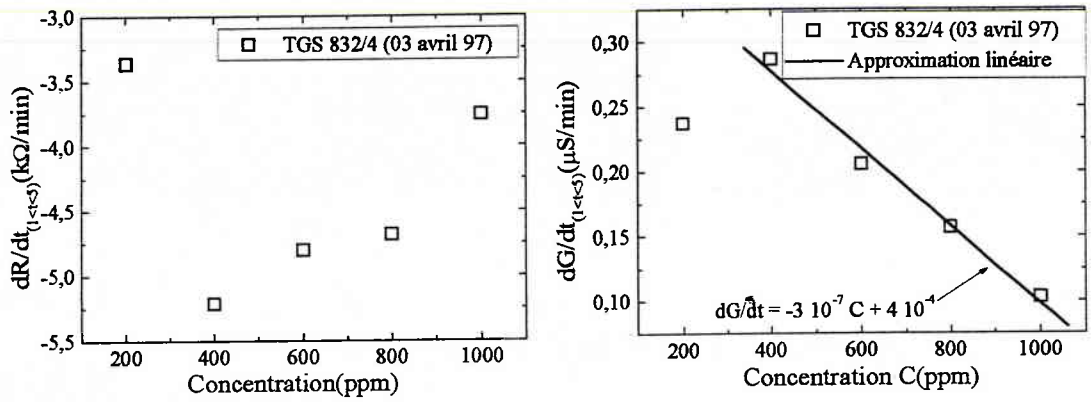


Figure II.18 : Pentes de la courbe pour différentes concentrations en dioxyde de carbone.

II.3.4. Comparaisons des réponses sous fréon R134a et sous dioxyde de carbone

Dans ce paragraphe, nous présentons une synthèse des comportements du capteur TGS 832 sous fréon R134a et sous dioxyde de carbone CO_2. Dans la Figure II.19, nous avons reporté la variation des valeurs stabilisées en résistance et en conductance pour différentes concentrations des deux gaz testés.

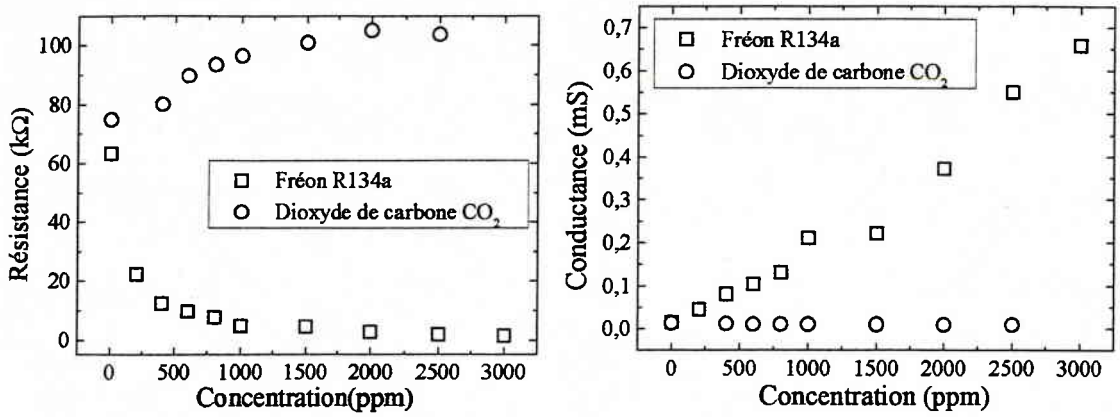


Figure II.19 : Comparaisons des courbes des valeurs stabilisées en fonction de la concentration.

L'analyse de cette figure met en évidence les comportements totalement antagonistes du capteur vis-à-vis de ces deux gaz : il y a, pour le fréon, une diminution de la résistance pour une augmentation de la concentration alors que l'effet inverse se produit avec le dioxyde de carbone. D'autre part les intervalles de réponse (variations de la résistance) sont différents puisque, pour le fréon, nous avons un intervalle de [65kΩ, 1.5kΩ] et pour le dioxyde de carbone, un intervalle de [75kΩ, 105kΩ].

En ce qui concerne la pente (Figure II.20) de la conductance en fonction de la concentration de gaz testé, nous constatons là aussi une très nette différence entre les deux réponses tant dans le sens de la variation que dans l'amplitude.

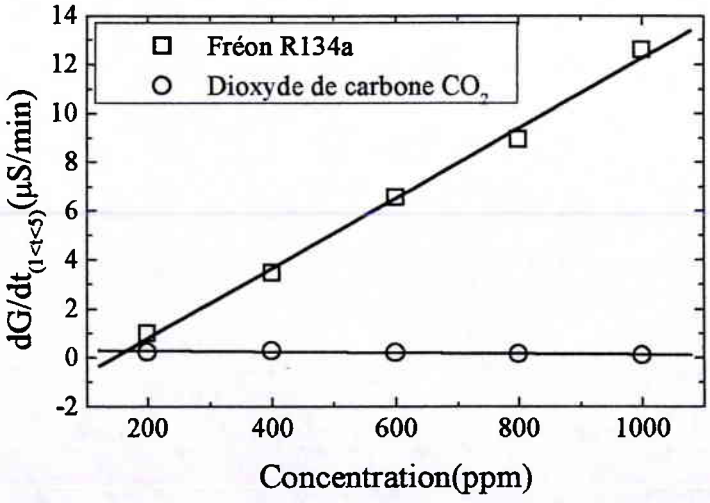


Figure II.20 : Comparaison des pentes en fonction de la concentration et du gaz.

Cette première étude montre que chacun des deux critères : pente de la conductance, conductance stabilisée apportent de l'information complémentaire.

II.3.5. Réponse du capteur à un mélange fréon/dioxyde de carbone

De même que nous avons étudié les réponses du capteur à un effet séparé du fréon et du dioxyde de carbone, nous avons mené une étude identique pour des mélanges de ces deux gaz dans de l'air synthétique.

Nous avons scindé ce travail en deux étapes, la première en prenant une base de fréon dans laquelle nous avons ajouté du dioxyde de carbone et la deuxième en prenant une base de dioxyde de carbone dans laquelle nous avons ajouté du fréon.

II.3.5.1. Mélange dioxyde de carbone/fréon R134a

La Figure II.21 montre la réponse du capteur en fonction du temps pour un mélange de différentes concentrations de dioxyde de carbone dans 800ppm de fréon. Nous notons sur la partie résistance qu'il existe une faible dispersion de la réponse en fonction de la concentration de dioxyde de carbone ajoutée et donc que son effet est relativement réduit. En conductance, par contre, la séparation est beaucoup plus intéressante et confirme l'existence d'une réponse, même faible, au dioxyde de carbone. Pour des concentrations élevées en dioxyde de carbone (ici à partir de 800ppm), le "pic" visualisé lors des mesures sous dioxyde de carbone pur apparaît à nouveau.

Nous constatons de plus une augmentation de la valeur stabilisée de la conductance en fonction de l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone (Figure II.22) alors que le contraire a été observé pour le dioxyde de carbone pur.

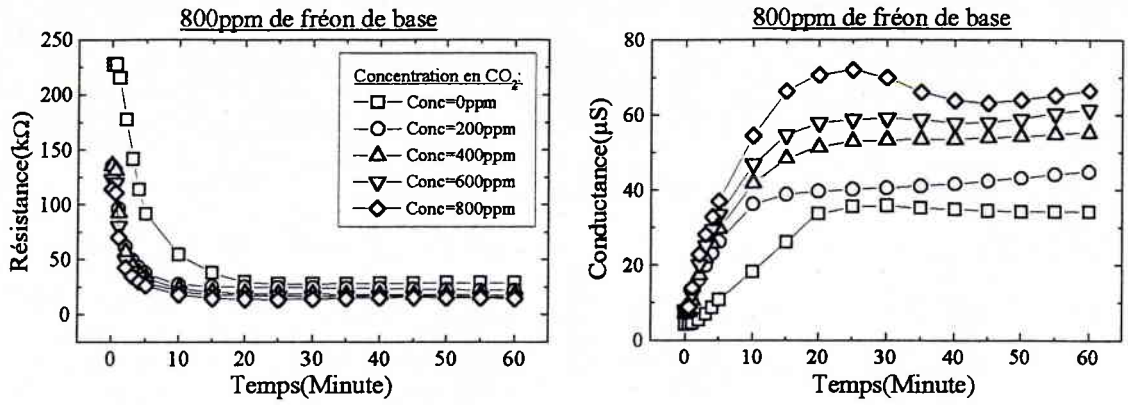


Figure II.21 : Réponses du capteur à un mélange CO_2/R134a en fonction du temps.

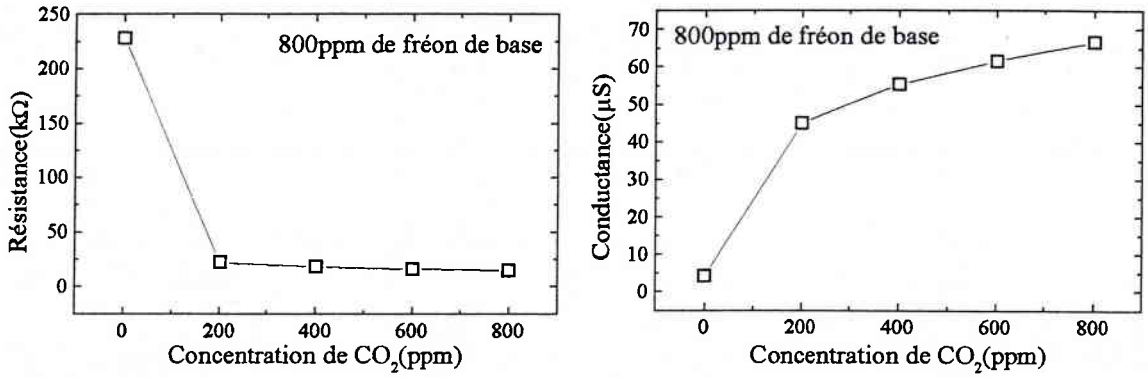


Figure II.22 : Variation de la réponse stabilisée du capteur pour différentes concentrations de dioxyde de carbone ajoutées à une base de 800ppm de fréon.

Dans la Figure II.23, nous représentons le comportement de la pente de la résistance ou de la conductance en fonction de la concentration en dioxyde de carbone ajoutée à 800ppm de fréon de base dans l'air synthétique. Pour l'ensemble de ces mesures, nous constatons une augmentation de la pente en conductance avec la concentration en dioxyde de carbone alors que dans le cas de dioxyde de carbone pur, nous observions le comportement opposé.

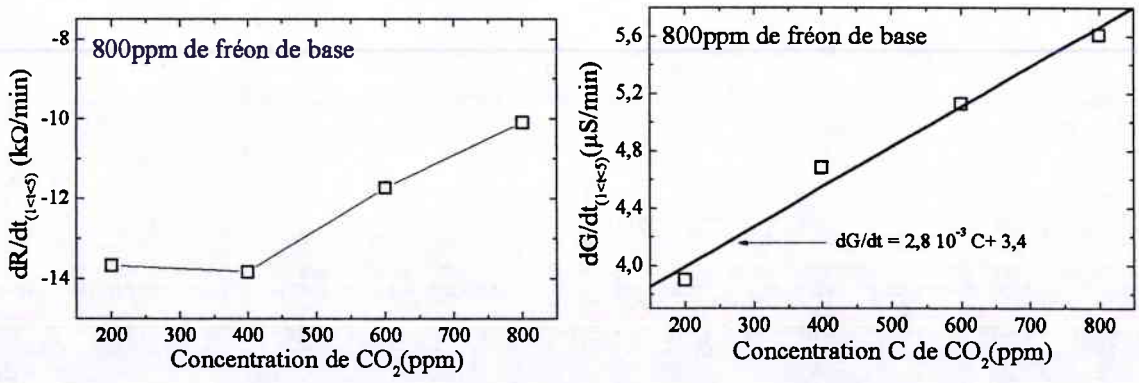


Figure II.23 : Variation de la pente du capteur pour différentes concentrations de dioxyde de carbone ajoutées à un base de 800ppm de fréon.

II.3.5.2. Mélange fréon R134a/dioxyde de carbone

Dans cette partie, nous injectons du fréon dans une base de dioxyde de carbone. La Figure II.24 présente la réponse du capteur en résistance et en conductance en fonction du temps pour différentes concentrations de fréon ajoutées à une base de 800ppm de dioxyde de carbone. La réponse en résistance obtenue pour de faibles concentrations de fréon (ici 0ppm et 200ppm) montre, dans les dix premières minutes, le "pic" caractéristique du dioxyde de carbone. Pour des concentrations plus élevées de fréon, le comportement temporel du capteur est celui rencontré pour du fréon pur.

Les valeurs stabilisées de la réponse se comportent de la même manière que dans le cas du fréon pur c'est-à-dire une diminution (augmentation) de la résistance (conductance) lorsque la concentration en fréon augmente (Figure II.25).

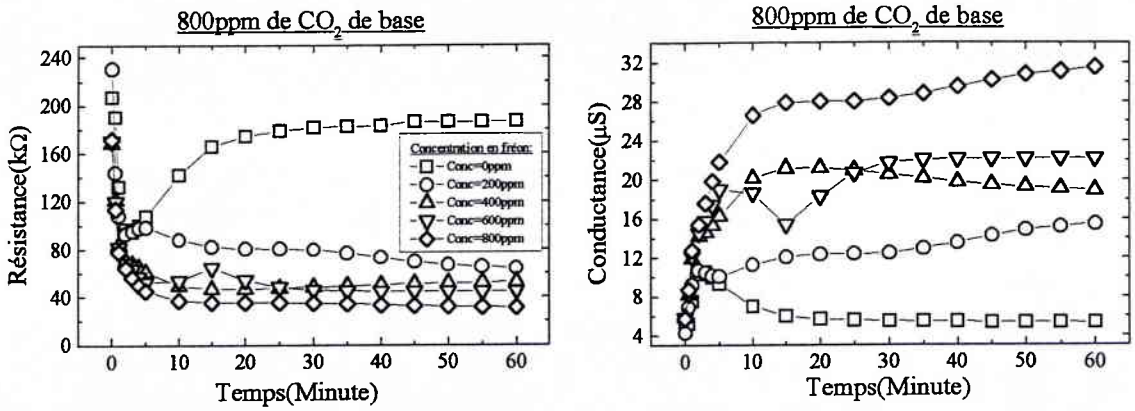


Figure II.24 : Réponse du capteur à un mélange R134a/CO_2 en fonction du temps.

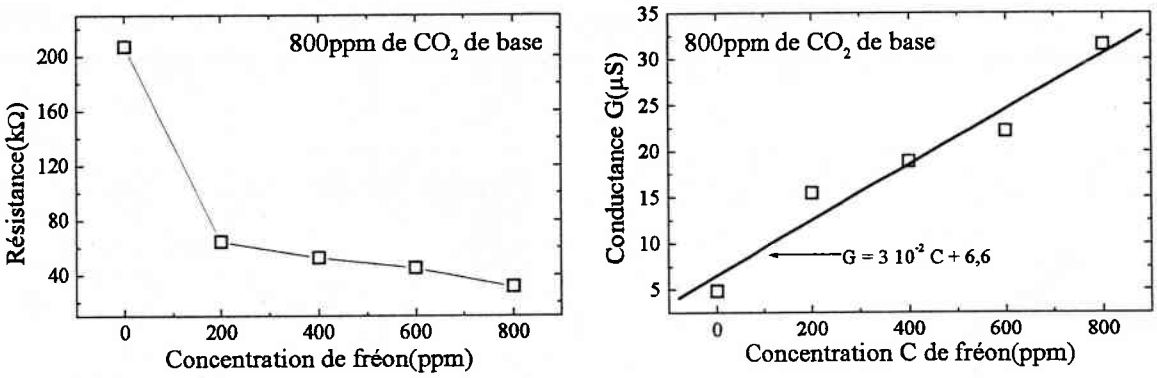


Figure II.25 : Variation de la réponse stabilisée du capteur pour différentes concentrations de fréon ajoutées à une base de 800ppm de dioxyde de carbone.

La Figure II.26 présente la pente de la résistance et de la conductance du capteur pour différentes concentrations de fréon ajoutées dans une base de 800ppm de dioxyde de carbone dans de l'air synthétique.

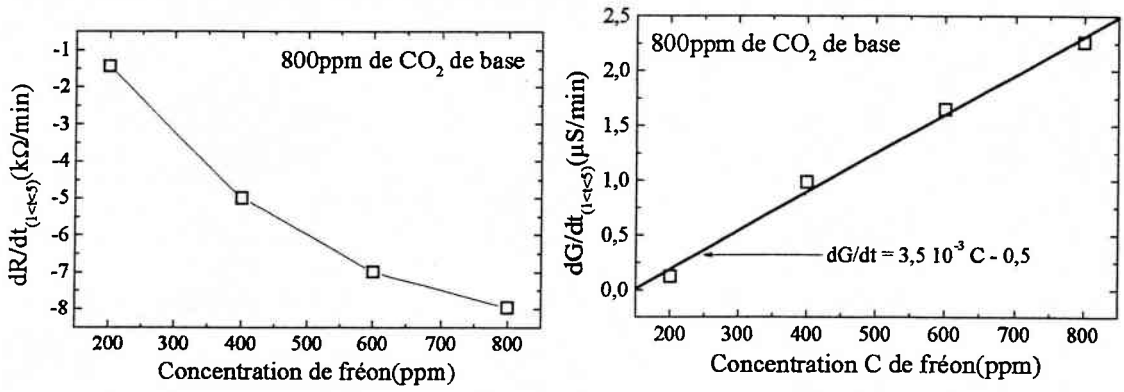


Figure II.26 : Variation de la pente du capteur pour différentes concentrations de fréon ajoutées à un base de 800ppm de dioxyde de carbone.

Nous constatons, comme dans le cas du mélange dioxyde de carbone/ fréon, une augmentation de la pente avec la concentration de gaz ajoutée. Cette variation est identique à celle rencontrée lors de l'utilisation de fréon pur.

Nous concluons que, malgré la présence de dioxyde de carbone, la réponse du capteur type TGS 832 est dominée par la réponse à son gaz cible, le fréon R134a. Cependant, il existe une réponse au dioxyde de carbone notable et reproductible, qui devrait permettre par la suite une bonne détection de ce gaz, tout comme de celle du gaz cible, le fréon.

Nous notons aussi que le comportement sera différent selon que l'on ajoute du dioxyde de carbone dans une base de fréon ou que l'on ajoute du fréon dans une base de dioxyde de carbone : en effet, l'ajout de dioxyde de carbone dans une base de fréon ne provoque pas le comportement attendu. Nous constatons une augmentation de la conductance au lieu d'une diminution, quand la concentration en dioxyde de carbone croît. Nous verrons au chapitre IV, qu'en fait cet ordre d'addition des gaz ne présente qu'un effet secondaire sur la discrimination.

II.3.6. Comparaison des comportements sous fréon, dioxyde de carbone et mélanges

Sur la Figure II.27, nous avons comparé le comportement temporel de la conductance sous 1000ppm de gaz pur (fréon, dioxyde de carbone) et des mélanges fréon/dioxyde de carbone et dioxyde de carbone/fréon dans des proportions 1000ppm/1000ppm.

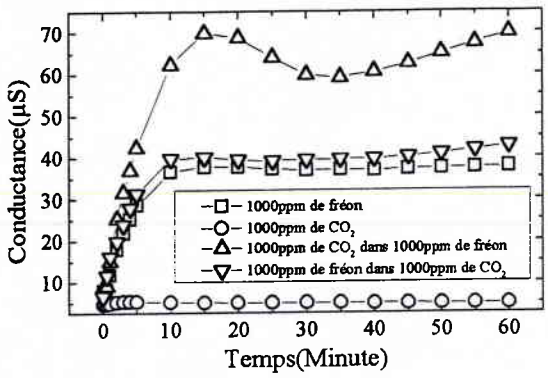
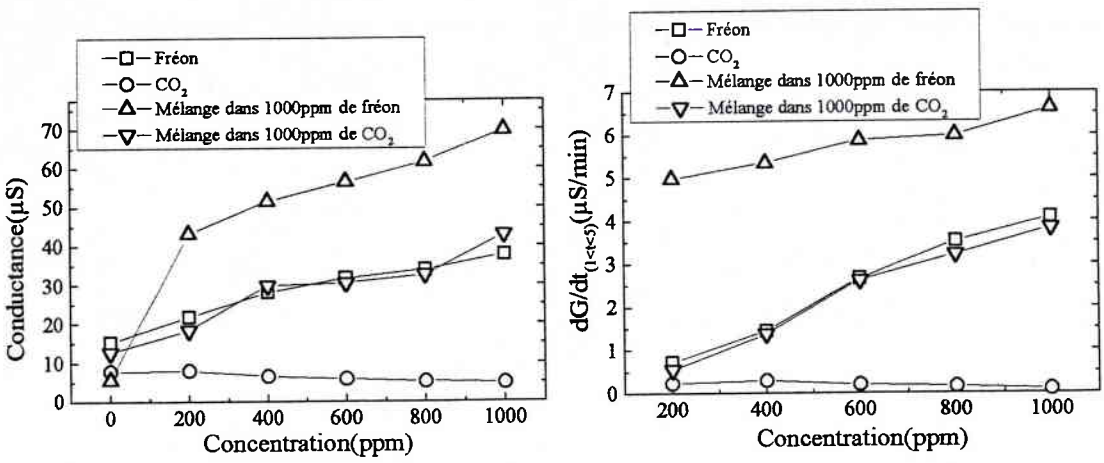


Figure II.27 : Comparaison des réponses temporelles pour les différents gaz testés.

Nous constatons tout d'abord que le fréon pur et le mélange de fréon dans du dioxyde de carbone présentent le même comportement. Pour le dioxyde de carbone, la réponse est nettement moins importante et varie de façon opposée à celle du fréon (non visible ici). Par contre le mélange de dioxyde de carbone dans une base de fréon montre un comportement très fort, par rapport aux autres, avec le pic caractéristique du dioxyde de carbone.

La Figure II.28 présente les comportements, en fonction de la concentration, des conductances des valeurs stabilisées et des pentes des conductances pour les quatre types de gaz cités précédemment.



a) b)

Figure II.28 : Comparaison des conductances (a) de la valeur stabilisée et des pentes (b) pour les différents gaz étudiés.

Nous notons là encore que les valeurs de la conductance sous fréon et sous un mélange de fréon dans une base de dioxyde de carbone sont à peu près identiques (Figure II.28a). Le dioxyde de carbone est donc "caché" par l'effet du fréon. Le mélange de dioxyde de carbone dans une base de fréon présente une variation moins prononcée que son symétrique et le dioxyde de carbone implique un comportement opposé. Remarques similaires dans l'étude des pentes (Figure II.28b).

Les comportements très proches de la pente de la conductance et de la conductance stabilisée sous fréon et sous un mélange de fréon dans une base de dioxyde de carbone pourront être séparés grâce à l'analyse factorielle discriminante.

II.4. Mise en évidence des inconvénients des capteurs

Les capteurs à base d'oxyde d'étain présentent les défauts suivants :

- Forte sensibilité croisée entre gaz,
- haute sensibilité à l'humidité,
- dérives à court terme et à long terme,
- temps de mise en route relativement long.

Dans ce paragraphe nous étudions quelques uns de ces défauts que nous avons nous-même rencontrés durant l'étude de ces capteurs [79].

Ainsi la modification de la réponse à l'air, que ce soit la première réponse d'une journée de mesure, ou la mesure de la réponse entre chaque introduction d'un gaz lors de cette journée, induit une erreur systématique de la mesure. De même, il existe une dérive de la mesure à l'air seul.

II.4.1. Modification de la résistance à l'air

La Figure II.29 montre les variations, sur six mois, de la résistance au cours du temps sous air (1ère mesure de la journée) et sous différentes concentrations de fréon. Il apparaît une forte variation de la résistance du capteur à l'air dans la seconde partie de la courbe. Après

avoir cherché les raisons d'un tel comportement, nous nous sommes rendus compte que, durant cette période d'essais, nous avions eu un temps chaud et humide [40]. Bien que travaillant sous air synthétique sec, ce phénomène climatique a pu modifier sensiblement la réponse du capteur car celui-ci était exposé à l'air ambiant après des séries de mesures.

