



Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département d'Electronique



Thèse

Préparée au sein du laboratoire de l'électronique avancé

Présentée pour l'obtention du titre de :
Docteur en Sciences en Électronique
Option : Microélectronique

Sous le Thème :

Conception d'un Nez Electronique

Présentée par :

KHALDI Samia

Devant le jury composé de :

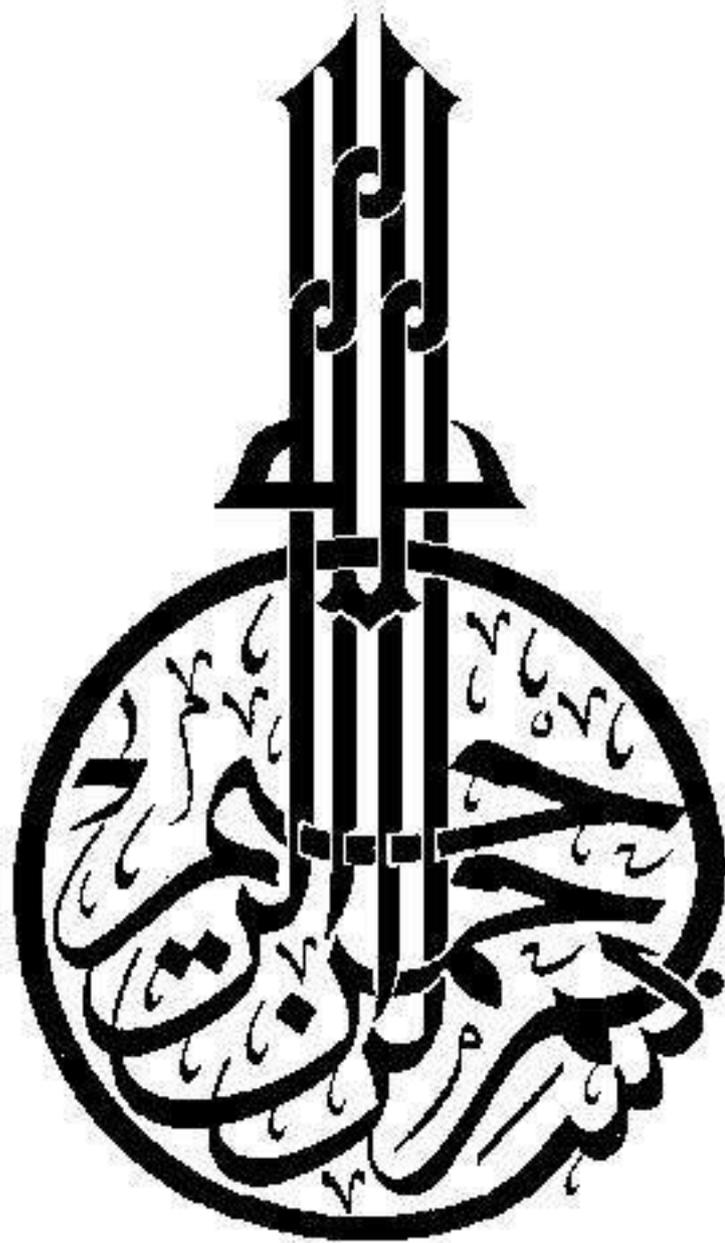
M. CHAFAA Kheireddine
M. DIBI Zohir
M. SAADOUNE Achour
M. BOURAS Mounir

Prof.
Prof.
MCA
MCA

Université de Batna 2
Université de Batna 2
Université de Biskra
Université de M'Sila

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

Janvier 2018



À la mémoire de mon père ...

Et ma sœur Habiba...

Remerciement

Je commence en citant le nom de **Allâh, Ar-RaHmân**, Celui Qui accorde beaucoup de miséricordes aux croyants et aux non croyants dans le bas monde mais uniquement aux croyants dans l'au-delà, **Ar-RaHîm**, Celui Qui accorde beaucoup de miséricordes aux croyants

La louange est à **Allâh** le Seigneur des mondes, que davantage d'honneur et d'élévation en degrés soient accordés à notre maître **MouHammad** ainsi que la préservation de sa communauté de ce que le Messager d'**Allâh** craint pour elle.

Si Allah vous donne Son secours, nul ne peut vous vaincre.

S'Il vous abandonne, qui donc après Lui vous donnera secours ? C'est à Allah que les croyants doivent faire confiance.

Je tiens tout d'abord à remercier le **Bon Dieu**, le tout puissant, de nous avoir donné la direction juste, la santé, le courage, la patience et surtout l'Islam.

Mes sincères remerciements vont en premier lieu au professeur **Zohir Dibi**, Vice-recteur de l'université de Batna, pour son encadrement efficace. Je le remercie pour ses conseils judicieux. Je vous dois des remerciements, de gratitude, de respect, et d'appréciation pour les mœurs professionnelles élevées et distinctives.

Mes vifs remerciements à M. **CHAFAA Kheireddine**, professeur à l'université Batna 2, pour avoir accepté de présider le jury et à bien voulu prendre le temps de s'intéresser au sujet du présent mémoire.

Je tiens à remercier vivement M. **SAADOUNE Achour**, Maître de conférences à l'université de Biskra. **BOURAS Mounir**, Maître de conférences à l'université de M'sila, pour m'avoir honoré d'accepter de juger ce travail.

Je remercie également et je dédie aussi ce travail à ma mère, mon époux, mes enfants : **Aya, Abderraouf, Sifeddine**, et notre petite princesse **Miral**, mes frères et sœurs, Toute ma famille et ma belle famille, mes collègues et à tous ceux qui m'ont soutenu, encouragé et donné l'envie de mener à terme ce travail.



M^{me} Samia KHALDI

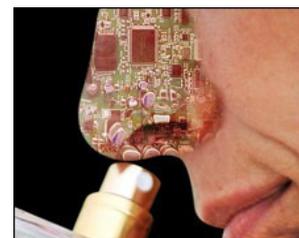
Résumé

Cette thèse porte sur l'intégration du sens de l'odorat dans les systèmes intelligents artificiels. Afin de doter ces systèmes d'olfaction, nous utilisons un dispositif appelé nez électronique ou E-nose. Un E-nose consiste en un certain nombre de capteurs de gaz avec une sélectivité partielle et un composant de reconnaissance de formes utilisé pour reconnaître les types d'odeurs simples et complexes. Le nez électronique, en tant que système d'olfaction artificiel, a des applications potentielles dans le contrôle de l'environnement en raison de sa capacité éprouvée à reconnaître et à discriminer entre une variété de différents gaz et odeurs.

Un certain nombre de défis sont discutés dans cette thèse, ce qui rend l'intégration des nez électroniques dans un système intelligent non trivial. Les défis propres à l'état technologique actuel de l'identification des odeurs comprennent les caractéristiques des technologies de détection de gaz telles que la sensibilité, la dérive et les limitations des algorithmes de reconnaissance de formes pour faire face à ces caractéristiques. Un autre défi général à l'olfaction est la difficulté inhérente à véhiculer ou à communiquer une perception d'une odeur à un utilisateur humain.

L'objectif de cette thèse, est la conception d'un nez électronique basé sur un réseau de capteurs chimiques pour la détection et l'identification de sept gaz différents (H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CH_3OCH_3 , CO , NO_2 et NH_3). Ces capteurs de gaz caractérisés par la nanostructure hiérarchique ou creuse dopée, qui leur confèrent une très grande sensibilité et un temps de réponse faible, nous avons amélioré ces capteurs de gaz du côté de la linéarité de la réponse et la dépendance à la température en utilisant des modèles basés sur des réseaux de neurones artificiels. Nous avons utilisé dans le nez électronique une reconnaissance de motif basé sur le réseau de neurone artificiel, qui discrimine qualitativement et quantitativement sept gaz avec un temps de réponse rapide.

Mots-clés: nez électronique, RNA, e-nose, capteur intelligent, haute sensibilité, Modélisation, réseau de neurones.



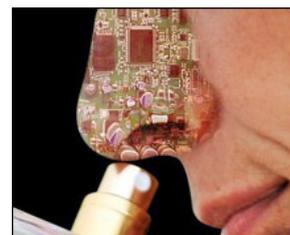
Abstract

This thesis is about integrating the sense of smell into artificial intelligent systems. In order to endow such systems with olfaction, we use a device called an electronic nose or E-nose. An E-nose consists of a number of gas sensors with partial selectivity and a pattern recognition component trained to recognize both complex and simple types of odors. Electronic Nose, as an artificial olfaction system, has potential applications in environmental monitor because of its proven ability to recognize and discrimination between a variety of different gases and odors.

Discussed in this thesis are a number of challenges, which makes the integration of electronic noses into an intelligent system non-trivial. Challenges unique to the current technological state of odor identification include the characteristics of the gas sensing technologies such as sensitivity, drift and the limitations of the pattern recognition algorithms to cope with these characteristics. Another challenge general to olfaction is the inherent difficulty in conveying or communicating a perception of an odor to a human user.

In this thesis, we developed an electronic nose based on a chemical sensor array for detection and identification of seven different gases (H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CH_3OCH_3 , CO , NO_2 , and NH_3). These gas sensors characterized by nanostructure hierarchical /doped, which give them a very high sensitivity and low response time, we improve these gas sensors on the side of linearity response and temperature dependence using models based on artificial neural networks. We used in Electronic nose a pattern recognition based on artificial neural network, which discriminates qualitatively and quantitatively seven gas and has a fast response.

Keywords: *electronic nose, RNA, e-nose, intelligent sensor, high sensitivity, modeling, artificial neural network.*

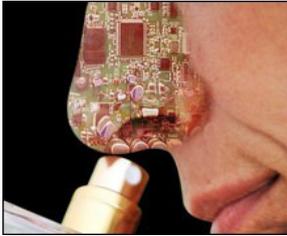


ملخص

هذه الأطروحة تتطرق الى دمج حاسة الشم في الأنظمة الذكية الاصطناعية. ومن أجل منح هذه النظم حاسة الشم نستخدم جهاز يسمى الأنف الإلكتروني. يتكون الأنف الإلكتروني من عدد من أجهزة استشعار الغاز مع انتقائية جزئية وعنصر التعرف على الأنماط من أجل التعرف على أنواع بسيطة و معقدة من الروائح. الأنف الإلكتروني، كنظام شم اصطناعي له عدة تطبيقات محتملة في مجال الرصد البيئي بسبب قدرته المؤكدة على الإدراك و التمييز بين مجموعة متنوعة من الغازات و الروائح المختلفة.

نوقش في هذه الأطروحة عددا من التحديات، الأمر الذي يجعل من دمج الأنف الإلكتروني في نظام ذكي غير بديهي. وتشمل التحديات في التكنولوجيا الحالية للتعرف على الرائحة وخصائص تقنيات الكشف عن الغاز مثل الحساسية و الدمج و القيود المفروضة على خوارزميات التعرف على الأنماط للتعامل مع هذه الخصائص. التحدي العام الآخر للشم هو صعوبة نقل أو توصيل تصور وجود رائحة للمستخدم البشري.

في هذه الأطروحة، قمنا بتصميم أنفا إلكترونيا على أساس مجموعة أجهزة الاستشعار الكيميائية لكشف و تحديد سبعة غازات مختلفة (NH_3 ، NO_2 ، CO ، CH_3OCH_3 ، CH_4 ، C_2H_2 ، H_2). مجسات الغاز هذه تتميز بالبنية النانوية الهرمية أو الكروية، والتي تكسبهم حساسية عالية جدا و زمن استجابة منخفض، و قمنا بتحسين مجسات الغاز هذه من ناحية الاستجابة الخطية و اعتماد درجة الحرارة باستخدام النماذج القائمة على الشبكات العصبية الاصطناعية.



الكلمات الرئيسية: الأنف الإلكترونية، وأجهزة الاستشعار الذكية، حساسية عالية، النمذجة، الشبكة العصبية الاصطناعية.

Liste des figures

Figure I. 1. Composition du système olfactif humain	12
Figure I. 2. Analogie système olfactif humain-système électronique	14
Figure I. 3. Deux exemples de matrice de capteurs à base de TGS	16
Figure I. 4. Capteur à oxyde métallique semi-conducteur	18
Figure I. 5. Méthodologie de l'analyse multivariante	21
Figure I. 6. Principales techniques d'analyses multivariantes.....	21
Figure I. 7. Exemple de classification de trois gaz.....	23
Figure I. 8. Pertinence de chaque capteur d'une matrice	24
Figure I. 9. Structure d'un réseau perceptron composée de trois couches	25
Figure I. 10. Représentation dans l'espace tridimensionnel des quantités p_{ij} normalisées. ...	29
Figure I. 11. Photographie et coupe du capteur MiCS5525 pour la détection sélective de CO dans l'air fourni par la société MiCS	31
Figure I. 12. Exemples d'influence du dopage en surface du SnO ₂ sur la sensibilité pour différents gaz	32
Figure I. 13. Mécanismes en jeu lors d'un dopage de surface.....	33
Figure II. 1. (a) une illustration schématique d'un appareil d'électro-filage, (b) une photographie du capteur de gaz, et (c) une photographie du système d'analyse de détection de gaz.....	42
Figure II. 2. (a) Image SEM d'1% en poids de PVP / Sn / Co, (b) image SEM de 1% en poids de nanofines de SnO ₂ Co-dopées, (c) image TEM de 1% en poids de nanofibres SnO ₂ Co-dopées et (d) Modèle SAED de 1% Nanofibres SnO ₂ Co-dopées.....	44
Figure II. 3. Réponses des nanofibres SnO ₂ pur et Co-dopées à 100 ppm H ₂ à différentes températures de fonctionnement.....	45
Figure II. 4. Réponses des nanofibres de SnO ₂ pur et Co-dopées à différentes concentrations de H ₂ à 330 ° C.....	45
Figure II. 5. Courbes de réponse en fonction du temps des nanofibres de SnO ₂ pur et Co-dopées à 100 ppm H ₂ à 330 ° C.....	46

Liste des figures

Figure II. 6. Réponses de 1% en poids de nanofibres Co-dopées SnO ₂ à 100 ppm des gaz différents.	47
Figure II. 7. Diagramme schématique d'un modèle neuronal « boîte noire ».	49
Figure II. 8. Diagramme schématique de modèle neuronal hybride d'un réacteur chimique.	50
Figure II. 9. Représentation d'un neurone formel à gauche, exemple d'un réseau de neurones à une seule couche à droite	52
Figure II. 10. Organigramme de conception d'un réseau de neurones.	54
Figure II. 11. Architecture d'INV-RNAI.	55
Figure II. 12. La performance du modèle RNA à 330°C.	59
Figure II. 13. La réponse du capteur en température pour 100 ppm de différentes natures de gaz.	59
Figure II. 14. L'erreur de la modélisation de ce capteur	60
Figure II. 15. L'architecture RNA du compensateur après optimisation	61
Figure II. 16. Evolution de l'erreur EQM en fonction du nombre d'itérations pour $S=10^{-10}$ (a), Validation de modèle neuronal de compensateur pour la phase d'apprentissage (b).	63
Figure II. 17. Compensation en température par le compensateur.	64
Figure II. 18. Evolution de l'erreur EQM en fonction du nombre d'itérations pour $S=10^{-9}$ (a), Validation de modèle neuronal de correcteur pour la phase d'apprentissage (b).	66
Figure II. 19. Réponse de correcteur de capteur pour le gaz H ₂	67
Figure III. 1. Diagramme de nez électronique utilisé.	72
Figure III. 2. Réponses expérimentales des capteurs de gaz différentes concentrations de gaz cible. Réponses du capteur de gaz S1 à différentes concentrations d'H ₂ (a). Réponses du capteur de gaz S2 à différentes concentrations de différents gaz (b). Réponses du capteur de gaz S3 à différentes concentrations de C ₂ H ₂ (c). Réponses du capteur de gaz S4 à différentes concentrations de CH ₄ (d). Les réponses du capteur de gaz S5 à différentes concentrations de CO (e), les réponses du capteur de gaz S6 à différentes concentrations de NO ₂ (f), les réponses du capteur de gaz S7 à différentes concentrations de NH ₃ (g).	77

Liste des figures

Figure III. 3. Réponses expérimentales des capteurs de gaz à différentes températures de fonctionnement. Réponses expérimentales de S1 à 100 ppm de H ₂ à différentes températures de fonctionnement (a), Réponses expérimentales du capteur de gaz S1 de 100 ppm de gaz différents (b), réponses du capteur de gaz S2 aux températures de fonctionnement de différents gaz (b), réponses de gaz S3 Capteur à différentes températures de C ₂ H ₂ (c), réponses du capteur de gaz S5 à différentes températures de CO (d), réponses du capteur de gaz S6 à différentes températures de NO ₂ (e).....	78
Figure III. 4. Correction de la sensibilité pour tous les capteurs de gaz utilisés dans le nez électronique.	80
Figure III. 5. Réponses de capteur S2 à 100 ppm des gaz différents à 360 ° C.	81
Figure III. 6. Diagramme de sélecteur utilisé.....	83
Figure III. 7. Effet de la sélectivité du sélecteur :la nature de gaz détecté (a), la concentration de gaz détectée (b).	85
Figure IV. 1. La structure du réseau des ABM de modèle S1.	90
Figure IV. 2. Les composants ABM utilisée dans le modèle S1.	90
Figure IV. 3. Circuit utilisée pour le test du modèle de capteur S1.	91
Figure IV. 4. La réponse du capteur en fonction de la variation de température pour différentes nature de gaz.	92
Figure IV. 5. Réponse du capteur en fonction de différentes concentrations de gaz H ₂ à 330°C.	92
Figure IV. 6. Circuit utilisée pour le test de l'ensemble capteur-compensateur.....	93
Figure IV. 7. Circuit utilisée pour le test du modèle de capteur S1.	94
Figure IV. 8. Circuit utilisée pour le test de d'ensemble capteur-correcteur.	94
Figure IV. 9. Réponse de l'ensemble correcteur-capteur en fonction de la réponse du modèle de capteur à différentes concentrations de gaz H ₂ à 330°C.....	95
Figure IV. 10. Simulation de la sensibilité des capteurs de gaz intelligents utilisés dans le nez électronique.	96
Figure IV. 11. Circuit utilisée pour tester l'effet du sélecteur.	97

Liste des figures

Figure IV. 12. <i>Simulation de la nature de gaz détecté ce forme tension</i>	98
Figure IV. 13. <i>La simulation de la concentration de gaz détecté l'équivalent à la nature de gaz</i>	99
Figure IV. 14. <i>La simulation de la nature de gaz détecté ce forme tension</i>	100
Figure IV. 15. <i>La simulation de la nature de gaz détecté et sa concentration</i>	101
Figure IV. 16. <i>Simulation de la nature de gaz détecté et sa concentration.</i>	102

Liste des Tableaux

Tableau I. 1. <i>Principales techniques de détection et d'analyse de gaz</i>	9
Tableau I. 2. <i>Composants des systèmes olfactifs</i>	14
Tableau I. 3. <i>Avantages et Inconvénients</i>	15
Tableau I. 4. <i>Caractéristiques de différents oxydes métalliques</i>	17
Tableau II. 1.: <i>Paramètres optimisés du réseau de neurones de modèle de capteur</i>	58
Tableau II. 2: <i>Paramètres optimisés du réseau de neurones de modèle de compensateur</i>	62
Tableau II. 3 : <i>Paramètres optimisés du réseau de neurones de modèle de correcteur</i>	65
Tableau III. 1: <i>Représentation de réseau de capteurs</i>	73
Tableau III. 2. <i>Temps de réponse temporelle des capteurs de gaz</i>	81
Tableau III. 3. <i>Représentation des caractéristiques de réseau de capteurs</i>	82
Tableau III. 4. <i>Réponse de selecteur et leurs gaz appariés</i>	83
Tableau III. 5. <i>Paramètres optimisés du réseau de neurones de modèle de sélecteur</i>	84
Tableau IV. 1. <i>Tension de sortie du sélecteur et leurs gaz appariés</i>	98

Les Abréviations

MOX : Oxyde métallique.
MLP : Perceptron multicouches.
ADC : Convertisseur analogique numérique.
PWM : Modulateur de largeur d'impulsion.
DAC : Convertisseur numérique analogique.
DSP : Traitement numérique du signal.
PTA : Amplificateur de transrétistance programmable en continu
MLR : Régression linéaire multiple.
PLS : Régression par moindres carrées partielles.
CA : Analyse des clusters.
PCA : Analyse en composantes principales.
DFA : Analyse fonctionnelle discriminante.
BP : Rétro propagation.
SOM : Cartes auto organisatrice.
LVQ : Quantification vectorielle.
FLVQ : Quantification vectorielle floues.
GA : Algorithmes génériques.
ART : Théorie de résonance adaptée.
RNA : ANN : Réseau de neurones artificiel.
VLS : Croissance vapeur-Liquide-Solide.
LbL : le revêtement couche par couche.
PDADMAC : poly chlorureDiallyldiméthyl ammonium.
TALH : titane bis (ammonium lactato) dihydroxyde.
PS : polystyrène.
IEP : point isoélectrique.
PMMA : le poly (méthacrylate de méthyle).
CTAB : cetyltriméthylammoniumbromide .
PSA : pressure-sensitive adhesives (PSA).
SDBS : dodécylbenzènesulfonate de sodium.
XRD : diffraction des rayons X.
XDS : diffractomètre de rayons X Scintag.
SEM : microscopie électronique à balayage.
TEM : microscope électronique à transmission.
SAED : diagrammes de diffraction d'électrons de zone sélectionnée.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art	8
I.1. Introduction.....	8
I.2. Principales méthodes d'analyse des gaz	9
I.3. Nez Electronique.....	10
I.3.1. Du nez humain au nez électronique	11
I.3.2. Le système olfactif humain	12
I.3.3. Brève description du concept de nez électronique	13
I.3.4. Analogie nez humain-nez électronique	14
I.3.5. Matrice de capteurs	15
I.3.6 Analyse multivariable	20
I.3.7 Analyse en composantes principales.....	22
I.3.8 Réseau de neurones artificiel.....	24
I.4. A propos de la détection sélective au moyen de capteurs de gaz	25
I.4.1 Sélectivité par le choix du matériau sensible	26
I.4.2. Sélectivité par association de plusieurs capteurs.....	28
I.4.3 Sélectivité par ajout d'un élément filtrant	30
I.4.4 Dopage	32
I.5. Terminologie du nez électronique.....	33
Conclusion.....	34
Références	35
Chapitre II : Modélisation et optimisation du système de détection	41

II.1 Introduction	41
II.2 Capteur de Gaz à nanofibres Co-dopé SnO ₂	41
II.2.1 L'étape de synthétisation (Expérimentale)	42
II. 2.2 Mécanisme de détection des capteurs de gaz à base SnO ₂	47
II.4.Modélisation à base de réseaux de neurones artificiels	48
a) Modèle « boîte noire»	48
b) Modèle « boîte grise» ou hybride.....	49
II.5.Conception d'un réseau de neurones artificiel	50
a) Détermination des entrées/sorties du réseau de neurones	51
b) Choix et préparation des échantillons	51
c) Elaboration de la structure du réseau	51
d) Apprentissage.....	53
e) Validation et Tests.....	53
II.6. Modélisation du modèle intelligent inverse INV-RNA1	54
II.6.1. Les étapes de modélisations du capteur nanofibre SnO ₂ Co-dopée.....	55
1) <i>Le Choix d'une base de données</i>	55
2) <i>L'apprentissage du réseau de neurones</i>	56
3) <i>Test du modèle RNA</i>	58
II.6.2 Optimisation du capteur nanofibre Co-dopée SnO ₂	60
1) <i>Conception de compensateur</i>	61
2) <i>Conception du correcteur</i>	64
<i>Conclusion</i>	67
<i>Références</i>	68
Chapitre III : Conception du Nez Electronique	71
III.1 Introduction	71

III.2. Données du nez électronique.....	72
III.2.1 Caractéristiques des capteurs.....	73
III.2.2 Amélioration des capteurs de gaz.....	79
III.2.3 Sélecteur	83
a) L'apprentissage du réseau de neurones	84
b) Test du Sélecteur	85
<i>Conclusion</i>	86
<i>Références</i>	86
Chapitre IV: l'implantation du Nez Electronique	89
IV.1. Introduction.....	89
IV.2. Implantation du modèle ANN du capteur	89
IV.3. Résultats de simulation	91
IV.3. Implantation du modèle Inverse du capteur	93
IV.3.1. Implantation du compensateur	93
IV.3.2. Résultats de simulation	93
IV.3.3. Implantation du correcteur	94
IV.3.4. Résultats de simulation	95
IV.4. Implantation du sélecteur	96
IV.4.1. Résultats de simulation	97
<i>Conclusion</i>	102
<i>Références</i>	103
Conclusion générale	104
ANNEX	107

Introduction générale

L'olfaction est l'un des cinq principaux sens humains (vision, audition, olfaction, goût et toucher). Le sens de l'odorat est le sens le plus mystérieux et le plus complexe ; Une odeur particulière peut déclencher une série de souvenirs chez les gens. En 2004, Axel et Buck [1] ont remporté le prix Nobel de physiologie ou de médecine pour leurs recherches sur les «récepteurs olfactifs et l'organisation du système olfactif», ce qui montre l'intérêt et la valeur de la recherche sur l'olfaction.

L'olfaction artificielle (aussi appelée nez électronique ou E-nose) est un système olfactif biomimétique qui peut remplacer des experts bien formés en travail dangereux, ou dépasser les limites de leurs capacités. Récemment, l'olfaction artificielle a été développée pour de nombreuses applications industrielles [2-7], telles que la surveillance de la qualité de l'air intérieur, les soins médicaux, la sécurité douanière, le contrôle de la qualité des aliments, la surveillance de la qualité, les applications militaires et la détection des gaz dangereux (figure1).

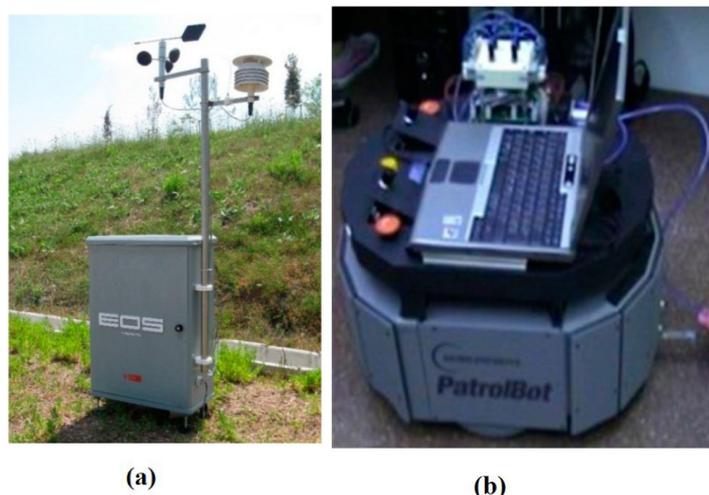


Figure 1. E-nez pour différents systèmes intelligents. (a) le Nez électronique EOS par Dentoni et al. [8] pour la surveillance à l'extérieur et, (b) le mobile MCE-nez par Gonzalez-Jimenez et al. [9].

Le nez électronique (qui est l'utilisation de l'électronique pour simuler le sens de l'odorat) est un dispositif électronique utilisant un système de capteurs chimiques pour la classification des odeurs.

Les progrès de l'électronique, des capteurs et de l'informatique ont rendu possible la fabrication de dispositifs électroniques de nez compacts et particulièrement adaptés à l'intégration sur des plateformes telles que des robots mobiles ou des appareils intelligents (figure 2) [10,11], mais malheureusement, la plupart des nez électroniques sont trop chers pour pénétrer les domaines passionnants (la surveillance de l'environnement et la sécurité à la détection d'explosifs).

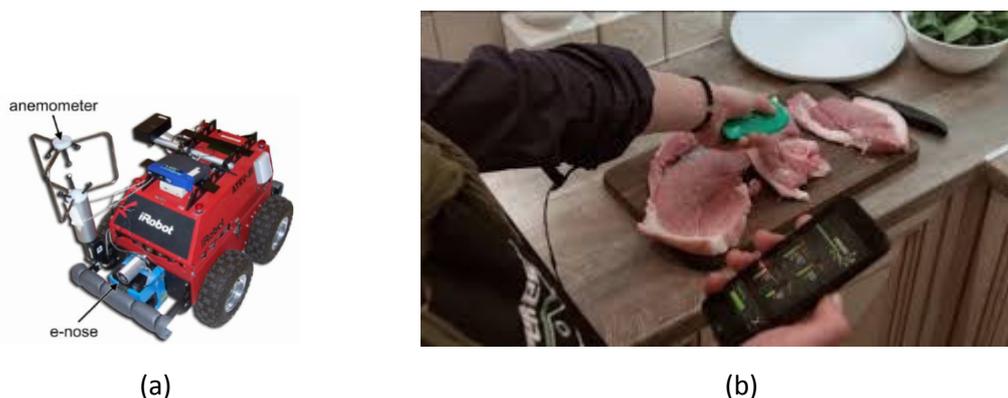


Figure 2. (a) Le robot de surveillance de la pollution "Rasmus" équipé d'un "nez électronique" et d'un anémomètre [10]. (b) PERES est un «nez» électronique qui permet aux smart phones de déterminer si un aliment ou un ingrédient est adapté à la consommation [11].

Le développement de nez électronique (depuis plus de 50 ans) ont rendu possible leur commercialisation. De plus, l'avènement des technologies de microfabrication ont conduit à des capteurs intégrés à faible coût.

Les capteurs à oxyde métallique MOX ont été commercialisés et largement utilisés dans les nez électroniques. En 1984, un détecteur de gaz d'étain-oxyde (FIGARO®) a été proposé pour la détection de gaz et appliqué dans une alarme de surveillance des gaz. Les capteurs à oxyde métallique présentent l'avantage d'une forte sensibilité et peuvent permettre une réponse rapide à la détection des gaz. Dans les réseaux de capteurs, la sélectivité des gaz peut être augmentée en ajoutant différents métaux nobles (Ni, Pd, Pt et Os) pour chaque capteur [12,13]. L'inconvénient évident des capteurs d'oxyde métallique est qu'ils fonctionnent à des températures élevées, nécessitant des dispositifs de chauffage et une forte consommation d'énergie. Cependant, la sensibilité aux gaz du film de détection est également influencée par la qualité du réchauffeur qui contrôle la stabilité de la température du dispositif [14].