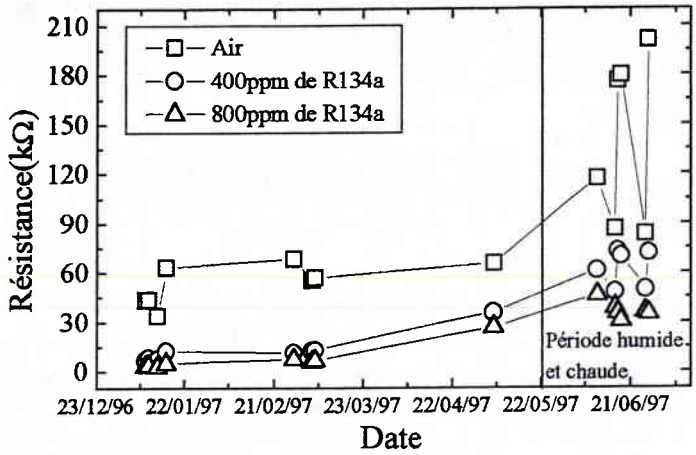


Figure II.29 : Effet saisonnier sur la réponse du capteur.

Il apparaît cependant que la réponse sous différentes concentrations de fréon, bien que présentant des variations, n'est pas autant dégradée. Une hypothèse pourrait être que la réponse au fréon est prépondérante à celle provoquée par l'humidité. Nous n'avons pas réalisé d'expériences sur cet aspect.

II.4.2. Etude des dérives

Le processus temporel des capteurs de gaz à semi-conducteur peut se décomposer en général en trois parties :

Temps de montée après une variation de concentration	$\tau \approx$10-100s
Dérive à court terme après la mise sous tension	$\tau \approx$0.1-30h
Dérive à long terme	$\tau \approx >$100h

Tableau II.3 : Processus temporels dans les capteurs de gaz à semi-conducteur d'après Endres et collaborateurs [24].

Il est probable que la constante de temps la plus faible soit corrélée avec le processus de détection du gaz, la dérive à court terme dépendant du processus de relaxation du matériau

après la montée en température; la dérive à long terme serait due à une dégradation du matériau suite à des périodes de fonctionnement sous gaz [24].

Les dérives de la conductance à l'air à court (Figure II.30) et long terme (Figure II.31) peuvent être modélisées de façon empirique par une double exponentielle avec deux constantes de temps.

$$G(t) = G_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (4)$$

avec G la conductance, G_0 la conductance de base, A_1 et A_2 deux constantes, τ_1 et τ_2 deux constantes de temps.

Ce comportement a été retrouvé pour l'ensemble des capteurs de gaz à semi-conducteur. Le processus de relaxation modélisé par cet effet n'a pas encore été expliqué néanmoins le résultat donne une bonne correction de la dérive de base et est indépendant du gaz mesuré.

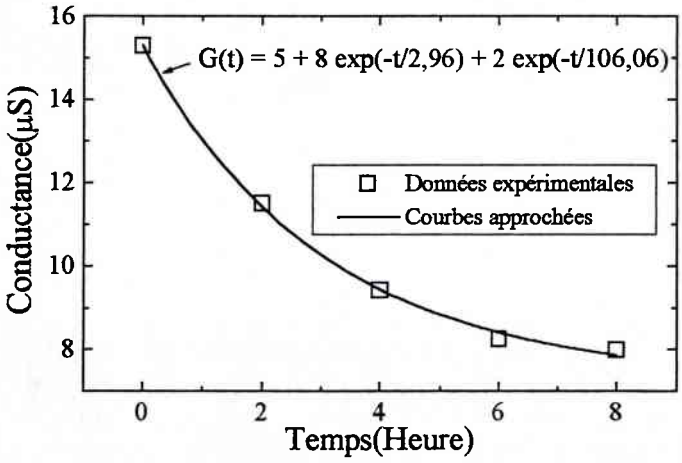


Figure II.30 : Dérive à court terme de la conductance à l'air.

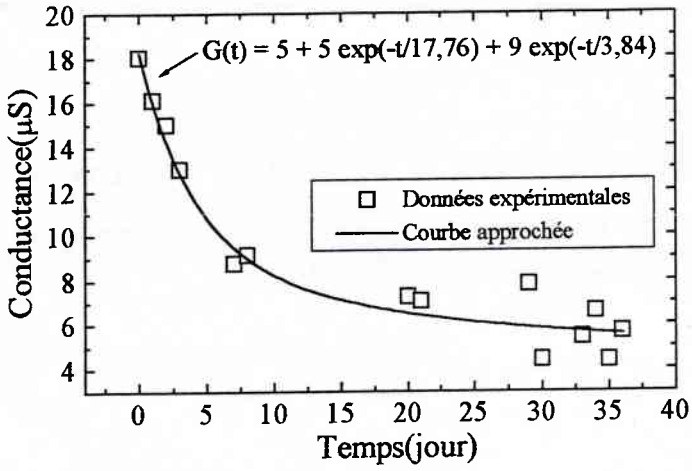


Figure II.31 : Dérive à long terme de la conductance à l'air.

Une autre dérive à considérer est celle qui se produit entre deux mesures. La Figure II.32 présente la réponse du capteur sous air synthétique après une exposition au dioxyde de carbone (partie I) ou au fréon (partie II). Rappelons qu'une mesure se passe en trois phases, la première correspondant à une phase de stabilisation sous un débit constant d'air synthétique, la deuxième correspondant à la mesure sous le gaz (sans variation de débit) et enfin la troisième correspondant à une phase de purge et de retour à la valeur de départ par de l'air synthétique au même débit. Chacune de ces phases a une durée d'une heure.

Nous constatons que la conductance ne revient pas à sa valeur initiale. La durée nécessaire entre deux expériences pour un retour à l'équilibre est plus longue pour le dioxyde de carbone que pour le fréon. En effet l'écart entre les valeurs de la conductance à l'air est plus grand dans le premier cas que dans le second.

Ce temps de latence implique que le temps nécessaire entre chaque mesure expérimentale devrait être allongé. Cependant, l'augmentation de la durée entre chaque mesure ne nous a pas permis de réduire notablement cette dérive de la réponse. Il semble qu'un effet de vieillissement intervient également.

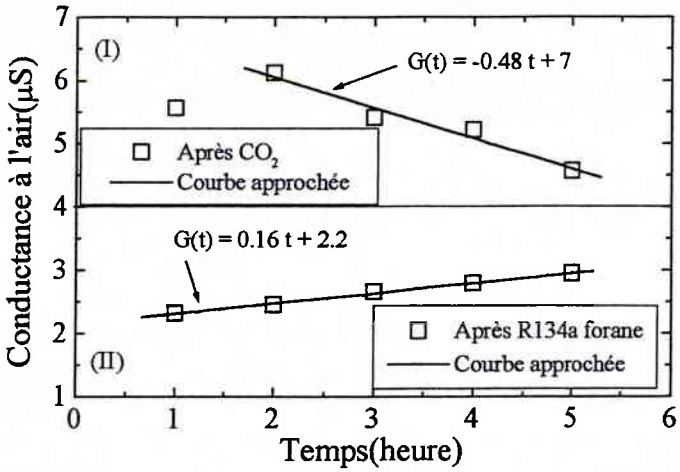


Figure II.32 : Variation de la conductance du capteur à l'air.

II.4.3. Effet d'une coupure de la tension de chauffe

Un autre problème a été observé durant les premiers tests effectués. Celui-ci est lié à la coupure de l'alimentation du capteur, aussi bien de la tension de commande que de la tension de chauffe. Cela implique une modification des valeurs de la réponse du capteur avant et après arrêt de l'alimentation (Figure II.33) mais pas de l'allure générale. C'est pourquoi nous insistons sur le fait qu'il faut laisser le capteur sous tension durant l'ensemble des expériences (voir détermination du protocole expérimental).

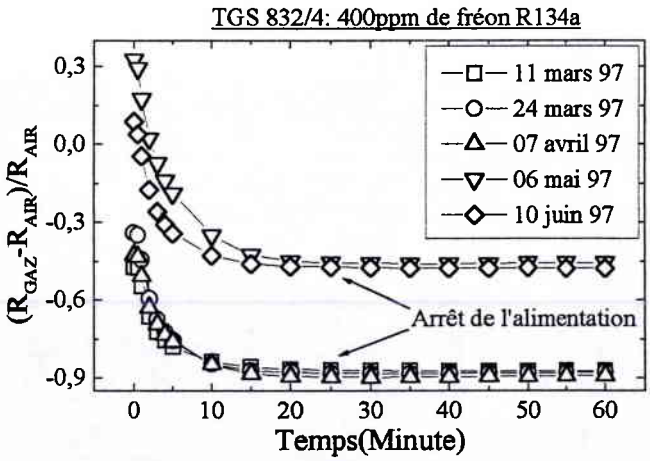


Figure II.33 : Effet de l'arrêt de l'alimentation sur la réponse du capteur.

II.5. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la capacité d'utiliser le capteur type TGS 832 pour la détection du fréon R134a, son gaz cible, et du dioxyde de carbone CO_2, un gaz interférant. Il faut tenir compte que le fréon R134a est un gaz réducteur et le gaz carbonique un gaz oxydant. Chacun provoquera des réactions antagonistes au niveau de la couche sensible.

Après avoir décrit le système expérimental utilisé et ses avantages, nous avons déterminé le protocole expérimental. Celui-ci a permis de mettre en évidence les problèmes liés au débit, que nous avons choisi de prendre constant, ainsi que de déterminer le point de fonctionnement du capteur.

La réponse de celui-ci au fréon, présentée sous la forme de différents critères, a confirmé le comportement réducteur de ce gaz sur la couche sensible. Sur l'ensemble des données, la conductance présente une meilleure séparation des réponses que la résistance. La réponse temporelle du capteur a mis en évidence la lenteur de la détection. Cependant le temps de détection peut être réduit grâce à une simulation en forme de double exponentielle, et nous pouvons obtenir une bonne estimation de la valeur stabilisée au bout de vingt cinq minutes au lieu de soixante. D'autre part, grâce à l'étude de la pente de la réponse en conductance, nous sommes parvenus à réduire le temps de mesure de soixante minutes à environ cinq minutes. Cependant cette variation linéaire n'est pas constante dans le temps, et cette dispersion empêche une estimation systématique de la concentration.

Bien que le capteur ne soit pas dédié au dioxyde de carbone, il présente une réponse non négligeable, répétitive et de comportement opposé à celle obtenue sous fréon. De même que pour le fréon, la pente dans les cinq premières minutes est caractéristique du gaz présent et sera utilisée par la suite lors de l'analyse des données.

Les tests conduits sur les mélanges de fréon et de dioxyde de carbone dans l'air synthétique ont confirmé la prédominance de la réponse du fréon aussi bien pour les pentes que pour les valeurs stabilisées. Des comportements opposés à ceux observés pour le dioxyde de carbone pur dans l'air synthétique ont été mis en évidence lors des mélanges de dioxyde de carbone dans une base de fréon et d'air synthétique. Il faut noter aussi que le comportement sera différent selon que l'on ajoute du dioxyde de carbone dans une base de fréon ou que l'on ajoute du fréon dans une base de dioxyde de carbone. Cette différence sera corrigée lors de

l'analyse des données. Cependant, pour l'ensemble des mélanges, nous pouvons dire que le fréon a un effet prépondérant dans le mélange.

L'étude de ce capteur a mis en évidence des problèmes de dérives de la réponse à l'air et dans une moindre mesure, une dérive de la réponse au gaz. L'utilisation d'un prétraitement tel que la variation relative de la résistance ou de la conductance fractionnelle, recommandée par certains auteurs, dans lequel intervient la résistance/conductance à l'air pourrait alors induire une erreur. L'influence de ce critère sera étudié dans le dernier chapitre, consacré à l'analyse des données.

III. CARACTERISATION DE CAPTEURS TYPE TGS 800 ET 813

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'étude du capteur type TGS 832 dédié au fréon R134a. Notre étude portant aussi sur la détection du dioxyde de carbone, il était donc logique que nous recherchions pour la suite un capteur dédié à ce gaz. Nous nous sommes orientés dans un premier temps vers l'utilisation d'un capteur de la société Capteur, Sensor and Analyser (Grande-Bretagne) qui a été retiré du marché pour instabilité puis vers un capteur de la société de la société FIS (Japon) qui lui aussi a rencontré des problèmes. Leurs défauts seraient dus à un manque de stabilité de la couche sensible d'où une diminution, voire une disparition totale, de la sensibilité au dioxyde de carbone. A notre connaissance, il n'existe donc à l'heure actuelle aucun capteur commercialisé de dioxyde de carbone à base d'oxyde métallique semi-conducteur.

Nous avons donc choisi deux autres capteurs de la société Figaro : le capteur type TGS 813, dédié aux gaz combustibles, et le capteur type TGS 800, dédié aux polluants atmosphériques tels que les fumées de cigarette. Ces deux capteurs sont toujours à base de dioxyde d'étain mais les dopants et certains autres paramètres ont été modifiés.

Nous avons mené une étude systématique de ces deux types de capteurs semblable à celle mise au point pour le premier type étudié. Nous avons choisi d'exposer les résultats de cette étude point par point, au risque de paraître un peu fastidieux, mais afin de permettre une comparaison complète des trois types de capteurs, qui sera exposée à la fin de ce chapitre.

III.2. Caractérisation des capteurs type TGS 800 et TGS 813

Comme pour le TGS 832, ces capteurs sont placés dans un montage à diviseur de tension. Avant toute utilisation, nous leur avons fait subir une période de préchauffage d'environ quinze jours avec quelques expositions au fréon afin de stabiliser le capteur. La même procédure de mesure que celle appliquée au TGS 832 a été utilisée afin de comparer de manière valable les réponses. Ainsi, nous avons fait varier la concentration du gaz en gardant un débit constant de 90ml/min. Chaque mesure dure une heure et deux mesures sont séparées par une exposition à une heure d'air synthétique sous le même débit. Avant toute utilisation, nous injectons de l'air synthétique à un débit de 90ml/min pendant un minimum d'une heure afin de stabiliser la réponse du capteur.

Dans un premier temps, nous déterminerons la température de fonctionnement par rapport au fréon R134a. Nous présenterons ensuite la réponse des capteurs au fréon R134a dans l'air synthétique, puis nous montrerons leur comportement sous dioxyde de carbone dans l'air synthétique. Nous étudierons enfin la réponse à des mélanges de ces deux gaz dans l'air synthétique.

III.2.1. Détermination de la température de fonctionnement

Afin de déterminer le point de fonctionnement, nous avons recherché la tension de chauffe permettant d'obtenir le maximum de sensibilité au fréon R134a pour le type TGS 800 et le type TGS 813. Les Figures 1 et 2 montrent ce comportement. Nous constatons que pour le TGS 800 la tension de chauffe se situe entre 5 et 5,5 Volts (Figure III.1) sans toutefois avoir un maximum de sensibilité très marqué.

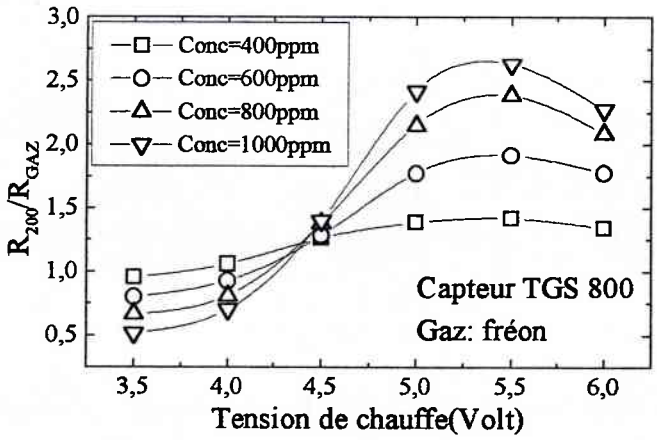


Figure III.1 : Variation de la sensibilité du TGS 800 en fonction de la tension de chauffe pour différentes concentrations de fréon R134a.

Pour le TGS 813, ce maximum apparaît plus marqué et pour une tension de chauffe d'environ 5 Volts (Figure III.2).

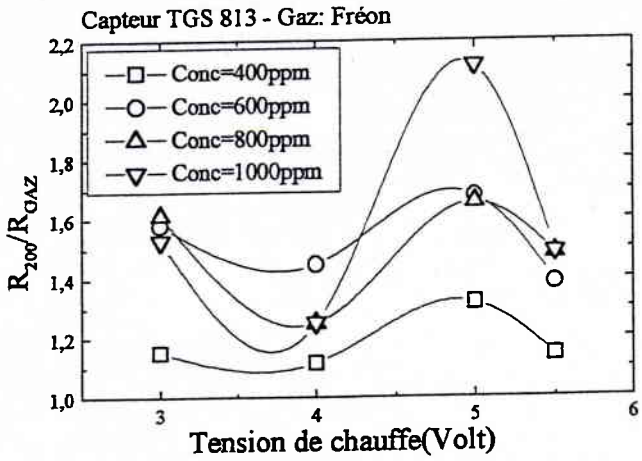


Figure III.2 : Variation de la sensibilité du TGS 813 en fonction de la tension de chauffe pour différentes concentrations de fréon.

Nous avons tenté de déterminer la température de fonctionnement sous dioxyde de carbone pour les deux capteurs mais les résultats n'ont pas permis de trouver un maximum de sensibilité.

Nous choisirons donc pour des raisons de simplicité de montage une tension de chauffe égale à 5 Volts pour l'ensemble des capteurs.

III.2.2. Comportement sous fréon R134a

Le fréon R134a n'est plus ici le gaz cible des capteurs étudiés. Cependant, puisque ces capteurs sont aussi à base de dioxyde d'étain, nous pouvons nous attendre à une réaction similaire à celle observée avec le TGS 832, à savoir une diminution de la résistance lorsque la concentration en fréon R134a augmente. De plus, il semblerait logique que l'amplitude de la réponse au fréon R134a soit plus faible que celle observée avec le TGS 832, dédié à ce gaz.

III.2.2.1. Réponse temporelle

La Figure III.3 et la Figure III.4 présentent les variations de la résistance et de la conductance en fonction du temps pour différentes concentrations de fréon dans le cas des capteurs TGS 800 et TGS 813.

Nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre l'état stable est, comme pour le TGS 832, relativement long pour ces deux nouveaux capteurs, environ une soixantaine de

minutes. Il pourra être réduit en faisant une approche par une double exponentielle comme dans le cas du TGS 832. Néanmoins cela restera insuffisant.

Nous pouvons noter aussi que le capteur TGS 800 présente un meilleure séparation des résultats que le capteur TGS 813. De plus, et ceci pour les deux capteurs, la représentation en conductance offre une meilleure séparation des réponses.

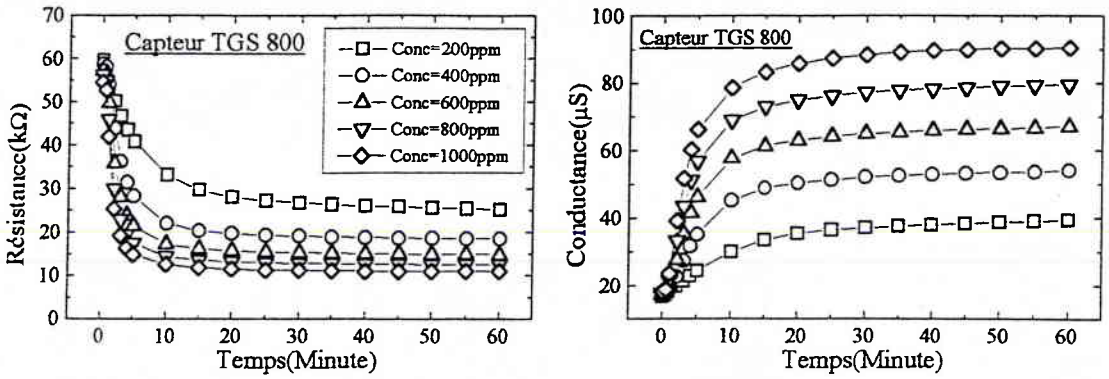


Figure III.3 : Réponse temporelle du TGS 800 pour différentes concentrations de fréon.

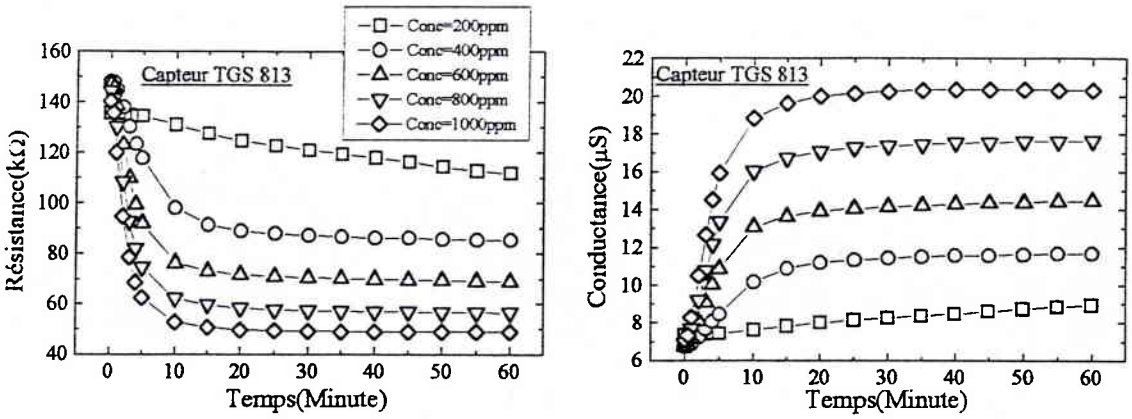


Figure III.4 : Réponse temporelle du TGS 813 pour différentes concentrations en fréon.

Les variations de la réponse du TGS 813 sous 200ppm de fréon sont relativement faibles en comparaison de ce que nous pouvons observer avec le TGS 800. Cette concentration pourra être choisie comme valeur limite basse pour ce capteur. Néanmoins, nous pouvons conclure que le comportement global de ces deux capteurs est semblable à celui observé pour le TGS 832.

Puisque le temps pour atteindre la valeur stable de la réponse au gaz est relativement long, comme dans le cas du capteur TGS 832, nous avons étudié systématiquement la réponse dynamique de ces capteurs en même temps que leur réponse permanente.

III.2.2.2. Réponse permanente

Les Figure III.5 et Figure III.6 présentent les réponses permanentes des deux capteurs (en résistance et en conductance) en fonction de la concentration en fréon. Nous constatons que cette réponse n'est pas la même pour les deux capteurs.

En effet, pour le TGS 800, la résistance du capteur se comporte comme une double exponentielle en fonction de la concentration alors que pour le TGS 813, nous n'avons pu trouver une modélisation simple. Nous pouvons aussi noter des intervalles de réponses significativement différents puisqu'ils varient de [60kΩ-10kΩ] pour le TGS 800 et de [140kΩ-50kΩ] pour le TGS 813.

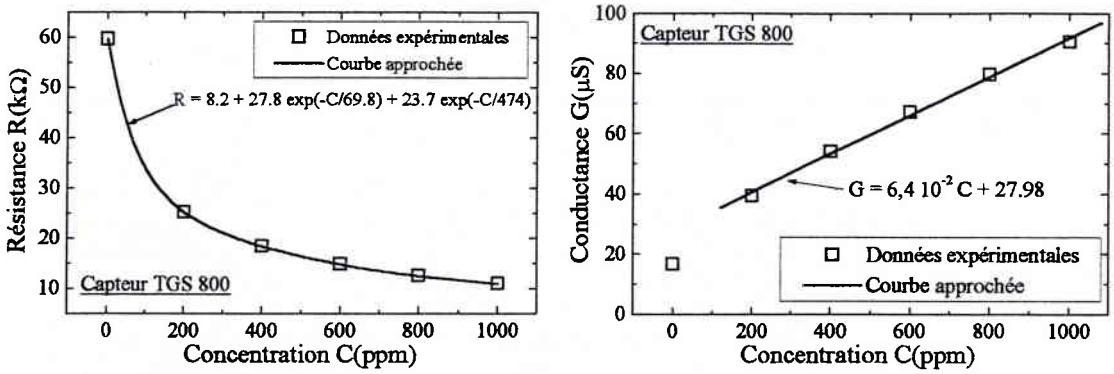


Figure III.5 : Réponse du TGS 800 en fonction de la concentration en fréon.

Il n'en reste pas moins que nous observons, dans les deux cas, une diminution de la résistance en fonction de la concentration, ce qui est caractéristique de l'effet d'un gaz réducteur sur un couche semi-conductrice de type n.

Par contre la réponse en conductance des deux capteurs suit, comme pour le TGS 832, pratiquement une variation linéaire en fonction de la concentration. Ceci est intéressant car une loi linéaire est toujours plus facile à exploiter.