Ainsi, au cours des dix dernières années, les nanostructures d'oxyde métalliques (telles que les nanofils, les nanotubes et les nanofibres) ont attiré l'attention sur leur application dans les nez électroniques miniatures [11,12,15,16]. Pour bénéficier de l'avancement de la technologie de fabrication les capteurs à oxyde métallique peuvent être intégrés dans une

seule puce de micro-capteur pour les systèmes de nez électroniques [13,17], et ils pourraient être améliorés en taille et en puissance totale [18]. Une structure de microplaque convexe de la technologie de micro-usinage de surface a été appliquée pour fabriquer une matrice de capteurs de gaz à oxyde d'étain intégrée 4x4 [19], comme le montre la figure 3. Le réseau de capteurs de gaz occupait une surface de $2 \times 2,8 \text{ mm}^2$ et le pas de capteur était de $370 \mu\text{m}$. La microplaque était de $190 \times 190 \mu\text{m}^2$ et présentait une couche de polysilicium de $2,8 \mu\text{m}$. Il présente les avantages d'un procédé simple et d'une compatibilité CMOS. De plus, la sélectivité de la matrice de capteurs à oxyde d'étain pourrait être modifiée en utilisant des additifs métalliques et des implantations ioniques [20]. Certaines recherches ont émergé sur ce type de réseau de microcapteurs, qui peut être appliqué dans un diagnostic clinique en tant que contrôleur de température pour la détection non invasive des biomarqueurs de la maladie [21]. Pour améliorer la sélectivité des gaz, la conception de micro-puces pour instruments électroniques de nez a été utilisée par le potentiel électrique sur un film MOX [22].

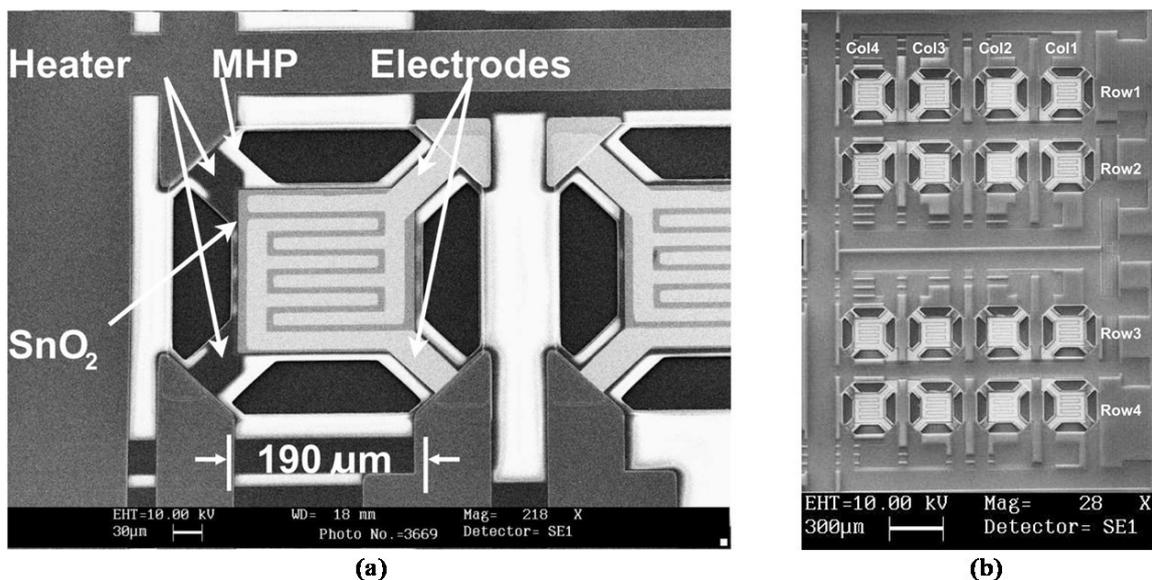


Figure 3. L'image SEM du réseau intégré de capteurs de gaz à oxyde d'étain de (a) l'élément à capteur unique, et (b) la matrice de capteurs de gaz 4x4 [19].

La performance du réseau à une puce est également essentielle pour l'identification des gaz. Sur la base des recherches susmentionnées sur les capteurs à couche mince SnO_2 à base de microplaque, le réseau sur puce pourrait être combiné et analysé à l'aide d'un moteur de reconnaissance de trame arrière pour l'identification de gaz. Dans ce cas, les signaux de détection pourraient être analysés en utilisant le système combiné des cinq classificateurs, le perceptron multicouches (MLP), les modèles de mélange gaussien (GMM), la fonction de base radiale (RBF), les K-voisins les plus proches (KNN) et le principal probabiliste (PPCA)

et les classificateurs individuels [23]. Pour la discrimination des odeurs, un réseau de capteurs à oxyde d'étain à couche épaisse a été fabriqué et utilisé dans un algorithme de réseau neuronal pour l'analyse et la classification [24]. Cela signifie également qu'un nez électronique portable basé sur une matrice de capteurs micro-résistifs pourrait être facile à mettre en œuvre et à vérifier. Dans la référence [25], un nez électronique portable basé sur un réseau de capteurs équipé d'un réchauffeur en polysilicium a été analysé à l'aide de tracés d'analyse de composants principaux (PCA) pour la performance du réseau de capteurs et a montré une précision de 100% dans un réseau neuronal probabiliste. Cependant, il est difficile d'intégrer de nombreux capteurs d'oxyde métallique sur un seul petit substrat et la consommation d'énergie reste un facteur limitant. Le nombre de capteurs d'oxyde métallique requis pour les nez électroniques est typiquement compris entre plusieurs dizaines, mais les capteurs à oxyde métallique restent le choix optimal le plus favorable pour les nez électroniques miniatures et intégrés.

Ces points nous ont amené à envisager une modélisation non conventionnelle en faisant appel à une technique qui ne nécessite pas la connaissance explicite des lois physiques mais qui nécessite des données en nombre. Les réseaux de neurones (qui sont utilisés avec succès dans la modélisation de capteur de gaz) offrent l'avantage d'être un outil non linéaire, multivariable et paramétrable par apprentissage sur des données expérimentales représentatives.

Nous ne connaissant pas a priori le schéma réactionnel et donc le nombre de réactions mises en œuvre, nous avons choisi de travailler sur la prédiction directe des concentrations de l'ensemble des espèces plutôt que sur des vitesses ou des avancements de réaction.

Ainsi l'objectif du modèle élaboré de nez électronique sera de prédire la sélectivité d'une nature de gaz spécifique au milieu d'un mélange gazeux indéfini présent dans le milieu testé. Pour cela, si l'on envisage un seul réseau qui va déterminer tous les capteurs, on se heurte à un problème de divergence. Nous avons donc préféré développer un modèle plus complexe qui associe des réseaux de neurones, chacun ayant été élaboré pour estimer un capteur de gaz particulier en fonction des paramètres opératoires.

Nous allons alors montrer qu'avec un tel modèle à base de réseaux de neurones il était possible de représenter correctement la sélectivité chimique lors d'expériences réalisées et cela quelles que soient les conditions opératoires, bien sûr en restant dans le domaine limité à celui couvert par la base d'apprentissage.

Organisation de la thèse

La thèse débute avec un *premier chapitre* qui présente un état de l'art sur le nez électronique. Avec l'examen de principales méthodes d'analyse des gaz, une vue générale sur les différents types des capteurs de gaz, et la place qu'occupe le capteur de gaz chimirésistive à oxyde métallique. Puis la technologie micro-électronique employée pour la fabrication, avant de synthétiser les systèmes de mesures.

Ce chapitre rapporte les avantages et les inconvénients des capteurs commerciaux actuels, justifiant le grand nombre d'orientations des recherches actuelles sur des nouvelles technologies.

Nous avons présenté aussi un aperçu des technologies de base d'un nez électronique, le développement historique et les applications idéales seront discutées. Ce chapitre traitera également les différents principes de la détection sélective au moyen de capteurs de gaz.

Le deuxième chapitre décrit en détail l'utilisation de nanostructures dopées comme capteurs de gaz. Le comportement de base des capteurs de gaz sera décrit ainsi que les questions pertinentes et les défis pour la fabrication de capteurs de gaz robustes. L'extraction en temps réel de paramètres expérimentaux de détection est utilisée pour faire la lumière sur les mécanismes de la transduction de la réponse du capteur.

Nous présentons aussi la conception d'un modèle à base des réseaux de neurones (RNAs). Ce composant doit exprimer fidèlement le comportement du capteur. Et un deuxième modèle inverse à base des réseaux de neurones, qui s'occupera de la correction et de la compensation du signal de sortie du capteur a été conçu et validé.

Nous appliquons les étapes de conception de réseaux de neurones décrits dans ce chapitre à savoir l'élaboration des bases d'apprentissage, de test et le choix de la structure neuronale à utiliser pour obtenir de bonnes prédictions. La dernière partie est réservée aux résultats obtenus en vue de la validation du modèle développé.

Le troisième chapitre montre que la nanostructure dopée est une candidate intéressante pour les réseaux de capteurs de gaz à utiliser dans les nez électroniques. La nanostructure dopée est attrayante parce qu'elle possède plusieurs qualités importantes de détection de gaz : ultra sensibilité avec une réponse temporelle très courte.

Sur la base de cette compréhension, nous avons intégré sept modèles neuronal développé au chapitre trois dans une structure de modèle conçu par réseaux de neurones comme nez

électronique afin de montrer comment des réseaux utiles de nanostructures dopées peuvent être manipulés. Ainsi certaines données originales qui mettent en évidence les possibilités de tirer parti de la chimie des semi-conducteurs de nanostructure dopée pour la détection de gaz.

Dans le *quatrième chapitre*, nous avons implémenté tous les modèles conçus dans les chapitres précédents sous forme des composants dans la bibliothèque du simulateur électrique ORCAD-PSPICE. Ces composants expriment fidèlement le fonctionnement des modèles conçus.

Enfin, la thèse couronne par d'éventuels travaux futurs sur les capteurs de gaz à base de nanostructures dopées et résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

Références

- [1] Buck, L., and Axel, R.. A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. (1991) *Cell* 65, 175–187.
- [2] Sankaran, S.; Khot, L.R.; Panigrahi, S. Biology and applications of olfactory sensing system: A review. *Sens. Actuators B Chem.* 2012, 171–172, 1–17.
- [3] Zhang, L.; Tian, F.; Nie, H.; Dang, L.; Li, G.; Ye, Q.; Kadri, C. Classification of multiple indoor air contaminants by an electronic nose and a hybrid support vector machine. *Sens. Actuators B Chem.* 2012, 174, 114–125.
- [4] Haddi, Z.; Amari, A.; Alami, H.; El Bari, N.; Llobet, E.; Bouchikhi, B. A portable electronic nose system for the identification of cannabis-based drugs. *Sens. Actuators B Chem.* 2011, 155, 456–463.
- [5] Di Natale, C.; Macagnano, A.; Martinelli, E.; Paolesse, R.; Proietti, E.; D'Amico, A. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.* 2001, 78, 26–31.
- [6] Macías, M.; Manso, A.; Orellana, C.; Velasco, H.; Caballero, R.; Chamizo, J. Acetic acid detection threshold in synthetic wine samples of a portable electronic nose. *Sensors* 2013, 13, 208–220.
- [7] Baldwin, E.A.; Bai, J.; Plotto, A.; Dea, S. Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries. *Sensors* 2011, 11, 4744–4766.
- [8] Dentoni, L.; Capelli, L.; Sironi, S.; del Rosso, R.; Zanetti, S.; Della Torre, M. Development of an Electronic Nose for Environmental Odour Monitoring. *Sensors* 2012, 12, 14363–14381.
- [9] Gonzalez-Jimenez, J.; Monroy, J.G.; Blanco J.L. The Multi-Chamber Electronic—An Improved Olfaction Sensor for Mobile Robotics. *Sensors* 2011, 11, 6145–6164.
- [10] M. Trincavelli, S. Coradeschi, A. Loutfi, A. J. Lilienthal, H. Ishida, Towards Environmental Monitoring with Mobile Robots. 2008 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems Acropolis Convention Center, Nice, France, Sept, 22-26, 2008.
- [11] <http://vr-zone.com/articles/electronic-nose-smartphones-keeps-spoilt-food-bay/77963.html#ixzz4RxZVjSP2>.
- [12] Ponzoni, A.; Comini, E.; Concina, I.; Ferroni, M.; Falasconi, M.; Gobbi, E.; Sberveglieri, V.; Sberveglieri, G. Nanostructured metal oxide gas sensors, a survey of applications carried out at SENSOR lab, Brescia (Italy) in the Security and food quality fields. *Sensors* 2012, 12, 17023–17045.
- [13] Taurino, A.; Capone, S.; Distanti, C.; Epifani, M.; Rella, R.; Siciliano, P. Recognition of olive oils by means of an integrated sol-gel SnO₂ electronic nose. *Thin Solid Films* 2002, 418, 59–65.

- [14] Sysoev, V.; Kiselev, I.; Frietsch, M.; Goschnick, J. Temperature gradient effect on gas discrimination power of a metal-oxide thin-film sensor microarray. *Sensors* 2004, 4, 37–46.
- [15] Chen, P.-C.; Shen, G.; Zhou, C. Chemical sensors and electronic noses based on 1-d metal oxide nanostructures. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2008, 7, 668–682.
- [16] Arnold, C.; Harms, M.; Goschnick, J. Air quality monitoring and fire detection with the Karlsruhe electronic micronose KAMINA. *IEEE Sens. J.* 2002, 2, 179–188.
- [17] Kumar, R.; Das, R.R.; Mishra, V.N.; Dwivedi, R. A neuro-fuzzy classifier-cum-quantifier for analysis of alcohols and alcoholic beverages using responses of thick-film tin oxide gas sensor array. *IEEE Sens. J.* 2010, 10, 1461–1468.
- [18] Heule, M.; Gauckler, L.J. Miniaturised arrays of tin oxide gas sensors on single microhotplate substrates fabricated by micromolding in capillaries. *Sens. Actuators B Chem.* 2003, 93, 100–106.
- [19] Sberveglieri, G.; Concina, I.; Comini, E.; Falasconi, M.; Ferroni, M.; Sberveglieri, V. Synthesis and integration of tin oxide nanowires into an electronic nose. *Vacuum* 2012, 86, 532–535.
- [20] Guo, B.; Bermak, A.; Chan, P.; Yan, G.-Z. Characterization of integrated tin oxide gas sensors with metal additives and ion implantations. *IEEE Sens. J.* 2008, 8, 1397–1398.
- [21] Benkstein, K.D.; Raman, B.; Montgomery, C.B.; Martinez, C.J.; Semancik, S. Microsensors in dynamic backgrounds: Toward real-time breath monitoring. *IEEE Sens. J.* 2010, 10, 137–144.
- [22] Kiselev, I.; Sommer, M.; Mann, J.K.; Sysoev, V.V. Employment of electric potential to build a gas-selective response of metal oxide gas sensor array. *IEEE Sens. J.* 2010, 10, 849–855.
- [23] Shi, M.; Bermak, A.; Belhouari, S.B.; Chan, P.C.H. Gas identification based on committee machine for microelectronic gas sensor. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2006, 55, 1786–1793.
- [24] Kumar, R.; Das, R.R.; Mishra, V.N.; Dwivedi, R. A radial basis function neural network classifier for the discrimination of individual odor using responses of thick-film tin-oxide sensors. *IEEE Sens. J.* 2009, 9, 1254–1261.
- [25] Aleixandre, M.; Lozano, J.; Gutiérrez, J.; Sayago, I.; Fernández, M.J.; Horrillo, M.C. Portable e-nose to classify different kinds of wine. *Sens. Actuators B Chem.* 2008, 131, 71–76.

CHAPITRE I

Etat de l'Art



I.1. Introduction

Ces dernières années, l'activité de recherche dans le domaine de la détection des gaz s'est considérablement amplifiée. Cet intérêt est dû essentiellement aux problèmes liés à la pollution et aux réglementations strictes en matière de sécurité prises par plusieurs pays dans de nombreux secteurs industriels (l'industrie alimentaire, pétrochimique, biomédicale,...).

Des méthodes d'analyse de gaz performantes telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masses ont apparues. Ces analyses sont précises mais elles nécessitent un appareillage relativement lourd, encombrant, énergivore et coûteux. A côté des méthodes classiques d'analyse des gaz, les capteurs à base d'oxyde métallique (MOX) ont été développés. Ils présentent certains intérêts par rapport aux méthodes classiques. En effet, leur compatibilité avec la technologie de la microélectronique permet leur miniaturisation, ce qui entraîne une réduction du coût par une fabrication de masse, d'une part, et une faible puissance électrique consommée, d'autre part, mais ils sont limités par ses sensibilités variables en fonction de la variation de température, de l'humidité, la nature de gaz, et la sélectivité critique en mélange gazeux.

Ainsi, le nez électronique est le moyen permettant de pallier aux lacunes de ces différentes méthodes de mesure de la pollution atmosphérique, car il effectue un relevé, en temps réel, de la qualité de l'air, il ne fait pas appel au jugement humain, et son coût est raisonnable.

Le nez électronique (aussi appelée olfaction artificielle) est un système olfactif biomimétique qui peut remplacer des experts bien formés en travail dangereux, ou dépasser les limites de leurs capacités. Récemment, le nez électronique a été développée pour de nombreuses applications industrielles, telles que la surveillance de la qualité de l'air intérieur [1], les soins médicaux [2], la sécurité douanière [3], le contrôle de la qualité des aliments [4-5], la surveillance de la qualité [6-7], les applications militaires [8] et la détection des gaz dangereux [9-10].

Nous essayons à travers ce chapitre de fournir une vue d'ensemble de l'olfaction électronique et la technologie du nez électronique. Nous présenterons aussi brièvement les principales techniques utilisées pour la détection des gaz ainsi que les aspects pertinents de la recherche et le développement de capteurs de gaz.

I.2. Principales méthodes d'analyse des gaz

Les méthodes d'analyse en matière de détection sont nombreuses, la plupart des méthodes sont destinées à l'analyse au laboratoire.

Tableau I. 1. Principales techniques de détection et d'analyse de gaz

Techniques d'analyse	Principe	Produits détectés	Avantages	Inconvénients
Colorimétrie	Coloration du milieu suite à une réaction entre solution absorbante et le gaz	Nombreux produits	- Technique simple - Assez spécifique - Rapide à mettre en œuvre	- Faible précision - erreur de 30% - Sélectivité variable
Chromatographie en phase gazeuse	Séparation de différents composés gazeux sur une colonne, suivie d'analyse par FID, PID etc.	Tous produits gazeux ou liquides, selon colonne et détecteurs	-Sensible - Spécifique - Stable si correctement étalonné - Peut analyser une atmosphère mal connue	- Peu portable -Réponse assez longue - Nécessite plusieurs détecteurs - Etalonnage fréquent
Spectrométrie de masse	Des molécules sont ionisées dans une source, puis déviées dans un champ électrique ou magnétique	Toutes composées (sous forme gazeuse).	-Sélectif -Sensible -Quantification parfaite	-Matériel lourd -Non portable -Coûteuse
Chimiluminescence	Variation d'énergie lumineuse résultant de réaction chimique	NO, NO ₂	-Très sélectif -Mélange étalonnage Délicat	Requiert un réactif (O ₃)
Catharométrie	Conductibilité thermique	Tous composés	-Assez stable	-Sensible moyenne -Non spécifique -Doit être bien compensé des variations de Température et d'humidité
Oxydation catalytique	Combustion sur un métal noble	Tous gaz combustibles	-Peut être assez stable dans le temps -Ne détecte que les gaz combustibles	-Peu sensible -Nécessite de l'O ₂
Chimisorption	Variation de la conductivité d'un matériau sensible par oxydo-réduction	Gaz oxydants/ réducteurs	-Prix faible -Robuste -Petite taille -Longue durée de vie -Faible consommation	-Sensible à l'humidité - Faible sélectivité
Photoionisation	Molécules ionisées par un rayonnement U.V .Le courant est proportionnel au nombre d'ions	Toutes molécules dont le potentiel d'ionisation est < à l'énergie de la lampe (8 à 12 eV).	-Sensible -Rapide	-Non sélectif -Réponses affectée par l'humidité -Réponses différentes sur des mélanges
Spectrométrie infrarouge	Absorption par le produit à détecter d'un rayonnement IR	Composés organiques et inorganiques	-Non dispersif - Insensible au poison - +/-stable	- Sensible à l'humidité, CO ₂ - Pas portable atmosphère explosible

Le tableau I.1 référence les principales techniques, en présentant le principe d'analyse, le gaz détecté, les avantages et les inconvénients [11].

La plupart des techniques de détection et d'analyses énoncées dans ce tableau nécessitent un matériel encombrant et sont bien souvent coûteuses. Au contraire la détection par chimisorption implique des capteurs portables et bon marché. C'est principalement sur cette base que leur développement a trouvé un intérêt jusqu'à nos jours.

Cependant, il faut garder à l'esprit que des méthodes comme la spectroscopie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse restent des outils de référence, indispensables pour des mesures de grande précision ou l'étalonnage de dispositifs moins précis [12,13].

I.3. Nez Electronique

Le premier dispositif d'olfaction artificielle remonte à 1961, lorsque Moncrieff a proposé un nez mécanique artificiel [14]. Le premier nez électronique a été développé par Wilkens, Hatman et Buck en 1964 [15]. Le concept d'un nez électronique utilisant un système de capteurs chimiques pour la classification des odeurs a été proposé par Persaud et Dodd [16] en 1982, au cours de leurs expériences, ces deux chercheurs ont fixé comme objectif de créer un outil capable de simuler le système olfactif des mammifères en reconnaissant différentes odeurs et en donnant des réponses reproductibles. Plus précisément, le nez électronique développé comprenait: (I) une matrice de capteurs pour simuler les récepteurs du système olfactif humain; (II) une unité de traitement de données qui remplirait la même fonction que l'ampoule olfactive; (III) un système de reconnaissance des formes qui reconnaîtrait les profils olfactifs de la substance testée, une fonction réalisée par le cerveau dans le système olfactif humain [17]. Le terme «nez électronique» a été inventé lors d'une réunion en 1988 [18]; La première réunion centrée spécifiquement sur le nez électronique a eu lieu en 1991 [19]. Ainsi, le nez électronique est maintenant en développement depuis plus de 50 ans.

En raison de la capacité du nez électronique à distinguer et à reconnaître une variété de gaz et d'odeurs différents à l'aide d'un petit nombre de capteurs, et les premiers résultats prometteurs obtenus grâce à la recherche dans ce domaine. Le cours du temps a conduit à une multitude de projets de recherche axés sur les applications électroniques du nez dans différents domaines [20-24].

Bien que les nez électroniques aient été largement utilisés dans les secteurs médical et alimentaire depuis les premières années après la publication par Persaud et Dodd des résultats de leurs travaux, la mise en œuvre des capteurs, dans les secteurs de l'environnement, s'est

révélée plus difficile, surtout avec leur sensibilité et leur fiabilité. Plus en détail, les plus grandes difficultés dans les applications ont été rencontrées sur le terrain car les capteurs les plus couramment utilisés sont sensibles aux variations des conditions atmosphériques (température et humidité) [20-21], et donc, des recherches spécifiques sont nécessaires pour trouver une solution à ce problème épineux avant que les nez électroniques puissent être utilisés pour produire des résultats fiables en milieu extérieur [22]. De plus, dans les capteurs utilisés, un réétalonnage périodique est nécessaire et la faible sensibilité de certains capteurs à la présence de divers composés sont à la fois des problèmes qui doivent être résolus pour rendre possible l'utilisation des nez électroniques dans les applications environnementales [23]. Enfin, en raison de la grande variété d'applications possibles sur le terrain, de nouveaux outils doivent être spécifiquement affinés pour chaque application [24], afin de s'assurer qu'ils répondent aux exigences spécifiques de cette application.

Les applications du nez électronique dans la surveillance de l'environnement peuvent être divisées en les principales catégories suivantes : (I) analyse des paramètres relatifs à la qualité de l'air; (II) l'analyse des paramètres relatifs à la qualité de l'eau; (III) contrôle du procédé; (IV) vérification de l'efficacité des systèmes de contrôle des odeurs.

Dans chacune de ces applications, le nez électronique peut être utilisé avec remplacement ou en ajout d'autres méthodes d'analyse plus traditionnelles et bien établies. Par exemple, un système électronique

Le principe du nez électronique est basé sur celui du système olfactif humain. Ainsi, dans un premier temps, nous nous intéresserons au fonctionnement du nez humain, puis nous verrons comment on le copie électroniquement.

I.3.1. Du nez humain au nez électronique

Le terme de nez électronique (Electronic Nose) apparaît pour la première fois dans les années 80 [18]. Plusieurs définitions du terme existent mais la suivante est communément utilisée : « Un nez électronique est un instrument composé d'une matrice de capteurs chimiques électroniques partiellement spécifiques et des systèmes de reconnaissance de forme appropriés, capable de reconnaître des odeurs simples ou complexes » [25]

Le principe d'un nez électronique est inspiré de celui du nez humain. Celui-ci conduit les effluves vers une zone qui s'appelle épithélium olfactif. L'information est ensuite amenée par le nerf olfactif au cerveau qui reconnaît l'odeur. Le nez électronique associe un ou plusieurs capteurs de gaz avec un élément intelligent, par exemple, un ordinateur qui

utilise des méthodes de reconnaissance. Certaines méthodes dites supervisées déterminent des règles de décision, qui permettent l'identification d'échantillons gazeux inconnus, ce qui est le but du nez électronique.

I.3.2. Le système olfactif humain

Notre système olfactif est constitué de plusieurs millions de cellules réceptrices, les neurones. Lorsqu'une substance gazeuse contenant des molécules odorantes est inspirée par le nez, il se crée dans la cavité nasale (figure I.1) des turbulences qui permettent une répartition homogène de la substance inspirée sur l'épithélium (figure I.1). Une fois dans la zone olfactive, les molécules sont alors dissoutes par le mucus, puis captées par les cils olfactifs, qui sont les terminaisons nerveuses des neurones sensoriels primaires de l'épithélium olfactif et leur membrane est constituée de nombreuses protéines réceptrices différentes, capables de reconnaître toute une palette de substances odorantes (jusqu'à 10000 effluves différentes, à des concentrations extrêmement faibles).

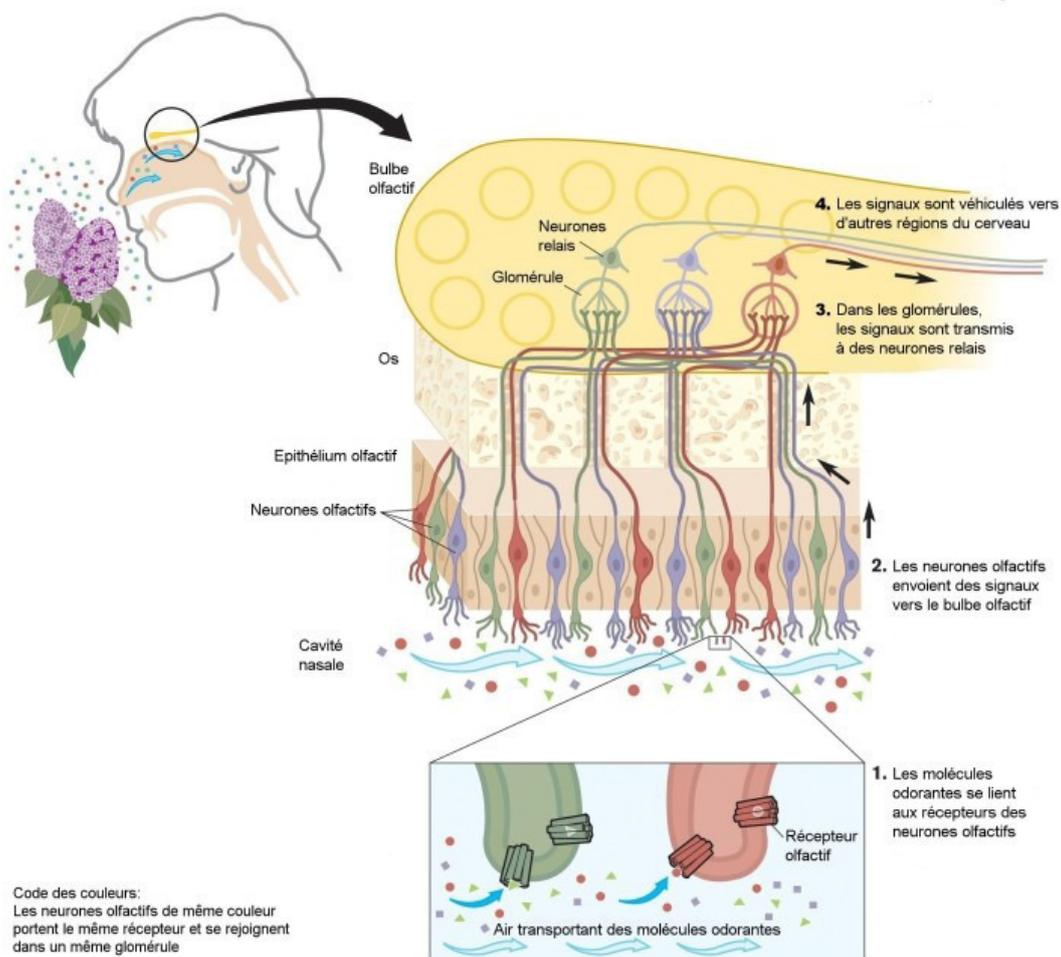


Figure I. 1. Composition du système olfactif humain [26]

Après stimulation de ces quelques milliers de neurones primaires, des signaux relatifs aux molécules détectées sont transmis au bulbe olfactif du cerveau par l'intermédiaire de fibres nerveuses (axones) et de neurones secondaires. Le signal ainsi transmis est ensuite traité, ce qui permet alors au cerveau d'identifier correctement l'odeur, et éventuellement de la quantifier grâce à son apprentissage préalable.

Au niveau du bulbe olfactif, le message porté par les millions d'axones, se regroupe en quelques milliers de points, appelés glomérules (terminaisons des neurones récepteurs) et rencontrent des neurones - relais (les cellules mitrales) qui sont beaucoup moins nombreuses, et leur communiquent leur excitation.

L'identification de l'odeur sera faite par les différences de structures des glomérules, qui sont régi par une seule règle : seuls s'assemblent dans un glomérule les axones qui sont excités par les mêmes substances.

I.3.3. Brève description du concept de nez électronique

Avec le nez électronique, on cherche à reproduire le principe du sens olfactif humain. Par l'effet de respiration il se forme un courant d'air qui atteint l'épithélium olfactif (matrice de capteurs), les informations sont ensuite propagées par les nerfs olfactifs (système d'échantillonnage, câbles, circuits électroniques) jusqu'au cerveau (micro-contrôleur) lequel reconnaît l'odeur. Notre nez électronique est basé sur ce même principe qui comporte trois parties fonctionnelles.