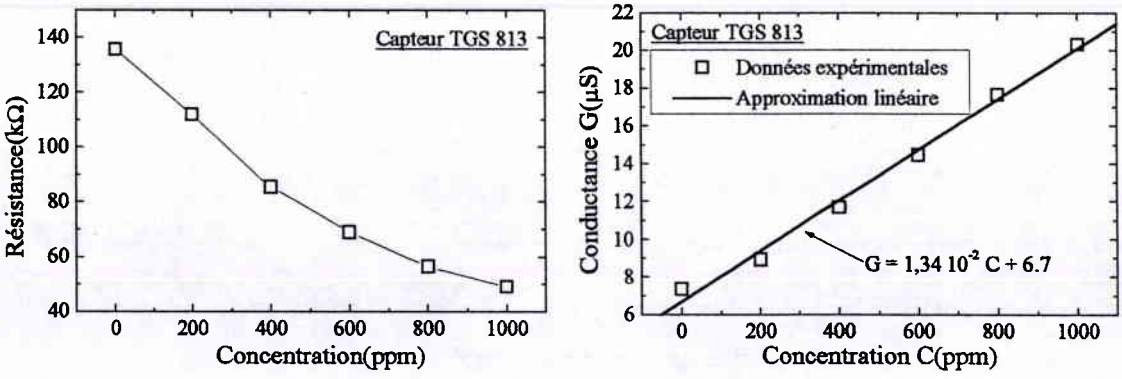


Figure III.6 : Réponse du TGS 813 en fonction de la concentration en fréon.

Nous avons voulu tester des concentrations assez élevées de fréon. La Figure III.7 présente la réponse du TGS 813 en résistance et en conductance en fonction du temps pour des concentrations variant de 1500ppm à 3000ppm de fréon. Nous constatons que la réponse du capteur TGS 813 présente une dérive dès que la concentration atteint environ 3000ppm de fréon. Ceci peut s'expliquer par une saturation de la couche sensible en fréon et donc par une modification de son comportement, qui peut entraîner sa destruction. Les capteurs type TGS 832 et TGS 800 n'ont pas présenté cette limitation.

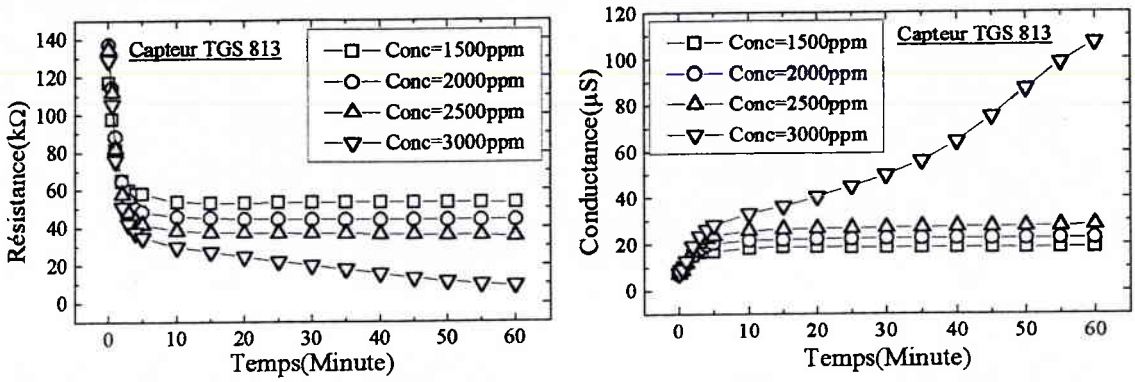


Figure III.7 : Dérive du TGS 813 à partir de 3000ppm de fréon.

III.2.2.3. Etude de la réponse dynamique

Comme l'étude de la réponse dynamique du TGS 832 nous a montré que le meilleur critère à exploiter, dans le cadre de cette étude, était la pente en conductance, c'est ce dernier critère que nous avons décidé d'étudier pour les deux autres types de capteurs.

Sur la Figure III.8 nous avons représenté le comportement de la pente de la conductance, des deux capteurs étudiés, prise durant les cinq premières minutes d'introduction du gaz, ceci en fonction de la concentration de fréon.

Comme pour le TGS 832, nous observons que les pentes suivent une variation linéaire en fonction de la concentration, ce qui est très intéressant si l'on souhaite déduire la concentration à partir de la pente. Il apparaît aussi que l'intervalle de réponse est plus grand pour le TGS 800 [1µS/min-11µS/min]que pour le TGS 8133 [0µS/min-2µS/min]. Cependant, d'une série de mesures à l'autres, cette loi linéaire évolue.

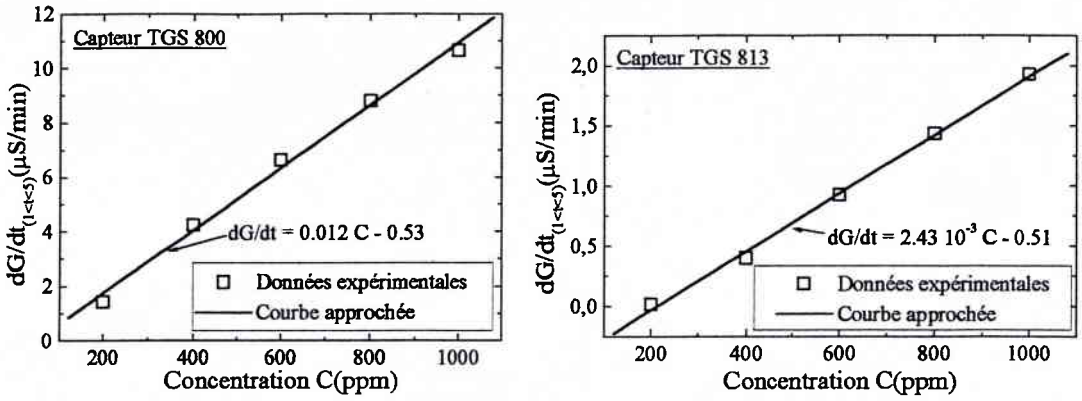


Figure III.8 : Comportement de la pente pour les capteurs TGS 800 et TGS 813 pour différentes concentrations de fréon.

Ainsi nous voyons que, pour les trois types de capteurs, la pente de la conductance, prise entre 1 et 5 minutes après l'introduction du gaz, apporte une information importante quant à la nature et la concentration du gaz.

III.2.3. Comportement sous dioxyde de carbone

Nous étudions maintenant les effets du dioxyde de carbone, considéré comme gaz interférant, sur les capteurs TGS 800 et TGS 813. Nous savons que ces capteurs n'ont pas plus été conçus pour détecter ce gaz que le fréon R134a. Cependant, nous espérons obtenir une réponse indépendante de la réponse au fréon, comme pour le TGS 832.

III.2.3.1. Réponse temporelle

La Figure III.9 montre la réponse du capteur TGS 800 en résistance et en conductance en fonction du temps pour différentes concentrations de dioxyde de carbone. Elle se décompose en deux parties. La première, comprise dans les cinq premières minutes (hormis pour 200ppm de dioxyde de carbone), laisse apparaître un comportement identique à ce que nous avons observé sous fréon, c'est-à-dire une diminution/augmentation de la résistance/conductance. Ceci se termine par un maximum au bout des cinq minutes, puis la deuxième partie montre une inversion du phénomène, c'est-à-dire une augmentation/diminution de la résistance/conductance en fonction du temps. Ce maximum avait déjà été observé lors de la caractérisation du TGS 832 et semble typique de la présence du dioxyde de carbone.

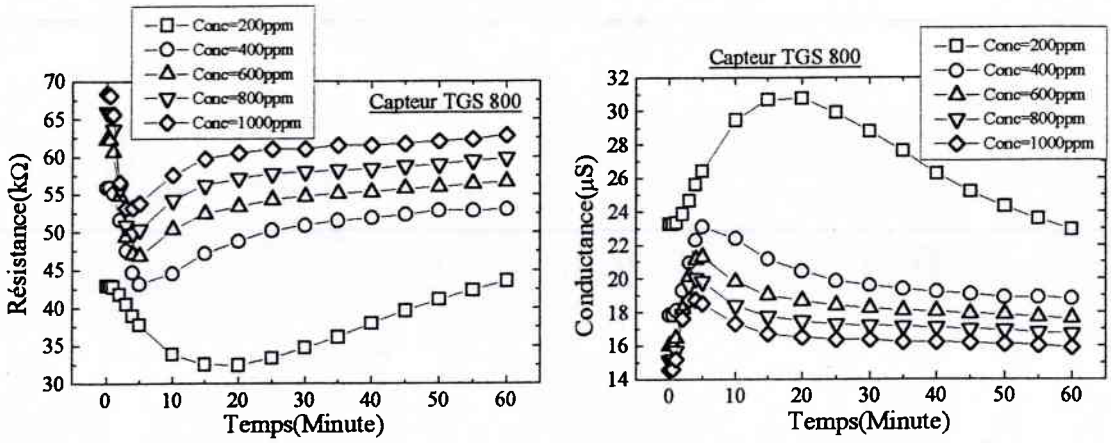


Figure III.9 : Variation temporelle de la réponse du TGS 800 pour différentes concentrations de dioxyde de carbone.

Par contre, la présence de dioxyde de carbone n'entraîne pas de variations significatives sur la réponse temporelle du TGS 813, que ce soit en résistance ou en conductance (Figure III.10). On pourra donc dire que le capteur TGS 813 est pratiquement insensible à ce gaz.

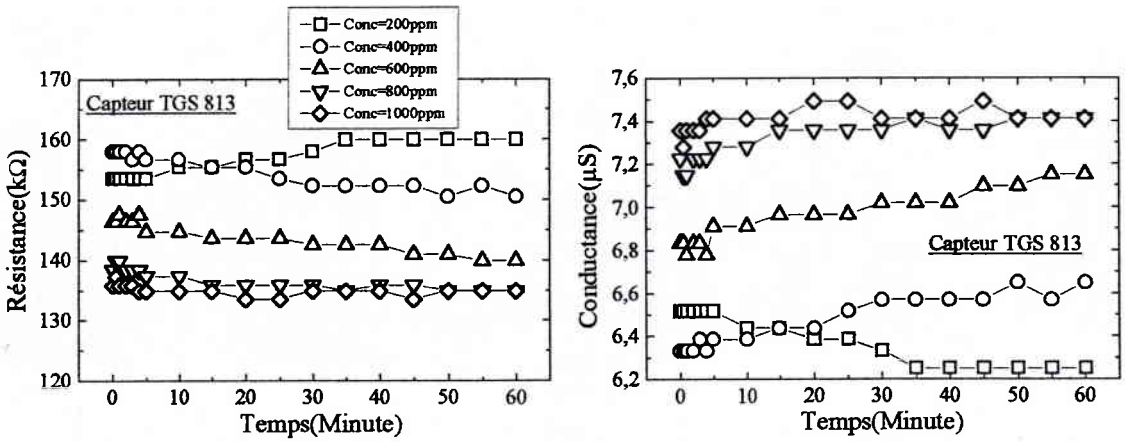


Figure III.10 : Variation temporelle de la réponse du TGS 813 pour différentes concentrations de dioxyde de carbone.

III.2.3.2. Réponse permanente

La Figure III.11 présente la variation de la résistance et de la conductance du TGS 800 pour différentes concentrations de dioxyde de carbone. Comme dans le cas du TGS 832, nous constatons une augmentation de la résistance en fonction de la concentration de ce gaz. Ceci montre le comportement d'un gaz oxydant sur une couche semi-conductrice de type n.

La conductance suit une loi exponentielle que l'on peut linéariser à l'aide d'une fonction logarithmique. Nous constatons aussi que la valeur à l'air n'entre pas dans cette approximation.

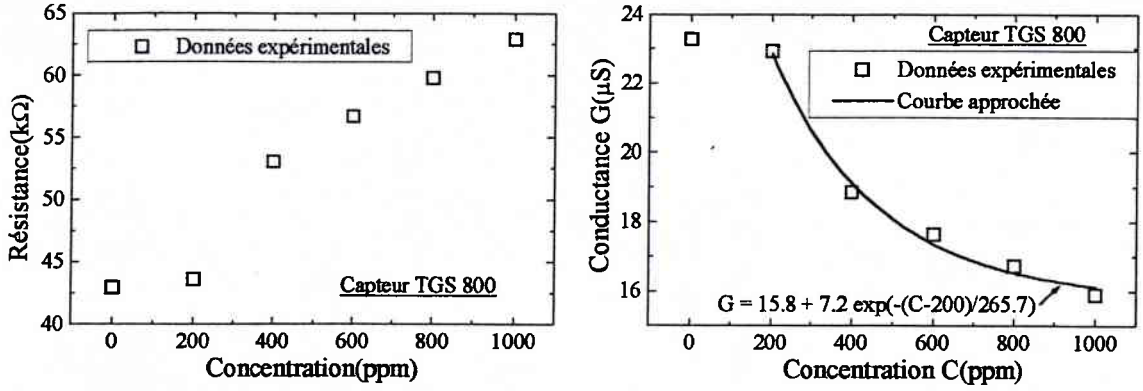


Figure III.11 : Variation de la réponse du capteur TGS 800 pour différentes concentrations en dioxyde de carbone.

Les valeurs stabilisées de la résistance et de la conductance pour le TGS 813 sous différentes concentrations de dioxyde de carbone (Figure III.12) confirment bien les très faibles variations induites par ce gaz et la quasi insensibilité du TGS 813 sous ce gaz.

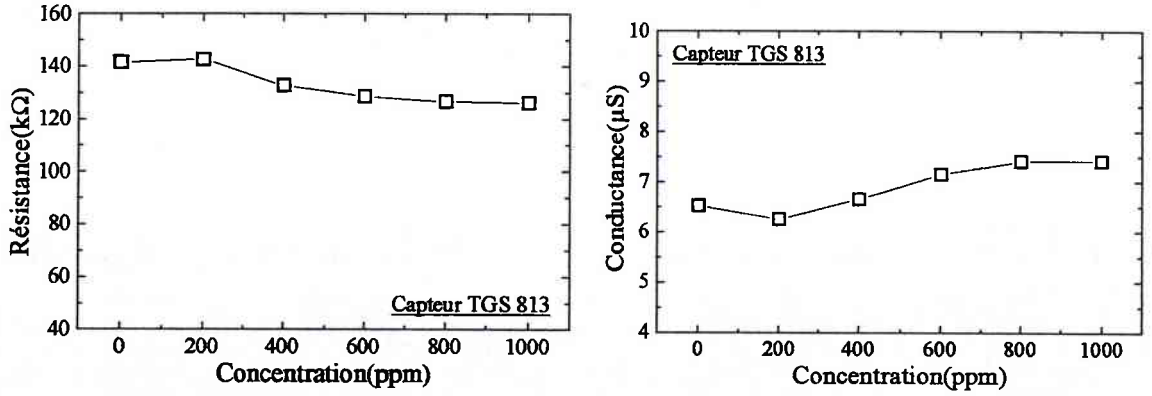


Figure III.12 : Variation de la résistance du capteur TGS 813 pour différentes concentrations en dioxyde de carbone.

Ce phénomène pourra servir à détecter la présence de dioxyde de carbone si nous constatons que d'une part la résistance du TGS 800 ou du TGS 832 diminue et d'autre part celle du TGS 813 reste quasiment stable.

III.2.3.3. Etude de la réponse dynamique

Pour conclure cette étude sur les effets du dioxyde de carbone sur nos deux types de capteurs, nous présentons la pente de la conductance prise dans les cinq premières minutes (Figure III.13). Pour le TGS 800, nous constatons qu'au-dessous de 600ppm de dioxyde de carbone, nous avons une augmentation de la pente de la conductance et qu'après celle-ci diminue. Ce comportement n'est pas aussi facilement modélisable que la conductance permanente. Quant au TGS 813, nous retrouvons bien l'absence de réponse au dioxyde de carbone.

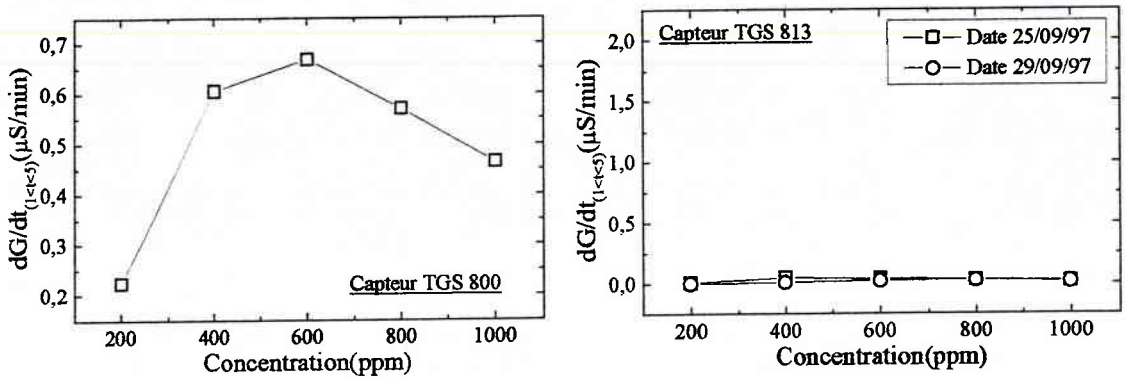


Figure III.13 : Comportement de la pente de la conductance pour les deux capteurs étudiés.

III.2.4. Comportement sous un mélange de fréon et de dioxyde de carbone dans de l'air synthétique

Dans la première partie de cette étude, nous avons d'abord pris une base de fréon dans de l'air synthétique dans laquelle nous avons ajouté du dioxyde de carbone puis effectué le contraire dans la seconde partie.

III.2.4.1. Mélange de dioxyde de carbone dans une base de fréon et d'air synthétique

Réponse temporelle

Les Figure III.14 et Figure III.15 présentent la réponse temporelle en résistance et en conductance des capteurs TGS 800 et TGS 813 pour un mélange composé de différentes

concentrations de dioxyde de carbone ajoutées à une base de 1000ppm de fréon dans de l'air synthétique.

Pour le TGS 800 nous constatons que la résistance se comporte comme s'il n'y avait que du fréon (Figure III.14). L'ajout de dioxyde de carbone provoque une augmentation de la conductance, comme dans le cas du TGS 832 alors que nous serions en droit d'attendre une diminution de celle-ci. Ce comportement semble donc typique de l'ajout de dioxyde de carbone dans une atmosphère contenant déjà du fréon. D'autre part, il faut tenir compte que la représentation en résistance est plus resserrée en ordonnée qu'en conductance.

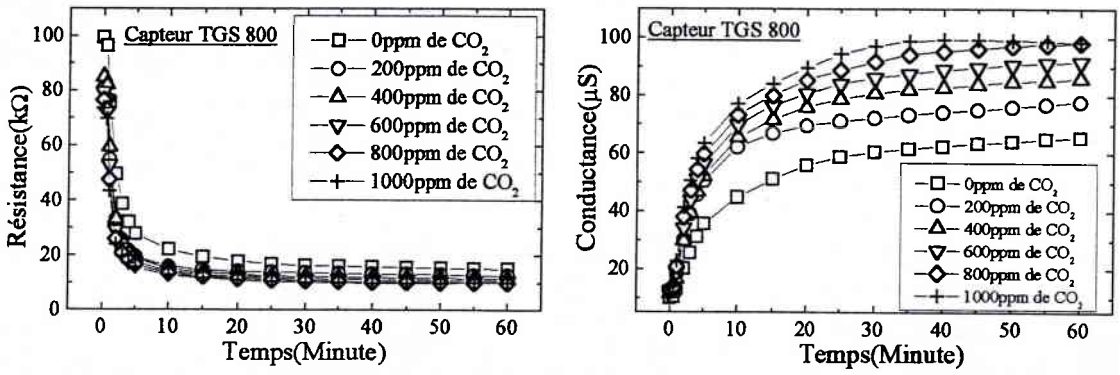


Figure III.14 : Variation temporelle de la réponse du TGS 800 pour différentes concentrations de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon.

Pour le TGS 813 (Figure III.15), nous observons une faible variation entre la réponse à 1000ppm de fréon et les réponses où nous avons ajouté du dioxyde de carbone. Seules les concentrations élevées en dioxyde de carbone (800ppm et 1000ppm) entraînent une variation notable. En dessous de cette limite, nous ne constatons pas d'effet du dioxyde de carbone.

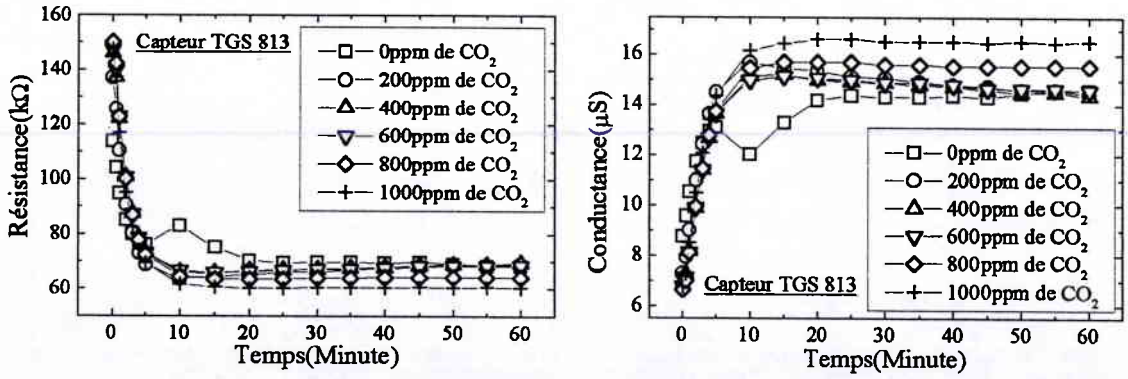


Figure III.15 : Variation temporelle de la réponse du TGS 813 pour différentes concentrations de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon.

Réponse permanente

Les valeurs stabilisées des réponses des TGS 800 et TGS 813 en fonction de la concentration en dioxyde de carbone ajouté à 1000ppm de fréon (Figure III.16 et Figure III.17) confirment les résultats précédents.

La résistance/conductance permanente du TGS 800 diminue/augmente avec l'augmentation en dioxyde de carbone (Figure III.16). Ceci est caractéristique du comportement d'un gaz réducteur sur une couche semi-conductrice de type n, et non pas d'un gaz oxydant, comme nous l'avions vérifié avec ce capteur lors de sa caractérisation avec les gaz seuls. Ceci a déjà été constaté avec le capteur type TGS 832.

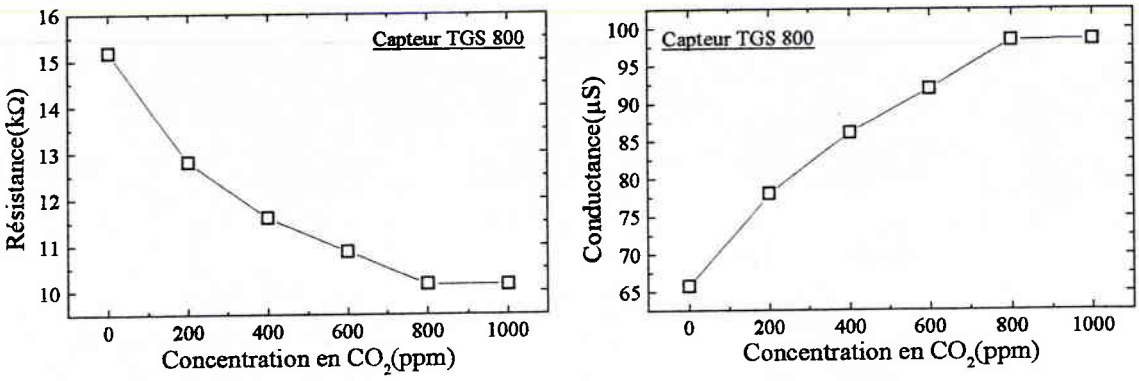


Figure III.16 : Réponse stabilisée du TGS 800 en fonction de la concentration en dioxyde de carbone ajoutée à une base de 1000ppm de fréon.

Pour le TGS 813, nous notons que la variation induite par le dioxyde de carbone est faible et que seules les concentrations élevées de ce gaz dans 1000ppm de fréon sont notables (Figure III.17). De plus, comme dans le cas des capteurs TGS 800 et TGS 832, le comportement est opposé à celui observé sous dioxyde de carbone pur chez ces deux capteurs.

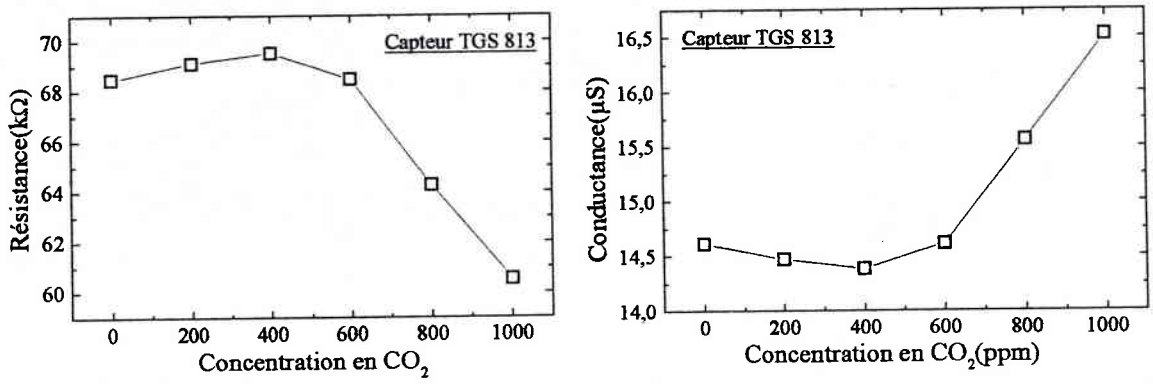


Figure III.17 : Réponse stabilisée du TGS 813 en fonction de la concentration en dioxyde de carbone ajoutée à une base de 1000ppm de fréon.

Réponse dynamique

La pente de la conductance du TGS 800 en fonction de la concentration en dioxyde de carbone ajoutée à 1000ppm de fréon (Figure III.18 a) a le même comportement que pour le fréon pur. Elle ne ressemble par contre en rien à celle obtenue avec le dioxyde de carbone qui n'était pas modélisable (Figure III.13) : l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone provoque une augmentation de la valeur de la pente. Comme pour le TGS 832, nous avons bien affaire à un comportement sous un "troisième" gaz.

Par contre pour le capteur TGS 813 (Figure III.18 b), quelle que soit la concentration en dioxyde de carbone que l'on ajoute à n'importe quelle base de fréon, aucune variation significative n'est observée et nous retrouvons à peu de chose près la valeur obtenue sous fréon pur.

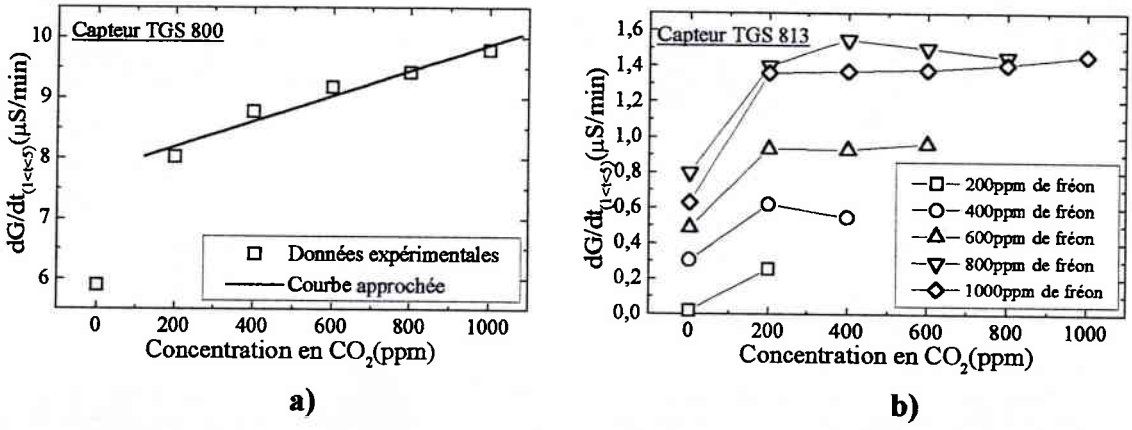


Figure III.18 : Pente de la conductance pour différentes concentrations de dioxyde de carbone dans une base de fréon.

III.2.4.2. Mélange de fréon dans une base de dioxyde de carbone dans de l'air synthétique

Dans ce paragraphe nous inversons le processus. Nous ajoutons du fréon à une base de dioxyde de carbone.

Réponse temporelle

Les Figure III.19 et Figure III.20 présentent les réponses en résistance et en conductance des capteurs TGS 800 et TGS 813 pour différentes concentrations de fréon ajouté à 1000ppm de dioxyde de carbone dans de l'air synthétique.

Dans les deux cas, pour le TGS 800 et le TGS 813, nous constatons que la présence de fréon provoque une franche réaction. En effet nous retrouvons le comportement rencontré sous fréon et les valeurs atteintes pour la conductance sont proches de celles obtenues avec le fréon pur. La représentation en conductance offre encore une meilleure séparation des résultats.

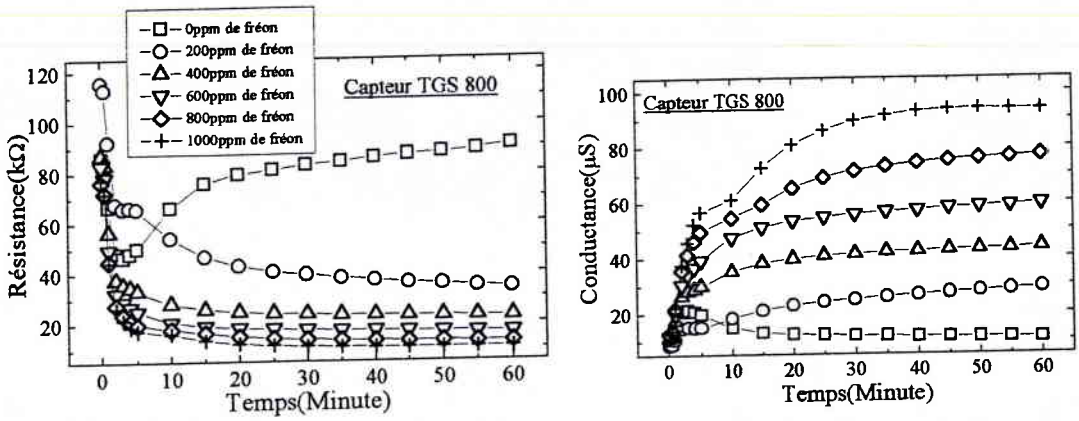


Figure III.19 : Variation de la réponse temporelle du TGS 800 pour différentes concentrations de fréon dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone.

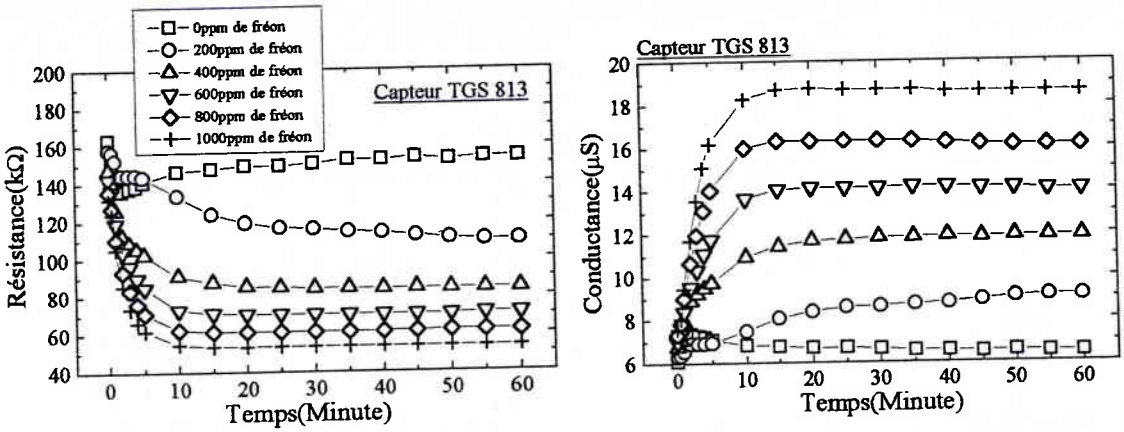


Figure III.20 : Variation de la réponse temporelle du TGS 813 pour différentes concentrations de fréon dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone.

Réponse permanente

Nous présentons maintenant les valeurs stabilisées des capteurs TGS 800 et TGS 813 pour différentes concentrations de fréon ajoutées dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone et d'air synthétique (Figure III.21 et Figure III.22).

Pour chaque capteur, nous constatons une diminution/augmentation de la résistance/conductance lorsque la concentration en fréon augmente. Ce comportement est représentatif de l'effet d'un gaz réducteur sur une couche semi-conductrice de type n. Nous notons de plus que la conductance varie linéairement en fonction de la concentration et que l'amplitude de cette variation est beaucoup plus forte avec les capteurs type TGS 800 que pour ceux du type TGS 832.

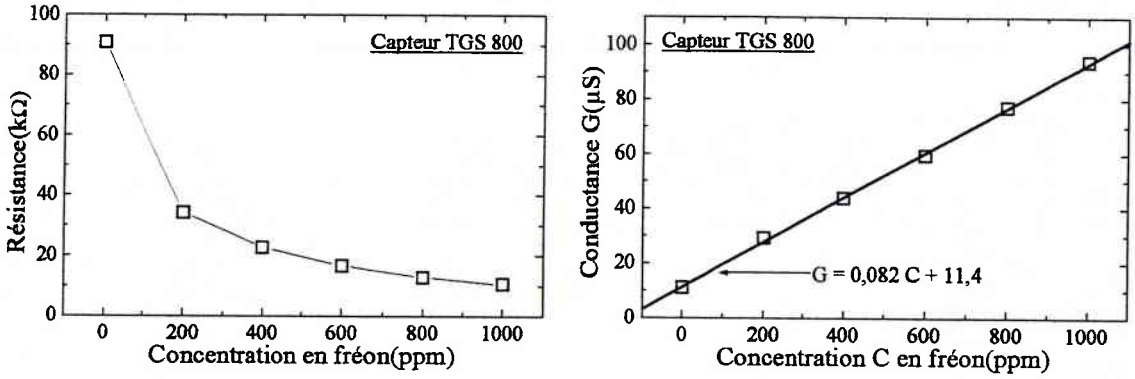


Figure III.21 : Réponse stabilisée du TGS 800 en fonction de la concentration en fréon ajoutée à une base de 1000ppm de dioxyde de carbone.

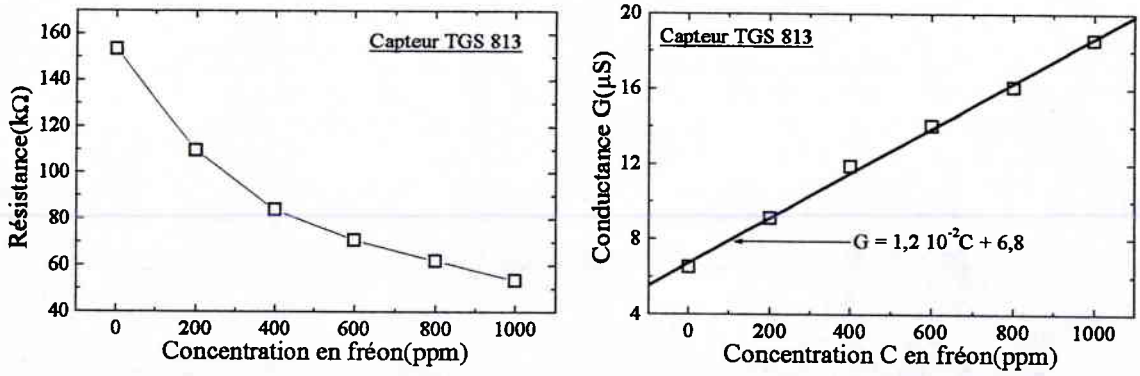


Figure III.22 : Réponse stabilisée du TGS 813 en fonction de la concentration en fréon ajoutée à une base de 1000ppm de dioxyde de carbone.

Réponse dynamique

Les pentes de la conductance en fonction de la concentration en fréon ajoutée à 1000ppm de dioxyde de carbone pour les capteurs TGS 800 et TGS 813 (Figure III.23) sont caractéristiques du fréon et n'indiquent en aucune manière la présence de dioxyde de carbone. Elles présentent de plus un comportement linéaire en fonction de la concentration.

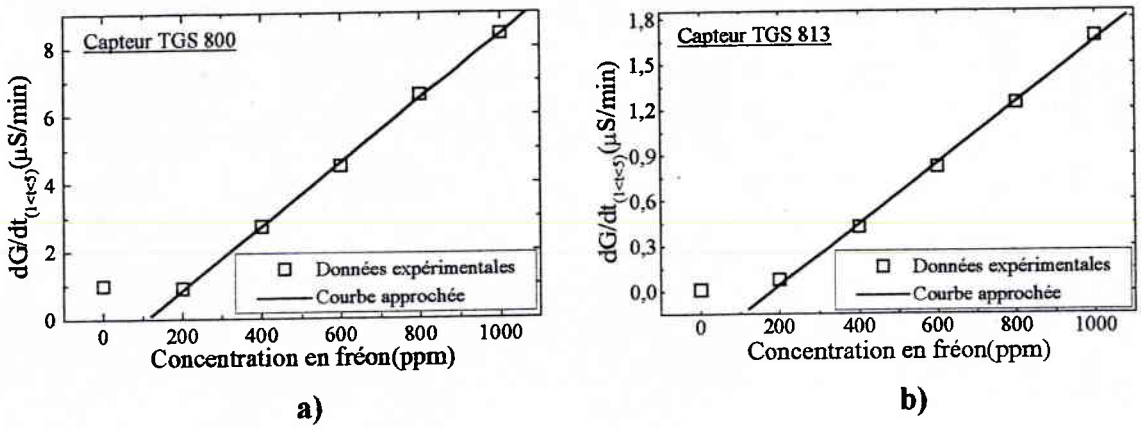


Figure III.23 : Pente de la conductance pour différentes concentrations de dioxyde de carbone dans une base de fréon.

Sur la Figure III.24, nous avons reporté les pentes de la conductance du capteur TGS 813 pour différentes concentrations de fréon dans différentes bases de dioxyde de carbone. Nous constatons que, quelle que soit la concentration de la base de dioxyde de carbone (de 200 à 1000ppm), nous avons toujours un comportement linéaire en fonction de la concentration de fréon R134a. De plus, quelle que soit la concentration de la base de dioxyde de carbone, la valeur de la pente est pratiquement identique pour une concentration de fréon donnée. Ceci confirme donc bien l'inexistence de réponse du capteur TGS 813 au dioxyde de carbone.

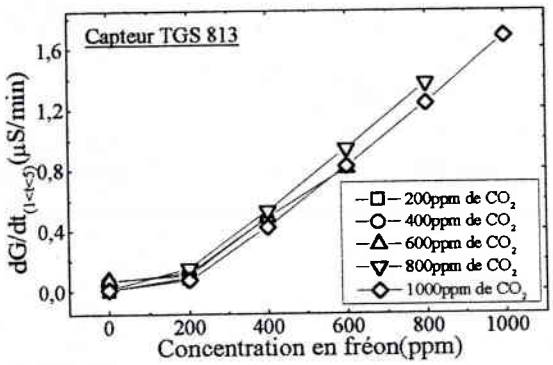


Figure III.24 : Pente de la conductance du TGS 813 en fonction de la concentration de fréon dans différentes bases de dioxyde de carbone.

Cette étude sur les mélanges a mis en évidence la prépondérance de la réaction due au fréon sur celle liée au dioxyde de carbone. Il apparaît aussi que l'ajout de dioxyde de carbone dans une base de fréon ne provoque pas le comportement attendu. Comme pour le TGS 832, le choix du gaz de base va induire des réponses globalement différentes.

Comme nous l'avons déjà dit lors de l'étude du capteur type TGS 832, nous verrons que l' analyse de données pourra nous affranchir de manière systématique de ce problème.

III.2.5. Comparaison du comportement sous fréon, dioxyde de carbone et mélange

Dans la Figure III.25, nous avons regroupé les réponses temporelles des capteurs TGS 800 et TGS 813/1 sous différentes influences : 1000ppm de fréon, 1000ppm de dioxyde de carbone, 1000ppm de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon et 1000ppm de fréon dans une base de dioxyde de carbone.

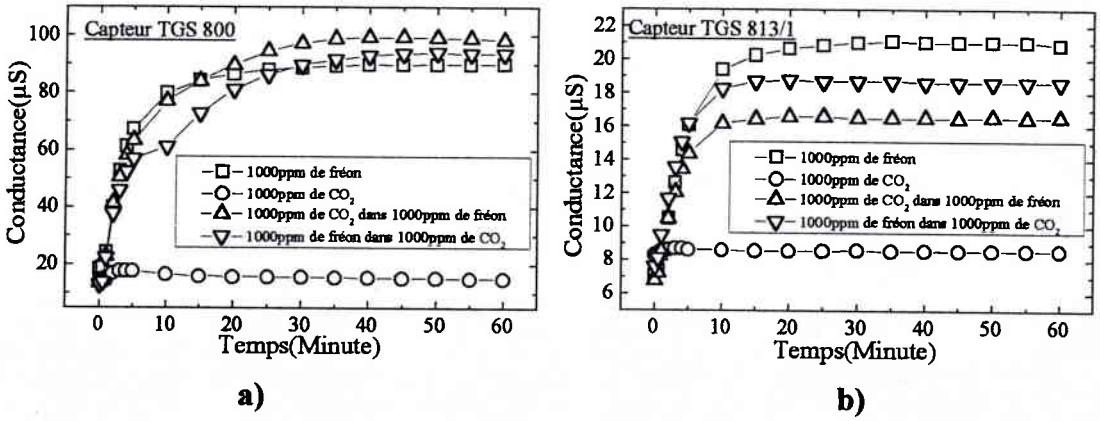


Figure III.25 : Variation de la conductance au cours du temps pour différents gaz.

Nous constatons dans les deux cas que les variations provoquées par le dioxyde de carbone sont beaucoup plus faibles que celles liées à un gaz contenant du fréon. De plus les réponses aux mélanges contenant 1000ppm de fréon sont du même type que celles correspondant à 1000ppm de fréon.

Les Figure III.26 et Figure III.27 présentent les comparaisons des valeurs stabilisées de la conductance et de la pente en conductance sous différentes concentrations de fréon, de

dioxyde de carbone, de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon et de fréon dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone.

La conductance du capteur TGS 800 (Figure III.26 a) se comporte comme celle du TGS 832. En effet, on constate une augmentation de la conductance avec la concentration en fréon et une diminution de la conductance pour une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone. La variation de conductance sous un mélange de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon est relativement faible, comme le comportement sous dioxyde de carbone pur mais de façon opposée. Par contre le mélange de fréon dans une base de dioxyde de carbone suit les mêmes variations que le fréon pur et on obtient quasiment les mêmes valeurs de conductance.

En ce qui concerne la pente de la conductance (Figure III.26 b), nous notons le même type de comportements que ceux observés pour la conductance.

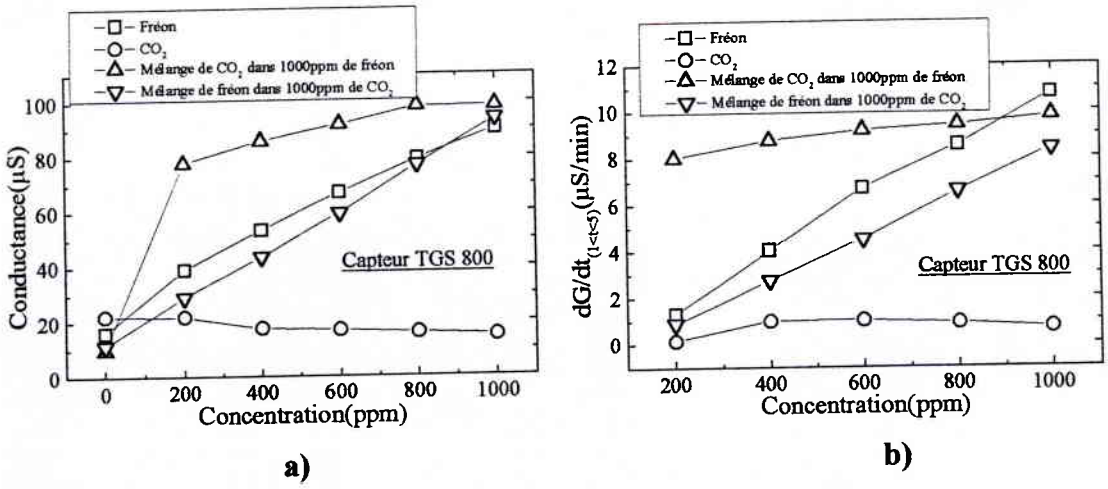


Figure III.26 : Comparaison des conductances et pentes des conductances pour le TGS 800 sous différents gaz.

Le capteur TGS 813 présente uniquement une variation de sa réponse sous fréon (Figure III.27), que ce soit pour les valeurs stabilisées de la conductance ou pour la pente de la conductance. Nous notons de plus que, comme pour le TGS 800, le mélange composé de différentes concentrations de fréon dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone donne les mêmes résultats que le fréon pur. La variation de la concentration en dioxyde de carbone, que ce soit pour le gaz pur ou dans une base de 1000ppm de fréon, n'induit pratiquement aucune modification.

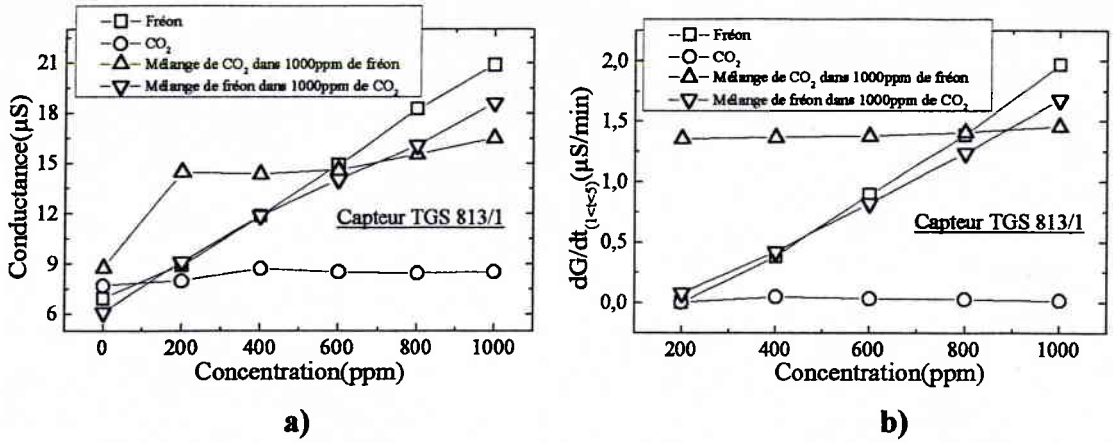


Figure III.27 : Comparaison des conductances et pentes des conductances pour le TGS 813/1 sous différents gaz.

En conclusion, cette étude montre que le fréon a un effet prépondérant pour les deux capteurs. Le capteur TGS 800 présente de plus une réponse au dioxyde de carbone alors que ce n'est pas le cas pour le TGS 813.

III.3. Synthèse du comportement des différents capteurs

Nous présentons ici une synthèse du comportements des trois types de capteurs.

III.3.1. Comparaison du comportement temporel.

Sous fréon (Figure III.28 a), les trois capteurs ont le même comportement temporel global même si les variations des valeurs de la conductance sont différentes. Sous dioxyde de carbone (Figure III.28 b), le TGS 800 et le TGS 832 présentent une diminution de la conductance lorsque la concentration en dioxyde de carbone augmente. Ces variations sont faibles en comparaison de celles observées sous fréon et même nulles pour le TGS 813.

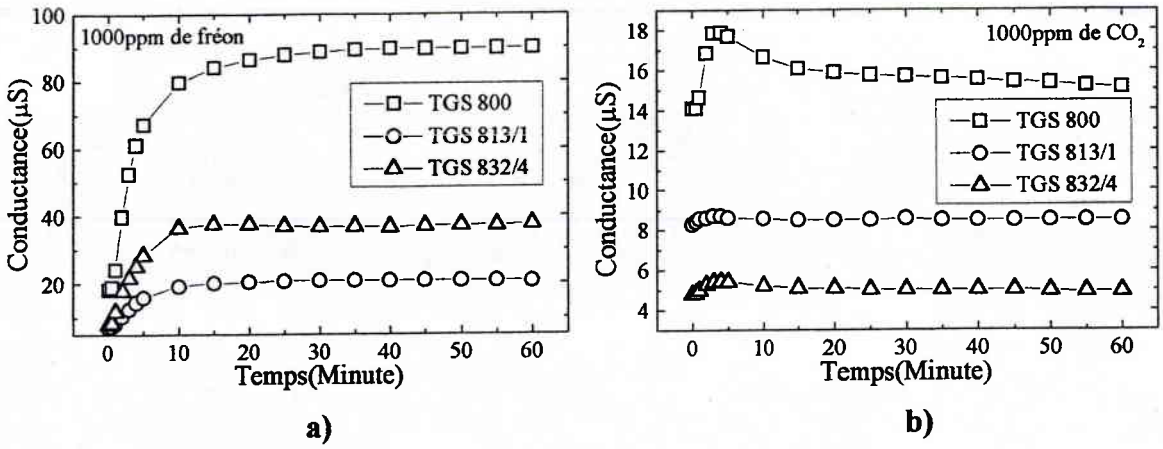


Figure III.28 : Variations de la conductance sous fréon et sous dioxyde de carbone au cours du temps pour les trois capteurs étudiés.