L'air entrant est aspiré et rencontre une combinaison de plusieurs capteurs de gaz. Malheureusement, ces capteurs ne sont pas aussi sélectifs que les cellules odorantes. Aussi, pour permettre au mieux la discrimination d'une substance gazeuse appartenant à un mélange, les capteurs doivent être montés en réseau afin de tirer profit de leur sensibilité croisée : plusieurs capteurs répondent à un même composé gazeux avec des réponses de formes différentes et des sensibilités différentes, c'est aussi un capteur qui répond différemment à plusieurs gaz.

Leurs réponses électriques, lorsqu'ils sont soumis à un mélange gazeux, sont saisies et transportées à une partie intelligente, un ordinateur, un microcontrôleur ou un système spécifique de traitement numérique.

Comme le nez humain, le nez électronique doit apprendre à reconnaître les odeurs. Il est donc soumis à plusieurs gaz seuls ou en mélange, à concentration et humidité variables.

L'ensemble des réponses des capteurs constitue la phase d'apprentissage. Celle-ci permet d'extraire des coefficients qui seront implantés sous forme d'algorithme dans la partie intelligente. Ces coefficients jouent donc un rôle de mémoire qui contient les informations d'identification [27].

La figure I.2 montre la comparaison entre le système humain et le système électronique. L'air "chatouille" les cellules olfactives de l'épithélium (réseau de capteurs de gaz), celles-ci donnent des signaux au cerveau (micro contrôleur) qui apprend ou reconnaît l'odeur.



Figure I. 2. Analogie système olfactif humain-système électronique [26]

I.3.4. Analogie nez humain-nez électronique

Tableau I. 2. Composants des systèmes olfactifs [26-27]

Nez humain	Nez électronique
récepteur	capteur
protéine	Couche sensible
10.000.000récepteurs	6-30 capteurs
Glomeri olfactori	Cellule de mesure
cerveau	Système de reconnaissance (ordinateur)
1 ppt (part per trillion)	1ppm (part per million)
10.000–20.000odeurs	<50odeurs

Le tableau I.2 qui permet de comparer les éléments constitutifs des deux systèmes olfactifs et ainsi de comprendre le rôle de chacun.

Comme dans chaque système il y a des avantages et des inconvénients, ce deuxième tableau les répertorie :

Tableau I. 3. Avantages et Inconvénients [26-27]

	Nez humain	Nez électronique
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> -méthode rapide -souple et non-complexe - système sensible à une très large gamme de gaz -saturation 	<ul style="list-style-type: none"> -grand contenu d'information -non influençable en état physique -possibilité d'enregistrement automatique -travail en continu
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> -estimation différente entre 2 personnes (subjectivité) -nécessité de gaz odorants -perturbation du sens olfactif par habitude ou des maladies 	<ul style="list-style-type: none"> - système sensible à peu de gaz -apprentissage, caractérisation, choix d'une méthode d'analyse adéquate -consommation d'énergie

Comme on l'a vu précédemment dans l'analogie nez humain–nez électronique, ce dernier se compose de plusieurs parties, qui ont chacune une fonction bien précise :

- partie sensible ou matrice de capteurs.
- partie électronique permettant la prise de mesure.
- partie micro-informatique permettant la commande et l'acquisition des données.
- partie statistique permettant l'extraction de paramètres et le classement des données.

I.3.5. Matrice de capteurs

Les matrices de capteur actuellement utilisées peuvent être classées en deux groupes que sont [28] :

- les matrices mono classes, composées de capteurs de gaz de même nature (semi-conducteur, ondes acoustique, polymères....).
- les matrices hybrides, composées de capteurs de natures différentes (association de capteurs électrochimiques, semi-conducteur, ondes acoustique, infrarouges...), souvent utilisée pour des nez électroniques commerciaux (ex. MOSES II [29]).

Les matrices de capteurs hybrides ont un spectre de détection bien plus étendu, mais

requièrent des dispositifs de mesures plus lourds et plus encombrants que les matrices mono classes. Ces dernières sont les plus employées dans la logique du bas cout et de la portabilité. Il est possible de distinguer deux sortes de matrices mono classes:

- les matrices constituées de mono-capteurs intégrés, commerciaux le plus souvent, notamment ceux de la société figaro Engineering Inc. (fig. I.3) [30,31].

- les matrices multi-capteurs intégrés, qui font souvent l'objet d'études de recherche en laboratoire [32].

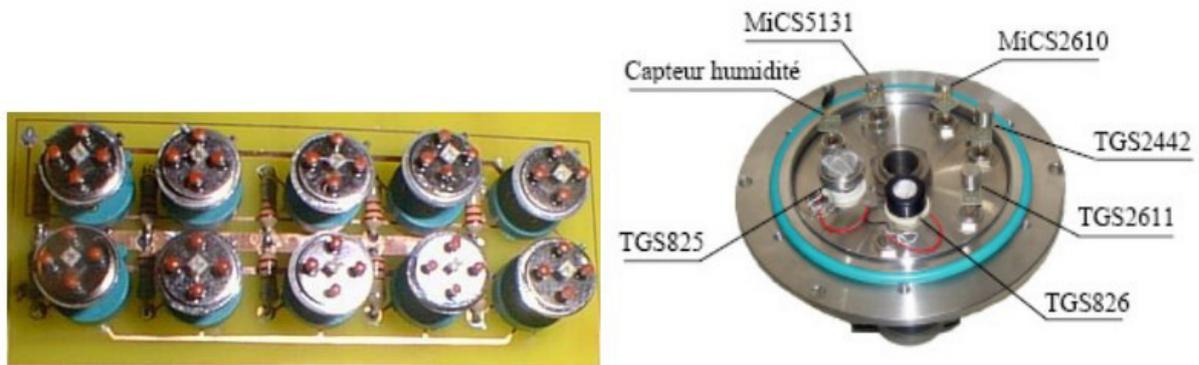


Figure I. 3. Deux exemples de matrice de capteurs à base de TGS [28]

a) Les Capteurs à base de semi-conducteurs [35-37]

Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi- conducteurs sont les plus utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques[33,34]

Pour cela, certains oxydes métalliques à caractère semi-conducteur constituent des matériaux bien adaptés. En effet, ils présentent deux caractéristiques efficaces :

- une résistivité électrique sous air pur importante mais néanmoins facilement mesurable,
- une variation relative de résistivité engendrée par les gaz à détecter suffisamment importante, pour que des mesures soient réalisables avec l'instrumentation classique.

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

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteur de gaz).

Meixner et Lampe [37] ont effectué la synthèse des caractéristiques intéressantes pour la détection d'un grand nombre d'oxydes métalliques. Nous en donnons l'essentiel dans le tableau I.4 [37].

Tableau I. 4. Caractéristiques de différents oxydes métalliques [37]

Oxydes métalliques	Type	Gaz ciblés	Température optimale (°C)	Résistance à l'air
SnO ₂	n	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	300-350	2x10 ⁵
TiO ₂	n	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , H ₂ S	450-500	2x10 ⁶
WO ₃	n	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , H ₂ S, NO ₂	450-500	10 ³ - 10 ⁴
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	n	CO, H ₂ , NH ₃ , NO ₂ , Cl ₂	350	10 ⁷
WNb ₄ O ₁₃	n	H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	450	10 ⁶
CuTa ₂ O ₆	n	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	380	N.C
Rb ₄ SiW ₁₇ O ₄₀	n	SO ₂ , H ₂ S	300	10 ⁴
CeO ₂	n	O ₂	700-1100	N.C
Ga ₂ O ₃	n	O ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	550	10 ³
SrTiO ₃ (1%Fe)	n	CH ₄	650	N.C
SrTiO ₃ (1%Ta)	n	CO ₂	620	N.C
CrNbO ₄ (p)	p	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	280	2x10 ⁴
CoTa ₂ O ₆ (p)	p	H ₂ , CO, NH ₃	550	2x10 ⁷

Le choix du matériau sensible dépend en particulier de la nature du gaz à détecter. L'oxyde métallique SnO₂ est un des matériaux les plus utilisés pour ce type d'application. La composition de ce matériau est généralement affectée par des écarts à la stœchiométrie qui lui confèrent un caractère semi-conducteur de type n. L'adsorption d'un gaz réducteur, donc donneur d'électrons, conduit à une augmentation de la conductivité électrique du matériau. Le cas le plus généralement rencontré est celui de la détection de gaz réducteur (CO, H₂, CH₄, hydrocarbures,...) dans l'air, donc en milieu oxydant. Un semi-conducteur de type p

sera, à l'inverse, utilisé pour la détection de gaz oxydants.

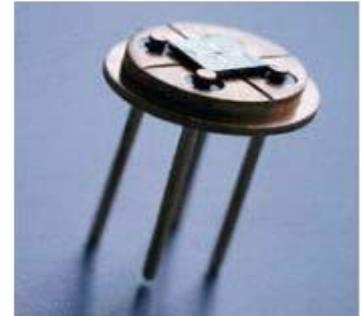
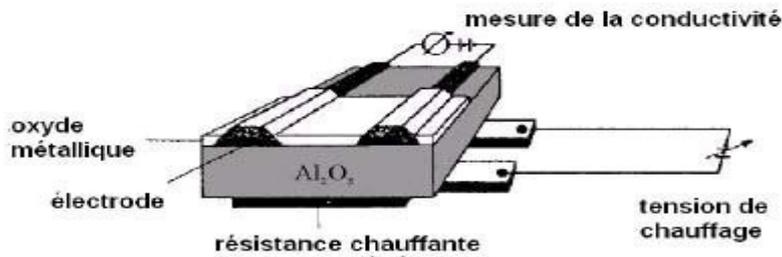


Figure I. 4. Capteur à oxyde métallique semi-conducteur [38]

Dans les deux cas, ce transfert de charge nécessite l'ionisation du gaz au contact du matériau et ceci justifie le choix de matériaux présentant une grande activité catalytique. Les gaz adsorbés à la surface de l'oxyde métallique modulent sa concentration en porteurs de charge majoritaire au moyen :

- d'un transfert de charge direct réversible entre les molécules de gaz adsorbées et le matériau,
- d'une modulation réversible de la concentration en défauts à la stœchiométrie du semi-conducteur, en relation avec la concentration en gaz présent dans l'atmosphère ambiante, via des équilibres successifs d'adsorption physique et chimique.

Les réactions chimiques ayant lieu sur la surface active sont multiples et mettent en jeu des phénomènes complexes où de nombreuses espèces adsorbées peuvent entrer en jeu. Celles-ci sont issues de gaz présents dans l'atmosphère et susceptibles de varier en fonction des conditions expérimentales de pression et de température (oxygène et groupements hydroxyles). Elles agissent comme promoteur ou inhibiteur vis-à-vis de l'adsorption des molécules du gaz cible et constituent donc des "éléments interférents" vis-à-vis du gaz à détecter. La détection ne sera donc pas sélective vis-à-vis d'un gaz particulier. De plus, ces espèces conditionnent souvent la stabilité du matériau dans le temps. Le manque de sélectivité vis-à-vis d'un gaz en particulier ainsi que la faible stabilité dans le temps de la réponse des capteurs constituent les points faibles des matériaux semi-conducteurs en tant qu'éléments sensibles dans l'application capteur de gaz.

Afin de présenter une grande surface spécifique offerte à l'adsorption du gaz, de manière à favoriser une sensibilité optimale, les matériaux semi-conducteurs sont le plus

souvent élaborés sous la forme d'échantillons frittés et poreux. Cette morphologie polycristalline induit des problèmes de reproductibilité d'un capteur à l'autre car les caractéristiques métrologiques sont fortement dépendantes des conditions de fabrication. Compte tenu de la nature des mécanismes réactionnels qui interviennent, et afin de favoriser la cinétique de réponse, ces capteurs à semi-conducteurs doivent travailler à des températures comprises entre 300°C et 500°C. Le choix de la température de travail s'avère parfois délicat car elle conditionne la nature ainsi que la concentration des états de surface, et par conséquent, la réactivité même du capteur.

Les premiers brevets concernant ces matériaux ont été déposés en 1962 au Japon par Seiyama (ZnO) et par Tagushi (SnO₂). Leur exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur à semi-conducteur commercial en 1968 (Société Figaro-Capteur TGS à base de SnO₂) destiné à la détection des fuites de gaz domestique. Cette société japonaise a ensuite proposé différentes versions de capteurs à base de SnO₂ pour la détection de gaz de ville (1980), de l'hydrogène sulfuré (1981), du monoxyde de carbone (1983). Au total, on peut évaluer à plus de 80 millions le nombre de capteurs SnO₂ actuellement en usage au Japon. La majorité des capteurs semi-conducteur ont été commercialisés par la Société Figaro, soit directement, soit intégrés dans des systèmes de détection proposés par d'autres compagnies. Or, sur le plan international, il n'existe que peu d'entreprises qui fabriquent et commercialisent des capteurs à semi-conducteurs, et la Société Figaro se retrouve en position de quasi-monopole. Ces capteurs suscitent un fort intérêt car ils sont perçus comme des systèmes simples, et ils offrent de multiples intérêts compte tenu de la variété des matériaux susceptibles d'être utilisés, ainsi que des possibilités de miniaturisation et d'intégration dans des systèmes. Or, actuellement, malgré le large éventail de matériaux (ZnO, Fe₂O₃, NiO, CeO₂, TiO₂,...) présentant des variations de conductivité électrique pour certains gaz, seuls les capteurs à base de SnO₂ ont été développés industriellement à grande échelle.

Différentes évolutions de ce type de capteurs sont apparues sur le marché. La société MiCS (Micro Chemical Systems, Neuchâtel, Suisse) propose en particulier des versions en couches minces déposées sur un substrat chauffant, qui permettent des miniaturisations de l'élément sensible, et donc une diminution de la puissance consommée qui est de l'ordre de quelques centaines de mW. De telles structures sont élaborées au moyen des techniques classiques de la micro-électronique sur silicium et offrent donc la possibilité d'une production de masse à bas coût.

Malgré tous les défauts mentionnés, les capteurs à semi-conducteurs du commerce, c'est-à-dire principalement ceux de type frittés, offrent des performances qui leur permettent d'être utilisés dans la sécurité et l'hygiène en milieux domestique et industriel, le contrôle des procédés industriels ou encore l'industrie agroalimentaire.

b) Caractéristiques d'un capteur de gaz

Les principales qualités que doit présenter le capteur de gaz idéal sont les suivantes :

- 1) **Sensibilité:** variation d'une grandeur physique caractérisant le matériau sensible (conductivité par exemple) avec la concentration en gaz. Cette sensibilité devra être associée à une dynamique importante de la concentration : quelques ppm à 100%. Dans le cas des capteurs chimiques basés sur la variation de la résistance, il est possible de représenter la sensibilité par les rapports : R/R_0 (résistance relative) ou $(R-R_0)/R_0$ (variation relative de résistance) où R_0 est la valeur de référence considérée sans présence du gaz à détecter.
- 2) **Sélectivité:** elle caractérise la capacité du matériau sensible à pouvoir isoler l'action d'un gaz parmi certains autres gaz interférents.
- 3) **Stabilité:** conditionne tout le traitement de l'information possible en aval du capteur. Le signal ne doit pas dériver dans le temps afin que le traitement de l'information soit correct.
- 4) **Réversibilité:** caractérise le retour à l'état initial de la réponse après disparition du gaz détecté.

I.3.6 Analyse multivariable

La matrice de capteurs permet d'obtenir un ensemble de données facilement mesurables (variable X). L'objectif est d'évaluer à partir de ces données un ensemble de variables Y, fournissant en l'occurrence des informations sur les types de gaz, les concentrations ... pour étudier simultanément plusieurs variables dépendantes il est nécessaire d'utiliser une méthode analytique adéquate. L'analyse multivariable, qui est assimilée à une reconnaissance de forme au sens large.

La méthodologie de l'analyse multivariable peut se décomposer en deux étapes, l'apprentissage et la prédiction, telle la description de la figure I.5.

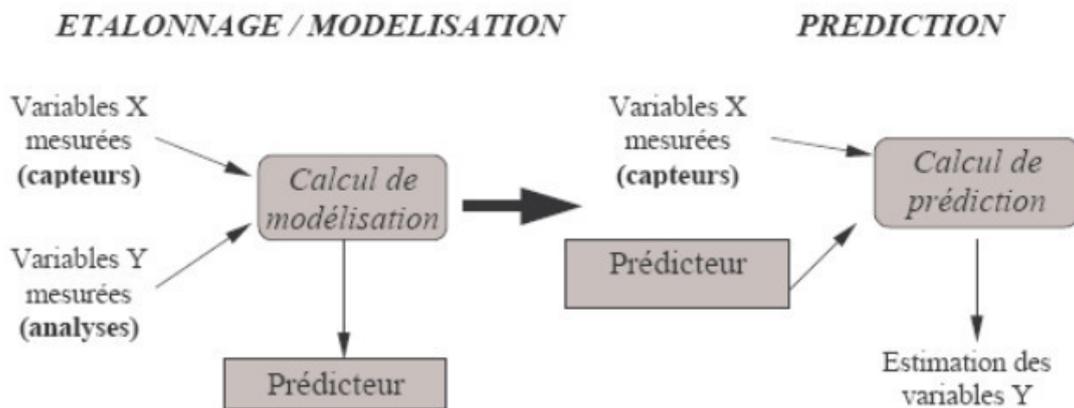
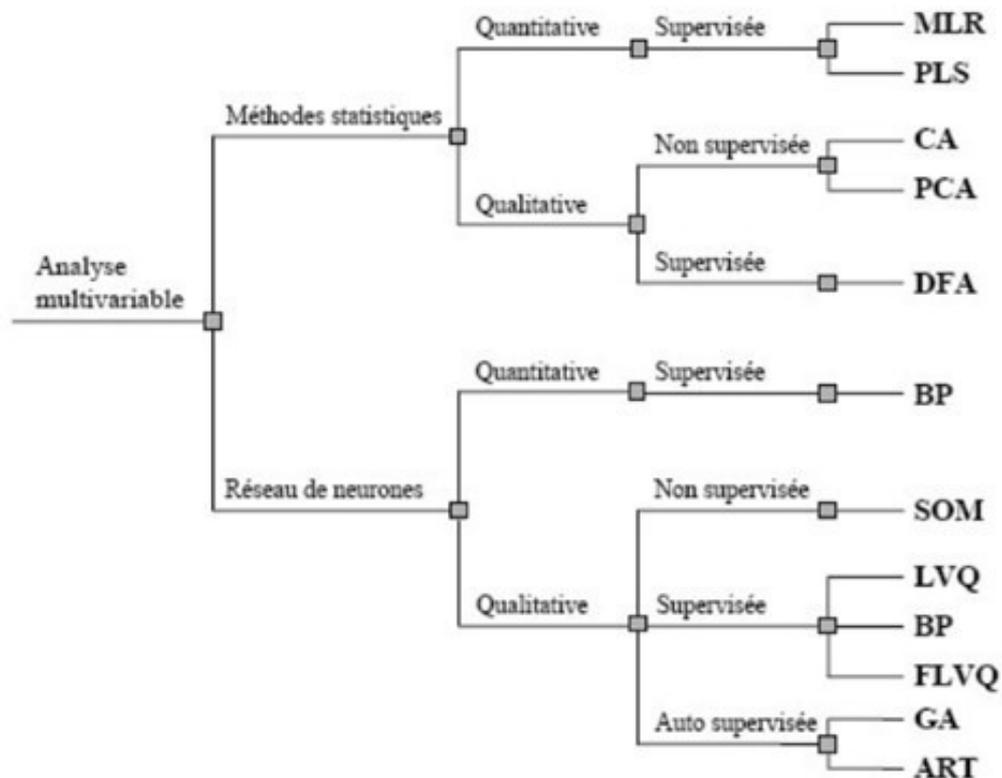


Figure I. 5. Méthodologie de l'analyse multivariable [17]



MLR : Régression linéaire multiple ; PLS : Régression par moindres carrées partielles ; CA : Analyse des clusters ; PCA : Analyse en composantes principales ; DFA : Analyse fonctionnelle discriminante ; BP : Rétropropagation ; SOM : Cartes auto organisatrice ; LVQ : Quantification vectorielle ; FLVQ : Quantification vectorielle floues ; GA : Algorithmes génériques ; ART : Théorie de résonance adaptée.

Figure I. 6. Principales techniques d'analyses multivariées [17].

L'analyse multivariable est basée sur une méthode mathématique, soit de type statistique, soit de type réseau de neurones. Ainsi Gardner et Bartlett [17] ont classifié les

principales techniques de traitement multivariables (fig. I.6).

Les méthodes statistiques, selon qu'elles soient ou non «supervisées», permettent ou non la prédiction. Lorsque l'apprentissage est non supervisé, l'analyse n'aboutit pas à un modèle de prédiction mais seulement à une classification. Il s'agit d'obtenir, à partir d'un ensemble de données de grande dimension, des classes homogènes selon des critères de ressemblances inconnus (résultats de classification visuels le plus souvent). Au contraire, lorsque l'apprentissage est supervisé, c'est-à-dire que certaines dépendances connues entre permettre d'obtenir une fonction :

$$Y = F(X)$$

Les réseaux de neurones ont pour rôle la prédiction. Ils sont généralement supervisés, et lorsque cela n'est pas le cas. La structure s'auto-organise pour aboutir à une prédiction.

En outre, les données avant analyse peuvent être prétraitées par commodité ou nécessité. En effet, les variables X et Y ne sont pas obligatoirement du même ordre de grandeur.

Classiquement, les variables peuvent alors être transformées suivant une :

- Standardisation (centrage et réduction).
- Normalisation.
- Linéarisation
- Pondération

Il est également possible d'utiliser les résultats d'analyse statistique comme variables d'entrées d'un réseau de neurones.

Parmi les analyses multivariables, la méthode PCA et le réseau de neurones adoptant une structure perceptron sont les plus communément employés dans le domaine des capteurs de gaz. Il est donc intéressant de s'attarder sur ces deux méthodes susceptibles d'être utilisées pour la suite des travaux.

I.3.7 Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (PCA) est une méthode non supervisée, basée sur l'analyse factorielle. Cette méthode est utilisée pour réduire un jeu de données multidimensionnelles (matrice de données) de grande taille, en une taille plus petite tout en perdant le moins d'information possible. En d'autres termes, elle a pour but de dégager l'essentiel de l'information recueillie. Elle permet de détecter des ressemblances entre les

individus ou des relations entre les variables. De façon plus précise elle permet de :

- Classifier des groupes de gaz ou des groupes de concentrations d'un même gaz par regroupement des données présentant des similitudes. Cela consiste à projeter les individus (ou observations) sur les plans principaux (fig. I. 7 [63]).
- Evaluer la pertinence (ou contribution) de chaque capteur d'une matrice par projection des variables sur les plans principaux. La position de chaque capteur par rapport au cercle de corrélation présente sa contribution à la classification (fig. I.8 [64]).
- Détecter les points aberrants : les aberrations sont projetées sur les plans principaux, et l'analyse des points de chaque individu dans cet espace permet de déceler les anomalies (points non regroupés)

Prétraiter les données : l'analyse PCA peut être utilisée comme une étape préliminaire. Les coordonnées des composantes principales sont utilisées comme données en entrée d'une analyse par réseaux de neurones [63].

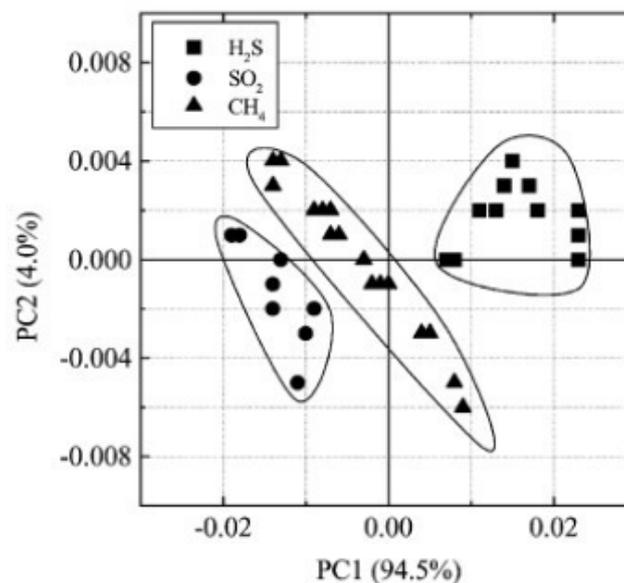


Figure I. 7. Exemple de classification de trois gaz [63]

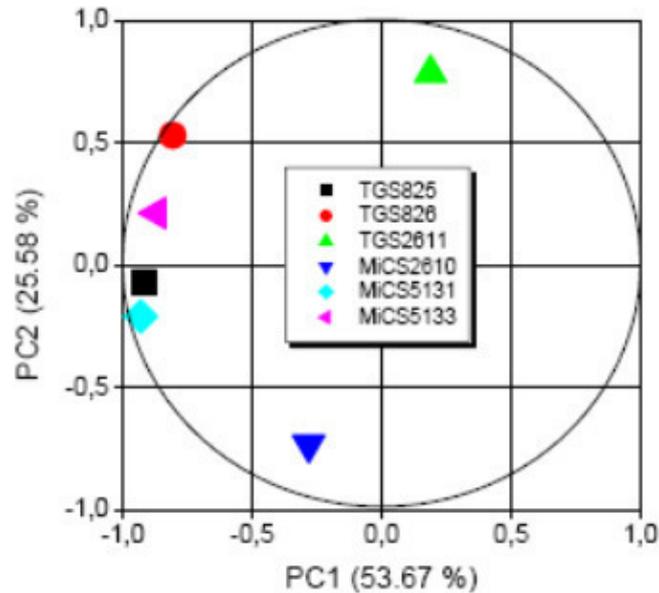


Figure I. 8. Pertinence de chaque capteur d'une matrice [64]

I.3.8 Réseau de neurones artificiel

Les réseaux de neurones (RNA) sont considérés comme un algorithme d'analyse multivariable. C'est en réalité une méthode universelle, utilisée dans de nombreux domaines, dans la mesure où il n'est plus nécessaire de faire l'hypothèse mathématique initiale. Seule la structure du réseau peut changer.

Un neurone est une fonction algébrique, paramétrée et à valeurs bornées. Un réseau de neurones est constitué de plusieurs neurones, connectés entre eux par des liaisons synaptiques affectées d'un poids. Ces liaisons permettent à chaque neurone de recevoir ou d'envoyer des signaux en provenance d'autres neurones du réseau. Les neurones peuvent être regroupés par couche. La structure la plus utilisée dans le domaine des capteurs chimiques est le perceptron multicouches (MLP). L'exemple de la figure I.9 illustre la structure d'un réseau MLP composé de trois couches.

Ainsi :

- La première couche, appelée couche d'entrée, reçoit les données d'entrée. Elle contient autant de neurones qu'il y a de nombre de variable, c'est-à-dire de capteurs dans la matrice.
- La seconde couche est appelée couche cachée. Le nombre de neurones de cette couche est ajusté selon la complexité du problème à modéliser.
- La dernière couche est la couche de sortie. Elle fournit les variables de sortie. Le nombre de neurones de cette couche est égal au nombre de variables de sortie.

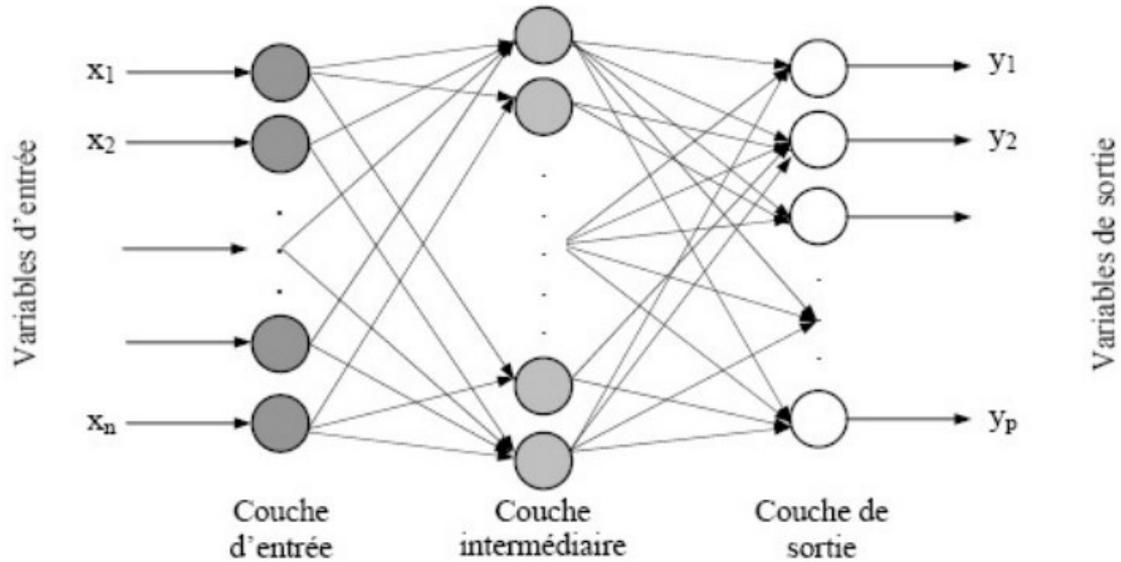


Figure I. 9. Structure d'un réseau perceptron composée de trois couches

I.4. A propos de la détection sélective au moyen de capteurs de gaz

Dans le cas le plus général, dans le cadre d'un cahier des charges précis, la détection sélective d'un gaz particulier doit être assurée dans une atmosphère où il coexiste avec de nombreux composés interférents divers et variés : par exemple, la détection sélective de l'ozone dans l'air dans le cadre du contrôle de la qualité de l'air, ou bien la mesure de la quantité de méthane dans une enceinte ou dans un espace confiné où peuvent également coexister divers Composés Organiques Volatils.

Lorsque l'espèce cible, ici respectivement ozone et méthane, est diluée dans un gaz neutre (argon ou azote), sa détection requiert assurément l'emploi d'un capteur pour lequel le composé gazeux présente une sensibilité maximale. Cependant, la mesure de ce même composé dilué dans les mêmes proportions dans le contexte complet du cahier des charges évoqué nécessite l'emploi d'un capteur particulier dont la nature ainsi que les paramètres expérimentaux de fonctionnement (par exemple sa température de travail) sont optimisés. De cette manière, on peut conditionner un différentiel de sensibilité favorable à l'espèce cible relativement aux autres composés gazeux du mélange. Ainsi, le choix d'un capteur et de ses paramètres de travail sont directement conditionnés, d'une part, par la nature du gaz cible dont on souhaite connaître la quantité, et d'autre part par la nature de la phase gazeuse (nombre et concentrations des gaz interférents) au sein de laquelle s'effectue la mesure. Il est alors impossible de choisir avec pertinence un capteur en l'absence de l'ensemble de ces données : il n'existe donc pas de solution capteur générique dans le contexte global de la

détection d'une espèce gazeuse particulière. La conception d'un capteur de gaz permettant de répondre à une problématique de détection bien définie constitue un exercice d'ingénierie mettant en jeu une stratégie de type "full-custom", pour reprendre la terminologie des micro-électroniciens dans leur démarche de conception d'un circuit intégré optimisé de par ses performances et constituant un produit "sur-mesure".

La sélectivité dans la détection d'une espèce gazeuse spécifique est foncièrement dépendante de la structure du capteur de par :

- La nature, la morphologie et la structure du matériau sensible qui lui est associé,
- Les paramètres expérimentaux de travail (température, procédure ou méthodologie de mesure périodique,...),
- La nature du paramètre caractéristique lié à la réponse du capteur (valeur à l'équilibre réactionnel, cinétique réactionnelle,...).

I.4.1 Sélectivité par le choix du matériau sensible

Le concepteur d'un capteur répondant à un cahier des charges précis visant à la détection sélective d'un composé gazeux au sein d'un milieu est donc en tout premier lieu confronté à la mise en œuvre d'une membrane dont la sensibilité au gaz cible doit être optimisée. Différents cas de figures se présentent alors, dont on peut citer quelques exemples :

- dans le cas d'un gaz cible présentant des propriétés redox, il sera possible de recourir à un élément sensible de type semi-conducteur dont les principaux intérêts résident dans leur grande variété et leur capacité à être élaboré sous forme de couches minces. La transduction associée pourra alors se limiter à une structure résistive très facilement intégrable au sein d'un dispositif électronique. Outre les oxydes métalliques tels que le dioxyde d'étain préalablement évoqué, les matériaux organiques tels que les phtalocyanines, les porphyrines ainsi que certains polymères peuvent constituer des matériaux pertinents dans le cadre de notre problématique [65,66].

La modulation de la sensibilité aux gaz des oxydes métalliques peut être obtenue aisément au moyen de particules de catalyseurs métalliques (Pd, Pt,...) déposées sur la surface des éléments sensibles. Elles agissent comme des sites spécifiques pour dissocier les espèces adsorbées et sont très souvent utilisées pour moduler l'activité catalytique des surfaces de dioxyde d'étain, induisant la modulation souhaitée des sensibilités aux gaz des capteurs constitués [67].

La sélectivité aux gaz des matériaux organiques tels que les macrocycles de type

porphyrine ou phtalocyanine, peut en théorie être optimisée à partir de l'ingénierie moléculaire permettant d'adapter la structure moléculaire du matériau aux potentiels d'oxydoréduction des gaz. Cette adaptation peut être obtenue en changeant l'ion métallique central ou en changeant les substituant périphériques du macrocycle. Des substituant périphériques attracteurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz réducteurs, alors que ceux donneurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz oxydants [68].

- Les gaz qui présentent des propriétés redox sont également susceptibles de moduler le travail de sortie de métaux nobles tels que l'or ou le platine. Lors que ces métaux constituent l'électrode sensible au gaz d'une structure à effet de champ de type diode Schottky, les gaz en interaction avec le capteur induisent une modification réversible de la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface métal/semi-conducteur. Le caractère partiellement sélectif est ici associé à la nature du métal et à la température de travail de la structure capteur [69]. Dans le cas d'un gaz susceptible de conditionner une réaction chimique réversible impliquant un ion mobile d'un électrolyte, il sera possible de recourir à une structure capteur de type cellule électrochimique. Le conducteur ionique mis en jeu devra alors présenter une conductivité électronique aussi faible que possible et une conductivité ionique notable dans le domaine des températures concernées par la détection. Les capteurs de gaz utilisant des électrolytes solides s'appuient principalement sur les deux principes électrochimiques de potentiométrie et d'ampérométrie, présentés dans le point 3.2. Alors que les capteurs de gaz potentiométriques peuvent mettre en jeu des conducteurs d'ions divers, (O_2^- , F^- , H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ ,...), les capteurs ampérométriques sont presque exclusivement basés sur des conducteurs d'ions oxygène, et plus particulièrement la zircone stabilisée[70,71].
- Dans le cas d'un gaz cible présentant une faible activité redox mais jouissant d'un caractère polaire, acide ou basique, il est possible de recourir à des matériaux organiques tels que les polymères, dont la fonctionnalisation au moyen de groupes judicieusement choisis permet de privilégier des interactions avec ce type de gaz. Une méthode développée par M.H. Abraham et al. [72] permet de relier le coefficient de partage K aux caractéristiques physico-chimiques de l'analyte (composé gazeux, soluté) et du polymère (solvant), en quantifiant les différents types d'interactions [72,73]. Ainsi, l'utilisation de la relation linéaire d'énergie de solubilité (LSER), qui relie le coefficient de partage aux paramètres du soluté (analyte) et du solvant (polymère), quantifiant la contribution des différents types d'interactions, constitue un excellent outil de sélection des matériaux. Le mode de

transduction pourra alors être de type acoustique BAW (Bulk Acoustic Waves), SAW (Surface Acoustic Waves) ou de type optique [73,74].

- Dans le cas d'un gaz présentant un caractère inflammable, il sera possible de recourir à un capteur constitué de catalyseurs d'oxydation du gaz tels que les capteurs catalytiques. Le principe de fonctionnement de ces capteurs est d'utiliser l'élévation de température produite par la combustion catalytique du gaz cible. Cette élévation de température dépendra non seulement de la pression partielle du gaz cible, mais aussi du taux de conversion de sa réaction de combustion. Plus le taux de conversion du gaz cible sera élevé et plus celui des gaz interférents sera faible (ce qui correspond à des cinétiques d'oxydation différentes), plus le capteur sera sélectif [77].

Dans ce contexte, un cahier des charges associé à une problématique de faible complexité (c'est-à-dire intégrant un nombre de gaz interférents relativement faible, ou une somme conséquente de gaz interférents présentant de faibles sensibilités vis-à-vis du capteur dont l'élément sensible est particulièrement favorable à la détection de l'espèce cible), offre une problématique qui pourra être résolue au moyen d'un seul capteur dont on s'assurera que les paramètres de travail sont optimisés.

I.4.2. Sélectivité par association de plusieurs capteurs

Dans le cas où la sélectivité vis-à-vis du gaz cible est difficile à obtenir avec un seul capteur dont les conditions de travail sont optimisées, il est possible de recourir à une association de matériaux sensibles, ou de capteurs, présentant des sensibilités suffisamment complémentaires en regard des espèces gazeuses de l'atmosphère. Le traitement des données issues de chacune des structures capteurs est destiné à conduire à une détection sélective. Cette stratégie peut permettre de répondre simplement à certaines problématiques au moyen d'une matrice de capteurs en nombre réduit : c'est le cas de la détection sélective de méthane dans un milieu contenant également du propane, impossible à réaliser avec un seul capteur catalytique. La reconnaissance du méthane dans ce milieu est rendue possible par l'association de deux capteurs catalytiques dont le métal est de nature différente, le platine et le palladium. A 450°C, le palladium conduit à des taux de conversion de 100% pour tous les gaz combustibles y compris le méthane, alors que le platine assure des taux de conversion de 100% de ces mêmes gaz sauf du méthane. La comparaison des réponses de deux capteurs, l'un à base de catalyseur au platine et l'autre à base de catalyseur au palladium, permet dans le principe d'obtenir une reconnaissance du méthane [48].

Lorsqu'il est très difficile d'obtenir une sélectivité suffisante, dans le cas par exemple de la présence d'espèce(s) interférente(s) présentant des propriétés chimiques très voisines du gaz cible, il est possible de recourir à l'emploi d'une matrice de capteurs présentant des sensibilités variées et différentes en regard de l'ensemble des composés gazeux en présence afin de pratiquer à une reconnaissance au moyen d'un traitement des signaux issus des éléments sensibles. L'élaboration de la matrice capteurs est réalisée de manière empirique et la reconnaissance des gaz nécessite la création préalable d'une base de données, dite de calibrage, élaborée à partir des réponses des capteurs soumis à une série de concentrations en gaz. L'identification dépend alors essentiellement de la qualité de la procédure de calibrage. Au cours de cette étape, on assimile chaque gaz à une classe. Le but de l'identification est alors d'assigner une observation à l'une des classes du calibrage à l'aide d'une méthode de reconnaissance. Ces méthodes de reconnaissance sont d'autant plus efficaces que les classes seront distinctes. Pour cela, une attention toute particulière est à accorder au choix des quantités qui formeront la base de données du calibrage et qui seront exploitées par les méthodes de reconnaissance. Un moyen d'améliorer nettement la performance des méthodes de reconnaissance est d'exploiter des quantités indépendantes de la concentration en gaz [49,50,51]. La figure I. 10 donne les quantités normalisées p_{ij} dans un espace à trois dimensions relatives à plusieurs séries de mesures d'une matrice de capteurs de type oxydes métalliques SnO_2 , SnO_2 dopé Pd et Nb_2O_5 dans le cadre de la détection de deux espèces gazeuses présentant des propriétés redox proches : les gaz réducteurs CO et NH_3 présents dans une gamme de dilutions 0 – 1000 ppm dans l'air [65].

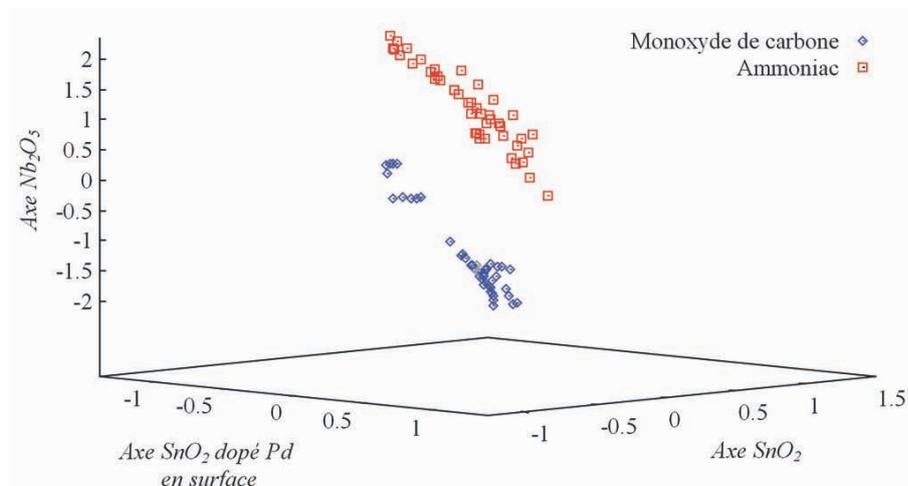


Figure I. 10. Représentation dans l'espace tridimensionnel des quantités p_{ij} normalisées [65].

Chaque gaz CO ou NH₃ est donc assimilé à une classe représentée par un nuage de points. Chaque nuage, ou groupe de calibrage, traduit le domaine des extrémités des vecteurs relatifs à un gaz. La dispersion de chaque nuage sera d'autant plus importante que la reproductibilité du système multi-capteurs étudié sera mauvaise. Dans la méthode des kplus proches voisins, un gaz inconnu est classé selon le vote de ses plus proches voisins de l'espace 3D et il est affecté à la classe la plus représentée dans son voisinage [52,53]. Cette approche renvoie à la discrimination de plusieurs espèces gazeuses et la philosophie empruntée par les systèmes "nez électroniques" constitue une voie qui en est issue. Ces dispositifs conduisent à la reconnaissance de mélanges de différents composés chimiques pouvant par exemple définir une odeur ou un milieu particulier. Ils intègrent aujourd'hui des capteurs chimiques de natures différentes (oxydes métalliques SnO₂, WO₃,..., cellules électrochimiques), mais également, par exemple, des systèmes chromatographiques intégrés [54]. Ces dispositifs ne peuvent décemment pas être considérés comme des capteurs : ce sont en réalité des dispositifs s'appuyant sur des capteurs que les concepteurs de "nez" souhaitent les plus sélectifs.

I.4.3 Sélectivité par ajout d'un élément filtrant

L'emploi d'un filtre se résume à ajouter une couche supplémentaire à la couche sensible. La sélectivité peut alors être améliorée soit en bloquant les espèces gazeuses indésirables, soit en favorisant celles que l'on cherche à détecter. Différents modes de filtration sont alors envisageables.

a) Les filtres physiques

La filtration peut être simplement assurée par une membrane physique de type tamis moléculaire, sans activité catalytique, n'interagissant pas en théorie avec les gaz que l'on cherche à détecter. Ce sont généralement des filtres internes, c'est-à-dire directement déposés sur l'oxyde semi-conducteur. Les matériaux les plus couramment utilisés sont le SiO₂ [55,56], Al₂O₃ ou les zéolithes [57].

Un des problèmes liés à ce type de membranes est la filtration indésirable de l'oxygène qui modifie la résistance de base du capteur par altération du taux de couverture θ de molécules d'oxygènes adsorbées.

Correspondant à ce type de structure, la filtration peut aussi être assurée par des charbons actifs, des matériaux carbonés qui retiennent les gaz interférents par physisorption. Celle-ci se produisant à relativement basse température, le charbon actif ne peut être en

contact avec l'oxyde semi-conducteur SnO_2 . La figure I. 11 montre le schéma d'un dispositif mis en œuvre il y a quelques années par la société MiCS pour assurer la filtration par physisorption des gaz avec une charge de charbon actif inclus dans le boîtier d'encapsulation.

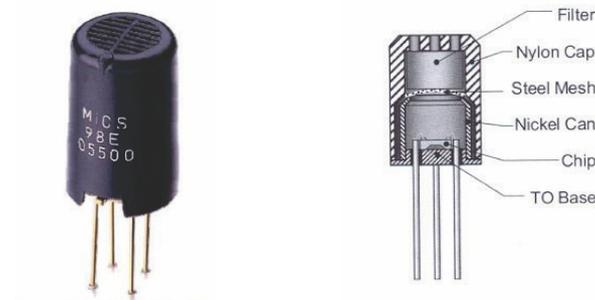


Figure I. 11. Photographie et coupe du capteur MiCS5525 pour la détection sélective de CO dans l'air fourni par la société MiCS [42].

b) Les filtres catalytiques

Ces filtres peuvent favoriser ou au contraire empêcher la réaction des gaz avec la couche sensible. La silice ou l'alumine ont été utilisés pour assurer la combustion amont de gaz interférents comme le méthanol, l'éthanol ou l'acétone tout en préservant le méthane ou le monoxyde de carbone. C'est le cas dans l'exemple de la filtration par une couche épaisse et poreuse d'oxyde de gallium (Ga_2O_3) déposée sur une couche sensible dense de ce même matériau [58]. Un autre exemple relatif à ce type de filtration est donné par une structure capteur constituée d'une membrane d'alumine poreuse imprégnée de platine recouvrant une couche sensible de SnO_2 [59] destinée à la détection sélective du méthane dans un milieu de gaz réducteurs. Le choix du platine résulte du différentiel d'activité catalytique de ce métal à 450°C favorable à la combustion des gaz réducteurs.

c) Les filtres à empreintes moléculaires

Enfin, dans certains cas de figure la filtration peut être obtenue au moyen de structures sensibles qui se présentent comme des systèmes de reconnaissance moléculaire du type clé-serrure [60]. L'intérêt de ce type de filtre s'explique assez simplement. D'une part, leur surface développée à l'air est très grande, d'autre part, il est technologiquement possible de contrôler la taille des pores, et donc de mieux sélectionner les molécules désirables/indésirables. En fin, ces filtres peuvent être le siège de réactions catalytiques (physique ou chimique) par un traitement adéquat (introduction de métaux tels que le Pt par exemple). Les filtres sélectifs semblent donc avantageux. Il convient toutefois de parler dans ce cas de sélectivité relative et non de sélectivité absolue. Par ailleurs, cette méthode présente

le défaut d'avoir une durée de vie limitée. Les filtres actuels finissent toujours par être saturés par les espèces qu'ils filtrent, les rendant du même coup inefficaces.

Il serait donc adéquat d'utiliser des filtres pouvant se régénérer. En fin, il est à noter que l'utilisation d'un filtre tend à diminuer le temps de réponse - autre paramètre important pour la détection- suivant son épaisseur.

I.4.4 Dopage

Le dopage consiste à introduire des impuretés dans les réseaux cristallins. La position du niveau de fermi est alors modifiée, et un niveau donneur E_d et accepteur E_a sont introduits, ce qui influe sur la quantité et la cinétique de réaction des molécules chimisorbées. Excepté quelques oxydes spécifiques (par ex. le Cr_xTiyO_3 , [61]), cette voie a été très peu explorée tant par le monde de la recherche que le monde industriel.

Promoteurs ("dopage" en surface)

Cette méthode a largement été étudiée et utilisée du fait d'une certaine simplicité relative à sa mise en œuvre et son aptitude à modifier efficacement la sensibilité au gaz. En effet, un ajout en quantité appropriée de "dopants " en surface (généralement inférieur à 5% du volume total) améliore la sensibilité comme le montre l'exemple de la figure I. 12 [61].

Les matériaux les plus largement utilisés sont des métaux "nobles": le Pt, Pd, l'Au et l'AG. Ces derniers n'ont pas forcément le même effet selon la nature de la couche sensible. Plus rarement sont utilisés des oxydes métalliques tel que le Sb_2O_3 , Bi_2O_3 ou le MoO_3

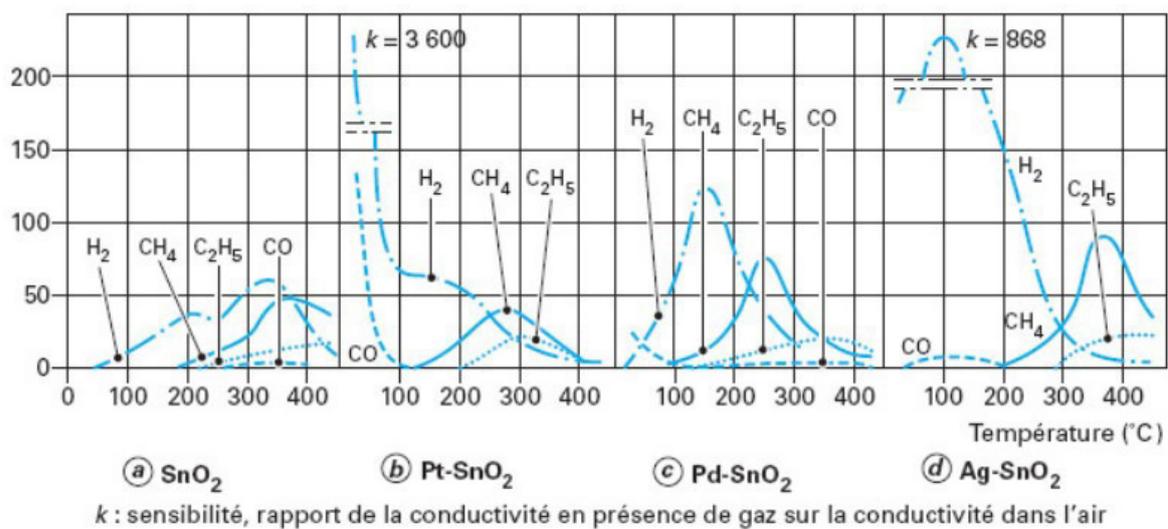


Figure I. 12. Exemples d'influence du dopage en surface du SnO_2 sur la sensibilité pour différents gaz [39].

Pour expliquer l'accroissement de l'interaction entre gaz et oxydes semi-conducteurs

lors de l'adjonction de métaux nobles, deux mécanismes sont proposés [63]:

- le mécanisme par sensibilisation chimique ("Spill-over" et "reverse Spill-over"),
- le mécanisme par sensibilisation électronique (contrôle de l'énergie de Fermi).

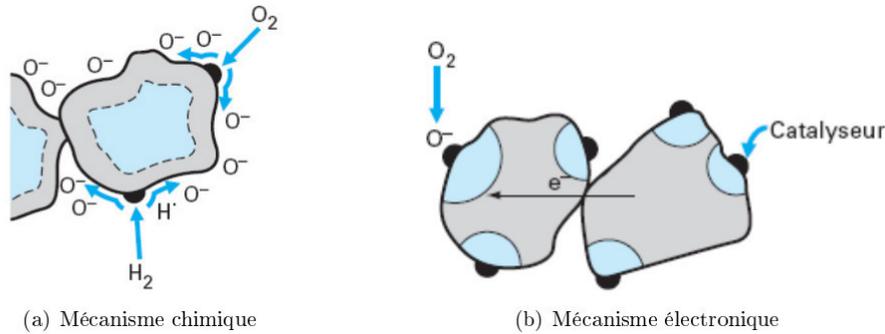


Figure I. 13. Mécanismes en jeu lors d'un dopage de surface [64].

Pour le premier mécanisme, l'additive agit comme un catalyseur hétérogène [64] en dissociant les molécules de gaz qui migrent alors dans le matériau. Ceci permet d'augmenter la concentration en espèces actives (fig. I.13 (a)).

Pour le second mécanisme, l'adsorption d'oxygène par l'additif va arracher des électrons à ce dernier, qui lui-même va en arracher à l'oxyde semi-conducteur. Le transfert d'électrons entre phases est à l'équilibre : l'adsorption d'oxygène par le dopant diminue le niveau de Fermi est donc constant dans tout le système et imposé par l'additif (fig. I.13(b)).

I.5. Terminologie du nez électronique

Le nez électronique est développé pour des besoins réels dans l'industrie alimentaire, pour objectifs, Systèmes automatisés de contrôle de la qualité qui permettent de caractériser l'odeur d'un produit peuvent caractériser l'odeur d'un produit et déterminer si la production fonctionne selon des normes sans avoir besoin d'un panel sensoriel humain, ou des méthodes analytiques et d'interprétation des données exigeantes en long temps. Le terme nez électronique provient des similitudes avec le système d'olfaction des mammifères. Tous deux partagent le même principe. Les récepteurs olfactifs humains ou les capteurs chimiques / physiques transmettent leurs signaux au cerveau ou à un système de reconnaissance de formes, respectivement.

Cependant les similitudes s'arrêtent ici. Un nez électronique ne réplique pas exactement le nez mammifère. Pas tout ce qui sent, peut être une bonne application de nez électronique et pas tout ce qui peut être mesuré avec le nez électronique a une odeur. Les récepteurs olfactifs ont évolué pendant de nombreuses années d'évolution vers des molécules spécifiques,

optimisés vers l'analyse alimentaire pour assurer la survie. Ils sont bons pour indiquer la nourriture pourrie, les puanteurs,... etc. D'autre part les capteurs fonctionnent très différents. Un nez électronique n'a aucun problème à détecter les gaz que le nez mammifère ne peut pas, tant qu'ils sont en quantité suffisante. Les gaz comme le monoxyde de carbone et le cyanure d'hydrogène, même s'ils présentent un danger pour la vie ne sont pas détectables par un nez mammifère, étant autour pendant trop peu d'années pour le nez pour s'adapter à eux. Aussi, former le point de vue odorant; Les nez électroniques ne réussissent pas toujours à les détecter. L'évolution a béni les mammifères avec une faible limite de détection pour certains gaz et avec une spécificité élevée du récepteur, alors que les principes du nez électronique ne permettent pas la même performance. Ainsi, une description d'odeur d'un nez électronique n'est pas toujours possible.

En raison de ces différences dans la mesure des molécules, odorant ou non, le nom nez électronique ne doit pas être trop souligné. Certains auteurs [78] soulignent le fait que les deux nez ne fonctionnent pas de la même manière et ne détectent pas les mêmes constituants, et suggèrent donc l'utilisation du nez électronique entre guillemets. Mielle P. suggère également l'utilisation d'autres termes tels que : capteur d'odeur, capteur de saveur, capteur d'arôme ou capteur de gaz, qui ne suggèrent pas de tels liens forts avec l'olfaction des mammifères. Parce qu'un nez électronique analyse toutes les espèces volatiles, odorantes et inodores, alors que le nez de mammifère ne se concentre que sur les volatils odorants, le vrai problème de la définition électronique du nez provient de la subjectivité des odeurs; Molécules qui sont principalement détectées par les mammifères. Par conséquent, l'accent est mis sur le nez mammifère pas sur les volatiles à mesurer. En rendant l'objectif de nez électronique, et ne pas prendre en considération si l'échantillon à analyser peut ou non être odorat, le nez électronique pourrait devenir le meilleur nez. Il pourrait reconnaître et expliquer au cerveau humain rationnel pourquoi il fait les classifications qu'il fait. Pour ce faire, certains inconvénients doivent être surmontés.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté brièvement les principales techniques utilisées pour la détection gazeuse. Certaines techniques nécessitent un matériel encombrant et complexe à mettre en œuvre et coûteux. Au contraire la détection par chimisorption implique des capteurs portables et bon marché. Mais principalement, en ce qui concerne les capteurs, les principaux critères permettant d'établir un choix pour une application précise viennent

essentiellement de leur sensibilité au gaz à détecter.

Nous avons présenté aussi le principe de fonctionnement des nez électroniques et les méthodes d'analyse multi-variable, en particulier les réseaux de neurones artificiels auxquels nous allons faire appel dans nos travaux de recherches. Nous avons également présenté un état de l'art sur les systèmes multi-capteurs utilisés dans le but d'améliorer la sélectivité.

Nous avons donné ensuite un aperçu des méthodes utilisées pour améliorer la sélectivité des capteurs de gaz. Les méthodes intervenant sur le matériau sensible du capteur telles que le dopage de la couche sensible ou l'utilisation de filtres physique et chimique permettent d'améliorer la sélectivité du capteur à un nombre limité de gaz. La mesure de la réponse transitoire, la modulation de la température des capteurs ou la mesure du bruit d'absorption permettent également d'améliorer la sélectivité du capteur.

Nous constatons que les techniques physiques qui peuvent améliorer la détection font appel à des compétences de chimie. Ainsi pour contourner ceci, nous allons, dans les chapitres suivants, centrer notre activité sur le développement du traitement des données pour une utilisation optimale du capteur lors la conception d'un nez électronique.

Références

- [1] Zhang, L.; Tian, F.; Nie, H.; Dang, L.; Li, G.; Ye, Q.; Kadri, C. Classification of multiple indoor air contaminants by an electronic nose and a hybrid support vector machine. *Sens. Actuators B Chem.* 2012, 174, 114–125.
- [2] Dragonieri, S.; van der Schee, M.P.; Massaro, T.; Schiavulli, N.; Brinkman, P.; Pinca, A.; Carratú, P.; Spanevello, A.; Resta, O.; Musti, M.; et al. An electronic nose distinguishes exhaled breath of patients with Malignant Pleural Mesothelioma from controls. *Lung Cancer* 2012, 75,326–331.
- [3] Haddi, Z.; Amari, A.; Alami, H.; El Bari, N.; Llobet, E.; Bouchikhi, B. A portable electronic nose system for the identification of cannabis-based drugs. *Sens. Actuators B Chem.* 2011, 155,456–463.
- [4] Concina, I.; Falasconi, M.; Sberveglieri, V. Electronic noses as flexible tools to assess food quality and safety: Should we trust them? *IEEE Sens. J.* 2012, 12, 3232–3237.
- [5] Macías, M.; Manso, A.; Orellana, C.; Velasco, H.; Caballero, R.; Chamizo, J. Acetic acid detection threshold in synthetic wine samples of a portable electronic nose. *Sensors* 2013, 13, 208–220.
- [6] Gardner, J.W.; Shin, H.W.; Hines, E.L.; Dow, C.S. An electronic nose system for monitoring the quality of potable water. *Sens. Actuators B Chem.* 2000, 69, 336–341.