Avec les mélanges, 1000ppm de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon et vice versa (Figure III.29), en fonction du temps, nous constatons que la conductance du capteur TGS 800 varie de la même manière que sous fréon, le pic caractéristique du dioxyde de carbone a disparu. Il reste uniquement un discret accolement. Pour le capteur TGS 832 le pic caractéristique de la présence de dioxyde de carbone est bien visible dans le premier cas et très atténué dans le second. Le capteur TGS 813 réagit très faiblement, voire pas du tout, dans les deux cas.

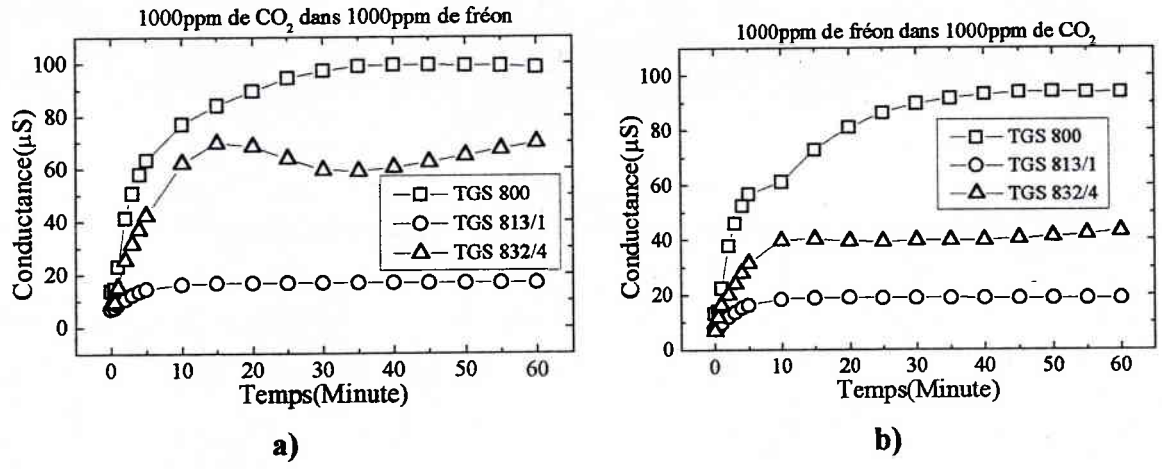


Figure III.29 : Variation de la conductance au cours du temps pour un mélange de dioxyde de carbone et de fréon.

III.3.2. Comparaison des valeurs stabilisées

Sur la Figure III.30 a, nous avons un aperçu des valeurs stabilisées des trois capteurs sous du fréon. Nous constatons qu'ils ont le même comportement mais que le TGS 800 présente un intervalle de réponse beaucoup plus grand. Hors, seul le TGS 832 est dédié au fréon et devrait par conséquent offrir une plus grande gamme de réponse. Même constatation sous dioxyde de carbone (Figure III.30 b).

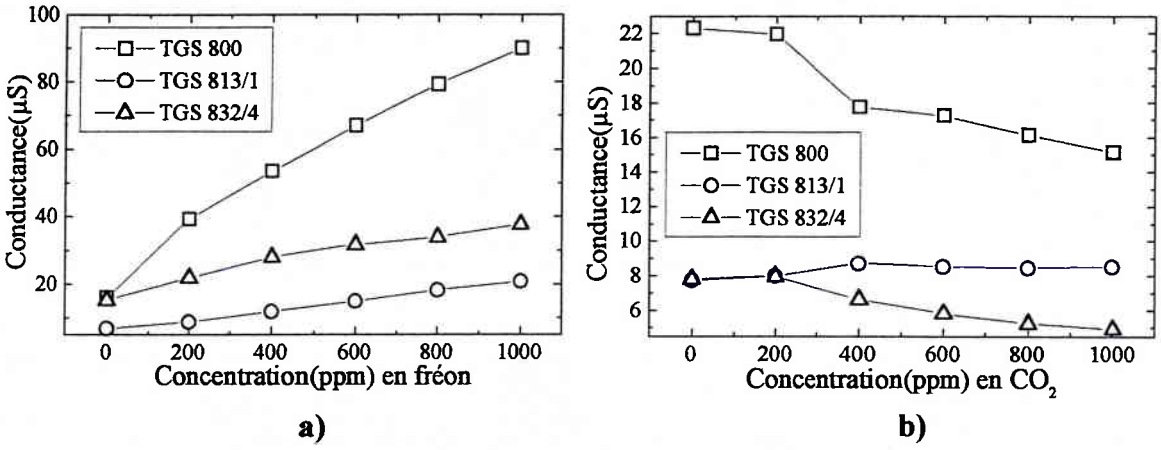


Figure III.30 : Comparaison des valeurs stabilisées en conductance sous fréon et sous dioxyde de carbone pour les trois capteurs.

En ce qui concerne les mélanges de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon (Figure III.31a), seuls les capteurs TGS 800 et TGS 832 présentent une variation en fonction de l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone avec une plus grande variation pour le TGS 832. Le capteur TGS 813 ne répond pas à ce gaz.

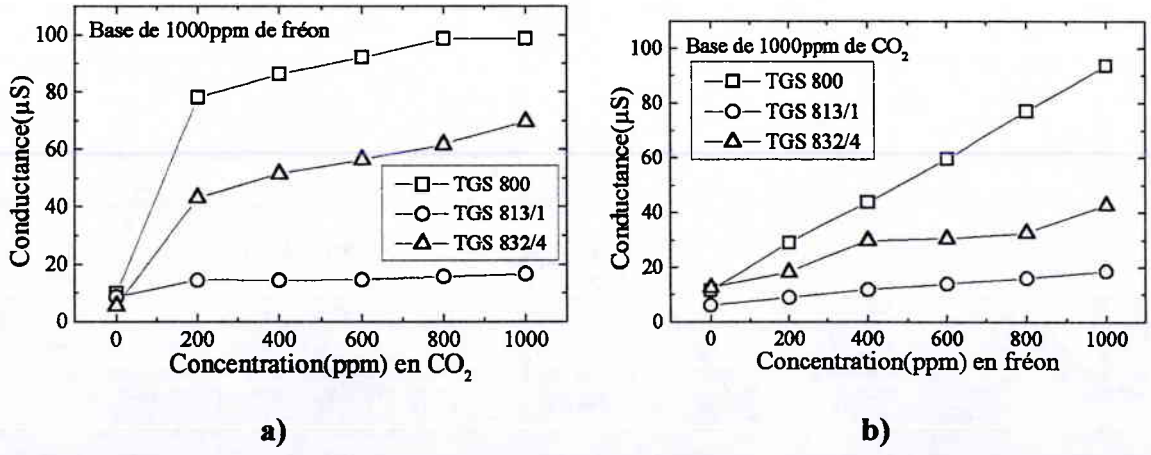


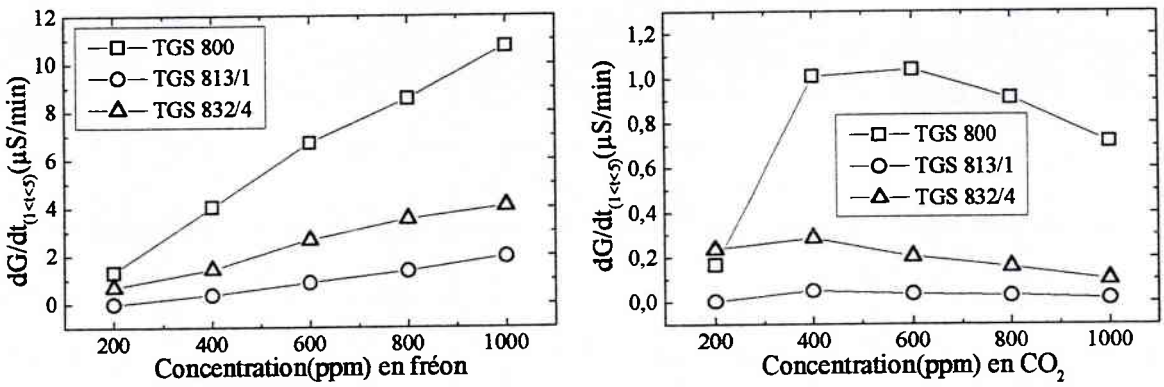
Figure III.31 : Comparaison des valeurs stabilisées en conductance sous différents mélanges pour les trois capteurs.

Par contre pour les mélanges de fréon dans une base de dioxyde de carbone (Figure III.31b), les trois capteurs présentent une augmentation de la conductance avec l'augmentation de la concentration en fréon.

Si on compare les valeurs des conductances pour des mélanges de 1000ppm de dioxyde de carbone avec 1000ppm de fréon, on note que les valeurs des conductances sont sensiblement les mêmes dans les deux cas pour le TGS 800 et le TGS 813, alors que pour le TGS 832, cette valeur est plus faible dans le cas de l'introduction du fréon dans le dioxyde de carbone.

III.3.3. Comparaison des pentes

Nous nous intéressons enfin à la pente de la réponse des capteurs obtenue à partir de la conductance. Là encore, la variation de la pente du TGS 800 sous fréon pur est la plus significative (Figure III.32a). Sous dioxyde de carbone (Figure III.32b), il faut que la concentration soit supérieure à 200ppm de ce gaz pour constater une modification de la pente des capteurs TGS 800 et TGS 832. Le capteur TGS 813, lui, ne présente qu'une très faible pente.



a) b)

Figure III.32 : Pentes des conductances sous fréon et sous dioxyde de carbone pour les trois capteurs TGS.

Dans le cas des mélanges de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon, les variations de la pente les plus significatives sont celles des capteurs TGS 800 et TGS 832 qui sont à peu près identiques alors qu'elle est quasiment nulle pour le TGS 813. Les capteurs

TGS 800 et TGS 832 présentent donc une pente fonction de la concentration de dioxyde de carbone.

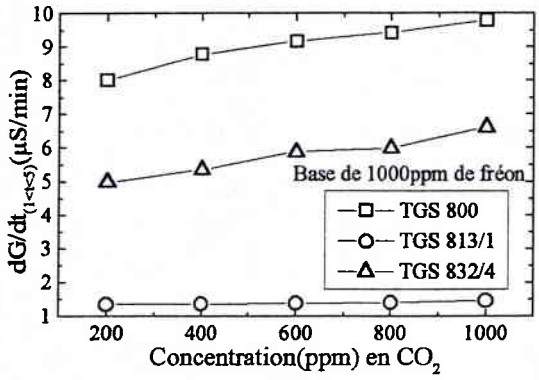


Figure III.33 : Variation de la pentes de la conductance pour différentes concentrations de dioxyde de carbone dans une base de 1000ppm de fréon.

Pour ce qui est du mélange de fréon dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone, nous observons que tous les capteurs présentent un augmentation de la pente de la conductance en fonction de la concentration. Cependant pour le capteur TGS 800, la pente est encore la plus significative et supérieure à celle du TGS 832, dédié à ce gaz.

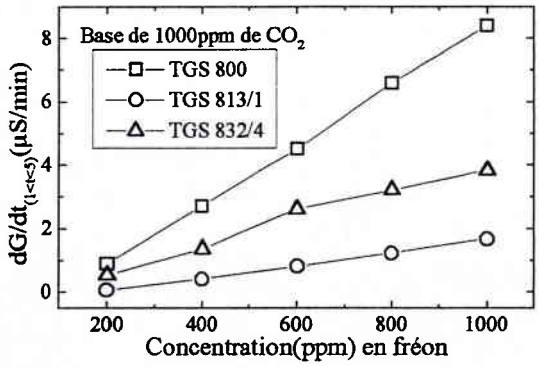


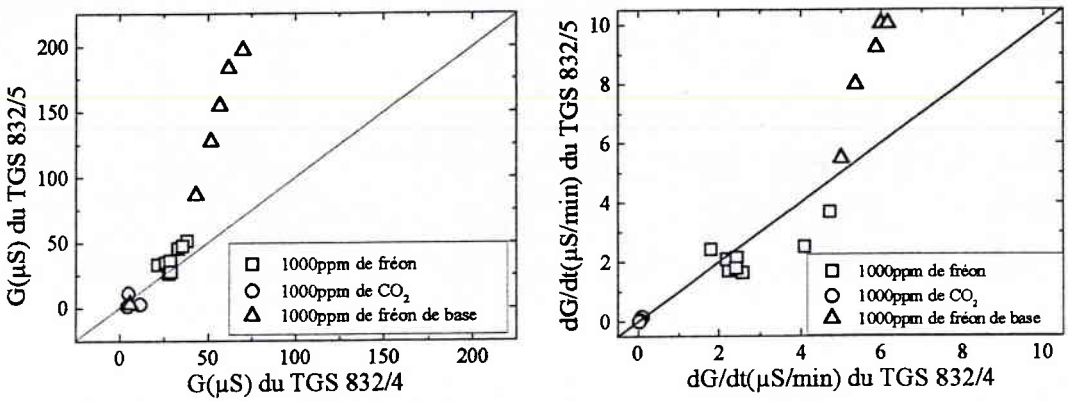
Figure III.34 : Variation de la pentes de la conductance pour différentes concentrations de fréon dans une base de 1000ppm de dioxyde de carbone.

III.3.4. Etude de paires de capteurs identiques

Afin d'étudier la reproductibilité de réponse des capteurs, nous comparons des paires de capteurs de même type.

III.3.4.1. Capteurs type TGS 832

La Figure III.35a présente le comportement de la conductance du TGS 832/4 en fonction du comportement de la conductance du TGS 832/5 pour des concentrations de 1000ppm de fréon, de dioxyde de carbone et 1000ppm de fréon de base. Les deux capteurs présentent des réponses similaires sous fréon et sous dioxyde de carbone. Seule la réponse aux mélanges diffère. Cette représentation confirme la séparation des réponses aux différents gaz et mélanges.



(a) (b)

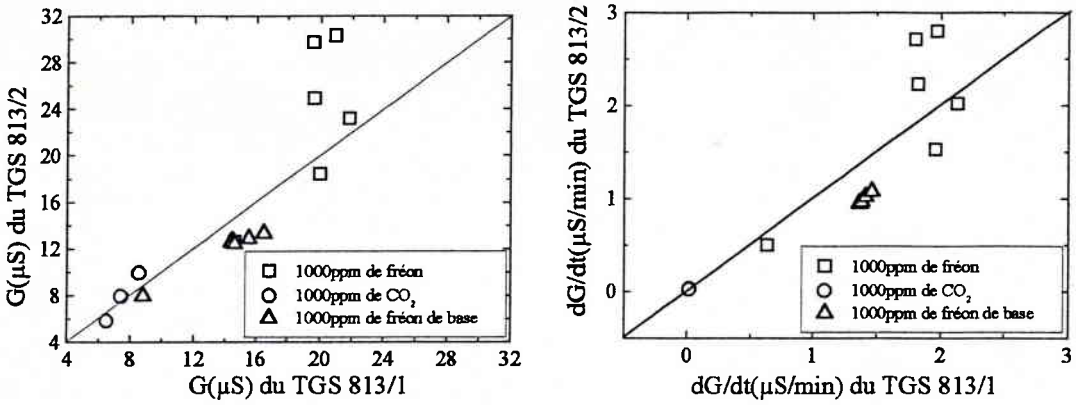
Figure III.35 : Comportement de la conductance (a) et de la pente de la conductance (b) des deux TGS 832 pour les différents gaz étudiés.

Le comportement de la pente de la conductance (Figure III.35b) montre une plus grande similarité dans les valeurs sauf pour les mélanges. Nous notons aussi qu'il existe une meilleure séparation entre le dioxyde de carbone et le fréon et que le nuage de points sous fréon est plus étalé.

III.3.4.2. Capteurs type TGS 813

La Figure III.36a présente le comportement de la conductance du capteur TGS 813/1 en fonction du capteur TGS 813/2 pour les gaz testés. Il apparaît clairement trois groupes constitués par les trois gaz. De plus les deux capteurs ont des réponses proches sous dioxyde de carbone et sous mélange mais présentent des différences sous fréon.

Les pentes sont comparables pour les deux capteurs (Figure III.36b). La pente obtenue sous dioxyde de carbone est très représentative de la non réponse à ce gaz et une séparation des groupes est obtenue.



(a) **(b)**

Figure III.36 : Comportement de la conductance(a) et de la pente de la conductance (b) des deux TGS 813 pour les différents gaz étudiés.

Cette représentation graphique nous permet de dire que les capteurs appartenant à un type précis présentent des comportements similaires, au niveau des critères étudiés, pour les résultats obtenus sous fréon, dioxyde de carbone et mélanges de ces deux gaz. Néanmoins il apparaît une certaine dispersion au cours du temps que nous étudierons.

III.3.5. Représentation statistique

L'étude de la représentation statistique au cours du temps de la réponse des capteurs pour les différentes concentrations de fréon étudiées montre, comme nous l'avons vu sur les figures précédentes, que c'est avec ce gaz que nous observons la plus grande dispersion des valeurs.

La Figure III.37 présente l'étude de la conductance. Nous notons que dans le cas du capteur type TGS 832, il existe un plus grand étalement des données même si on peut observer une variation de la valeur moyenne d'une concentration à l'autre. Ce phénomène d'étalement des réponses pour une même concentration de fréon est moins présent pour les deux autres types de capteur. On distingue de plus une valeur moyenne beaucoup plus prononcée pour chaque concentration de fréon que dans le cas du TGS 832.

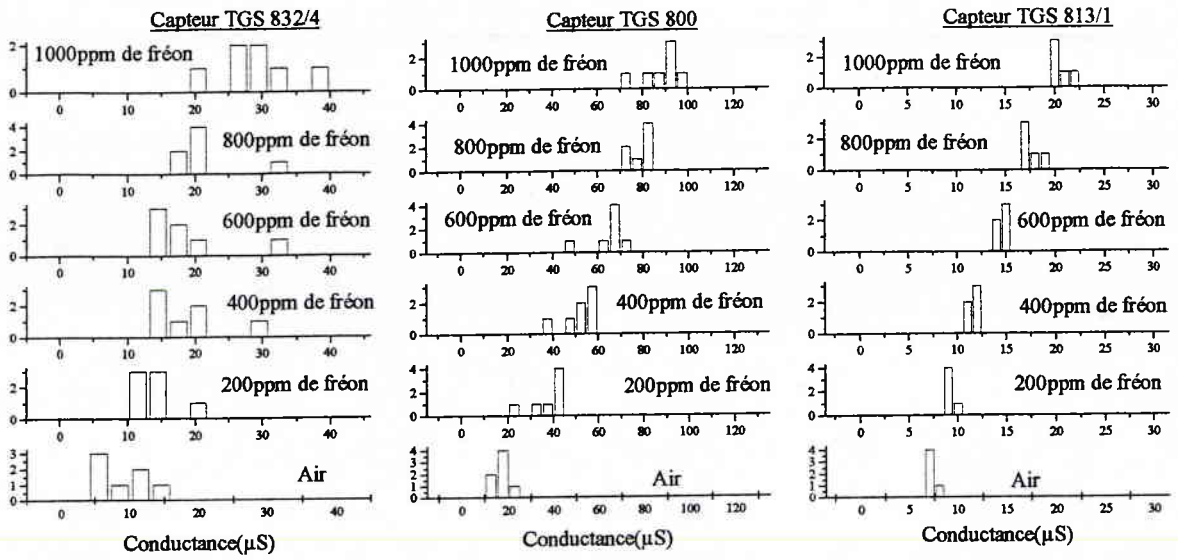


Figure III.37 : Distribution des conductances pour chaque type de capteur par rapport au fréon.

Les variations de la pente de la conductance pour différentes concentrations de fréon en fonction des trois types de capteurs sont présentées Figure III.38. Nous y notons une dispersion beaucoup moins importante pour le TGS 832. Ce critère paraît plus précis que la valeur stabilisée de la conductance même pour le TGS 800 dont les résultats étaient corrects en conductance. Par conséquent, pour les trois types de capteurs, les différences de pente entre les concentrations en fréon sont beaucoup plus prononcées et permettraient presque de faire une détermination de la concentration.

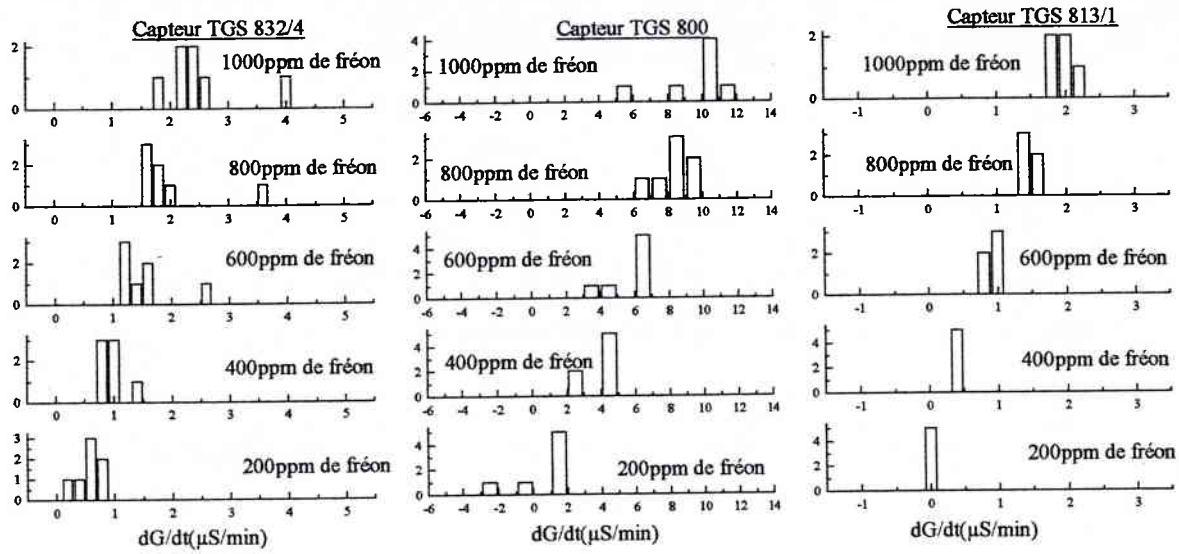


Figure III.38 : Distribution des pentes de la conductance pour chaque type de capteur par rapport au fréon.

Cette étude montre la difficulté de déterminer avec certitude la concentration en fréon, et donc de faire une mesure quantitative directe. En effet, bien que présentant une valeur moyenne variant avec la concentration, le comportement des capteurs face au fréon offre une trop grande dispersion de la réponse pour chaque concentration. Cette dispersion est plus importante pour la conductance stabilisée que pour la pente de la conductance.

III.4. Conclusion

La caractérisation de chaque type de capteur a mis en évidence les particularités de chacun d'eux vis-à-vis des "trois" gaz. Les trois capteurs affichent une réponse notable au fréon. Cependant le TGS 832, dédié à ce gaz, n'est pas celui qui offre les plus fortes variations. Les trois types de capteurs présentent une augmentation de la conductance en fonction de la concentration de ce gaz, comportement qui caractérise la réponse d'un gaz réducteur sur une couche d'oxyde métallique semi-conducteur de type n. Le capteur type TGS 813 montre une valeur limite haute en ce qui concerne la concentration détectable de fréon, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres capteurs.

Nous avons observé l'absence de réponse du TGS 813 pour le dioxyde de carbone quelle que soit la concentration de celui-ci alors que le TGS 800 et le TGS 832 affichaient des variations opposées à celles observées sous fréon. Les seuils de détection au dioxyde de carbone pour ces deux derniers capteurs sont identiques (400ppm), leur réponse présente un pic caractéristique du dioxyde de carbone. Les variations de conductance du TGS 800 restent supérieures à celles du TGS 832, comme c'était le cas pour le fréon.

Le comportement des capteurs sous un mélange de ces deux gaz entraîne une séparation en deux groupes. Le premier est composé des TGS 800 et 832 puisque nous notons une modification qui n'est pas celle que nous escomptions lorsque l'on ajoute du dioxyde de carbone dans une base de fréon. En effet au lieu de constater une diminution de la conductance pour une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone, nous observons le contraire. Ceci est certainement dû à une réaction chimique en surface avec le premier gaz entraînant cette variation caractéristique du second gaz. Pour le TGS 813 composant le second groupe de capteurs, seules les variations de la concentration en fréon sont perceptibles pour les expositions à des mélanges.