- [7] Ho, C.; Hughes, R. In-situ chemiresistor sensor package for real-time detection of volatile organic compounds in soil and groundwater. *Sensors* 2002, 2, 23–34.
- [8] Goschnick, J.; Harms, M. Landmine detection with an electronic nose mounted on an airship. *NATO Sci. Ser.* 2002, 66, 83–91.
- [9] Wilson, A.D. Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment. *Procedia Technol.* 2012, 1, 453–463.
- [10] Tsow, F.; Forzani, E.; Rai, A.; Rui, W.; Tsui, R.; Mastroianni, S.; Knobbe, C.; Gandolfi, A.J.; Tao, N.J. A Wearable and wireless sensor system for real-time monitoring of toxic environmental volatile organic compounds. *IEEE Sens. J.* 2009, 9, 1734–1740.
- [11] Centre SPIN : Analyse de gaz, Cours en ligne, janvier 1999. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- [12] F. Rouessac and A. Rouessac : *Analyse chimique*, Editions Dunod 2004.
- [13] H. BAHA, Conception d'un capteur de gaz Intelligent, thèse de doctorat en science, Université Batna 2, Batna, Algérie, 2012.
- [14] Moncrieff, R.W. An instrument for measuring and classifying odours. *J. Appl. Physiol.* 1961, 16, 742–749.
- [15] Wilkens, W.F.; Hartman, J.D. An electronic analog for the olfactory processes. *J. Food Sci.* 1964, 29, 372–378.
- [16] Persaud, K.; Dodd, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 1982, 299, 352–355.
- [17] Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. *Electronic Noses: Principles and Applications*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 1999.
- [18] Gardner, J.W.; Bartlett, P.N.; Dodd, G.H.; Shurmer, H.V. Pattern Recognition in the Warwick Electronic Nose. In *Proceedings of the 8th International Congress of European Chemoreception Research Organisation*, University of Warwick, UK, 18–22 July 1988.
- [19] Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose. In *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop*, Reykjavik, Iceland, 5–8 August 1991.
- [20] Nakamoto, T.; Sumitomo, E. Study of robust odor sensing system with auto-sensitivity control. *Sens. Actuators B Chem.* 2003, 89, 285–291.
- [21] Stuetz, R.M.; Nicolas, J. Sensor arrays: An inspired idea or an objective measurement of environmental odours? *Water Sci. Technol.* 2001, 44, 53–58.
- [22] Mumyakhmaz, B.; Ozmen, A.; Ebeoglu, M.A.; Tasaltin, C.; Gurol, I. A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses. *Sens. Actuators B Chem.* 2010, 147, 277–282.
- [23] Romain, A.C.; Nicolas, J. Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. *Sens. Actuators B Chem.* 2010, 146, 502–

- 506.
- [24] Bourgeois, W.; Romain, A.C.; Nicolas, J.; Stuetz, R.M. The use of sensor arrays for environmental monitoring: Interests and limitations. *J. Environ. Monitor.* 2003, 5, 852–860.
- [25] J.W. Gardner and P.N. Barlett A brief history of the electronic noses *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 211-220.
- [26] MLA style: "Press Release: The 2004 Nobel Prize in Physiology or Medicine to Richard Axel and Linda B. Buck".Nobelprize.org.Nobel Media AB 2014. Web. 22 Dec 2016. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2004/press.html>
- [27] Alphus D. Wilson 1, and Manuela Baietto, Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies, *Sensors* 2009, 9, 5099-5148; doi:10.3390/s90705099.
- [28] Kieu An NGO :Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz. These de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences- Aix-Marseille III, juin 2006.
- [29] M. PARDO, L. G. KWONG, G SBERVEGLIERI, K BRUBAKER, J. F. SCHNEIDER, W. R. PENROSE et J. R. STETTER : Data analysis for a hybrid sensor array. *Sens. Actuators B*, 106(1) : 136-143, avril 2005.
- [30] Miguel A. Martin, J. P. Santos, H. Vasquez et J. A. Agapito: Study of the interferences of NO₂ and CO in solid state commercial sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 58(1-3): 469-473, septembre 1999.
- [31] C. Delpha, M. Lumbreras et M. Siadat : Discrimination and identification of a refrigerant gas in a humidity controlled atmosphere containing or not carbon dioxide : application to the electronic nose. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 98(1) : 46-53, mars 2004.
- [32] D. Lee , Y. Kim, J. Huh et D. Lee : Fabrication and characteristics of SnO₂ gas sensor array for volatile organic compounds recognition. *Thin Solid Films*, 416(1-2) : 271278, septembre 2002.
- [33] G.Korotcenkov: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering* 2007, B:1-23. Journal Article.
- [34] H.Meixner UL: Metal oxide sensors. *Sensors and Actuators B* 1996, 33:198-202.Journal Article.
- [35] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. 1987. Book.
- [36] PARRET. Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire, Janvier 2006 l'institut national polytechnique de toulouse.
- [37] S. Zampolli, I. Elmi, F. Ahmed, M. Passini, G.C. Cardinali, S. Nicoletti, L. Dori, "An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications", *Sensors and Actuators B* 101 (2004), 39-46.
- [38] Falconi, C.; Martinelli, E.; di Natale, C.; D'Amico, A.; Maloberti, F.; Malcovati, P.; Baschiroto, A.; Stornelli, V.; Ferri, G. Electronic interfaces. *Sens. Actuators B Chem.*

- 2007, 121, 295–329.
- [39] Gardner, J.W.; Guha, P.K.; Udea, F.; Covington, J.A. CMOS interfacing for integrated gas sensors: A review. *IEEE Sens. J.* 2010, 10, 1833–1848.
- [40] Hatfield, J.V.; Neaves, P.; Hicks, P.J.; Persaud, K.; Travers, P. Towards an integrated electronic nose using conducting polymer sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 1994, 18, 221–228.
- [41] Corcoran, P. The effects of signal conditioning and quantization upon gas and odour sensing system performance. *Sens. Actuators B Chem.* 1994, 19, 649–653.
- [42] Neaves, P.I.; Hatfield, J.V. A new generation of integrated electronic noses. *Sens. Actuators B Chem.* 1995, 27, 223–231.
- [43] Dyer, D.C.; Gardner, J.W. High-precision intelligent interface for a hybrid electronic nose. *Sens. Actuators A Phys.* 1997, 62, 724–728.
- [44] DeMarcellis, A.; Ferri, G.; D'Amico, A.; di Natale, C.; Martinelli, E. A fully-analog lock-in amplifier with automatic phase alignment for accurate measurements of ppb gas concentrations. *IEEE Sens. J.* 2012, 12, 1377–1383.
- [45] Grassi, M.; Malcovati, P.; Baschiroto, A. A 160 dB equivalent dynamic range auto-scaling interface for resistive gas sensors arrays. *IEEE J. Solid-State Circuits* 2007, 42, 518–528.
- [46] Baschiroto, A.; Capone, S.; D'Amico, A.; di Natale, C.; Ferragina, V.; Ferri, G.; Francioso, L.; Grassi, M.; Guerrini, N.; Malcovati, P.; et al. A portable integrated wide-range gas sensing system with smart A/D front-end. *Sens. Actuators B Chem.* 2008, 130, 164–174.
- [47] Rairigh, D.J.; Warnell, G.A.; Chao, X.; Zellers, E.T.; Mason, A.J. CMOS baseline tracking and cancellation instrumentation for nanoparticle-coated chemiresistors. *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* 2009, 3, 267–276.
- [48] Merino, J.L.; Bota, S.A.; Casanova, R.; Dieguez, A.; Cane, C.; Samitier, J. A reusable smart interface for gas sensor resistance measurement. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2004, 53, 1173–1178.
- [49] Grassi, M.; Malcovati, P.; Baschiroto, A. A 141-dB dynamic range CMOS gas-sensor interface circuit without calibration with 16-bit digital output word. *IEEE J. Solid-State Circuits* 2007, 42, 1543–1554.
- [50] De Marcellis, A.; Depari, A.; Ferri, G.; Flammini, A.; Marioli, D.; Stornelli, V.; Taroni, A. Uncalibrated integrable wide-range single-supply portable interface for resistance and parasitic capacitance determination. *Sens. Actuators B Chem.* 2008, 132, 477–484.
- [51] Ferri, G.; di Carlo, C.; Stornelli, V.; de Marcellis, A.; Flammini, A.; Depari, A.; Jand, N. A single-chip integrated interfacing circuit for wide-range resistive gas sensor arrays. *Sens. Actuators B Chem.* 2009, 143, 218–225.
- [52] Depari, A.; Falasconi, M.; Flammini, A.; Marioli, D.; Rosa, S.; Sberveglieri, G.; Taroni, A. A new low-cost electronic system to manage resistive sensors for gas detection. *IEEE Sens.*

- J. 2007, 7, 1073–1077.
- [53] De Marcellis, A.; Depari, A.; Ferri, G.; Flammini, A.; Marioli, D.; Stornelli, V.; Taroni, A. A CMOS integrable oscillator-based front end for high-dynamic-range resistive sensors. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2008, 57, 1596–1604.
- [54] Ponzoni, A.; Depari, A.; Falasconi, M.; Comini, E.; Flammini, A.; Marioli, D.; Taroni, A.; Sberveglieri, G. Bread baking aromas detection by low-cost electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.* 2008, 130, 100–104.
- [55] Depari, A.; Flammini, A.; Marioli, D.; Sisinni, E.; de Marcellis, A.; Ferri, G.; Stornelli, V. A new and fast-readout interface for resistive chemical sensors. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2010, 59, 1276–1283.
- [56] DeMarcellis, A.; Depari, A.; Ferri, G.; Flammini, A.; Sisinni, E. A CMOS integrated low-voltage low-power time-controlled interface for chemical resistive sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2013, 179, 313–318.
- [57] Depari, A.; Flammini, A.; Marioli, D.; Sisinni, E.; Comini, E.; Ponzoni, A. An electronic system to heat mox sensors with synchronized and programmable thermal profiles. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2012, 61, 2374–2383.
- [58] CheHarun, F.K.; Taylor, J.E.; Covington, J.A.; Gardner, J.W. An electronic nose employing dual-channel odour separation columns with large chemosensor arrays for advanced odour discrimination. *Sens. Actuators B Chem.* 2009, 141, 134–140.
- [58] Beccherelli, R.; Zampetti, E.; Pantalei, S.; Bernabei, M.; Persaud, K.C. Design of a very large chemical sensor system for mimicking biological olfaction. *Sens. Actuators B Chem.* 2010, 146, 446–452.
- [59] Bernabei, M.; Persaud, K.C.; Pantalei, S.; Zampetti, E.; Beccherelli, R. Large-scale chemical sensor array testing biological olfaction concepts. *IEEE Sens. J.* 2012, 12, 3174–3183.
- [60] Lee, H.; Lee, S.; Kim, D.-H.; Perello, D.; Park, Y. J.; Hong, S.-H.; Yun, M.; Kim, S. Integrating metal-oxide-decorated CNT networks with a CMOS readout in a gas sensor. *Sensors* 2012, 12, 2582–2597.
- [61] Saxena, R.S.; Bhan, R.K.; Aggrawal, A. A new discrete circuit for readout of resistive sensor arrays. *Sens. Actuators A Phys.* 2009, 149, 93–99.
- [62] M. Penza, G. Cassano et F. Tortorella : Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array. *Sens. Actuators B*, 81(1) : 115-121, décembre 2001.
- [63] M. Guisnet et C. Naccache : Catalyse hétérogène- mode d'action des catalyseurs. In traité Opérations unitaires-Génie de la réaction chimique, volume J1250. Techniques de l'ingénieur, 249, rue de Crimée 75925 Paris, décembre 2004.
- [64] A. Pauly, M. Bouvet, C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko, Molecular semiconductor

- based gas sensors, dans Encyclopedia of sensors. 2006, American Scientific Publishers. p. 227-270.
- [65] J. Simon, P. Bassoul, Design of molecular materials: supramolecular engineering. 2000, Chichester: John Wiley & Sons.
- [66] F. Ménil, C. Pijolat, C. Lucat, A. Pauly, Capteurs résistifs, dans Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes). 2008, Hermes Science. p. 163-209.
- [67] A. Pauly, Contribution à la mise en oeuvre de micro-systèmes capteurs de gaz à semi-conducteurs. 2002. Manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand.
- [68] C. Varenne, Potentialité de l'InP dans le domaine des micro-capteurs chimiques à semiconducteurs. 2008. Manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherche, n° 145. Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.
- [69] F. Ménil, Capteurs à électrolytes solides, dans Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes). 2008, Hermes Science. p. 97-129.
- [70] P. Fabry, C. Gondran, Capteurs électrochimiques: Fonctionnement, utilisation, conception ; Cours et exercices corrigés. 2008: Ellipses
- [71] C. Varenne, Potentialité de l'InP dans le domaine des micro-capteurs chimiques à semiconducteurs. 2008. Manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherche, n° 145. Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand.
- [72] C. Demathieu, Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse de quelques polysiloxanes destinée à la réalisation de capteurs chimiques. 1998. Université Paris 7 Denis Diderot.
- [73] C. Demathieu, M.M. Chehimi, J.-F. Lipskier, Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology. Sensors and Actuators B: Chemical, 62 (2000), 1-7.
- [74] C. Dejous, F. Ménil, D. Rebière, M. Bouvet, Reconnaissance chimique, dans Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes). 2008, Hermes Science. p. 71-95
- [75] C. Ronot, M. Archenault, H. Gagnaire, J.P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, T. Pichery, Detection of chemical vapours with a specifically coated optical-fibre sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 11 (1993), 375-381.
- [76] D. Jamois, F. Ménil, Capteurs catalytiques, dans Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes). 2008, Hermes Science. p. 131-161.
- [77] C. Dejous, F. Ménil, D. Rebière, M. Bouvet, Reconnaissance chimique, dans Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes). 2008, Hermes Science. p. 71-95.
- [78] Mielle Patrick, " 'Electronic noses': Towards the objective instrumental characterization of food aroma", Trends in Food Science & Technology Vol. 7, issue 12, Pg 432-438.

CHAPITRE II

*Modélisation et optimisation
du système de détection*



II.1 Introduction

Une grande partie de la recherche a été consacrée à l'étude des nanofibres, des nanoparticules, des nanotubes, des nanofils, et des nanorodes de SnO₂ dans la détection de différents gaz (monoxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthanol, du dioxyde d'azote et de l'éthanol [1-4]). Ils tentent d'améliorer la performance de détection des capteurs en concevant de nouvelles nanostructures. D'autres capteurs de gaz tentent de fabriquer des capteurs avec de meilleures performances en adoptant des méthodes comme le dopage ou en utilisant d'autres oxydes métalliques comme l'indium, puisque le changement du confinement du matériau peut nettement améliorer les caractéristiques d'adsorption / désorption [5,6]. Dans les derniers dix ans, les recherches sont focalisées au mélange entre ces deux études qui est l'étude des nanostructures dopées [7-10].

Nous venons dans ce chapitre, à décrire un élément dans les caractéristiques de notre nez électronique qui sont le réseau des capteurs de gaz. Pour que celui-ci soit capable de reconnaître et d'identifier un mélange gazeux. Nous avons choisi sept différents capteurs de gaz de structures différentes, et chaque capteur de gaz a une réponse élevée et sélective pour une seule nature de gaz. L'un de ces capteurs de gaz est le capteur de gaz à nanofibres Co-dopé SnO₂.

A l'aide de réseaux de neurones artificiels et leur capacité à modéliser des systèmes complexe et difficile, nous allons modéliser le capteur de gaz à nanofibres Co-dopé SnO₂, ainsi que son modèle de correction intelligent.

II.2 Capteur de Gaz à nanofibres Co-dopé SnO₂

Le mécanisme de détection des oxydes métalliques est basé sur la réaction superficielle de ces matériaux, leurs performances de détection dépendent fortement de la morphologie et de la structure des matériaux, à savoir la taille des grains, le système cristallin, la surface, la dimension, ainsi que le type de réseau de grains ou porosité. Récemment, l'intérêt pour les nanostructures unidimensionnelles (1D) a été fortement stimulé car les propriétés de détection peuvent être améliorées de cette façon.

La synthèse de SnO₂ avec une structure particulière ou un dopant peut fournir des performances de détection de gaz prometteuses. Beaucoup de SnO₂ pur et dopé ont été exposés avec des caractéristiques de détection élevées. Récemment, de nombreux matériaux, tels que Zn, La, Pt et Pd, se sont révélés être des dopants efficaces pour l'amélioration de la

réponse ou de la vitesse de réaction ou d'autres caractéristiques de SnO₂ 1D [11-14]. Toutefois, la plupart de ces documents sont axés sur leurs propriétés de détection de l'éthanol, 1D SnO₂ avec des propriétés de haute détection H₂ a été exposée rarement. D'autre part, Co, qui est un bon dopant pour de nombreux semi-conducteurs métal-oxyde, a été choisie pour 1D SnO₂ pour être le premier capteur de gaz utiliser dans le nez électronique.

II.2.1 L'étape de synthétisation (Expérimentale)

Les nanofibres de SnO₂ et Co-dopées ont été synthétisées par une méthode d'électrospinning simple, et caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM) et microscope électronique à transmission (TEM).

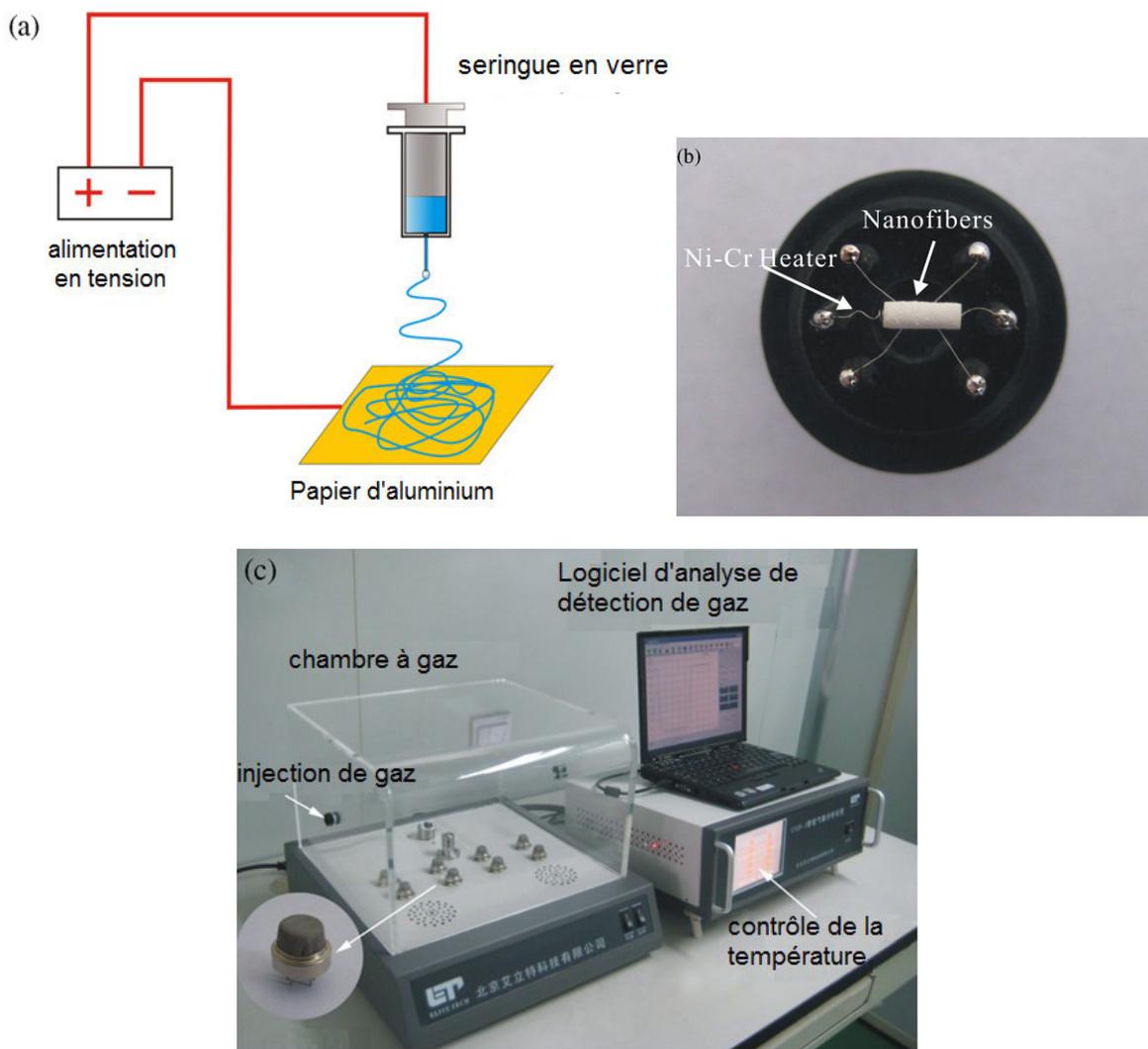


Figure II. 1. (a) une illustration schématique d'un appareil d'électro-filage, (b) une photographie du capteur de gaz, et (c) une photographie du système d'analyse de détection de gaz [15].

Typiquement, une quantité appropriée de SnCl₂.2H₂O a été mélangée avec l'éthanol dans une boîte à gants sous agitation vigoureuse pendant 10 minutes. Ensuite, cette solution a été à

son tour ajoutée dans 0,8 g de poly (vinylpyrrolidone) et la quantité appropriée de Co (NO₃)₂.6H₂O (Co(NO₃)₂).6H₂O et SnCl₂.2H₂O dans un rapport en poids de 1% sous agitation vigoureuse pendant 6 h. Ensuite, le mélange a été chargé dans une seringue en verre et connecté à une alimentation haute de tension (10 kV) a été prévu entre la cathode (une feuille d'aluminium flottante) et l'anode (seringue) à une distance de 20 cm. La conversion des chlorures métalliques en oxydes métalliques et l'élimination de la PVP dans la nappe fibreuse filée ont été réalisées par calcination à 600 ° C pendant 5 h à l'air. La figure II.1 (a) est une illustration schématique d'un appareil d'électrospinning [15].

Ainsi, l'échantillon synthétisé a été mélangé avec l'eau désionisée (résistivité = 18,0 M Ωcm⁻¹ ") dans un rapport pondéral de 100: 25 pour former une pâte. La pâte a été appliquée sur un tube céramique sur lequel une paire d'électrodes d'or a été préalablement imprimée, puis un fil chauffant Ni-Cr a été inséré dans le tube pour former un capteur de gaz chauffé latéralement. Une photographie d'un capteur fabriqué est représentée sur la Figure II.1 (b).

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été effectuée sur un diffractomètre de rayons X Scintag XDS-2000 avec un rayonnement Cu Kα (λ= 1,5418 Å). Des images de microscopie électronique à balayage (SEM) ont été réalisées sur un instrument SHIMADZU SSX-550 (Japon) équipé d'une spectroscopie à rayons X d'énergie dispersive (EDX). Les images de microscope électronique en transmission (MET (TEM)) et des diagrammes de diffraction d'électrons de zone sélectionnée (SAED) ont été obtenues sur un microscope HITACHI S-570 avec une tension d'accélération de 200 kV.

Les propriétés de détection de gaz ont été mesurées par un système d'analyse de détection de gaz intelligent CGS-1 (Beijing Elite Tech Co., Ltd, Chine) (figure II.1 (c)) [15]. Les capteurs ont été préchauffés à différentes températures de fonctionnement pendant environ 30 min. Lorsque les résistances de tous les capteurs étaient stables, le gaz cible saturé a été injecté dans la chambre d'essai (20 L en volume) par un micro-injecteur à travers un bouchon en caoutchouc. Le gaz cible saturé a été mélangé avec l'air (humidité relative d'environ 25%) par deux ventilateurs dans le système d'analyse. Après que les résistances du capteur aient atteint une nouvelle valeur constante, la chambre d'essai a été ouverte pour récupérer les capteurs dans l'air. Toutes les mesures ont été effectuées dans une hotte de laboratoire. Les valeurs de résistance et de réponse du capteur ont été acquises automatiquement par le système d'analyse.

La valeur de réponse (β) a été définie comme $\beta = R_a / R_g$, où R_a était la résistance du capteur dans l'air et R_g était un mélange de gaz cible et l'air. Le temps pris par le capteur pour atteindre 90% du changement de résistance total a été défini comme le temps de réponse en cas de réponse (adsorption de gaz cible), ou le temps de récupération en cas de récupération (désorption de gaz cible).

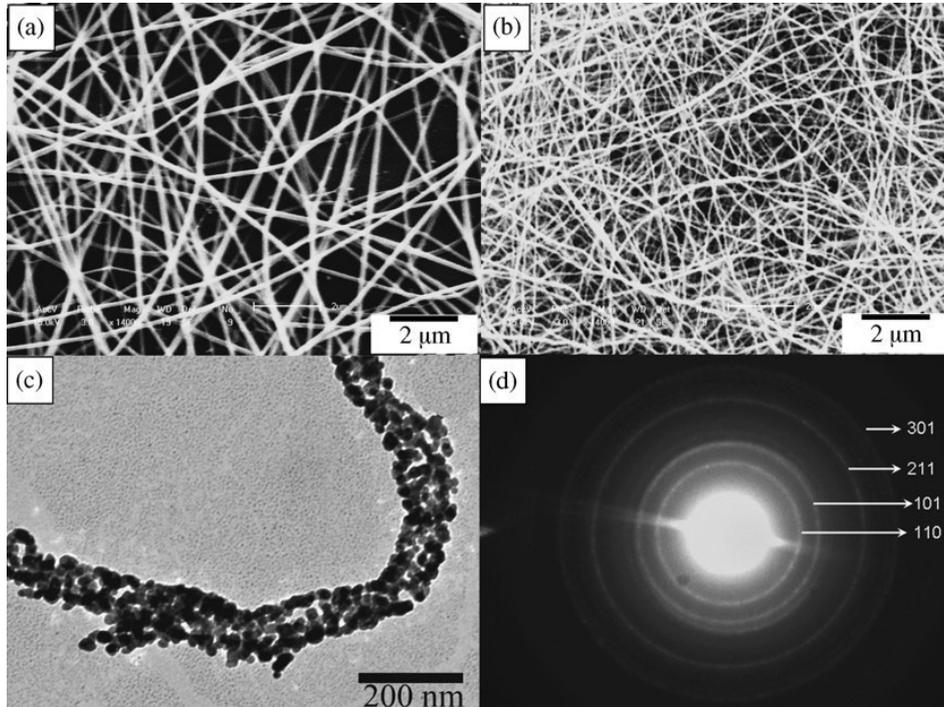


Figure II. 2. (a) Image SEM d'1% en poids de PVP / Sn / Co, (b) image SEM de 1% en poids de nanofibres de SnO₂ Co-dopées, (c) image TEM de 1% en poids de nanofibres SnO₂ Co-dopées et (d) Modèle SAED de 1% Nanofibres SnO₂Co-dopées [15].

La figure II.2 (a) montre l'image SEM du PVP/Sn/Co à 1% en poids, ce précurseur est fortement dominé par les nanofibres avec des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres et des diamètres allant de 150 à 250 nm. Après calcination, le diamètre du produit, tel qu'illustré à la Figure II. 2 (b), est plus mince que celle du précurseur, indiquant l'élimination du modèle de PVP. Le diamètre moyen du produit final (1% en poids de nanofibres de SnO₂ Co-dopé) est d'environ 100 nm. Caractéristique d'un individu 1% en poids de nanofibres SnO₂ Co-dopées a été examinée par TEM (figure II. 2 (c)), Qui montre une caractéristique typique des nanofibres. Le modèle SAED (figure II. 2 (d)) montre que les nanofibres de SnO₂ sont de structure poly-cristalline.

Les expériences de détection de gaz sont effectuées à différentes températures de fonctionnement pour trouver l'état de fonctionnement optimal. La figure II. 3 montre la relation entre les différentes températures de fonctionnement et la réponse des capteurs à 100

ppm H_2 . La réponse augmente et atteint son maximum à $330^\circ C$, puis diminue rapidement avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être expliqué par la cinétique et la mécanique de l'adsorption et de la désorption des gaz à la surface de SnO_2 ou d'oxydes métalliques semi-conducteurs similaires [16]. A la température de fonctionnement optimale de $330^\circ C$, le capteur SnO_2Co -dopé à 1% en poids montre la réponse maximale d'environ 24, qui est 8 fois plus grande que celle du SnO_2 pur (environ 3), indiquant que l'addition de Co est avantageuse pour La détection H_2 des nanofibres SnO_2 .

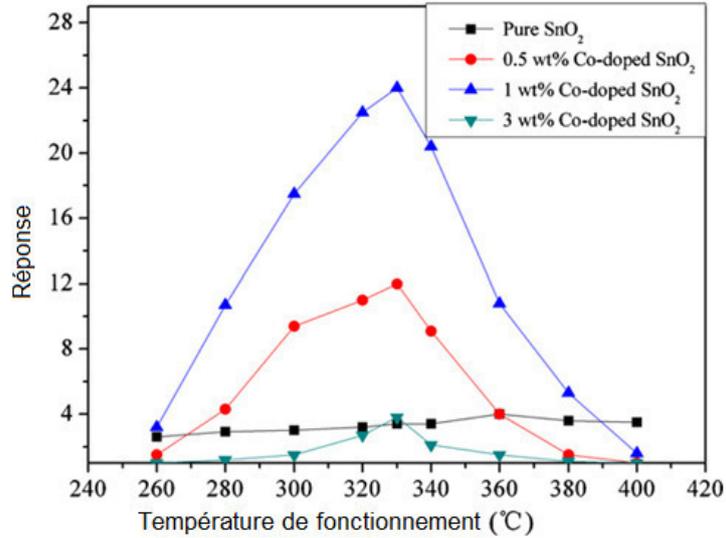


Figure II. 3. Réponses des nanofibres SnO_2 pur et Co-dopées à 100 ppm H_2 à différentes températures de fonctionnement [15].

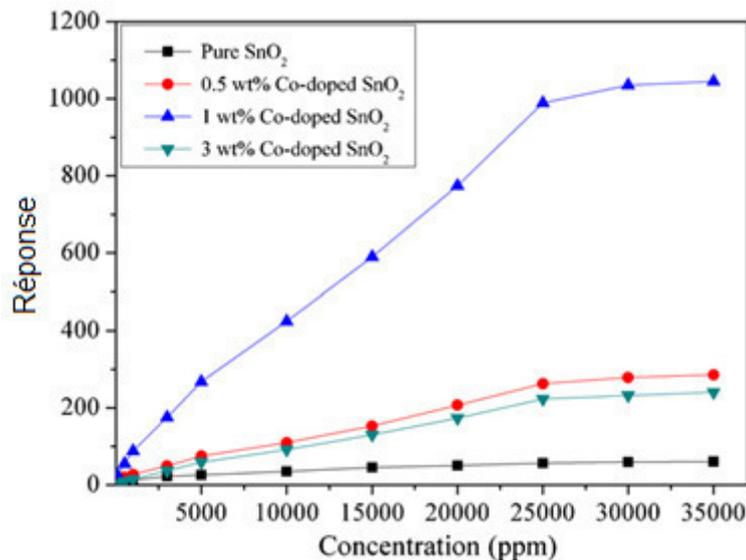


Figure II. 4. Réponses des nanofibres de SnO_2 pur et Co-dopées à différentes concentrations de H_2 à $330^\circ C$ [15]

La figure II. 4 montre les réponses des nanofibres de SnO₂ pure et Co-dopée à différentes concentrations de H₂ à 330 ° C. Les 1% nanofibres de SnO₂ Co-dopées montrent la réponse la plus élevée dans tous les échantillons. La réponse de 1% en poids de nanofibres de SnO₂ Co-dopées augmente rapidement avec la croissance de la concentration de H₂ en dessous de 5000 ppm (la valeur de réponse est d'environ 270) et finalement atteint une saturation à environ 25 000 ppm (la valeur de réponse est d'environ 1000).

La réponse en fonction du temps de stabilisation des nanofibres de SnO₂Co-dopées à 100 ppm de H₂ est présentée sur la Figure II. 5. On peut voir que bien que la valeur de réponse augmente de façon significative en dopant Co, les temps de réponse et de récupération ne changent pas. Ce phénomène suggère que le dopage Co peut accélérer la vitesse de réaction entre les SnO₂nanofibres et H₂. Les temps de réponse et de récupération de 1% en poids de capteur SnO₂Co-dopé sont respectivement d'environ 2 et 3 s.

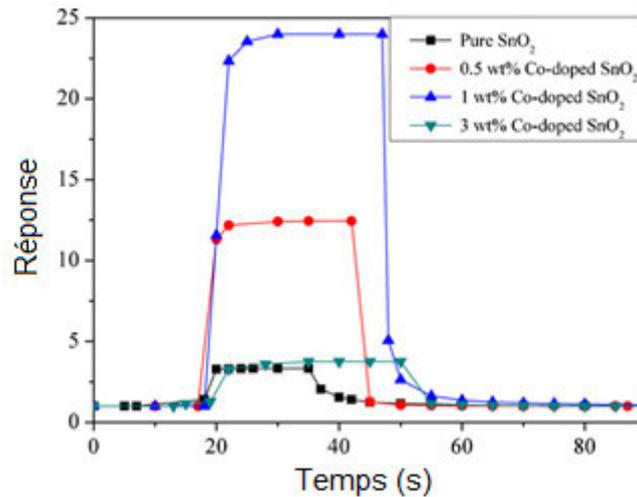


Figure II. 5. Courbes de réponse en fonction du temps des nanofibres de SnO₂ pur et Co-dopées à 100 ppm H₂ à 330 ° C [15].

Les réponses de poids 1% nanofibres Co-dopées SnO₂ à 100 ppm de gaz différents sont également mesurées à différentes températures de fonctionnement (figure II. 6). L'échantillon présente les réponses les plus élevées à différents gaz à différentes températures de fonctionnement. À 330 ° C, cet échantillon permet de distinguer avec succès H₂. La réponse à H₂ est plus de 3 fois plus grande que celle à d'autres gaz. Ainsi, on peut utiliser 1% en poids nanofibres Co-dopées SnO₂ pour détecter H₂ à diverses atmosphères.

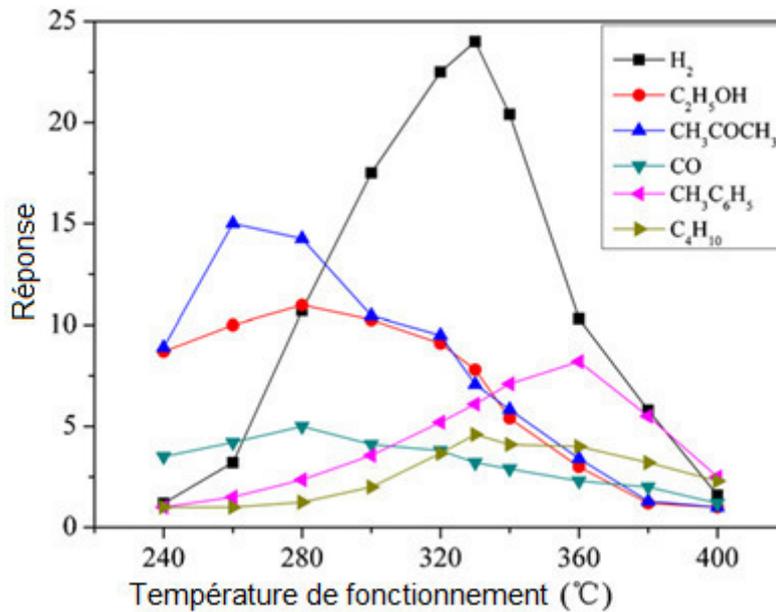


Figure II. 6. Réponses de 1% en poids de nanofibres Co-dopées SnO₂ à 100 ppm des gaz différents [15].

II. 2.2 Mécanisme de détection des capteurs de gaz à base SnO₂

Le modèle le plus largement accepté est que le changement de résistance des capteurs de gaz SnO₂ est principalement provoqué par l'adsorption et la désorption des molécules de gaz à la surface du film SnO₂. Lorsque les nanofibres de SnO₂ sont exposées à l'air, l'oxygène s'adsorbe sur la surface exposée du SnO₂ et s'ionise en O⁻ ou O²⁻ (O⁻ est censé être dominant), ce qui entraîne une diminution de la concentration du porteur et de la mobilité des électrons [17]. Lorsque les nanofibres de SnO₂ sont exposées à un gaz réducteur (tel que H₂ dans ce cas), le gaz réducteur réagit avec les molécules d'oxygène adsorbées et libère les électrons piégés vers la bande de conduction, augmentant ainsi la concentration de porteuse et la mobilité de support de SnO₂, et ainsi, un changement de résistance des capteurs SnO₂ peut être trouvé.

La comparaison avec de nombreux capteurs H₂, le capteur nanofibre Co-dopée SnO₂ présente une réponse beaucoup plus élevée et des temps de réponse / récupération plus courts, qui sont principalement basés sur la structure 1D des nanofibres et du dopage Co. Le grand rapport surface/volume des nanostructures MOS 1D et la congruence de la longueur du criblage du porteur avec leurs dimensions latérales en font des transducteurs hautement sensibles et efficaces des processus chimiques de surface en signaux électriques [15]. Simultanément, les nanostructures 1D peuvent également éviter la croissance d'agrégation parmi les nanoparticules MOS [18]. De plus, en comparant les films nanofils 2D, les zones

interfaciales entre la zone de détection active des nanofibres et le substrat sous-jacent sont fortement réduites [18,19]. Ces avantages conduisent à un gain significatif en réponse élevée et en courtes durées de réponse récupération des nanofibres préparées. Beaucoup de recherche ont prouvé que l'existence de Co dans les matériaux de détection MOS peut améliorer leur sensibilité. L'amélioration de détection H₂ dans ce cas peut être causée par l'hétérocontact entre le Co₃O₄ de type p et le SnO₂ de type n [20,21]. Les grains de Co₃O₄ dans des matériaux riches en SnO₂ se combineront avec SnO₂ électroniquement en formant des jonctions p-n, ce qui entraînera une augmentation de la résistance électrique des capteurs. Lors de l'exposition à H₂, les molécules de H₂ peuvent s'infiltrer dans l'interface de la jonction p-n, conduire à des modifications des propriétés électriques à la jonction [22] et donner lieu à une réponse importante du capteur. Lorsque la teneur en Co₃O₄ augmente trop dans les matériaux de détection, les caractéristiques de type n des matériaux régresseront, et la réponse de type n (R_a / R_g) diminuera en conséquence. Cet effet correspond à la chute de réponse de 3% en poids de nanofibres Co-dopées SnO₂ sur la Figure II. 3.

II.4. Modélisation à base de réseaux de neurones artificiels

Les RNA trouvent leurs racines dans la neurobiologie. Cependant, l'origine biologique des réseaux de neurones artificiels a une importance et des conséquences très limitées dans leurs applications en ingénierie.

Les neurones formels sont des fonctions mathématiques paramétrables mimant le fonctionnement des neurones biologiques. Un neurone, élément de base d'un RNA, réalise une fonction d'une sommation pondérée, par des coefficients appelés poids synaptiques \mathcal{W}_{ij} de ses entrées x_j pour donner une sortie Z_i avec i le numéro du neurone. L'opération réalisée par un neurone est traduite par l'équation (1). La fonction f_i est appelé fonction d'activation du neurone, des neurones interconnectés forment ce qui est communément appelé un RNA.

$$Z_i = f_i(\sum_{j=1}^k w_{ij} x_j) \quad (1)$$

Deux principales stratégies de modélisation qui emploient des réseaux de neurones peuvent être distinguées: la première appelée l'approche par boîte noire, quand le processus entier est représenté avec réseau neuronal approprié, et l'approche hybride qui est une combinaison de la modélisation traditionnelle du processus avec un réseau neuronal qui représente les phénomènes moins connus du processus.

a) Modèle « boîte noire »

Le terme de « boîte noire » s'oppose aux termes de « modèle de connaissance » ou « modèle de comportement interne » qui désignent un modèle mathématique établi à partir d'une analyse physique (ou chimique, physico-chimique, économique, etc.) du processus que l'on étudie. Ce modèle peut contenir un nombre limité de paramètres ajustables, qui possèdent une signification physique. Le modèle « boîte noire » (figure II.7) constitue la forme la plus primitive de modèle mathématique : il est réalisé uniquement à partir de données expérimentales ou d'observations ; il peut avoir une valeur prédictive, dans un certain domaine de validité, mais il n'a aucune valeur explicative. Ainsi, le modèle de l'univers selon Ptolémée [23] était un modèle « boîte noire » : il ne donnait aucune explication de la marche des astres, mais il permettait de la prédire avec toute la précision souhaitable au regard des instruments de mesure disponibles à l'époque.

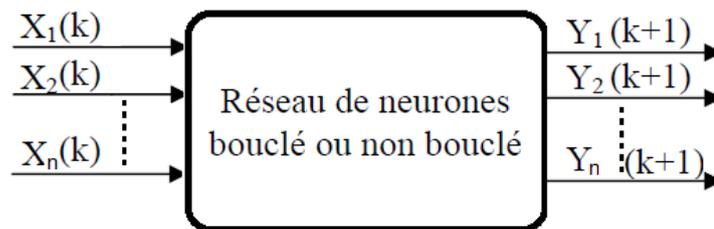


Figure II. 7. Diagramme schématique d'un modèle neuronal « boîte noire ».

Entre la boîte noire et le modèle de connaissance se situe le modèle semi-physique, ou modèle « boîte grise » (appelé aussi modèle hybride), qui contient à la fois des équations résultant d'une théorie, et des équations purement empiriques, résultant d'une modélisation de type « boîte noire ».

b) Modèle « boîte grise » ou hybride

Lorsque des connaissances, exprimables sous forme d'équations, sont disponibles, mais insuffisantes pour concevoir un modèle de connaissance satisfaisant, on peut avoir recours à une modélisation "boîte grise" (ou modélisation semi-physique) qui prend en considération à la fois les connaissances et les mesures. Une telle démarche peut concilier les avantages de l'intelligibilité d'un modèle de connaissance avec la souplesse d'un modèle comportant des paramètres ajustables.

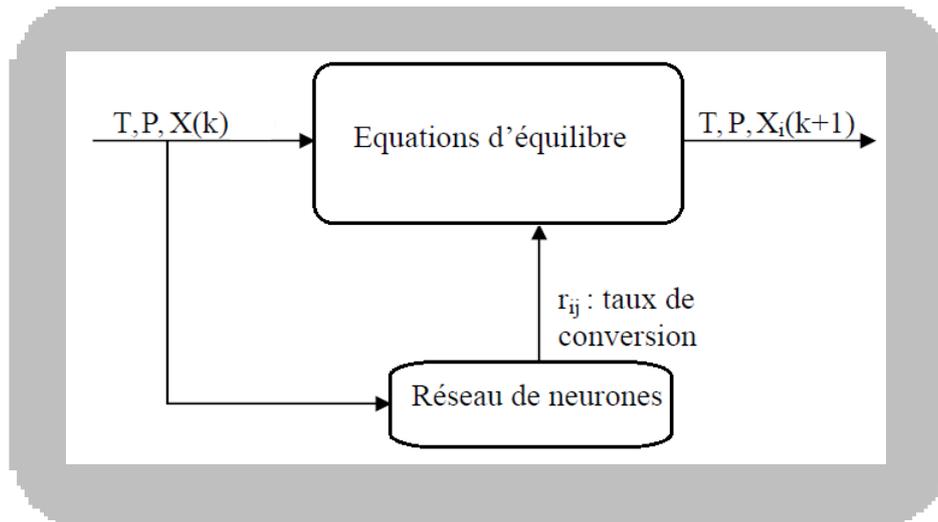


Figure II. 8. Diagramme schématique de modèle neuronal hybride d'un réacteur chimique.

Un modèle hybride (figure II.8) peut être considéré comme un compromis entre un modèle de connaissance et un modèle « boîte noire ». Il peut prendre en considération toutes les connaissances que l'ingénieur possède sur le processus, à condition que celles-ci puissent être exprimées par des équations algébriques ou différentielles, et, de sur croît, ce modèle peut utiliser des fonctions paramétrées, dont les paramètres sont déterminés par apprentissage. Dans la mesure où l'on met en œuvre davantage de connaissances expertes, les données expérimentales nécessaires pour estimer les paramètres d'une manière significative peuvent être en quantité plus réduite.

La conception d'un modèle hybride exige que l'on dispose d'un modèle de connaissance, qui se présente habituellement sous la forme d'un ensemble d'équations algébriques, différentielles, et aux dérivées partielles, non linéaires couplées. Par la suite, on doit procéder à l'apprentissage de ce modèle (ou une partie de celui-ci) à partir de données obtenues par intégration numérique du modèle de connaissance, et de données expérimentales.

II.5. Conception d'un réseau de neurones artificiel

Les réseaux de neurones artificiels réalisent des fonctions non linéaires paramétrées. Leurs mises en œuvre nécessitent :

- La détermination des entrées et des sorties adéquates, c'est-à-dire les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.
- La collecte des données nécessaires à l'apprentissage et à l'évaluation des performances du réseau de neurones.

- La détermination du nombre de neurones cachés nécessaires pour obtenir une approximation satisfaisante.
- La réalisation de l'apprentissage
- L'évaluation des performances du réseau de neurones à l'issue de l'apprentissage.

a) Détermination des entrées/sorties du réseau de neurones

Pour toute conception de modèle, la sélection des entrées doit prendre en compte deux points essentiels :

- Premièrement, la dimension intrinsèque du vecteur des entrées doit être aussi petite que possible, en d'autre terme, la représentation des entrées doit être la plus compacte possible, tout en conservant pour l'essentiel la même quantité d'information, et en gardant à l'esprit que les différentes entrées doivent être indépendantes.
- En second lieu, toutes les informations présentées dans les entrées doivent être adéquates pour la grandeur que l'on cherche à modéliser: elles doivent donc avoir une influence réelle sur la valeur de la sortie.

b) Choix et préparation des échantillons

Le processus d'élaboration d'un réseau de neurones commence toujours par le choix et la préparation des échantillons de données. La façon dont se présente l'échantillon conditionne le type de réseau, le nombre de cellules d'entrée, le nombre de cellules de sortie et la façon dont il faudra mener l'apprentissage, les tests et la validation. Il faut donc déterminer les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer de deux bases de données, une pour effectuer l'apprentissage et l'autre pour tester le réseau obtenu et déterminer ses performances.

Notons qu'il n'y a pas de règle pour déterminer ce partage d'une manière quantitative, néanmoins chaque base doit satisfaire aux contraintes de représentativité de chaque classe de données et doit généralement refléter la distribution réelle, c'est à dire la probabilité d'occurrence des diverses classes.

c) Elaboration de la structure du réseau

La structure du réseau dépend étroitement du type des échantillons. Il faut d'abord choisir le type de réseau, Il existe différentes architectures neuronales [24]: un perceptron standard,

un réseau de Hopfield, un réseau à décalage temporel (TDNN), un réseau de Kohonen, un ARTMAP etc....

Parmi celles-ci figure le perceptron multicouche (PMC). Cette architecture est la plus utilisée. Un PMC est un réseau formé de neurones arrangés en couches : une couche d'entrée (formée de variables d'entrées), une ou plusieurs couches cachées et une couche de sortie (Figure II.9). Les neurones sont complètement connectés dans un seul sens, des entrées aux sorties. Une description détaillée des RNA peut être consultée dans les ouvrages [25] et [26].

Dans ce type d'architecture (perceptron multicouches), il faudra aussi bien choisir le nombre de couches cachées que le nombre de neurones dans cette couche.

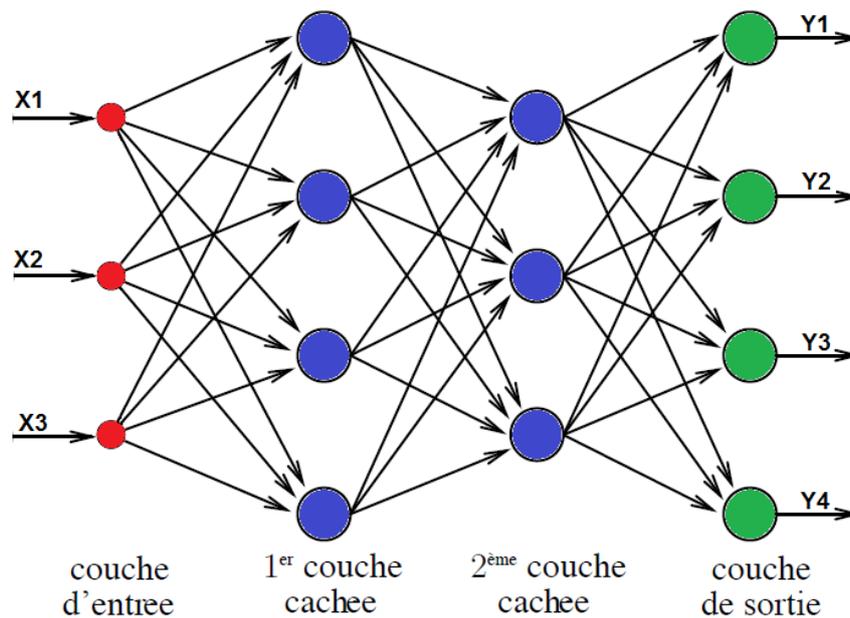


Figure II. 9. Représentation d'un neurone formel à gauche, exemple d'un réseau de neurones à une seule couche à droite

Nombre de couches cachées :

Mis à part les couches d'entrée et de sortie, il faut décider du nombre de couches intermédiaires ou cachées. Sans couche cachée, le réseau n'offre que de faibles possibilités d'adaptation. Néanmoins, il a été démontré qu'un Perceptron Multicouches avec une seule couche cachée pourvue d'un nombre suffisant de neurones, peut approximer n'importe quelle fonction avec la précision souhaitée

Nombre de neurones cachés :

Chaque neurone peut prendre en compte des profils spécifiques de neurones d'entrée. Un nombre plus important permet donc de mieux "coller" aux données présentées mais diminue

la capacité de généralisation du réseau. Il faut alors trouver le nombre adéquat de neurones cachés nécessaire pour obtenir une approximation satisfaisante.

Il n'existe pas, à ce jour, de résultat théorique permettant de prévoir le nombre de neurones cachés nécessaires pour obtenir une performance spécifique du modèle, compte tenu des modèles disponibles. Il faut donc nécessairement mettre en œuvre une procédure numérique de conception de modèle.

d) Apprentissage

L'apprentissage est un problème numérique d'optimisation. Il consiste à calculer les pondérations optimales des différentes liaisons, en utilisant un échantillon. La méthode la plus utilisée est la rétropropagation, qui est généralement plus économe que les autres en termes de nombres d'opérations arithmétiques à effectuer pour évaluer le gradient.

Pour rendre l'optimisation plus performante, on peut utiliser des méthodes de second ordre. Le calcul est très efficace, mais lourd. Elles ont de nombreuses limitations, quant aux conditions de convergence, sur les dérivées secondes. Des corrections sont proposées pour éviter ce problème, et sont prises en compte par les méthodes dites de Quasi-Newton ou de Newton modifiée.

Il a été observé que les poids calculés par la méthode de rétropropagation sont plus faibles que ceux obtenus par la technique de Quasi-Newton, ce qui semblerait montrer que la recherche d'un minimum par rétropropagation est restreinte à un voisinage immédiat des poids initiaux, d'où une dépendance plus forte de cette méthode par rapport à l'initialisation [27].

e) Validation et Tests

Alors que les tests concernent la vérification des performances d'un réseau de neurones hors échantillon et sa capacité de généralisation, la validation est parfois utilisée lors de l'apprentissage. Une fois le réseau de neurones développé, des tests s'imposent afin de vérifier la qualité des prévisions du modèle neuronal.

Cette dernière étape doit permettre d'estimer la qualité du réseau obtenu en lui présentant des exemples qui ne font pas partie de l'ensemble d'apprentissage. Une validation rigoureuse du modèle développé se traduit par une proportion importante de prédictions exactes sur l'ensemble de la validation.

Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

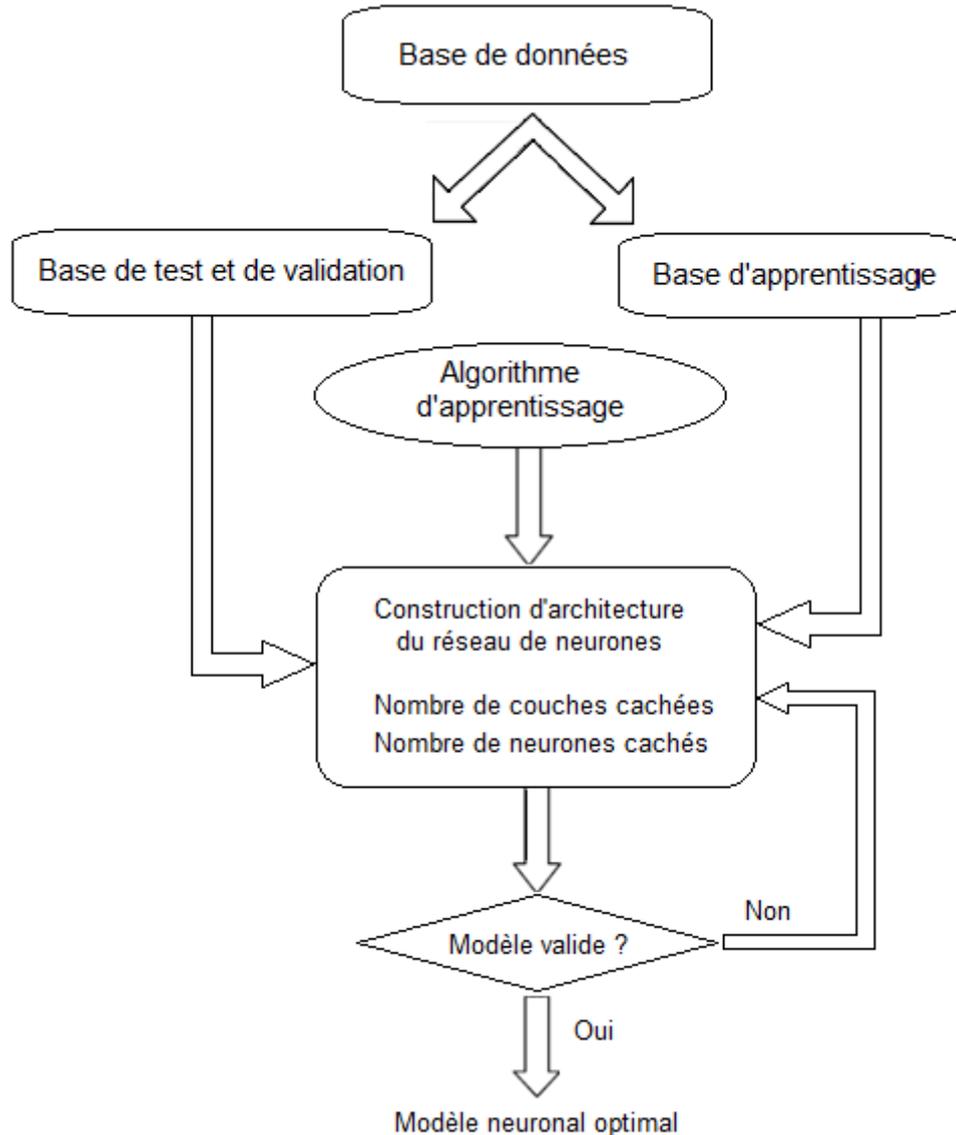


Figure II. 10. Organigramme de conception d'un réseau de neurones

II.6. Modélisation du modèle intelligent inverse INV-RNA1

Les capteurs intelligents intègrent des circuits d'optimisation, dont le but de la correction de réponse. L'utilisation des réseaux de neurones comme des composants de mesure, permettant de corriger la réponse des capteurs, a connu un essor considérable au cours de ces dernières années.

Le capteur nanofibre Co-dopée SnO₂ prouvée une haute sélectivité pour la détection du gaz H₂, mais comme tous les autres capteurs chimiques MOX la réponse est non linéaire et dépend du changement de la température (figure II. 6). Donc on va améliorer les caractéristiques de ce capteur par la création du modèle inverse INV-RNA1 (modèle intelligent). Ainsi, nous avons créé trois modèles basés sur le réseau de neurones artificiels :

- Le premier modèle est pour la modélisation du capteur.
- Le 2^{ème} modèle est un compensateur pour le but de compenser la réponse du capteur en température et donc la réponse sera indépendante de la température
- Le 3^{ème} modèle est un correcteur pour le but de linéariser la réponse du capteur.

La figure II.11 montre l'architecture utilisée pour INV-RNA1 pour le capteur nanofibre Co-dopée SnO₂.

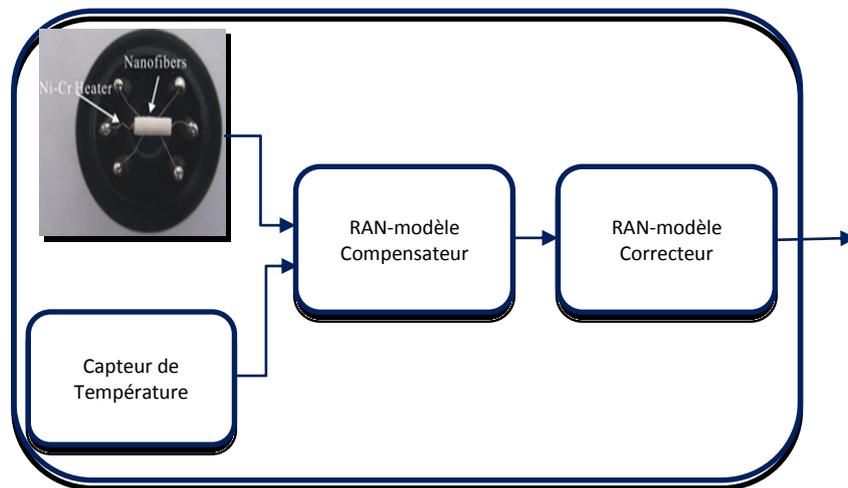


Figure II. 11. Architecture d'INV-RNA1.

II.6.1. Les étapes de modélisations du capteur nanofibre SnO₂ Co-dopée

Pour créer le modèle RNA du capteur à base des réseaux de neurones, nous avons suivi les étapes suivantes :

1) *Le Choix d'une base de données*

Comme nous avons vu, l'apprentissage d'un réseau de neurones nécessite une base de données assez représentative sur le domaine de fonctionnement, selon les résultats expérimentaux, le capteur nanofibre SnO₂ Co-dopée détecte les gaz suivant (H₂, C₂H₅OH, CH₃COCH₃, CO, CH₃C₆CH₅, C₄H₁₀), et travaille sur des gammes de [28,29]:

- Température entre 260 et 400°C
- Concentration entre 0 et 35000 ppm

- Humidité relative égale à 25%

La réponse de sortie du capteur (le rapport R_a/R_g) ce qui varie de 0 à 1100, R_a résistance du capteur en air, et R_g résistance du capteur en mélange d'air et gaz cible.

En utilisant l'interface Matlab, on a construit à partir des résultats expérimentaux un capteur, une base de données d'apprentissage composée de 10945 échantillon, et une base de données de validation composée de 209 échantillons (généralement la base de validation doit être entre 10% et 25% de la base d'apprentissage, et il est important de ne pas utiliser aucun d'entre eux pour la phase de test), chaque échantillon représente respectivement (S, T, Con, R_s) Où :

- S: la nature du gaz
- T: La température de l'environnement où le capteur est placé, mesuré en ($^{\circ}\text{C}$),
- Con: Concentration du gaz à détecter, en (ppm)
- R_s : Rapport R_a/R_g , à 330°C .

2) *L'apprentissage du réseau de neurones*

Après avoir construit les deux bases de données (apprentissage et validation), on procède à l'apprentissage du réseau de neurones.

Le problème de l'apprentissage, par un réseau de neurones, d'une fonction entrée-sortie à partir d'un ensemble d'exemples, est équivalent à un problème de synthèse d'une mémoire associative qui retrouve la sortie appropriée pour une entrée présentée et procède à une généralisation lorsqu'il s'agit d'une nouvelle entrée. En d'autres termes, un réseau de neurones peut être assimilé à une fonction non linéaire (assez complexe) reliant les sorties aux entrées. La phase d'apprentissage n'est autre que l'identification des paramètres de cette fonction (poids du réseau) telle que les sorties calculées par le réseau soient le plus proche possible de celles observées (valeurs cibles).

En général, l'apprentissage se fait sur une période relativement longue et comporte quatre étapes de calcul :

- Initialisation des poids de réseau.
- Présentation du vecteur d'entrée et propagation de ce dernier vers la couche de sortie du réseau (calcul des sorties par le réseau).
- Calcul de l'erreur entre sorties calculées et observées.

- Calcul du vecteur de correction. A partir des valeurs de l'erreur, on détermine alors la correction à apporter aux poids des connexions entre les neurones.

Dans notre cas, d'abord il faudra définir le type du réseau ?, nous avons choisis le perceptron multicouche PMC (en anglais MLP (Multi Layer Perceptron)) grâce à sa caractéristique d'approximation universelle, et de parcimonie, et sa facilité de l'implémentation. Le système d'apprentissage pour la modélisation du capteur a pour but d'estimer les coefficients du réseau de neurones.

Après avoir choisie le type du réseau il faudra trouver une architecture optimale du réseau de neurones pour que le modèle ANN exprime fidèlement la variation de la réponse du capteur, il s'agit de trouver le nombre optimal des couches cachées, le nombre de neurones dans chaque couche, ainsi que la fonction d'activation pour chaque couche.

Le réseau optimisé dans notre cas a trois entrées, deux couches cachées de 9 neurones pour la première couche, et 15 neurones pour la deuxième couche. La fonction d'activation de la sortie est la fonction linéaire, pour les deux couches cachées, nous avons choisi la fonction sigmoïde (logsig), et un neurone dans la couche de sortie qui est déterminée par le nombre de sorties du système à modéliser, (le capteur possède une seule sortie R_s).

Cette architecture a été choisie par un test de réseau avec un nombre de neurones entre 1 et 25 neurones pour la première couche et entre 0 et 30 neurones pour la deuxième, puis nous avons observé la variation de l'erreur d'apprentissage et de test, cependant l'erreur de test converge vers le minimum dans l'architecture retenue.

Le tableau II.1 résume les paramètres optimisés du réseau pour la modélisation du capteur nanofibre Co-dopée SnO₂. Les paramètres qui ne sont pas mentionnés dans ce tableau sont pris par default dans le MATLAB.

L'apprentissage et l'optimisation du réseau précédant est accompli par un programme structuré en MATLAB.

Tableau II. 1.: Paramètres optimisés du réseau de neurones de modèle de capteur

Paramètre	Valeur optimisée		
Architecture	Perceptron multi-couches(Feed-forward MLP)		
Couches cachées	2		
Règle d'apprentissage	Rétropropagation des erreurs (Backpropagation)		
Nombre de Neurones	Couche d'entrée	3	
	1 ^{ère} couche	9	
	2 ^{ème} couche	15	
	Couche de sortie	1	
La fonction de transfert	1 ^{ère} couche	Sigmoid	
	2 ^{ème} couche	Sigmoid	
	Couche de sortie	Linéaire	
Définition des entrées	entrées	Min	Max
	S	1	6
	T(°C)	200	450
	Con(ppm)	0	40 000
Définition des sorties	Rs		
	Max	1100	
	Min	0	
EQM d'apprentissage	$<10^{-4}$		
Nombre d'itérations	1000		
Base de données	Base d'apprentissage	10945	
	Base de validation	209	

3) Test du modèle RNA

Nous avons conçu un modèle à base des réseaux de neurones (Modèle RNA), pour modéliser le comportement du capteur de gaz nanofibre Co-dopée SnO₂, dans le but que ce modèle exprime fidèlement le comportement expérimental du capteur et qu'il tient compte de la dépendance en température, en concentration et nature de gaz.

La Figure II.12 montre que le modèle RNA conçu exprime fidèlement la performance de la réponse du capteur, la réponse non linéaire augmente largement avec l'augmentation de concentration jusqu'à atteindre 1100.