La réponse stabilisée des capteurs n'a pu être mesurée qu'après une exposition d'au moins une heure. Au vu de ce temps élevé, nous nous sommes intéressés au comportement dynamique des capteurs au moment de l'introduction des gaz. La pente de la conductance, calculée à partir de la réponse mesurée pendant les cinq premières minutes, présente des variations différentes selon le gaz et en fonction de sa concentration et donc offre une possibilité de détection plus rapide.

Néanmoins le problème qui se pose à l'heure actuelle est le phénomène de dérive rencontré sur les réponses des capteurs aussi bien pour la conductance que pour la pente. Ceci implique qu'il n'est pas possible de créer une courbe caractéristique à partir de laquelle nous obtiendrions la valeur de la concentration. Nous avons donc un manque de fiabilité des capteurs pour les valeurs de la réponse.

Une analyse graphique et statistique a mis en évidence d'une part des comportements identiques des capteurs de même type pour les gaz testés, et d'autre part la dispersion des données qui confirme la présence de dérive à long terme de la réponse des capteurs. De plus, le chevauchement des intervalles de réponse pour différentes concentrations d'un même gaz ne permettra pas de faire une détermination directe de la concentration.

IV. ANALYSE D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE CONDITIONNEE

IV.1. Introduction

Les caractérisations effectuées dans les deux chapitres précédents ont montré que chaque type de capteur présentait des sensibilités différentes selon les gaz. Cet inconvénient apparent peut devenir un atout si la combinaison des informations apportées par chaque capteur, regroupé en matrice virtuelle, permet d'obtenir une information globale plus pertinente, c'est-à-dire la reconnaissance efficace de la composition du mélange de gaz analysé.

L'objectif de ce chapitre est de montrer que l'utilisation de méthodes de traitement de l'information multiple, ici l'analyse de données, permet d'envisager le développement de capteurs matriciels suffisamment fiables pour des applications hors laboratoire.

La caractérisation des capteurs ayant généré de grands tableaux de données issus des expériences, il nous a semblé intéressant de choisir l'analyse multidimensionnelle pour exploiter globalement a posteriori ces résultats.

Certaines méthodes d'analyse multidimensionnelle telles que l'analyse en composantes principales, l'analyse factorielle des correspondances sont principalement descriptives c'est-à-dire que l'on cherche à mettre en évidence certains groupements qui se dégagent naturellement des données.

Par contre en analyse factorielle discriminante, on connaît au départ les groupes et on recherche si certaines variables permettent de retrouver l'appartenance à ces groupes.

Dans ce qui suit, nous présentons le principe des deux méthodes, l'analyse en composantes principales et l'analyse factorielle discriminante que nous avons utilisées pour le traitement de nos tableaux de données.

Dans le paragraphe IV.3., nous validons le choix des critères, la pente de la conductance et la conductance stabilisée à l'aide de l'analyse factorielle discriminante pour chacun des différents capteurs utilisés. Nous présentons aussi le résultat de cette analyse sur la conductance fractionnelle relative, critère proposé dans la littérature comme améliorant les résultats.

Dans le paragraphe IV.4., nous utilisons l'analyse en composantes principales sur la matrice virtuelle constituée des cinq capteurs aussi bien sur la pente que sur la conductance stabilisée avant d'appliquer l'analyse factorielle discriminante pour déterminer le pouvoir discriminant de la matrice ainsi constituée.

IV.2. Principe des méthodes utilisées

IV.2.1. Analyse en composantes principales (ACP)

On dispose d'un tableau rectangulaire de valeurs numériques composé de n lignes : les expériences ou, plus généralement, les individus, et de p colonnes : les capteurs, ou plus généralement les variables. On se place dans l'espace $\mathbb{R}^p$ où les points représentent les individus dont les composantes sont les variables. Les dimensions n et p sont telles que l'on ne peut interpréter directement les tableaux.

Ainsi on cherche à "voir" le nuage de points dans $\mathbb{R}^p$ par sa projection dans un sous-espace de plus faibles dimensions (2 ou 3) tel que cette vision représente au mieux la distribution des points du vrai nuage.

Soit l'exemple de la Figure IV.1 où p=2 et n=6. Considérons les axes f_1 et f'_1. Projetons les 6 points sur les axes du sous-espace de dimension 1, f_1 ou f'_1.

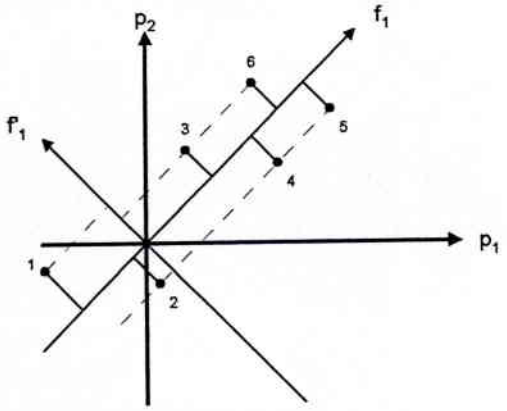
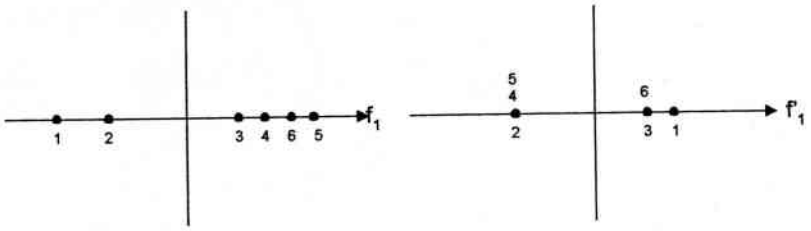


Figure IV.1

Les Figures IV.2a et IV.2b représentent ces projections.



(a) axe f_1 **(b) axe f'_1**

Figure IV.2

Il semble évident que la représentation de la distribution des points sur l'axe f_1 (Figure IV.2a) est plus conforme à la réalité que la distribution de la Figure IV.2b. L'objectif de l'ACP est de projeter dans $\mathbb{R}^2$ le nuage de points définis dans $\mathbb{R}^p$ avec un minimum de déformation.

Soit x_{ij} la valeur prise par la $j^{ème}$ variable de l'individu i.

-x_{0j} le vecteur colonne des n individus de la variable j

-x_{iv} le vecteur ligne des p variables de l'individu i

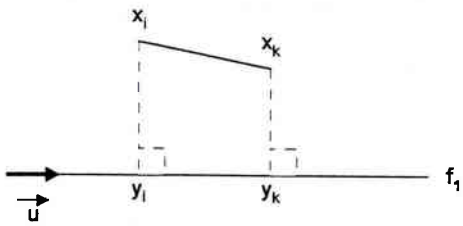
-$X=(x_{01},x_{02},\ldots,x_{0p})=(x_{1v},x_{2v},\ldots,x_{nv})$

Nous nous plaçons dans un espace euclidien, la distance entre deux individus x_i et x_k caractérise leur ressemblance :

$$d^2(x_i,x_k)=\sum_{j=1}^{p}(x_{ij}-x_{kj})^2=(x_{kv}-x_{iv})'(x_{kv}-x_{iv})$$

Nous cherchons un axe f_1 de composantes $\vec{u}$ tel que les distances entre les projections des points individus mesurés sur cette droite soient le plus proche possible des distances définies dans $\mathbb{R}^p$.

$$d^2(y_i,y_k)=\sum_{j=1}^{p}u_j(x_{ij}-x_{kj})$$



On désire qu'en moyenne les longueurs des projections soient maximales de façon que le nuage soit le moins déformé possible d'où $S^2=\sum_{i,k}^{n}d^2(x_i,x_k)=\sum_{i,k}u'(x_{kv}-x_{iv})(x_{kv}-x_{iv})'u$ doit être maximum.

$\sum_{i,k}u'(x_{kv}-x_{iv})(x_{kv}-x_{iv})'u$ est à un facteur près la matrice de variance-covariance V de X.

On montre que S^2 est maximum pour la plus grande valeur propre λ_1 de V. Les cosinus directeurs u_l de f_1 sont donnés par le vecteur propre de V associé à cette plus grande valeur propre.

De même, on montre que l'espace à 2 dimensions, f_1 orthogonal à f_2, qui ajuste le mieux le nuage est donné par les composantes du vecteur propre de V associé à la deuxième plus grande valeur propre, et ainsi de suite.

Les coordonnées d'un point individu de $\mathbb{R}^p$ sur l'axe factoriel f_q de cosinus directeur u_q sont : $u'_q x_{iv}$

La somme des valeurs propres $\sum_{l=1}^{p} \lambda_l = 1$. La contribution d'une valeur propre λ_l donne une idée du pourcentage de bonne information supportée par cet axe.

En pratique, on effectue au préalable de l'analyse, une transformation sur les variables x_{ij} de telle façon que le nuage des individus soit centré à l'origine et que les variables aient le même poids quelle que soit leur variance : $\upsilon_{ij} = \frac{x_{ij} - x_{mj}}{\sqrt{\sigma}}; x_{mj} = \frac{1}{n}\sum_{1}^{n} x_{ij}; \sigma = \frac{1}{n}\sum_{1}^{n}(x_{ij} - x_{mj})^2$

IV.2.2. Analyse factorielle discriminante (AFD)

L'objectif de cette méthode est de s'assurer que l'ensemble des valeurs caractérisant les individus permet une bonne séparation des différents groupes et définit une fonction discriminante d'affectation.

Un certain nombre de travaux sur les capteurs de gaz présentent des résultats à l'aide de l'analyse en composantes principales. A notre connaissance, l'analyse factorielle discriminante n'a pas été que très peu utilisée jusqu'ici pour valoriser les résultats de matrice de capteurs.

Si l'analyse en composantes principales permet de visualiser les résultats d'expériences en vue d'aider à leur interprétation, par contre cette méthode n'est pas adaptée pour envisager l'exploitation de matrice de capteurs. En effet, au niveau exploitation la problématique est :

"après une phase d'apprentissage de la matrice de capteurs qui sert à construire une fonction de discrimination, peut-on utiliser ce capteur "intelligent" pour reconnaître la présence de gaz et les identifier?"

A partir des expériences réalisées, l'analyse factorielle discriminante permet de donner des éléments de réponse potentielle à cette question, en visualisant les individus (expériences) sur le plan discriminant et en indiquant un pourcentage d'expériences bien classées.

IV.2.2.1. Principe de l'analyse factorielle discriminante [81]

Comme pour l'analyse en composantes principales (ACP), les points individus sont repérés dans l'espace $\mathbb{R}^p$. En ACP, l'objectif était de trouver une visualisation des individus aussi

proche que possible de la distribution originale du nuage de points, en AFD chaque individu appartient à une classe définie a priori et nous recherchons un ou plusieurs plans discriminants qui différencie le plus possible, en classes disjointes, les concentrations d'individus similaires. Par hypothèse la distribution des points dans $\mathbb{R}^p$ étant non homogène, nous recherchons à regrouper des points en classes de telle sorte que :

- les classes soient les plus différentes (éloignées) les unes des autres,
- les points (individus) appartenant à une classe définie a priori soient les plus concentrés (similaires) que possible.

Soit un tableau X d'élément x_{ij} où les expériences (individus) x_i composent les lignes et les résultats de mesure de capteurs sont définis en colonnes (nous supposons que les éléments x_{ij} sont des variables centrées réduites). Chaque individu se repère à une classe k (composition de gaz) connue a priori.

Soit également C_l une classe l (l=1 à k) de cardinal n_l= Card C_l. En utilisant la notation définie pour l'ACP, nous avons le centre de gravité g_l d'une classe C_l est :

$$g_l = \frac{1}{n_l} \sum_{i \in C_l}^{n_l} x_{iv}$$

tandis que l'inertie intra-classe est : $T_l = \frac{1}{n_l} \sum_{i \in C_l}^{n_l} (x_{iv} - g_l)'(x_{iv} - g_l)$

La variance totale intra-classe qui représente la dispersion des individus autour du centre de gravité de leur classe est :

$$W = \sum_{l=1}^{k} T_l$$

tandis que

$$B = \sum_{l=1}^{k} n_l g_l' g_l$$

représente la variance totale inter-classe qui correspond à la dispersion des centres de gravités autour de l'origine. D'après le théorème de Huygens la variance totale du nuage global est :

$$V = W + B$$

Nous devons trouver l'axe factoriel, c'est à dire la forme linéaire u_j qui discrimine au mieux l'ensemble des classes C_l d'individus.

Cette discrimination sera d'autant plus aisée que ces classes seront distinctes (variances inter-classe grande) et que les individus d'une même classe seront proches (variance intra-classe faible).

Le premier axe factoriel discriminant u_1 sera l'élément u qui rend maximum l'expression

$$H(u) = \frac{u'Bu}{u'Wu} \qquad \text{ou} \frac{u'Bu}{u'Vu}$$

On montre que le premier axe factoriel discriminant u_1 est le vecteur propre de $V^{-1}B$ correspondant à la plus grande valeur propre λ_1. Le vecteur propre de $V^{-1}B$ relatif à la valeur propre $\lambda_2<\lambda_1$ constitue le deuxième axe discriminant et ainsi de suite.

En conclusion faire une analyse factorielle discriminante descriptive revient à effectuer une analyse en composantes principales sur le nuage des centres de gravités des k classes.

La règle d'affectation des individus x_q à une classe C_l sera :

$$\underset{l}{\text{Min}}\ C_l = \left\{ d^2\left(x_q, g_l\right) \right\}, l=1..k$$

Dans notre cas k=3 donc les deux axes discriminants forment un plan qui passe par les trois centres de gravités.

IV.2.3. Le logiciel utilisé

Nous avons utilisé un logiciel développé par Thierry FAHMY et nommé "xlSTAT". Ce programme regroupe un ensemble d'outils utiles pour l'analyse des données dont une partie est dédiée à l'analyse factorielle discriminante et une autre est dédiée à l'analyse en composantes principales.

IV.3. Analyse à l'aide des critères les plus représentatifs

Dans ce paragraphe[c)], nous étudions le pouvoir discriminant des critères ayant présenté les meilleurs comportements dans les chapitres précédents : la pente de la conductance et la conductance de la valeur stabilisée.

[c)] Nous tenons à remercier ici Mr NADIF, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour les discussions fructueuses concernant cet aspect.

IV.3.1. Tableau de données

Avant d'utiliser l'analyse factorielle discriminante, il est nécessaire d'organiser les données sous forme de matrice (Tableau IV.1). Les éléments de cette matrice sont déterminés de la manière suivante :

- les lignes représentent les expériences qui sont les individus
- les colonnes correspondent aux valeurs obtenues pour différents gaz et différentes concentrations.

La première ligne, par exemple, correspond à une journée de mesures dans laquelle chaque expérience peut être considérée comme un élément indépendant. En effet deux mesures sont séparées par une purge du système expérimental pour obtenir un retour à la valeur initiale. Les données contenues dans cette matrice seront la pente de la conductance ou la conductance stabilisée et nous aurons autant de matrices que de capteurs.

TGS832-4	Pente de la conductance					
	200ppm	400ppm	600ppm	800ppm	1000ppm	Gaz
07-mars	3,27	7,26	10,08	9,31	12,88	Fréon
11-mars	1,7	5,08	7,79	11,92	19,43	Fréon
...	...	...	...	...	...	...
03-avr	0,2374	0,2863	0,2053	0,1567	0,1031	CO2
12-mai	0,403	0,4852	0,3191	0,1793	0,0494	CO2
...	...	...	...	...	...	...
07-avr	1,973	0,34	0,802	0,126	0,551	Mélange
08-avr	4,007	3,63	0,637	0,983	1,373	Mélange
...	...	...	...	...	...	...

Tableau IV.1 : Exemple d'une matrice récapitulative des expériences.

Une colonne supplémentaire contient le type de gaz défini a priori. Ceci permet de valider ou non le classement proposé.

BU METZ

IV.3.2. Etude des pentes par type de capteurs

Avant de faire une analyse factorielle discriminante sur les valeurs stabilisées de la réponse des capteurs, nous étudierons les différentes pentes obtenues dans les cinq premières minutes de la mesure, car ce critère permet de faire une première hypothèse, en cinq minutes, sur la nature du gaz présent.

De la Figure IV.3 à la Figure IV.5, nous avons représenté les résultats graphiques de l'analyse factorielle discriminante appliquée aux pentes de la conductance pour les trois types de capteurs utilisés dans notre étude. Nous y notons que pour les capteurs TGS 832 nous avons un léger regroupement des mélanges avec le fréon pur ou avec le dioxyde de carbone pur. Ce n'est pas le cas pour les autres capteurs où chacun des groupes définis a priori se distingue des deux autres.

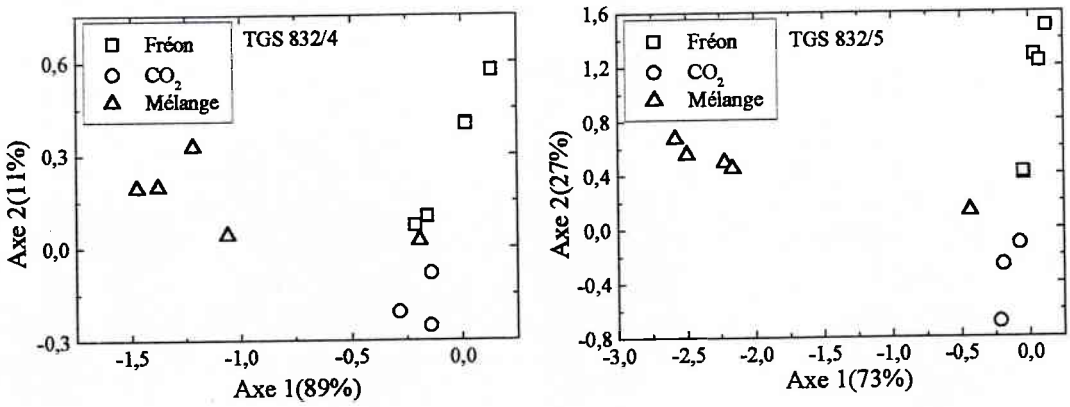


Figure IV.3 : AFD sur les pentes de la conductance des capteurs TGS 832.

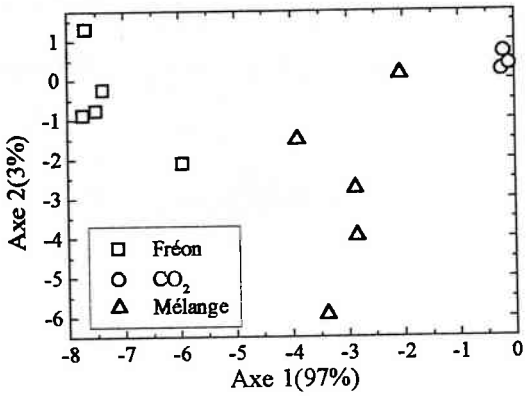


Figure IV.4 : AFD sur les pentes de la conductance du capteur TGS 800.

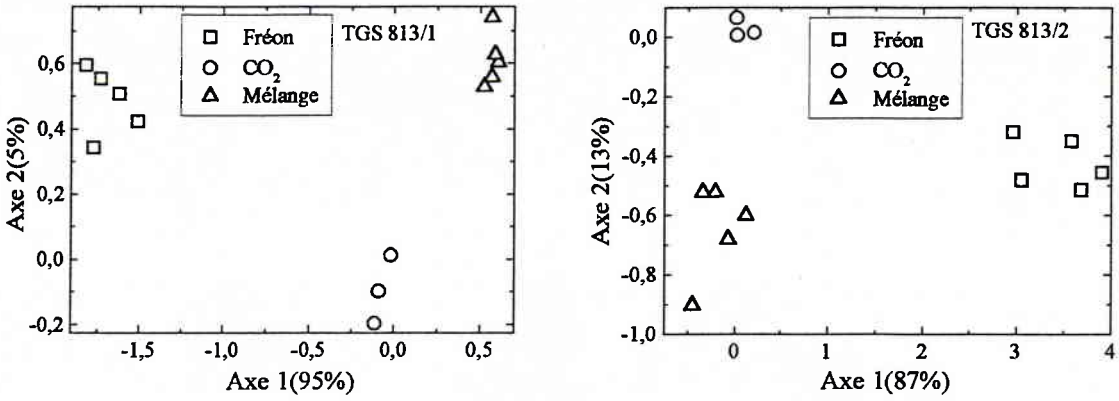


Figure IV.5 : AFD sur les pentes de la conductance des capteurs TGS 813.

La séparation des trois groupes (Tableau IV.2) est confirmée par le pourcentage de bien classés a posteriori qui est de 100% dans tous les cas sauf pour les capteurs TGS 832 où nous avons quelques individus qui ont été reclassés des mélanges vers le dioxyde de carbone.

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*	*Mélange vers*
CO_2	100%	0	20%
Fréon	0	100%	0
Mélange	0	0	80%

Tableau IV.2 : Reclassement a posteriori pour les capteurs TGS 832.

Ces résultats ajoutés à la meilleure séparation des données constatée dans les chapitres précédents confirment le choix de la pente de la conductance comme critère représentatif de la nature du gaz dans les cinq premières minutes.

IV.3.3. Etude des conductances stabilisées par type de capteurs

Les Figure IV.6 à Figure IV.8 présentent les résultats graphiques de l'analyse factorielle discriminante appliquée à la conductance stabilisée des trois types de capteurs. L'observation de ces résultats montrent une nette séparation entre les différents gaz quel que soit le capteur utilisé.

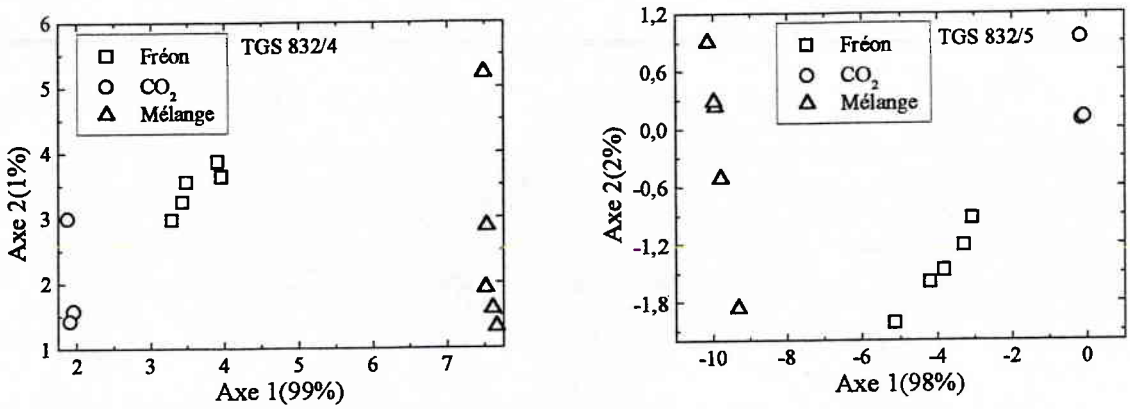


Figure IV.6 : AFD sur les valeurs de la conductance stabilisée pour les capteurs TGS 832.

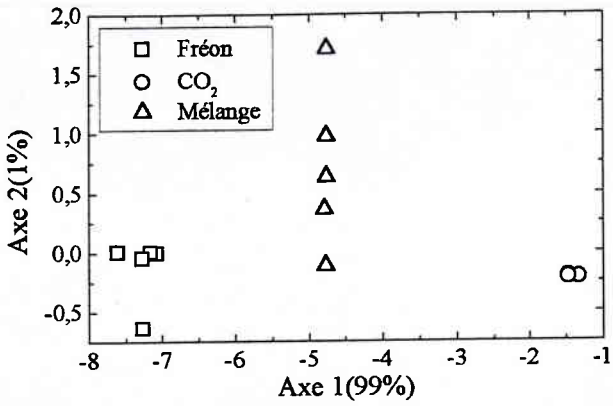


Figure IV.7 : AFD sur les valeurs de la conductance stabilisée pour le capteur TGS 800.

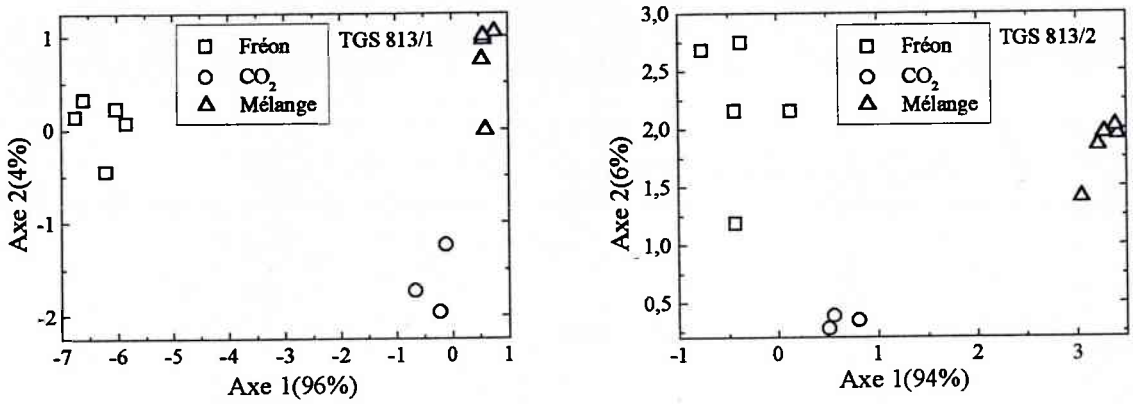


Figure IV.8 : AFD sur les valeurs de la conductance stabilisée pour les capteurs TGS 813.

Le pourcentage de bien classés a posteriori est égal à 100% pour l'ensemble des gaz et des capteurs (Tableau IV.3) et confirme donc la présence de trois classes définies par le fréon, le dioxyde de carbone et les mélanges de ces deux gaz dans l'air.

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*	*Mélange vers*
CO_2	100%	0	0
Fréon	0	100%	0
Mélange	0	0	100%

Tableau IV.3 : Reclassement a posteriori pour les trois types de capteurs.

Au vue de l'utilisation fréquente dans la littérature de la conductance fractionnelle relative $\frac{(G_{GAZ} - G_{AIR})}{G_{AIR}}$, nous avons étudié aussi ce critère. Les Figures IV.9 à IV.11 montrent les représentations graphiques de l'analyse factorielle discriminante appliquée à ce critère pour les cinq capteurs étudiés. Il n'a pas été possible d'obtenir des résultats aussi satisfaisants qu'avec les critères que nous avons choisis puisque nous voyons que les classes ne sont pas toutes distinctes.

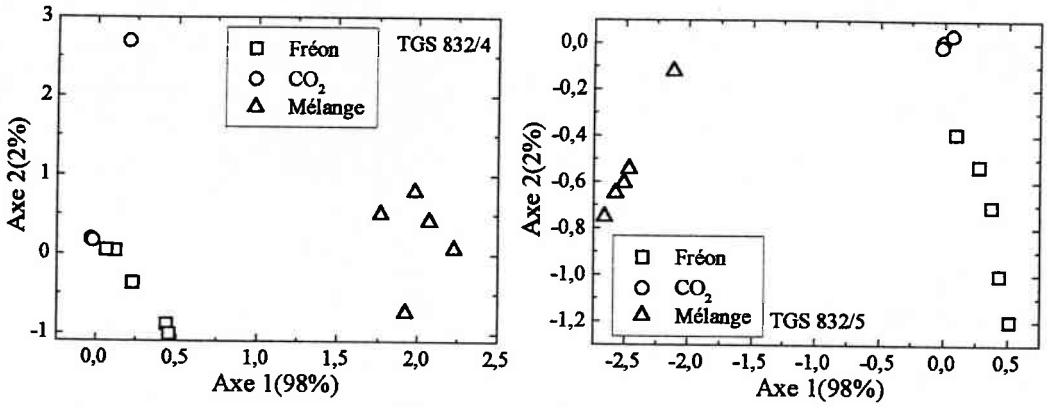


Figure IV.9 : AFD sur la conductance fractionnelle relative pour les capteurs TGS 832.

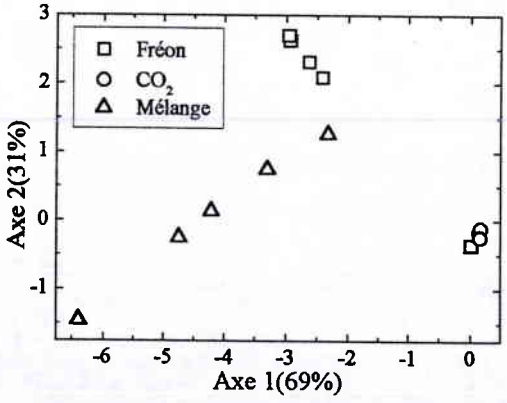


Figure IV.10 : AFD sur la conductance fractionnelle relative pour le capteur TGS 800.

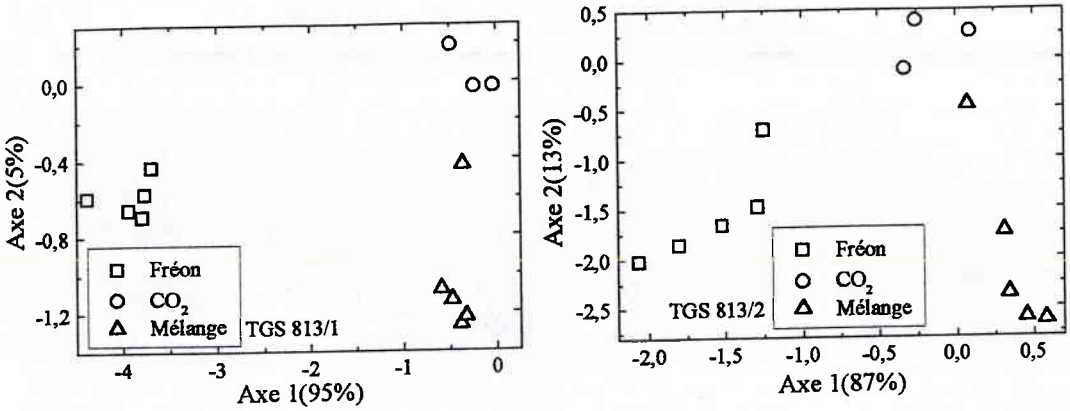


Figure IV.11 : AFD sur la conductance fractionnelle relative pour les capteurs TGS 813.

Nous constatons que le pourcentage de bien classés n'est pas de 100% pour les trois gaz, comme cela était le cas avec la conductance stabilisée, mais une partie des réponses au fréon et au mélange se trouve reclassée dans l'un des deux autres groupes de gaz pour les cinq capteurs étudiés (Tableau IV.4). Nous expliquons ce comportement par la dérive de la valeur de la réponse à l'air qui induit une erreur dans les données ainsi modifiées.

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*	*Mélange vers*
CO_2	100%	20%	Soit 20%
Fréon	0	80%	Soit 20%
Mélange	0	0	80%

Tableau IV.4 : Reclassement a posteriori pour lors de l'utilisation de la conductance fractionnelle relative.

L'analyse factorielle discriminante appliquée aux valeurs de la conductance stabilisée confirme le bon comportement de la conductance stabilisée constaté dans les chapitres précédents. D'autre part, l'ordre d'introduction des gaz dans le cas des mélanges n'influe pas sur le résultat. L'utilisation de la conductance fractionnelle relative offre un moins bon résultat que la conductance stabilisée.

IV.4. Détermination du gaz présent par matrice virtuelle de capteurs de différents types

Nous regroupons maintenant l'ensemble des résultats obtenus pour chaque capteur et étudions le pouvoir séparateur de la matrice virtuelle ainsi constituée. Nous ferons dans un

premier temps une synthèse des données à l'aide de l'analyse en composantes principales avant d'appliquer l'analyse factorielle discriminante à ces mêmes expériences.

IV.4.1. Nouvelle matrice

La matrice finale (Tableau IV.5) comporte désormais comme individus les valeurs de la conductance stabilisée ou de la pente de la conductance pour les différentes concentrations et les différents gaz testés. Les colonnes représentent les cinq capteurs étudiés auxquelles s'ajoutent une colonne contenant le type de gaz utilisé a priori. Cette colonne ne servira que pour définir les classes a priori dans l'analyse factorielle discriminante.

Dans le Tableau IV.5, nous présentons un exemple de cette matrice. Le premier individu correspondant à "mesure 1" représente, par exemple, la pente de la conductance obtenue sous 200ppm de fréon dans l'air et ceci pour les cinq capteurs utilisés. Chaque valeur est indépendante, d'une part parce que les capteurs n'ont pas été testés en même temps et, d'autre part, parce qu'entre chaque concentration nous avons pris soin de purger le système expérimental.

	TGS 800	TGS 813/1	TGS 813/2	TGS 832/4	TGS 832/5	Gaz
Mesure 1	1,13E-01	8,99E-03	8,72E-03	1,34E-02	8,65E-03	Fréon
Mesure 2	8,99E-02	1,22E-02	1,16E-02	1,64E-02	1,14E-02	Fréon
...	...	...	...	...	...	...
Mesure 1	2,20E-02	8,00E-03	8,40E-03	7,96E-03	1,61E-02	CO2
Mesure 2	1,78E-02	8,72E-03	9,36E-03	6,64E-03	1,45E-02	CO2
...	...	...	...	...	...	...
Mesure 1	3,68E-02	8,85E-03	8,53E-03	3,76E-02	4,79E-02	Mélange
Mesure 2	1,12E-02	8,08E-03	6,78E-03	6,00E-03	1,33E-02	Mélange
...	...	...	...	...	...	...

Tableau IV.5 : Exemple de matrice contenant l'ensemble des capteurs.

Les valeurs contenues dans cette matrice seront soit la pente de la conductance soit la conductance.

IV.4.2. Visualisation de l'ensemble des données

Nous présentons les résultats de l'analyse en composantes principales d'abord sur la matrice contenant les pentes de la conductance ensuite sur la matrice contenant les pentes de la conductance et les conductances stabilisées.

Cette analyse permet de faire une synthèse de l'ensemble des données et d'avoir une représentation graphique dans un plan à deux dimensions au lieu d'un espace à cinq ou dix dimensions.

IV.4.2.1. Analyse en composantes principales appliquées aux pentes de la conductance

La Figure IV.12 montre la représentation graphique des données dans le nouvel espace obtenu par l'analyse en composantes principales. Elle contient 93% de l'information qui se trouvait dans la matrice de départ et par conséquent contient la majeure partie de l'information utile. Cette synthèse fait apparaître la présence de groupes, sans toutefois séparer distinctement les données des trois gaz. En effet nous constatons qu'au niveau des représentations du dioxyde de carbone, il existe aussi des données du fréon et des données du mélange. D'autre part les nuages de points s'étalent relativement. Nous avons constaté que l'étalement de ces nuages est fonction de la concentration en fréon : plus la concentration en fréon sera forte plus la distinction entre les groupes sera bonne.

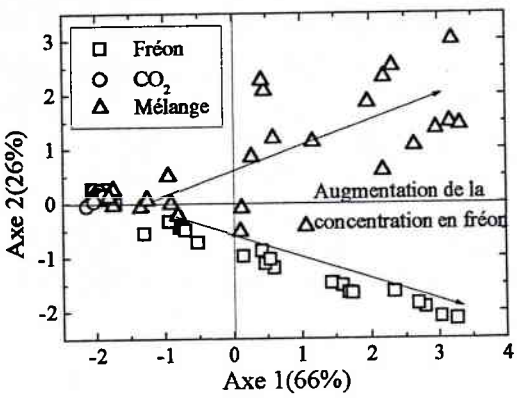


Figure IV.12 : Représentation graphique de l'ACP sur les pentes des capteurs.

D'après le Tableau IV.6 où sont représentés les coefficients de corrélation entre les capteurs déterminés à partir de la matrice des pentes que nous venons d'étudier, nous notons que deux groupes se forment, l'un contenant le capteur type TGS 800 et les capteurs type TGS 813, l'autre contenant les capteurs type TGS 832. Ceci confirme l'existence de comportements identiques pour les capteurs du même type, ce qui avait été constaté dans le chapitre III. La réponse du capteur TGS 800 étant corrélée avec celles des deux capteurs TGS 813, il serait intéressant de le remplacer par un autre type de capteur dont l'apport induirait un troisième groupe de capteurs et par conséquent apporterait des informations supplémentaires.

	TGS800	TGS813/1	TGS 813/2	TGS 832/4	TGS 832/5
TGS800	**1**				
TGS813/1	**0,7271**	**1**			
TGS 813/2	**0,7432**	**0,9232**	**1**		
TGS 832/4	0,3238	0,6247	0,4333	**1**	
TGS 832/5	0,1467	0,5224	0,3075	**0,9132**	**1**

Tableau IV.6 : Matrice de corrélation des pentes pour les cinq capteurs.

L'analyse en composantes principales effectuée sur les pentes des conductance des cinq capteurs fait ressortir l'existence de groupes qui ne correspondent pas nécessairement à la nature d'un gaz et confirme le comportement globalement identique pour des capteurs de même type.

IV.4.2.2. Analyse en composantes principales sur les valeurs de la conductance stabilisée et la pente de la conductance

Nous tenons compte maintenant, dans l'analyse en composantes principales, des pentes de la conductance et des valeurs stabilisées de la conductance pour les cinq capteurs étudiés.

Le graphique de la Figure IV.13 contient 84% de l'information de départ et sera donc une bonne représentation de nos données. Cette diminution de l'information pertinente, bien que la projection sur le plan factoriel soit meilleure que précédemment, s'explique par le fait que nous sommes passés d'un espace $\mathbb{R}^5$ à un espace $\mathbb{R}^{10}$. La mise en commun de deux critères améliore la représentation puisqu'on voit au niveau des données du dioxyde de carbone qu'il n'y

a plus désormais que des données des mélanges. De plus ces données correspondent à de faibles concentrations de fréon et par conséquent à de fortes concentrations en dioxyde de carbone. En effet nous voyons qu'il y a une augmentation de la concentration en fréon lorsqu'on s'éloigne du dioxyde de carbone et donc, proportionnellement, une diminution de ce dernier.

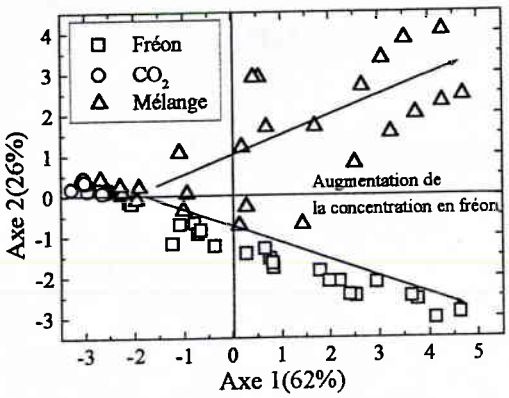


Figure IV.13 : Représentation graphique de l'ACP sur l'ensemble pentes et conductances.

La matrice de corrélation (Tableau IV.7) permet d'établir les liens existant entre les capteurs aussi bien au niveau des pentes de la conductance que des valeurs établies de la conductance. Nous constatons, comme précédemment, la présence de deux groupes constitués d'une part par les capteurs TGS 800 et TGS 813 et d'autre part par les capteurs TGS 832.

	TGS 800	TGS 813/1	TGS 813/2	TGS 832/4	TGS 832/5	Pente TGS 800	Pente TGS 813/1	Pente TGS 813/2	Pente TGS 832/4	Pente TGS 832/5
TGS 800	1									
TGS 813/1	0,6108	1								
TGS 813/2	0,6213	0,8794	1							
TGS 832/4	0,2433	0,5263	0,2716	1						
TGS 832/5	0,1187	0,4610	0,1868	0,8401	1					
Pente du TGS 800	0,9536	0,7096	0,7159	0,2591	0,1502	1				
Pente du TGS 813/1	0,6002	0,9671	0,8274	0,5715	0,5261	0,7271	1			
Pente du TGS 813/2	0,6195	0,9161	0,9597	0,3847	0,3180	0,7432	0,9232	1		
Pente du TGS 832/4	0,2861	0,5570	0,3096	0,9759	0,8607	0,3238	0,6247	0,4333	1	
Pente du TGS 832/5	0,1054	0,4488	0,1728	0,8888	0,9797	0,1467	0,5224	0,3075	0,9132	1

Tableau IV.7 : Matrice de corrélation.

La mise en commun des pentes et des conductances a amélioré le regroupement des données. Malgré cela nous ne distinguons pas correctement les trois groupes associés aux

trois gaz. De plus l'analyse en composantes principales ne permet pas d'extraire de règles décisionnelles. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier cette matrice à l'aide de l'analyse factorielle discriminante.

IV.4.3. Analyse factorielle discriminante appliquée à la matrice de capteurs

Comme précédemment, nous effectuons cette analyse sur les pentes de la conductance, avant de l'appliquer à la conductance stabilisée seule puis à la mise en commun des deux critères.

IV.4.3.1. Etude des pentes de la conductance

Afin de voir s'il est possible de faire une détermination rapide des gaz, c'est-à-dire dans les cinq premières minutes, nous réalisons une analyse factorielle discriminante sur la matrice regroupant les pentes des conductances des différents capteurs.

La Figure IV.14 donne une représentation des individus dans le nouvel espace. Nous y observons les trois groupes mais nous ne pouvons pas visualiser une nette séparation entre eux puisque le groupe constitué des données du dioxyde de carbone contient aussi des données du fréon et du mélange. Ceci est confirmé par le pourcentage de bien classés a posteriori (Tableau IV.8).

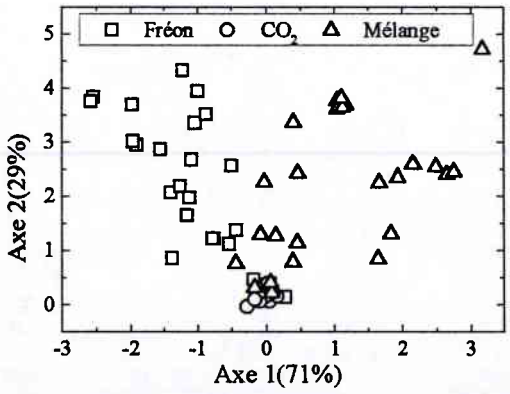


Figure IV.14 : AFD sur les pentes de la conductance.

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*	*Mélange vers*
CO_2	100%	20%	32%
Fréon	0	80%	4%
Mélange	0	0	64%

Tableau IV.8 : Pourcentage de bien classés a posteriori.

IV.4.3.2. Etude des valeurs de la conductance stabilisée

L'analyse factorielle discriminante, appliquée à la matrice contenant les valeurs des conductances stabilisées, présente des résultats plus satisfaisants (Figure IV.15). En effet en considérant cette figure, nous notons une meilleure séparation entre les trois groupes puisque nous n'observons pas de données correspondant à un gaz qui se placent nettement dans un autre groupe.

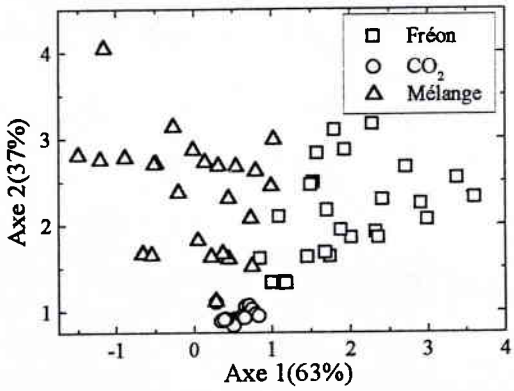


Figure IV.15 : AFD sur les conductances des capteurs.

Ce bon résultat est confirmé par le pourcentage de bien classés a posteriori (Tableau IV.9).

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*	*Mélange vers*
CO_2	100%	15%	15%
Fréon	0	85%	0
Mélange	0	0	85%

Tableau IV.9 : Pourcentage de bien classés a posteriori.

Ces deux analyses factorielles discriminantes sur les pentes de la conductance et sur les conductances stabilisées, présentent une première discrimination des trois gaz étudiés même si cela n'est pas parfait.

IV.4.3.3. Etude conjointe des pentes et des valeurs établies

A partir du moment où nous avons la valeur stabilisée, nous avons aussi la pente de la réponse obtenue dans les cinq premières minutes. Nous étudions le comportement simultané de notre matrice vis-à-vis des deux critères. L'analyse factorielle discriminante obtenue dans ce cas montre que cette combinaison offre de bons résultats. En effet les trois groupes se différencient facilement (Figure IV.16) en présentant des groupes distincts. Le changement de classes est quasiment nul hormis pour les mélanges où une faible proportion se retrouve dans le dioxyde de carbone.

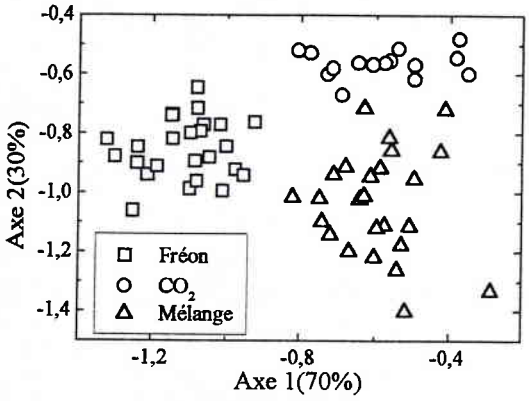


Figure IV.16 : AFD sur le regroupement des pentes et des conductances.

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*	*Mélange vers*
CO_2	100%	0%	8%
Fréon	0	100%	0
Mélange	0	0	92%

Tableau IV.10 : Pourcentage de bien classés a posteriori.

La mise en commun des deux critères apporte un plus à la détermination du gaz présent puisque nous observons trois groupes distincts.

Si maintenant, nous considérons les mélanges à prédominance de fréon comme appartenant au groupe du fréon et de la même manière les mélanges à prédominance de dioxyde de carbone comme appartenant au groupe du dioxyde de carbone, nous sommes capable de discriminer sans aucune erreur le gaz présent prédominant (Figure IV.17 et Tableau IV.11).

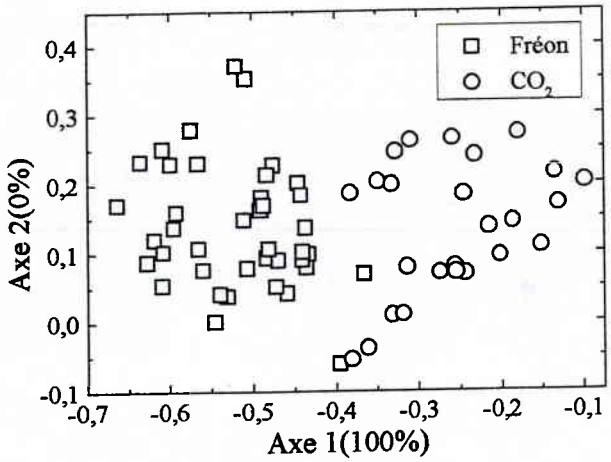


Figure IV.17 : AFD sur la matrice virtuelle en ne considérant l'existence que de deux gaz.

Reclassement	*CO_2 vers*	*Fréon vers*
CO_2	100%	0%
Fréon	0	100%

Tableau IV.11 : Pourcentage de bien classés a posteriori.

Nous venons de montrer que l'utilisation commune des deux critères représentatifs du comportement des trois types de capteurs permettait une bonne discrimination des trois gaz (fréon R134a, dioxyde de carbone et les mélanges de ces deux gaz) mais aussi de classer les mélanges à prédominance d'un de ces deux gaz dans la classe correspondante. Nous sommes donc capables de dire si l'atmosphère est constituée principalement de fréon ou de dioxyde de carbone.

IV.4.3.4. Validation de la matrice

Pour valider le pouvoir discriminant de notre matrice de capteurs, nous avons procédé de la façon suivante.

Par tirage aléatoire, nous avons créé un ensemble test de quatre individus, le reste de la base de données est utilisé pour l'apprentissage.

La Figure IV.18a représente l'analyse factorielle discriminante à partir des données d'apprentissage. Nous utilisons la fonction discriminante issue de cet apprentissage pour affecter les quatre individus tests de compositions suivantes :

- 800ppm de fréon,

- 800ppm de dioxyde de carbone,
- 200ppm de fréon + 400ppm de dioxyde de carbone,
- 1000ppm de fréon +400ppm de CO_2.

La Figure IV.18b montre l'affectation de ces individus à partir de la fonction discriminante (triangles inférieurs bleus).