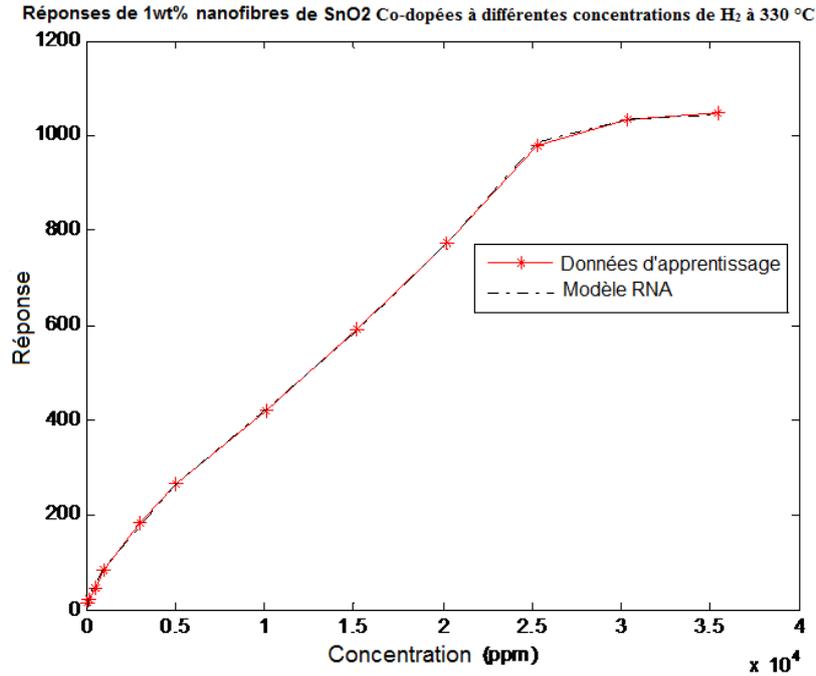


Figure II. 12. La performance du modèle RNA à 330°C

La figure II.13 montre l'évolution de la réponse de modèle en fonction de la variation de température entre 240 °C et 400 °C pour 100 ppm de différentes natures de gaz.

L'erreur de modélisation montrée dans la figure II.14 montre que l'erreur maximale été inférieure à 0.2 qui est très inférieure à la réponse minimale du modèle (>1)

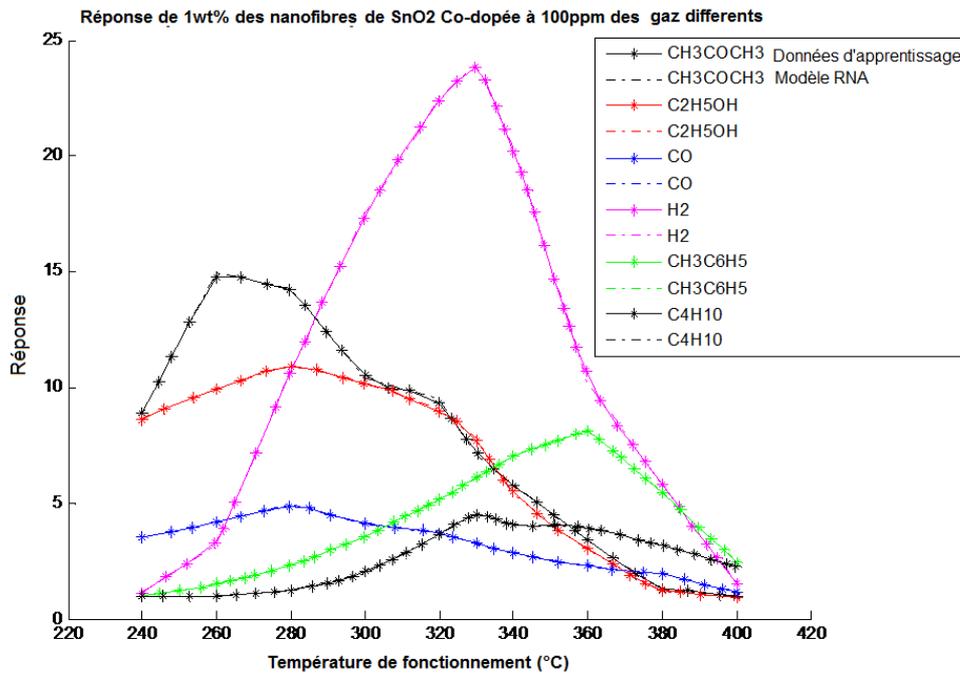


Figure II. 13. La réponse du capteur en température pour 100 ppm de différentes natures de gaz.

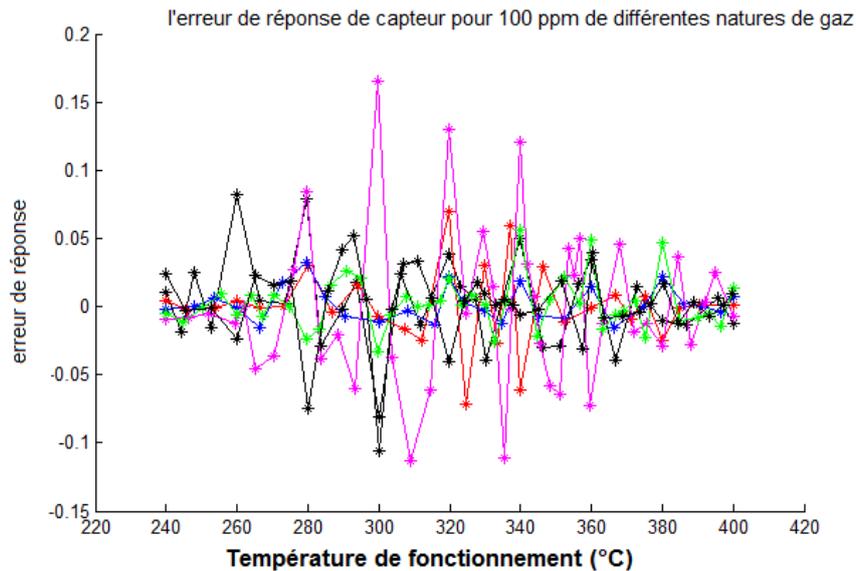


Figure II. 14. L'erreur de la modélisation de ce capteur

II.6.2 Optimisation du capteur nanofibre Co-dopée SnO₂

Malgré un très grand nombre d'études menées autour de la détection de gaz par capteur à oxyde métallique depuis plus de 50 ans, nous constatons que ce type de capteur présente toujours aujourd'hui un bilan des performances relativement mixte à savoir :

- Une très bonne sensibilité à un grand nombre de gaz
- Une bonne reproductibilité à court terme
- Des temps de réponse et de recouvrement relativement brefs.

Ces performances permettent aux capteurs MOX de garder l'avantage d'être le premier choix technologiques pour les applications de capteurs de gaz. Mais, la non linéarité, la dépendance en température, sont des caractéristique commun entre tous les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique, qui limitent leurs utilisations. Donc, l'intégration de ce type de capteur dans un milieu dynamique, nécessite l'association d'un circuit d'optimisation dont le but est la correction des réponses. L'utilisation des réseaux de neurones comme des composants de mesure, permettant de corriger la réponse des capteurs [28,29].

Comme nous avons vu précédemment la réponse de capteur Co-dopée donne des réponses excellentes pour la détection de gaz H₂, mais cette réponse est non linéaire et dépend toujours de la variation de température.

Afin d'obtenir une réponse *linéaire* complètement indépendante de la *température*, nous avons conçu deux modèles à base des réseaux de neurones artificiel, le premier modèle est un *compensateur* pour le but de compenser la réponse du capteur en température et donc la

réponse sera indépendante de la température et le deuxième modèle est un *correcteur* pour le but de linéariser la réponse du capteur après la compensation en température.

1) Conception de compensateur

Après avoir mis au point le modèle de capteur à base des réseaux de neurones et à partir de la première base de données nous pouvons alors, utiliser la même base de données pour l'apprentissage de modèle compensateur. Mais cette fois nous avons deux entrées (T, Rs). Où :

- T : température absolue de l'environnement.
- Rs : réponse de sortie de capteur.

Et nous avons une seule sortie Rc (réponse de sortie du compensateur).

a) L'apprentissage du réseau de neurones

Par analogie avec la modélisation de modèle de capteur nanofibre Co-dopée SnO₂, on procède à la modélisation du modèle de compensateur avec l'utilisation de l'interface MATLAB.

A la fin de la phase d'apprentissage et d'optimisation on aboutit à l'architecture optimale : deux couches cachées, 4 neurones utilisés dans la première couche cachée et 6 neurones utilisés dans la deuxième couche cachée, et on garde le même choix de type des fonctions d'activations. Pour que le modèle compensateur exprime la bonne compensation de la réponse du capteur. Cette structure est illustrée dans la figure II.15.

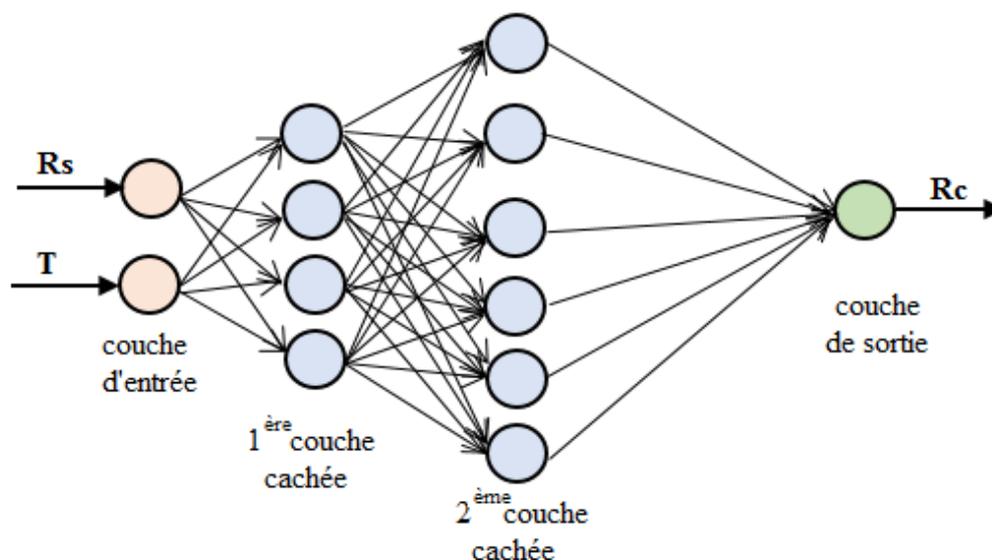


Figure II. 15. L'architecture RNA du compensateur après optimisation

Le tableau II.2 résume tous les paramètres optimisés du réseau pour avoir les performances désirées

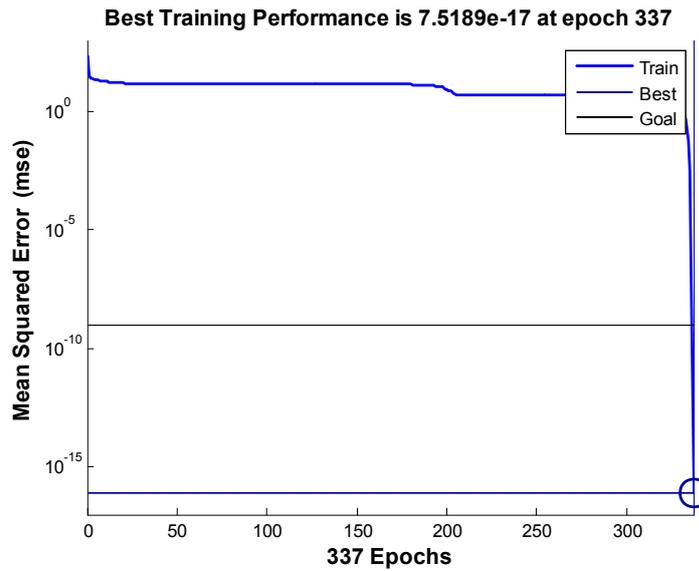
Tableau II. 2: Paramètres optimisés du réseau de neurones du modèle de compensateur

Paramètre	Valeur optimisée		
Architecture	Perceptron multi-couches (Feed-forward MLP)		
Couches cachées	2		
Règle d'apprentissage	Rétropropagation des erreurs (Back propagation)		
Nombre de Neurones	Couche d'entrée	2	
	1 ^{ère} couche	4	
	2 ^{ème} couche	6	
	Couche de sortie	1	
La fonction de transfert	1 ^{ère} couche	Sigmoid	
	2 ^{ème} couche	Sigmoid	
	Couche de sortie	Linéaire	
Définition des entrées	entrées	Min	Max
	Rs	0	1100
	T(°C)	200	450
Définition des sorties	Rc		
	Max	1100	
	Min	0	
EQM d'apprentissage	$< 10^{-13}$		
Nombre d'itérations	1000		
Base de données	Base d'apprentissage	10945	
	Base de validation	209	

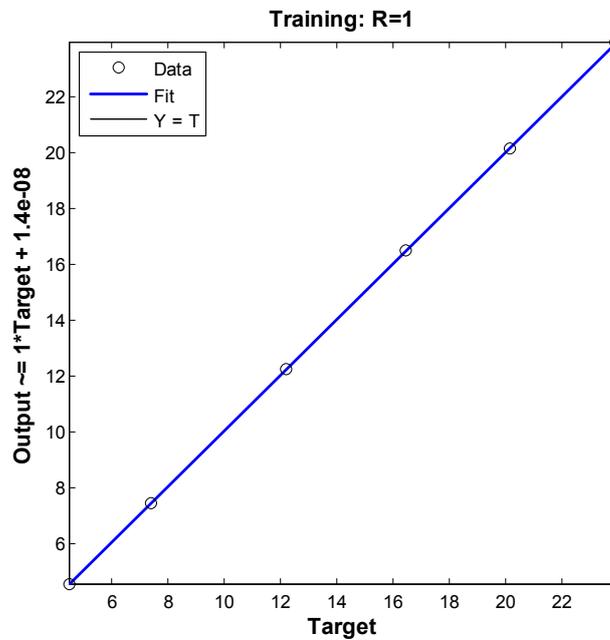
b) Tests et résultats

Nous avons validé le modèle du compensateur conçu par un test de performances, nous avons considéré les différentes variations des éléments de l'entrée qui englobe tous les problèmes précédemment étudiés (la non linéarité, la dépendance à la nature du gaz et à la température).

Afin d'évaluer l'influence du seuil S (maximum erreur de modélisation) sur le nombre d'itérations nécessaires pour obtenir $EQM < S$. Nous avons choisi une valeur pour $S = 10^{-9}$.



(a)



(b)

Figure II. 16. Evolution de l'erreur EQM en fonction du nombre d'itérations pour $S=10^{-10}$ (a), Validation de modèle neuronal de compensateur pour la phase d'apprentissage (b).

La figure II.16.a illustre l'évolution de l'erreur globale EQM sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations, la figure montre que l'erreur EQM atteint ça valeur voulu 10^{-9} après 337 itérations et continué à diminué jusqu'à 10^{-15} . La figure II.16.b montre que nous avons obtenu un très bon accord des résultats voulu et les résultats prévus par le model compensateur, la différence entre les deux est de l'ordre de 10^{-8} .

La figure III.17 montre que le modèle compensateur conçu compense parfaitement la réponse du capteur du côté de température. Nous avons gardé à la sortie (la réponse) du compensateur la réponse réel maximale du capteur pour chaque nature de gaz et nous avons les fixé à la sortie quelque soit la température de l'environnement.

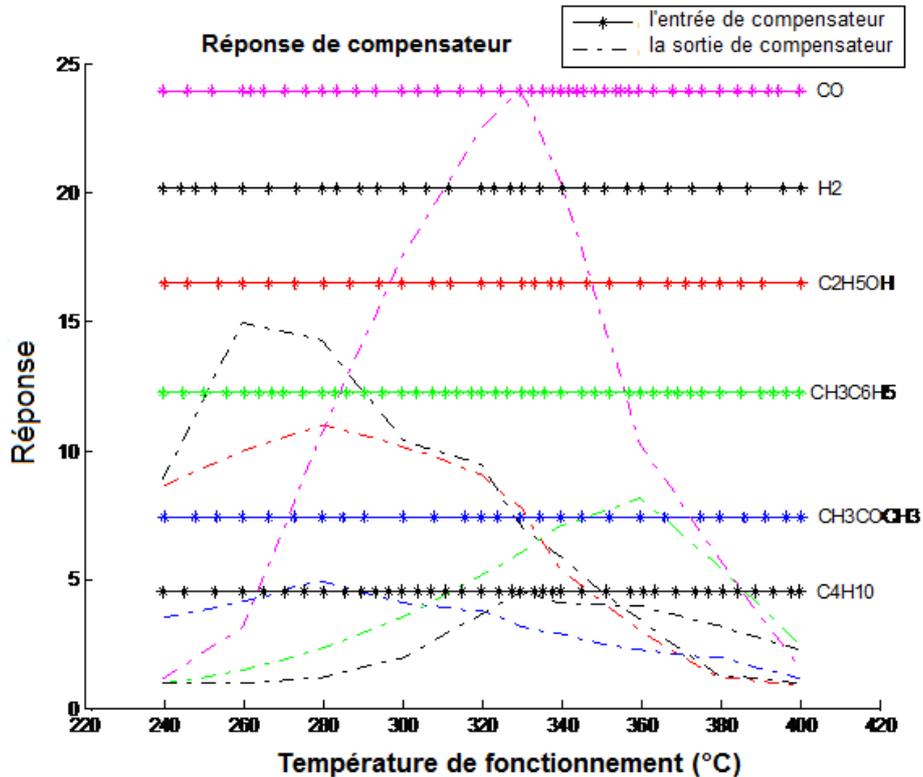


Figure II. 17. Compensation en température par le compensateur

2) Conception du correcteur

Après avoir conçu le modèle de compensateur à base des réseaux de neurones, nous avons passé à la conception d'un correcteur dont le but de linéariser la réponse du capteur ; nous pouvons alors, utiliser la même base de données pour l'apprentissage du modèle correcteur. Mais cette fois nous avons deux entrées (R_c , con). Où :

- R_c : réponse de sortie de compensateur.
- con : concentration de gaz.

Et nous avons une sortie R_{lin} (output réponse : sortie du correcteur).

a) L'apprentissage du réseau de neurones

Par analogie avec la modélisation de modèle de capteur nanofibre Co-dopée SnO_2 et le compensateur, on procède à la modélisation de modèle de correcteur avec l'utilisation de l'interface MATLAB.

A la fin de la phase d'apprentissage et d'optimisation on aboutit à l'architecture optimale : deux couches d'entrées et une seule couche de sortie, et la fonction d'activation linéaire.

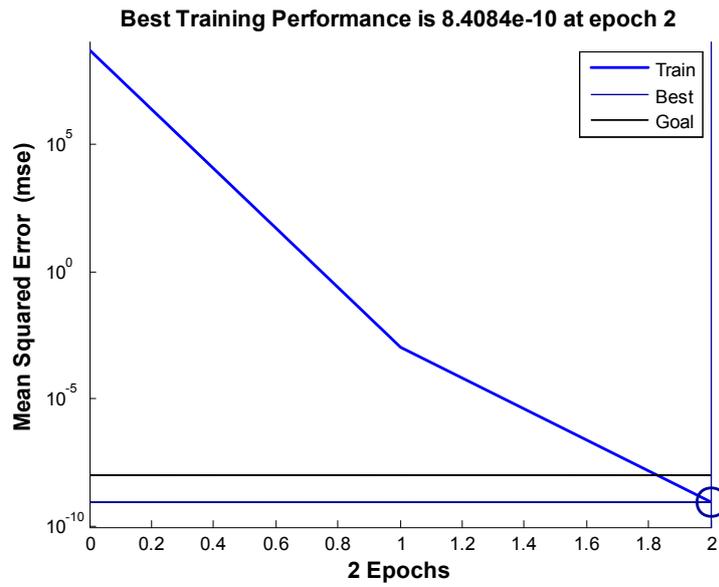
Le tableau II.3 résume tous les paramètres optimisés du réseau pour avoir les performances désirées.

Tableau II. 3 : Paramètres optimisés du réseau de neurones du modèle de correcteur

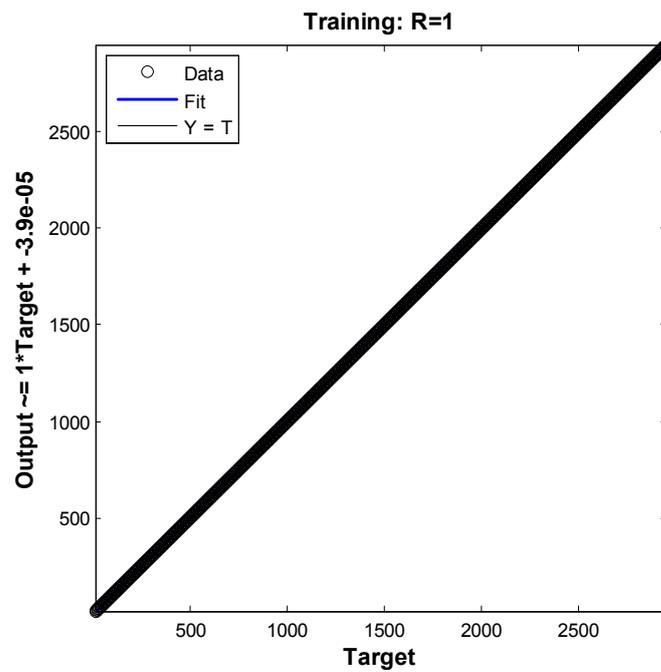
Paramètre	Valeur optimisée		
Architecture	Perceptron multi-couches (Feed-forward MLP)		
Règle d'apprentissage	Rétropropagation des erreurs (Back propagation)		
Nombre de Neurones	Couche d'entrée	2	
	Couche de sortie	1	
	Fonction d'activation	Linéaire	
Définition des entrées	entrées	Min	Max
	Rc	0	1100
	con	200	450
Définition des sorties	R_{lin}		
	Max	2500	
	Min	0	
EQM d'apprentissage	$< 10^{-9}$		
Nombre d'itérations	10		
Base de données	Base d'apprentissage	10945	
	Base de validation	209	

b) Tests et résultats

Nous avons testé les performances du modèle de correcteur conçu pour le valider par un test des valeurs arbitraire pour différente concentration du gaz de la gamme de travail. La figure II.18.a illustre l'évolution de l'erreur globale EQM sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations, l'erreur EQM converge très rapidement vers le seuil voulu 10^{-9} après 2 itérations et continuer à diminuer. La figure II.18.b montre que nous avons obtenu un très bon accord des résultats voulu et les résultats prévus du model correcteur.



(a)



(b)

Figure II. 18. Evolution de l'erreur EQM en fonction du nombre d'itérations pour $S=10^9$ (a), Validation du modèle neuronal de correcteur pour la phase d'apprentissage (b).

La figure II.19 montre que le modèle correcteur conçu linéarise parfaitement la réponse du capteur. La réponse de correcteur de chaque entrée est plus grande que la valeur réelle. La valeur maximale de la réponse est 3000 pour une concentration égale à 35000 ppm , la sélectivité qui est la pente de la ligne linéaire est égale à $925 \cdot 10^{-4}$.

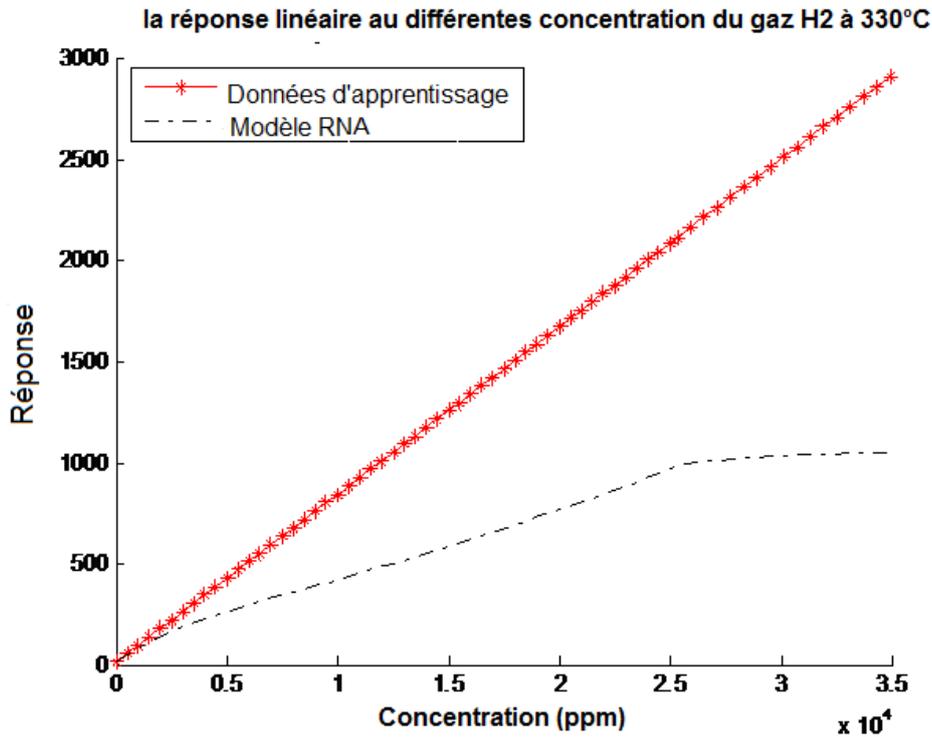


Figure II. 19. Réponse de correcteur du capteur pour le gaz H₂.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le comportement du capteur nanofibres de SnO₂Co-dopée et mis en évidence les avantages de la technologie des nanostructures dopées : Des réponses élevées, des temps de réponse et de récupération courts, une bonne sélectivité, et des propriétés de détection améliorées pour des gaz spécifiques. Ainsi, la limitation de son modèle analytique d'un côté, et explorer la capacité des réseaux de neurones dans la modélisation statistique à apporter de meilleures solutions.

En plus, nous avons développé des modèles à base des réseaux de neurones, pour le capteur nanofibre Co-dopée SnO₂, et pour son circuit de correction. Le modèle RNA du nanofibre Co-dopée SnO₂ obtenu exprime fidèlement le comportement de ce capteur dans un milieu dynamique, du fait qu'il tient compte de l'effet de non linéarité et la dépendance en température dans le modèle analytique. Ensuite nous avons conçu le modèle du circuit de correction intelligence inverse (INV_RNA1) à base des réseaux de neurones artificiels. En examinant les résultats obtenus, nous pouvons dire que notre capteur intelligent donne d'excellents résultats dans un milieu dynamique. En effet, il délivre une sortie linéaire par

rapport à la concentration du gaz appliquée, complètement indépendante de la température qui peut être exploité directement par un processus industrielle.

La modélisation par les réseaux de neurones nous a révélé leur grande capacité d'adaptation aux différents phénomènes dynamiques à condition de posséder une base de données assez représentative sur le phénomène à étudier.

Références

- [1] Yang, D.J.; Kamienchick, I.; Youn, D.Y.; Rothschild, A.; Kim, I.D. Ultrasensitive and highly selective gas sensors based on electrospun SnO₂ nanofibers modified by Pd loading. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 4258–4264.
- [2] Zhang, J.; Guo, J.; Xu, H.Y.; Cao, B.Q. Reactive-Template Fabrication of Porous SnO₂ Nanotubes and Their Remarkable Gas-Sensing Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 7893–7898.
- [3] Zhang, Z.Y.; Zou, R.J.; Song, G.S.; Yu, L.; Chen, Z.G.; Hu, J.Q. Highly aligned SnO₂ nanorods on graphene sheets for gas sensors. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 17360–17365.
- [4] Huang, H.; Ong, C.Y.; Guo, J.; White, T.; Tse, M.S.; Tan, O.K. Pt surface modification of SnO₂ nanorod arrays for CO and H₂ sensors. *Nanoscale* 2010, 2, 1203–1207.
- [5] Hiroyuku, Y.; Jun, T.; Koji, M.; Norio, M.; Noboru, Y. Selective CO Detection by Using Indium Oxide-Based Semiconductor Gas Sensor. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 36–37.
- [6] Han, K.R.; Kim, C.S.; Kang, K.T.; Koo, H.J.; Kang, D., II; He, J.W. Development of SnO₂ Based Semiconductor Gas Sensor with Fe₂O₃ for Detection of Combustible Gas. *J. Electroceram.* 2003, 10, 69–73.
- [7] Elena Dilonardo, Michele Penza, Marco Alvisi, Cinzia Di Franco, Francesco Palmisano¹, Luisa Torsil and Nicola Cioffi ; Evaluation of gas-sensing properties of ZnO nanostructures electrochemically doped with Au nanophases, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016, 7, 22–31.
- [8] Hugo Nguyena, Chu ThiQuy^{b,c}, Nguyen DucHoab, Nguyen The Lam^c, Nguyen Van Duy^b, Vu Van Quang^b, Nguyen Van Hieub; Controllable growth of ZnO nanowires grown on discrete islands of Au catalyst for realization of planar-type micro gas sensors, *Sensors and Actuators B* 193. 2014, 888– 894.
- [9] Joong-Ki Choia, In-Sung Hwanga, Sun-Jung Kima, Joon-Shik Park^b,

- Soon-Sup Park^b, Unyong Jeong^c, Yun Chan Kang^d, Jong-Heun Lee;
Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow Nanofibers, *Sensors and Actuators B* 150. 2010, 191–199.
- [10] Jae-Hun Kim, Akash Katoch, Hyoun Woo Kim and Sang Sub Kim;
Realization of ppm-level CO detection with exceptionally high sensitivity using reduced graphene oxide-loaded SnO₂ nanofibers with simultaneous Au functionalization, *Cite this: Chem. Commun.*, 2016, 52, 3832.
- [11] Artur Rydosz, and Aleksandra Szkudlarek, Gas-Sensing Performance of M-Doped CuO-Based Thin Film Working at Different Temperatures upon Exposure to Propane; *Sensors* 2015, 15, 20069-20085; doi:10.3390/s150820069
- [12] Ki-Won Kim, Pyeong-Seok Cho, Sun-Jung Kim, Jong-Heun Lee, Chong-Yun Kang, Jin-Sang Kim, Seok-Jin Yoon, The selective detection of C₂H₅OH using SnO–ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition; *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 318–324
- [13] Li Liu, Shouchun Li, Juan Zhuang, Lianyuan Wang, Jinbao Zhang, Haiying Li, Zhen Liu, Yu Han, Xiaoxue Jiang, Peng Zhang, Improved selective acetone sensing properties of Co-doped ZnO nanofibers by electrospinning, *Sensors and Actuators B* 155 (2011) 782–788.
- [14] Kwon-Il Choi, Hae-Ryong Kim, Kang-Min Kim, Dawei Liu, Guozhong Cao, Jong-Heun Lee, C₂H₅OH sensing characteristics of various Co₃O₄ nanostructures prepared by solvothermal reaction, *Sensors and Actuators B* 146 (2010) 183–189.
- [15] Li Liu, Chuang chang Guo, Shouchun Li, Lianyuan Wang, Qiongye Dong, Wei Li, Improved H₂ sensing properties of Co-doped SnO₂ nanofibers, *Sensors and Actuators B* 150 (2010) 806–810.
- [16] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂, *Surf. Sci.* 86 (1979) 335–344.
- [17] H. Windischmann, P. Mark, A model for the operation of a thin films tin oxide conductance modulation carbon monoxide sensor, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 627–630.
- [18] A. Kolmakov, M. Moskovits, Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 151–180.
- [19] X.H. Huang, Y.K. Choi, Chemical sensors based on nanostructured

- materials, *Sens. Actuators B: Chem.* 122 (2007) 659–671.
- [20] U.S. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Sensing properties of SnO₂–Co₃O₄ composites to CO and H₂, *Sens. Actuators B: Chem.* 98 (2004) 166–173.
- [21] S.B. Patil, P.P. Patil, M.A. More, Acetone vapour sensing characteristics of cobalt doped SnO₂ thin films, *Sens. Actuators B: Chem.* 125 (2007) 126–130.
- [22] J.D. Choi, G.M. Choi, Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO–CuO sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 69 (2000) 120–126.
- [23] M. Ammar, Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu. Thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [24] P. Wira, Approche neuromimétique pour l'identification et la commande (mémoire HDR), Université de Haute-Alsace, 2009.
- [25] G. Dreyfus, *Neural networks methodology and applications*, Springer, 2005.
- [26] M. Norgaard, O. Ravn, N. Poulsen and L. Hansen, *Neural networks for modelling and control of dynamic systems*, Springer, 2000.
- [27] Hornik K., Approximation capabilities of multilayer feedforward networks, *Neural Networks*, vol.4, pp. 251-257, (1991).
- [28] S. KHALDI and Z. DIBI, ANN Modeling of Electronic Nose Based on Co-doped SnO₂ Nanofiber Sensor, *Sensors & Transducers*, Vol. 200, Issue 5, May 2016, pp. 24-28.
- [29] S. KHALDI and Z. DIBI, Neural Network Modeling of Smart Nanostructure Sensor for Electronic Nose Application, *Proceedings of the 6th International Conference on Systems and Control*, University of Batna 2, Batna, Algeria, May 7-9, 2017.
- [30] Kodjo Agbossou, T.James Agbebavi, Demagna Koffi et Mohammed Elhiri Conception d'un capteur intelligent pour la détection des vapeurs de styrène dans l'industrie *J. Phys.II France* 4 2031-2045 « 1994 »
- [31] Arpala, P. Daponte, P. Grimaldi, and D. Michaeli, L. ANN-Based Error Reduction for Experimentally Modelled Sensors, *IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement*, vol. 51, no. 1, pp. 23-30, (2002).