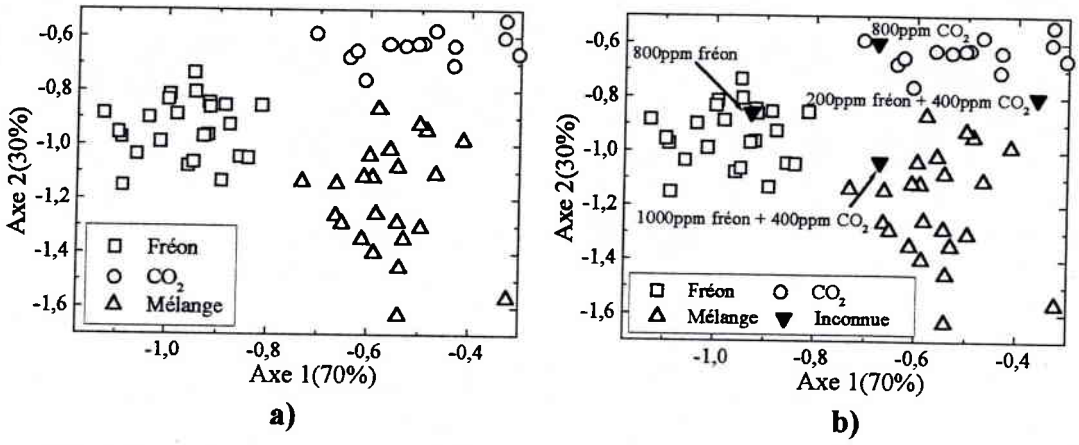


Figure IV.18 : Placement des données de gaz "inconnus" dans une AFD préexistante à trois classes.

Une approche similaire, dans le cas de deux classes, montre un classement correct des individus de l'ensemble test (Figure IV.19).

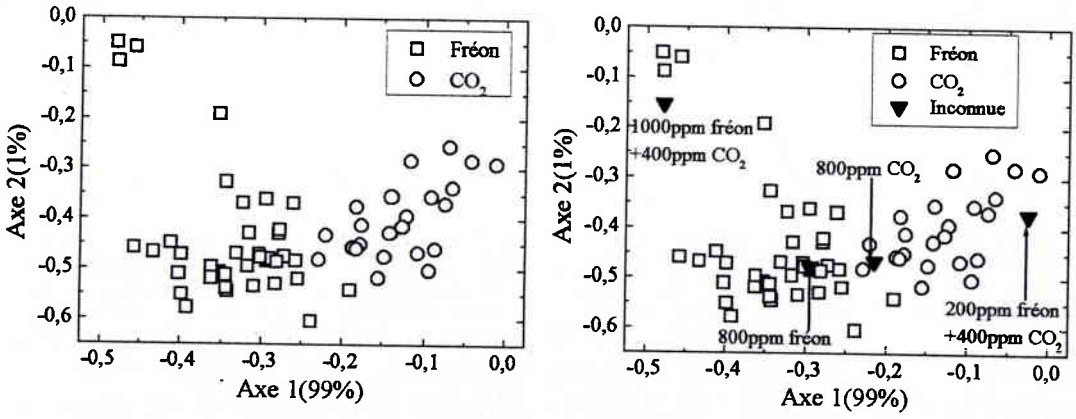


Figure IV.19 : Placement des données de gaz "inconnus" dans une AFD préexistante à deux classes.

En effet nous voyons que les individus représentant une mesure sous dioxyde de carbone pur ou mélange avec une forte concentration de ce gaz se situent à l'intérieur du groupe correspondant. Il en est de même pour les individus représentant des mesures sous fréon pur ou sous mélange à forte concentration de ce gaz.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, dans un premier temps pour chaque type de capteurs, validé, en utilisant le pouvoir décisionnel de l'analyse factorielle discriminante, les critères offrant la meilleure séparation des données, à savoir la conductance stabilisée et la pente de la conductance.

Puis nous avons visualisé les réponses de l'ensemble de nos capteurs par analyse en composantes principales. Cette visualisation globale ne permet pas de bien différencier les gaz ou mélanges. Elle confirme cependant le comportement similaire des capteurs du même type.

L'utilisation de l'analyse factorielle discriminante a mis en évidence la capacité séparatrice de la matrice formée par les cinq capteurs dont les caractéristiques sont représentées par la pente de la conductance et la conductance stabilisée. La mise en commun de ces deux critères améliore les résultats de façon significative, permettant ainsi de déterminer sans ambiguïté le gaz ou le mélange présent.

Nous avons validé les caractères discriminants de notre matrice de cinq capteurs à partir d'un ensemble d'apprentissage et d'un ensemble test. Ceci nous permet d'envisager le développement de matrice de capteurs permettant de différencier les gaz.

CONCLUSION

Cette étude se décompose en deux phases : une phase expérimentale et une phase d'exploitation des mesures par analyses des données.

PHASE EXPERIMENTALE

Après une explication des phénomènes physico-chimiques, nous avons proposé les réactions chimiques possibles régissant la détection du fréon R134a ou du dioxyde de carbone par la surface de la couche sensible d'oxyde d'étain.

Nous avons ensuite justifié le choix du système expérimental et déterminé le protocole de mesures.

Puis nous avons procédé à la caractérisation du capteur TGS 832. Nous avons étudié séparément le régime transitoire et le régime permanent de la réponse temporelle à un échelon de fréon. La modélisation de la réponse temporelle sous la forme d'une double exponentielle a permis une bonne estimation du régime permanent au bout de vingt cinq minutes. Les réponses permanente et transitoire ont été étudiées en fonction de la concentration. Nous avons mis en évidence les deux critères les plus représentatifs de cette caractérisation : la conductance stabilisée et la pente de la conductance, qui présentent des variations linéaires en fonction de la concentration.

Le comportement de la réponse du capteur sous dioxyde de carbone est opposé à celui sous fréon, et d'amplitude moindre.

Les tests conduits sur les mélanges de fréon et de dioxyde de carbone dans l'air synthétique ont confirmé la prédominance de la réponse du fréon aussi bien pour les pentes que pour les valeurs stabilisées. Il faut noter aussi que le comportement de la réponse sera différente selon l'ordre d'introduction des gaz dans le mélange.

Sous dioxyde de carbone et mélanges, les mêmes critères représentatifs ont été retenus.

Enfin nous avons mis en évidence les problèmes de dérive observés durant cette étude, dérive à court et moyen terme, variation de la réponse au cours du temps, d'où un manque de fidélité du capteur.

Nous avons caractérisé de la même manière les capteurs de type TGS 800 et TGS 813, en utilisant le même protocole de mesures. Ces deux types de capteurs présentent des réponses similaires à celle du TGS 832 sous fréon. Le TGS 813 n'offre pas de réponse au dioxyde de

carbone tandis que le TGS 800 a une réponse au dioxyde de carbone et aux mélanges comparable à celle du TGS 832. A l'issue de cette caractérisation, nous avons retenu les mêmes critères (conductance stabilisée et pente de la conductance) représentatifs de la réponse des capteurs.

Une analyse graphique et statistique a mis en évidence d'une part les comportements identiques des capteurs de même type pour les gaz testés, et d'autre part la dispersion des données.

PHASE D'EXPLOITATION DES MESURES PAR ANALYSE DES DONNEES

Les caractérisations effectuées précédemment ont montré que chaque type de capteurs présentait des sensibilités différentes selon les gaz. Dans cette phase, nous avons exploité ces différences en analysant les réponses simultanées des trois types de capteurs.

L'analyse factorielle discriminante appliquée à chaque type de capteurs nous a permis de valider le pouvoir discriminant des deux critères retenus. De même l'analyse en composantes principales appliquée à l'ensemble des mesures a confirmé le comportement similaire de chaque type de capteurs, mais ne permet pas de bien différencier les gaz ou les mélanges.

Enfin l'analyse factorielle discriminante appliquée à l'ensemble des mesures fournies par l'association de cinq capteurs (deux TGS 832, deux TGS 813, un TGS 800) correspondant aux deux critères retenus (pente de la conductance et conductance stabilisée) a montré que ce réseau permet de déterminer le gaz ou le mélange présent. Cette analyse a également montré que cette discrimination est indépendante de l'ordre d'introduction des gaz d'un mélange.

Cette contribution à l'étude des capteurs de gaz a été basée sur la caractérisation isolée de chaque type de capteurs et elle a montré la possibilité d'améliorer la détection en regroupant ces capteurs en matrice. Une telle étude est transposable à d'autres capteurs pour détecter d'autres gaz. Aussi les perspectives de développement de ce travail concernent l'étude d'une matrice de capteurs intégrant le contrôle de l'humidité et de la température ainsi qu'une unité de traitement de l'information.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. T. Seiyama, "A new detector for gaseous components using semiconducting thin films", Anal. Chem., 34, 1502, 1962.
2. G. Asch, "Les capteurs de gaz en instrumentation industrielle", 3ème éd., Paris, DUNOD, 1987.
3. W. Göpel, J. Hesse and J. Zemel, "Sensors: a comprehensive survey", Vol. 1,2 & 3, VCH Weinheim, 1991.
4. W. Göpel, "New materials and transducers for chemical sensors", Sensors and Actuators B,18-19 (1994) 1-21.
5. J.W. Gardner, H.V. Shurmer and P. Corcoran, "Integrated Tin Oxide odours sensors", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 117-121.
6. H. Gourari and M. Lumbreras, "Elaboration and characterization of SnO_2-Mn_2O_3 thin layers prepared by electrostatic spray deposition", Sensors and Actuators B, 47 (1998) 189-193.
7. U. Weimar and W. Göpel, "AC. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities", Sensors and Actuators B,26-27(1995)13-18.
8. F.J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Roba, M. C. Horrillo, I. Sayago and J.A. Agapito, "Properties of polycrystalline gas sensors based on DC. and AC electrical measurements", Sensors and Actuators B, 8 (1992) 231-235.
9. H. Torvela, J. Huusko and V. Lanto, "Reduction of the interference caused by NO and SO_2 in the CO response of Pd-catalysed SnO_2 combustion gas sensors", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 479-484.
10. H. Torvela, C. Pijolat and R. Lalauze, "Dual response of tin dioxide gas sensors characteristic of gaseous carbon tetrachloride", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 445-450.
11. G. Coles, S. Bond and G. Williams, "Selectivity studies and oxygen dependence of Tin(IV) Oxide-based gas sensors", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 485-491.
12. G. Sberveglieri, S. Groppelli and P. Nelli, "Highly sensitive and selective NO_x and NO_2 Sensor based on Cd-doped SnO_2 Thin films", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 457-461.
13. K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger and W. Göpel, "Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO_2 and Pt/TiO_2", Sensors and Actuators B, 4 (1992) 420-425.

14. C. di Natale, A. d'Amico, F.A.M. Davide, G.Faglia, P. Nelli and G. Sberveglieri, "Performance evaluation of an SnO_2-based sensor array for the quantitative measurement of mixtures of H_2S and NO_2", Sensors and Actuators B, 20 (1994) 217-224.

15. C. Lim and S. Oh, "Microstructure evaluation and gas sensitivities of Pd-doped SnO_2-based sensor prepared by three different catalyst-addition processes", Sensors and Actuators B, 30 (1996) 223-231.

16. T. Nomura, T. Amamoto, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, "Development of semiconductor fluorocarbon gas sensor", Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 486-488.

17. T. Yoshioka, N. Mizuno, M. Iwamoto, "La_2O_3-loaded SnO_2 element as a CO_2 gas sensor", Chemistry Letters, pp 1249-1251, 1991.

18. N. Mizuno, T. Yoshioka and M. Iwamoto, "CO_2 sensing characteristics of SnO_2 element modified by La_2O_3", Tech. Digest, 4th Int. Meet. Chemical Sensors, Tokyo, Japan, Sept 13-17, 1992, pp 5542-545.

19. A. Haeusler, J. Meyer, "A novel thick film conductive type CO_2 sensor", Sensors and Actuators B, 34 (1996) 388-395.

20. F. Sarry and M. Lumbreras, "Evaluation of commercially available fluorocarbon gas sensor for monitoring air pollutants", Sensors and Actuators B, 47 (1998) 113-117.

21. R.M. Hawk and A. Narayanaswamy, "Increasing the selectivity of commercially available tin oxide based gas sensors for monitoring combustible gases in process environments", Journal of Vacuum Sci. Technol A (13) 3 May/Jun 1995 pp 996-1000.

22. D. Bednarczyk and S. DeWeerth, "Smart chemical sensing using tin oxide sensors and analog winner-take-all signal processing", Sensors and Actuators B, 26-27 (1995) 271-274.

23. V. Lantto, P. Romppainen, T.S. Rantala and S. Leppävuori, "Equilibrium and non-equilibrium conductance response of sintered SnO_2 samples to H_2S", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 451-455.

24. J. Endres, W. Göttler, H. Jandler, S. Drost, G. Sberveglieri, G. Faglia and C. Perego, "A systematic investigation on the use of time-dependent sensor signals in signal-processing techniques", Sensors and Actuators B, 24-25 (1995)7 85-789.

25. F. Sarry, V. Debrito and M. Lumbreras, "Qualitative analysis of carbon dioxide and R134a forane by using two similar TGS 832 gas sensor", Proc. of the 12th European Conference on Solid-State Transducers and the 9th UK Conference on Sensors and their Application, pp. 233-236, 1998.

26. R. Moncrieff, "An instrument for measuring and classifying odours, J. Appl. Physio., 16 (1961) 742.

27. W. Wilkens and A. Hatman, "An electron analog for the olfactory process", ANN NY Acad. Sci., 11 (1964) 608.

28. K. Persaud and G. Dodd, "Analysis of discrimination mechanism of the mamalian olfactory system using a model nose", Nature, 299 (1982) 352-355.

29. J.W. Gardner and P.N. Barlett, "A brief history of electronic noses", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 211-220.

30. W. Göpel and K.D. Schierbaum, "SnO_2 sensors: current status and future prospects", Sensors and Actuators B, 26-27 (1995) 1-12.

31. C. di Natale, F.A.M. Davide, A. d'Amico, W. Göpel and U. Weimar, "Sensor arrays calibration with enhanced neural networks", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 654-657.

32. C. Di Natale, F. Davide and A. D'Amico, "Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances", Sensors and Actuators B, 23 (1995) 111-118.

33. T. Nakamoto, H. Takagi, S. Utsumi and T. Moriizumi, "Gas/odor identification by semiconductor gas-sensor array and an analog artificial neural network circuit", Sensors and Actuators B, 8 (1992) 181-186.

34. T. Nakamoto, S. Utsumi, N. Yamashita, T. Moriizumi and Y. Sonoda, "Active gas/odor sensing system using automatically controlled gas blender and numerical optimization technique", Sensors and Actuators B, 20 (1994) 131-137.

35. B. Hivert, "Contribution au traitement des signaux de sortie des chaînes de capteurs de gaz par réseaux de neurones formels", Thèse, Univ de Franche-Comté, 1996.

36. P.Mielle, "How to make an Intelligent Electronic nose with silly gas sensors..." Proceedings of First International Symposium Olfaction & Electronic Noses, 26-27 Sept. 1994. Toulouse, France, Alpha-MOS.

37. H. V. Shurmer and J. W. Gardner, "Odour discrimination with an electronic nose", Sensors and Actuators B, 8 (1992) 1-11.

38. C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico, P. Nelli, S. Groppelli, G. Sberveglieri, "An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine", Sensors and Actuators B, 33 (1996) 83-88.

39. J.W. Gardner, "Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition, Part1. Principal component and cluster analysis", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 109-115.

40. K. Ihokura and J. Watson, "The stannic oxide gas sensor: Principles and applications", CRC Press Boca Raton, USA(1994).

41. J.W. Gardner and P.N. Barlett, "Intelligent ChemSADs For artificial odor-sensing of coffees and lagers beers", Taste Sensor (1994).

42. J.W. Gardner, E.L. Hines and H.C. Tang, "Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques, Part 2. Artificial neural networks", Sensors and Actuators B, 9 (1992) 9-15.

43. S.W. Moore, J.W. Gardner, E.L. Hines, W. Göpel and U. Weimar, "A modified multilayer perceptron model for gas mixture analysis", Sensors and Actuators B, 15-16 (1993) 344-348.

44. J.W. Gardner, E.L. Hines and M. Wilkinson, "Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system", Meas. Sci. Technol. 1 (1990) 446-451.

45. D. Williams, in P. Moseley and B. Tofield (eds), "Solid state gas sensors", Adam Hilger, Bristol, 1987, p. 115.

46. S. Singh, E. Hines, J. Gardner, "Fuzzy neural computing of coffee and tainted-water data from an electronic nose", Sensors and Actuators B, 30 (1996) 185-190.

47. G. Celeux, E. Diday, G. Govaert, Y. Lechevallier et H. Ralambondrainy, "Classification automatique des données", DUNOD Informatique Paris (1989).

48. G. Saporta, "Probabilités, analyse des données et statistique", Edition Technip Paris (1990).

49. J. Bouroche et G. Saporta, Que sais-je ? "L'analyse des données", PUF Paris (1994).

50. J. de Lagarde, "Initiation à l'analyse des données", DUNOD Paris(1995).

51. L. Lebart, A. Morineau et M. Piron, "Statistique exploratoire multidimensionnelle", DUNOD Paris(1995)

52. T. Foucart, "L'analyse des données", PUR Rennes(1997).

53. C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico, G. Sberveglieri, P. Nelli, G. Faglia and C. Perego, "Complex chemical pattern recognition with sensor array: the discrimination of vintage years of wine", Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 801-804.

54. V. Vernat-Rossi, C. Garcia, R. Talon, C. Denoyer and J. Berdagué, "Rapid discrimination of meat products and bacterial strains using semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B, 37 (1996) 43-48.

55. H.V Shurmer, "Basic limitations for an electronic nose" Sensors and Actuators B, 1 (1990) 48-53.

56. H.V. Shurmer and J.W. Gardner, "Odour discrimination with an electronic nose", Sensors and Actuators B, 8 (1992) 1-11.

57. E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. Sueiras and X. Correig, "Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array", Sensors and Actuators B, 41 (1997) 13-21.

58. P. Cocoran and H.V. Shurmer, "An intelligent gas sensor", Sensors and Actuators A, 41-42 (1994) 192-197.

59. P. Keller, R. Kouzes and L. Kangas, "Three neural network based sensor systems for environmental monitoring", IEEE Electro 94 Conference in Boston, MA, USA, 10-12 may.

60. E. Davalo, P. Naïm, "Des réseaux de neurones", Eyrolles Paris (1989).

61. P. Bourret, J. Reggia, M. Samuelides, "Réseaux Neuronaux", Teknea Toulouse (1991).

62. M. Milgram, "Reconnaissance des formes, méthodes numériques et connexionnistes", Armand Colin Paris (1993).

63. G. Niebling, "Identification of gases with classical pattern-recognition methods and artificial neural networks", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 259-263.

64. K. Persaud, S. Khaffaf, J. Payne, A. Pisanelli, D. Lee, H. Byun, "Sensor array techniques for mimicking the mammalian olfactory system", Sensors and Actuators B, 35-36 (1996) 267-273.

65. E.L. Hines and J.W. Gardner, "An artificial neural emulator for an odour sensor array", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 661-664.

66. F. Winquist, E.G. Hörnsten, H. Sundgren and I. Lundström, "Performance of an electronic nose for quality estimation of ground meat", Meas. Sci. Technol. 4 (1993) 1493-1500.

67. H. Sundgren, F. Winquist, I. Lukkari and L. Lundström, "Artificial neural networks and gas sensor arrays: quantification of individual components in a gas mixture", Meas.Sci.Technol., 2 (1991) 464-469.

68. T. Albrecht, G. Matz, T. Hunte and J. Hildemann, "An intelligent gas sensor system for the identification of hazardous airborne compounds using an array of semiconductor gas sensors and kohonen feature map neural networks", Intelligent systems engineering, 5-9 Sept 94, Conf. Publi n°395, IEE 1994, pp130-137.

69. J.Zhu, C. Ren, G. Chen, C. Yu, J. Wu and H. Mu, "A new automotive air/fuel senosr based on TiO_2-doped Nb_2O_5 thin film by ion-beam-enhanced deposition", Sensors and Actuators B, 32 (1996) 209-213.

70. D. Yun, C. Kwon, H. Hong, H. Shin, S. Kim and K. Lee, "Abnormal current-voltage characteristics of WO_3-doped SnO_2 oxide semiconductors and their applications to gas sensors", Sensors and Actuators B, 35-36 (1996) 48-51.

71. H. Endres, H. Jander, W. Gottler, "A test system for gas sensors", Sensors and Actuators B, 23 (1995) 163-172.

72. P. Mielle, "Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors", Sensors and Actuators B, 34 (1996) 533-538.

73. H. Hong, H. Shin, H. Park, D. Yun, C. Kwon, K. Lee, S. Kim and T. Moriizumi, "Gas identification using micro gas sensor array and neural network pattern recognition", Sensors and Actuators B, 33 (1996) 68-71.

74. C. Di Natale, S. Marco, F. Davide and A. D'Amico, "Sensor array calibration time reduction by dynamic modelling", Sensors and Actuators B,24-25(1995)578-583.

75. H. Endres, W. Göttler, H. Jandler, S. Drost, G. Sberveglieri, G. Faglia and C. Perego, "Improvement in signal evaluation methods for semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B, 26-27 (1995) 267-270.

76. F. Sarry and M. Lumbreras, "Air pollutants detection: characterization of a commercially available refrigerant gas sensors TGS 832", Proc. of the 11th European Conference on Solid State Transducers, Warsaw, Poland, Sept 21-24, 1997, pp 127-130.

77. F.J. Schmitte and G. Wiegleb, "Conductivity behaviour of Thick film tin dioxide gas sensors", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 473-477.

78. A. Azad, S. Akbar, S. Mhaislkar, L. Birkefeld and K. Goto, "Solid state gas sensors: A review", J. Electrochem. Soc., vol 139, n° 12, dec 1992.

79. F. Sarry and M. Lumbreras, "Drift problems and contaminant effects on SnO_2 gas sensors", Proc. of the 12th European Conference on Solid-State Transducers and the 9th UK Conference on Sensors and their Application, pp. 685-688, 1998.

80. J. Samitier, J. Lopez and S. Marco, "A new method to analyse signal transients in chemical sensors", Sensors and Actuators B, 18-19 (1994) 308-312.

81. J.M. Romeder, "Méthodes et programmes d'analyse discriminante", Ed. Dunod, 1973.

Contribution à la caractérisation de capteurs à base d'oxyde d'étain. Application à l'analyse d'une atmosphère gazeuse conditionnée.

Les nécessités de protection de l'environnement et d'économie d'énergie ont provoqué un essor considérable des travaux de recherche sur les capteurs de gaz dont l'intérêt est de fournir une analyse qualitative et quantitative. Notre travail concerne l'étude de la composition d'une atmosphère conditionnée composée de forane R134a, gaz réfrigérant, et de dioxyde de carbone dans une base d'air synthétique.

A cause de la très large gamme de gaz détectable, de leur facilité d'utilisation, de leur large commercialisation et de leur faible coût, nous avons choisi d'utiliser des capteurs à base d'oxyde d'étain de type Figaro. Ces capteurs seront groupés en réseau afin de pallier à des problèmes de sélectivité ou de dérive (réponse miultiple, vieillissement, humidité,...).

Cette étude se décompose en deux phases. La première phase concerne le choix du système expérimental, la détermination du protocole de mesure et la caractérisation des trois types de capteurs TGS sous gaz purs et sous mélanges. Elle a mis en évidence les effets antagonistes des deux gaz et les critères les plus représentatifs de la réponse : conductance stabilisée et pente de la conductance. La seconde phase correspond à l'exploitation des mesures par des méthodes d'analyse de données (PCA, DFA) qui confirment le choix des critères, montrent le comportement similaire des capteurs de même type et permettent la détermination de la nature du gaz ou des mélanges présents.

L'utilisation du réseau constitué de trois types de capteurs différents, associés à l'analyse factorielle discriminante, permet une bonne discrimination des gaz de notre atmosphère conditionnée.

Mots clés : Capteur à base d'oxyde d'étain – Caractérisation – forane R134a – dioxyde de carbone – mélange – analyse de données

Characterization of tin dioxide gas sensors (SnO_2). Application to the analysis of a conditionned atmosphere.

Due to environmental problems, there is a great effort on gas sensor research and development which may give qualitative and quantitative analysis. Our goal is to study a particular atmosphere composed of forane R134a, a refrigerant gas, and carbon dioxide in dry synthetic air.

We have chosen to use Figaro type gas sensor based on a tin dioxide sensitive layer because of the large number of detectable gases, their facility to be used, their large commercialisation and their low cost. These sensors are merged in an array so as to reduce their lack of selectivity and the drift effects.

The first part of this study is dedicated to the choice of the experimental set-up and protocol, and the characterization of the three types of TGS sensors under pure gases or mixtures. This has confirmed the antagonist effects of the two studied gases and has shown two principal criteria : the steady-state conductance and the slope of the conductance. In a second part, experimental data are analysed with pattern recognition method as PCA or DFA. This confirm the choice of the two criteria, show the similarity of sensors of the same type and determine the gas nature.

We have shown that it is so possible to discriminate the gases in our conditionned atmosphere with an array of three different type gas sensor and a discriminant function analysis.

Keywords : Tin dioxide gas sensors – characteriation – forane R134a – carbon dioxide – gas mixture – data analysis