CHAPITRE III

Conception du Nez Electronique



III.1 Introduction

Un nez électronique (E-nose) est un instrument utilisé pour détecter, identifier et déterminer la concentration des mélanges gazeux. E-nose, en tant que système d'olfaction artificiel, fait actuellement l'objet d'un champ de recherche croissant pour de nombreuses applications [1], y compris l'environnement, la détection de la qualité des aliments, les traitements médicaux et le diagnostic. Un système E-nose consiste généralement en une matrice multi-capteurs, une unité de traitement d'informations telle qu'un réseau neuronal artificiel (ANN), un logiciel à base d'algorithmes numériques de reconnaissance de motifs et des bases de données d'une bibliothèque de référence.

Lors de la conception de ce type de système nez électronique intégré, les exigences de puissance de calcul varient en fonction de la complexité de l'application. En particulier, le logiciel de programmation-incorporation-reconnaissance de motif qui convient à l'application est la clé pour évaluer l'exigence de puissance de calcul. Tout comme pour les cerveaux de mammifères, une procédure de formation ou de construction de base de données doit être complétée dans l'algorithme de reconnaissance des odeurs, et ces procédures constituent la phase la plus complexe de l'algorithme. De plus, le microprocesseur doit être évalué en fonction de la consommation d'énergie, de la fréquence de fonctionnement du système, de la capacité de données, de la limitation de la taille de l'instrument, du coût de fabrication et de la compatibilité avec d'autres appareils électroniques, par exemple Ethernet, bus, ports et interfaces d'affichage.

Pour cela, nous avons conçu un nez électronique basé sur sept capteurs à nanostructure dopée (S1, S2, S3, S4, S5, S6 et S7). Nous avons utilisé des réseaux de neurones artificiels pour concevoir de modèle inverse pour chaque capteur de gaz, et un modèle sélecteur dans le but d'améliorer la sélectivité et d'éliminer les effets de l'environnement [2]. Le diagramme de la méthode utilisée est présenté dans la figure III.1. L'interface MATLAB a été utilisé pendant la phase de conception et d'optimisation.

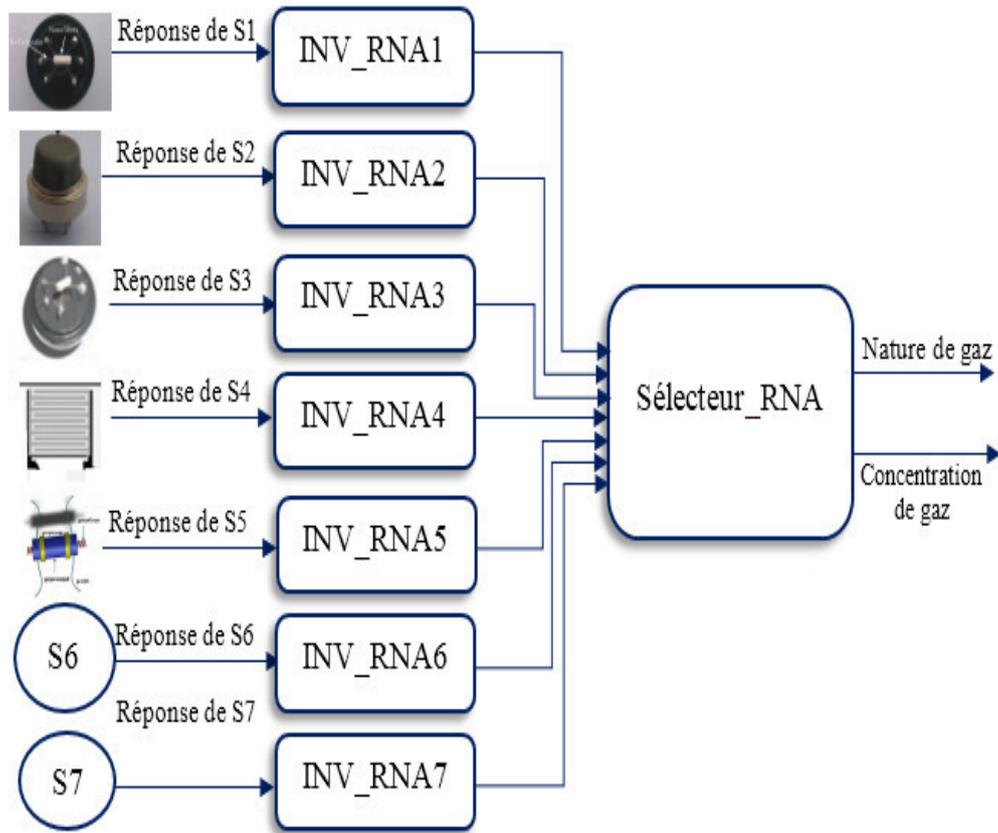


Figure III. 1. Diagramme du nez électronique utilisé.

III.2. Données du nez électronique

Dans les nez électroniques, le réseau de capteurs est la composante critique du système et le concepteur doit sélectionner un type approprié de capteur pour construire le réseau. Selon les caractéristiques spécifiques, le capteur à oxyde métalliques est très applicable aux nez électroniques compacts en raison de ses propriétés électriques simples et d'un circuit d'interface de lecture. Ce type de capteurs affiche une variété de valeurs de résistance lorsqu'ils sont exposés à des odeurs [11], et ont la capacité de former un réseau de capteurs, qui se composent de plusieurs capteurs qui présentent une sensibilité et une sélectivité différentes. Plusieurs micro-capteurs peuvent également être intégrés dans un seul petit substrat, formant un réseau de capteurs miniatures [12,13] qui est combiné avec un circuit d'interface de lecture résistive [14].

Notre réseau de capteurs utilisé dans le système E-nose se compose de six capteurs de gaz :

- 1) S1 : le capteur de nanofibres Co-dopé SnO_2 a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz H_2 [15].

- 2) S2 : Le capteur de gaz nanofibres Co-dopé ZnO a une haute sélectivité améliorée pour détecter le gaz acétone [16].
- 3) S3 : le capteur de nanofibres électrospun ZnO dopé au Ni a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz C₂H₂ [17].
- 4) S4 : Le capteur de films nanostructurés au dioxyde de vanadium a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz CH₄ [18].
- 5) S5 : le capteur de nanoparticules de SnO₂ à empreinte quasi-moléculaire a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz CO [19].
- 6) S6 : Le capteur In₂O₃ nanofibres de type corindon poreux a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz NO₂ [20].
- 7) S7 : Le capteur de nano-sphéroïdes d'oxyde de cuivre semi-conducteur a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz NH₃ [4].

Le tableau III.1 représente le réseau de capteurs de gaz utilisé dans notre nez électronique, le gaz ciblé par chaque capteur et l'appellation de ces capteurs.

Tableau III. 1: Représentation de réseau de capteurs

Capteurs	gaz ciblé	Appellation
Co-doped SnO ₂ nanofibers sensor	H ₂	S1
Co-doped ZnO electrospun nanofibers	acétone	S2
Ni-doped ZnO electrospun nanofibers	C ₂ H ₂	S3
Vanadium dioxide nanostructured films	CH ₄	S4
Quasi-molecular-imprinting SnO ₂ nanoparticles	CO	S5
Porous co rundum-type In ₂ O ₃ nanosheets	NO ₂	S6
Semiconducting copper oxide nanospheroids	NH ₃	S7

III.2.1 Caractéristiques des capteurs

Dans le but d'améliorer les performances des capteurs, une grande quantité de recherche s'est concentrée au cours des cinq dernières années sur le contrôle de la nanostructure de l'oxyde et les procédures de fabrication des dispositifs.

Les nanostructures d'oxyde hiérarchique et creux dopée sont des matériaux de capteurs de gaz très prometteurs du fait de leur surface spécifique élevée et de structures nanoporeuses bien alignées avec des configurations moins agglomérées. L'étude de diverses stratégies synthétiques pour préparer de telles structures pour des applications de capteurs de gaz et les principaux paramètres et mécanismes pour améliorer les caractéristiques de détection de gaz montrent que les nanostructures hiérarchiques et creuses augmentent à la fois la réponse du gaz et la vitesse de réponse simultanément et sensiblement. Ceci peut être expliqué par la

diffusion rapide et efficace du gaz vers l'ensemble des surfaces de détection via les structures poreuses. En fait, le procédé de production du film de détection peut améliorer la porosité du matériau, ce qui conduira à une meilleure performance dans les comportements de détection de gaz des capteurs [21, 22, 23].

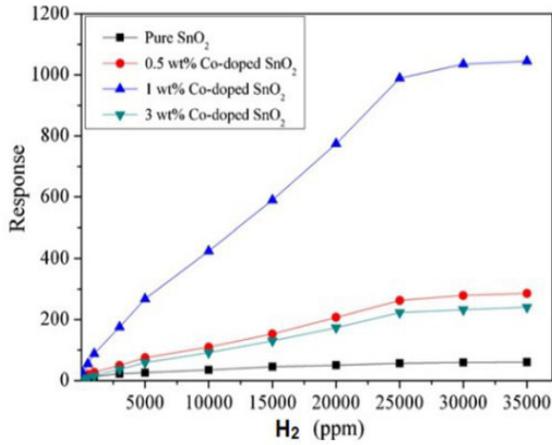
Pour ces avantages nous avons sélectionné sept capteurs de gaz de nanostructures différentes :

- 1) **S1** : le capteur à nanofibres Co-dopé SnO₂ synthétisées via une méthode d'électrofilage. Les nanofibres du SnO₂ Co-dopées présentent des propriétés de détection H₂ améliorées : Réponse élevée, temps de réponse et de récupération rapide, et une bonne sélectivité. Ces propriétés de détection des gaz sont expliquées par les jonctions p-n dans les films Co-SnO₂ et la structure des nanofibres 1D (voir chapitre III) [15].
- 2) **S2** : Le capteur de gaz nanofibres électrospinning Co-dopé ZnO a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz acétone: Les nanofibres Co-dopées ZnO sont synthétisées par un électrospinning et suivie d'une calcination. L'étude de détection de gaz révèle que le Co-dopage peut améliorer efficacement les propriétés de détection de l'acétone des nanofibres de ZnO. En particulier, les nanofibres du ZnO Co-dopées peuvent distinguer avec succès l'acétone, même dans un mélange mixte de gaz. La réponse élevée et le temps de réponse et récupération rapides de ces nanofibres s'explique par leur nanostructure 1D combinant avec l'effet Co-dopage. Les avantages démontrent l'application potentielle de nanofibres de ZnO Co dopées pour la fabrication de capteurs à haute performance en acétone [16].
- 3) **S3** : le capteur nanofibres ZnO dopées-Ni synthétisées par la méthode de l'électrospinning. il a constaté que le dopage de Ni ne modifie pas la morphologie et les structures cristallines des nanofibres, et les émissions ultraviolettes des nanofibres de ZnO présentent un changement de rouge avec une concentration de dopage de Ni croissante. Les résultats étudiés des capteurs de gaz C₂H₂ basés sur les nanofibres ZnO montrent que les propriétés de détection de C₂H₂ sont améliorées efficacement par le dopage de Ni et que les nanofibres de ZnO dopées au Ni à 5% présentent une sensibilité maximale au gaz C₂H₂ [17].
- 4) **S4** : (Le capteur de films nanostructures au dioxyde de vanadium a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz CH₄): Les propriétés de détection du gaz de méthane (CH₄) des nouveaux films nanostructurés au dioxyde de vanadium (VO₂) sont

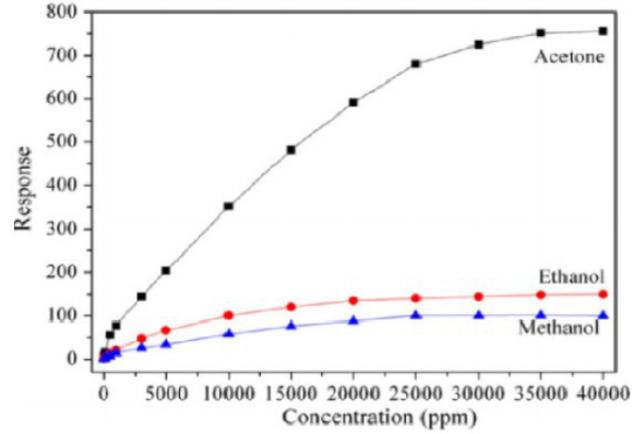
rapportées pour la première fois en 2013. Ils ont été synthétisés à l'aide d'une approche en deux étapes impliquant la pulvérisation de magnétron à courant continu par impulsions. Ces films nano-structurés présentent une transition semi-conductrice réversible à métal dans la gamme de température de 60-70 ° C. Les expériences de détection de gaz ont été effectuées dans la plage de température de 25 ° C à 200 ° C en présence de CH₄ [18].

- 5) **S5** : La réponse des capteurs de gaz à nanoparticules semi-conducteur de type SnO₂ de monoxyde de carbone (CO) hautement sensibles basés sur le design de mécanisme d'empreinte quasi-moléculaire de CO de gaz cible a été étudiée avec Les concentrations de gaz variant de 50 à 3000 ppm. Dans cette recherche, le processus de synthèse des capteurs de gaz semi-conducteur SnO₂ suivent d'abord la méthode classique (nanoparticules SnO₂ toutes caractérisées par des techniques de surface XRD, SEM et BET respectivement). Les résultats montrent que le capteur présente une réponse plus forte et un temps de réponse / récupération plus court, suggérant qu'il est possible d'introduire le mécanisme d'empreinte moléculaire dans la fabrication du dispositif [19].
- 6) **S6** (Le capteur In₂O₃ à feuille nano (nanosheet) de type corindon poreux a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz NO₂) : Les Nano-feuilles avec une morphologie d'empreinte unique sont fabriquées à l'aide d'une méthode thermique solvant sans gabarit (In₂O₃, Rhombohedra In₂O₃, rh-In₂O₃). Les produits caractérisés par (XRD), (FESEM), (TEM), (FTIR) et photoluminescence (PL) et adsorption-désorption N₂. La réponse du capteur poreux rh-In₂O₃ à Nano-feuilles à 50 ppm de NO₂ est d'environ 164, et le temps de réponse ne dépasse pas 5 s. La structure nano-feuilles poreuse pourrait augmenter le nombre de sites actifs et accélérer le transport du gaz, ce qui est utile pour l'amélioration de la réponse et l'adsorption / désorption rapide. Le capteur Nano-feuilles rh-In₂O₃ poreux présente des performances sensibles significativement améliorées vis-à-vis du NO₂. Les capteurs Nano-feuilles rh-In₂O₃ poreux montrent une stabilité à long terme [20].
- 7) **S7** : Le capteur d'oxyde de cuivre semi-conducteur nano-sphéroïdes a une sélectivité élevée améliorée pour détecter le gaz NH₃: Mono-size les particules poreuses sphéroïdales d'oxyde de cuivre produites par calcination contrôlée des particules de carbonate basique de cuivre (caractérisées par SEM, XRD et FTIR). Les particules d'oxyde de cuivre utilisées pour la fabrication du capteur de gaz. Lorsqu'il est exposé à

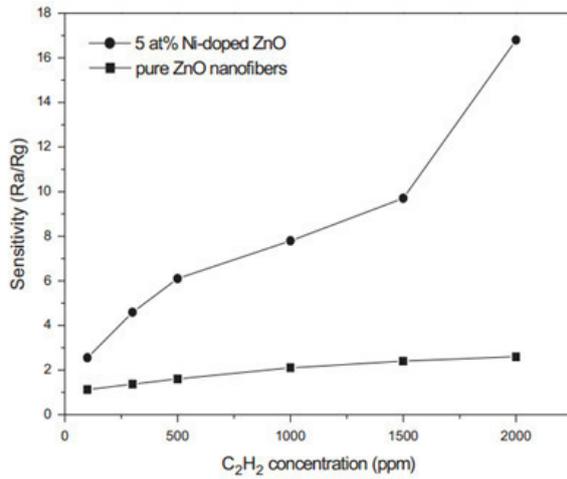
l'ammoniac dans l'air sec, le capteur réagit sous la forme d'une diminution de sa résistance électrique [4].



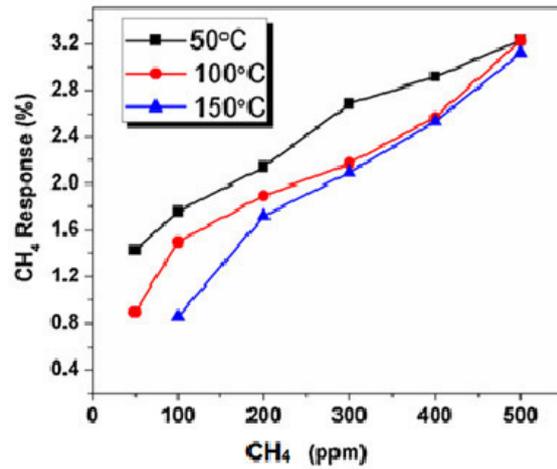
(a)



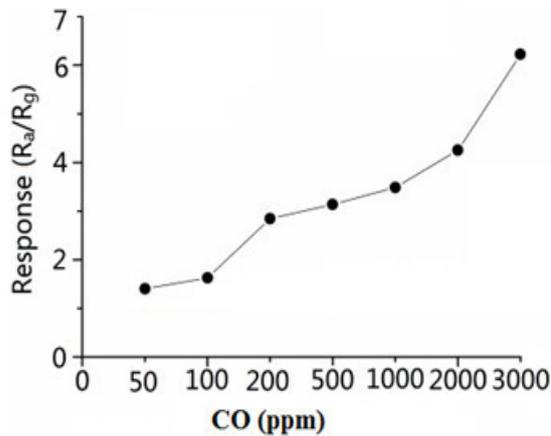
(b)



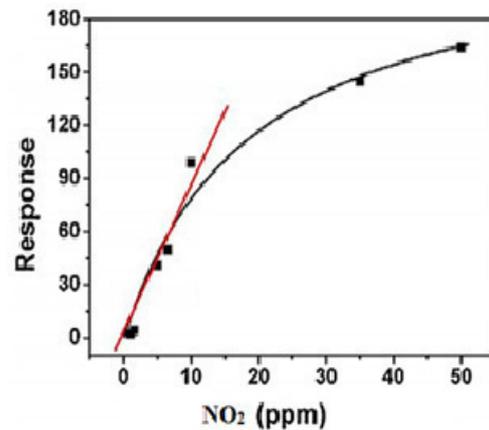
(c)



(d)



(e)



(f)

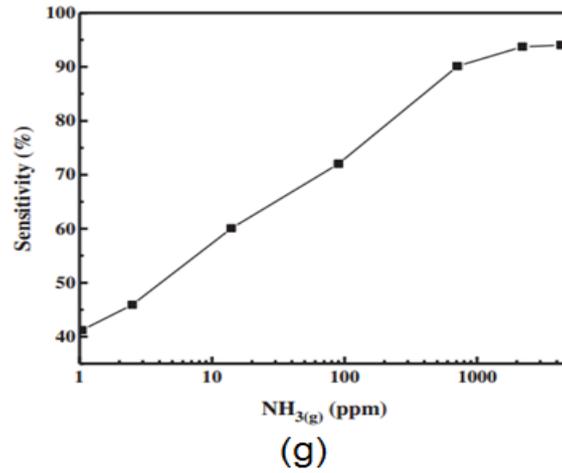
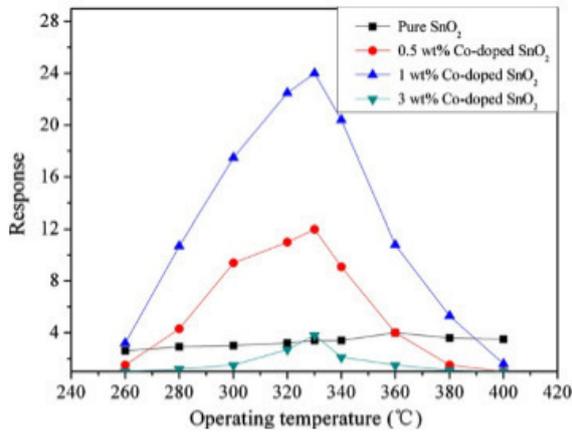
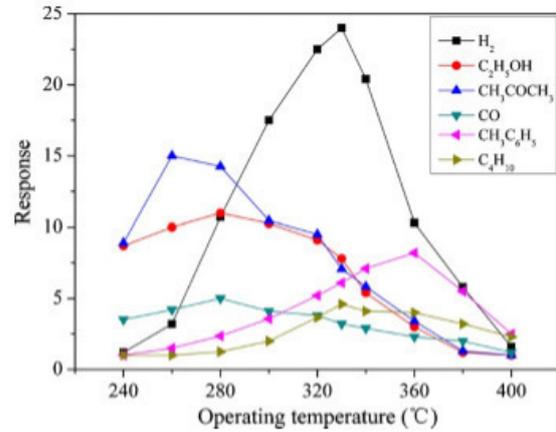


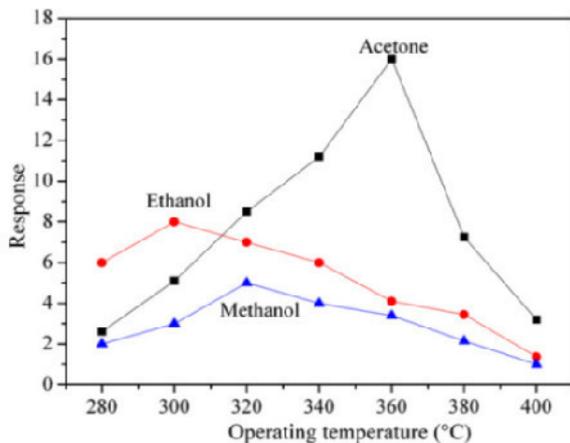
Figure III. 2. Réponses expérimentales des capteurs de gaz à différentes concentrations de gaz cible : Réponses du capteur de gaz S1 à différentes concentrations d'H₂ (a). Réponses du capteur de gaz S2 à différentes concentrations et divers gaz (b). Réponses du capteur de gaz S3 à différentes concentrations de C₂H₂ (c). Réponses du capteur de gaz S4 à différentes concentrations de CH₄ (d). Les réponses du capteur de gaz S5 à différentes concentrations de CO (e), les réponses du capteur de gaz S6 à différentes concentrations de NO₂ (f), les réponses du capteur de gaz S7 à différentes concentrations de NH₃ (g) [15, 16, 17, 18, 19, 20, 4].



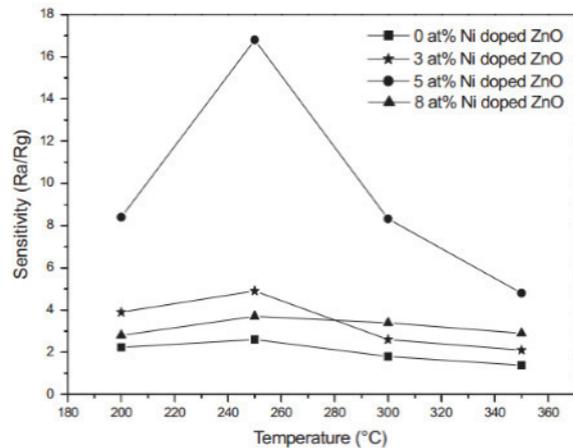
(a)



(b)



(c)



(d)

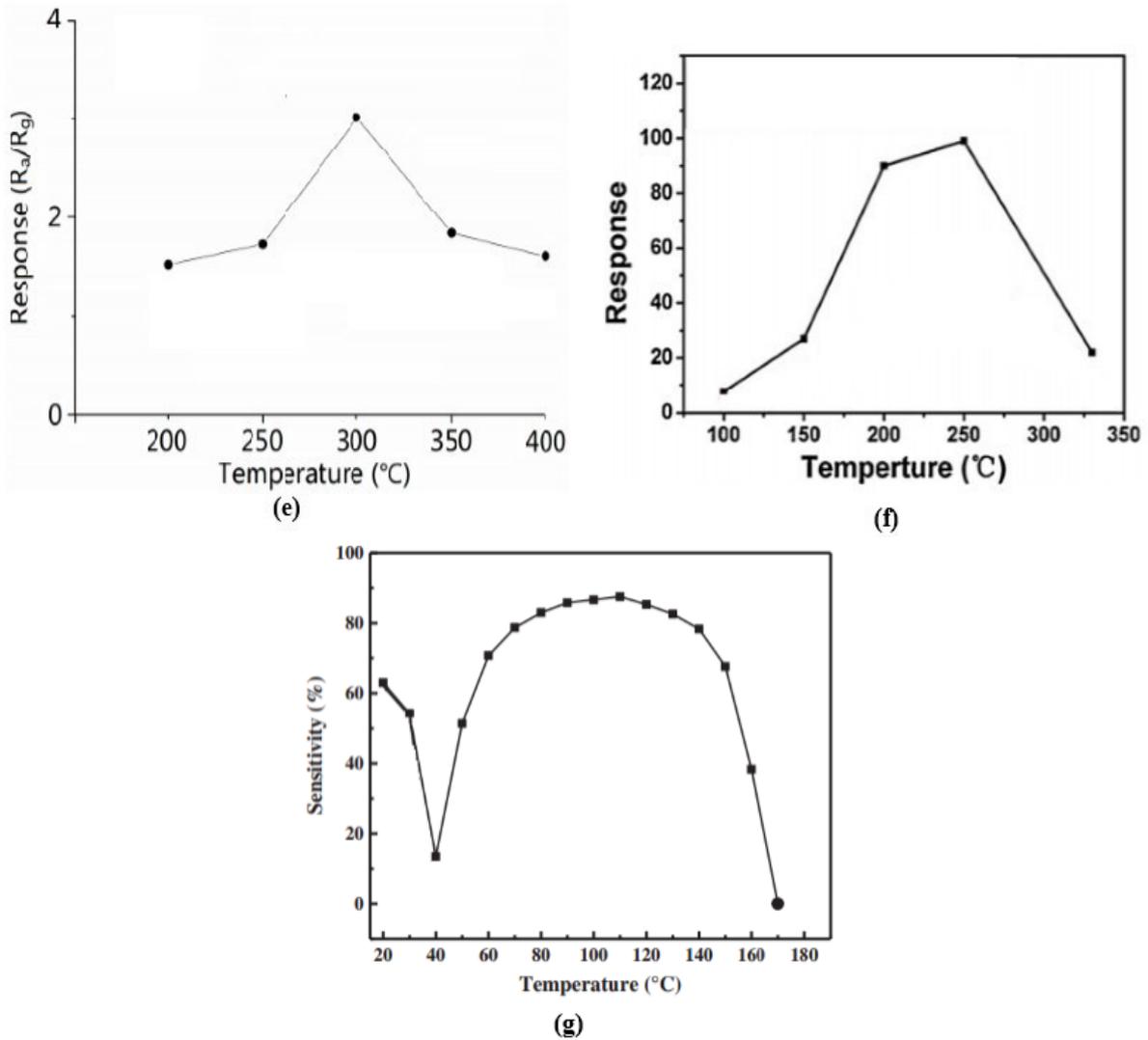


Figure III. 3. Réponses expérimentales des capteurs de gaz à différentes températures de fonctionnement : Réponses expérimentales de S1 à 100 ppm de H₂ à différentes températures de fonctionnement (a), Réponses expérimentales du capteur de gaz S1 de 100 ppm de gaz différents (b), réponses du capteur de gaz S2 aux températures de fonctionnement de différents gaz (b), réponses de gaz S3 Capteur à différentes températures de C₂H₂ (c), réponses du capteur de gaz S5 à différentes températures de CO (d), réponses du capteur de gaz S6 à différentes températures de NO₂ (e) [15, 16, 17, 18, 19, 20, 4].

La Figure III.2 montre que, selon les résultats expérimentaux [15, 16, 17, 18, 19, 20, 4], tous les capteurs de gaz utilisés pour détecter la concentration de gaz ont une sélectivité très élevée au gaz ciblé par rapport au autres gaz du mélange gazeux et grande sensibilité remarquable nous permet de choisir ces capteurs pour être les éléments essentielles de notre nez électronique.

Ainsi, la figure III.3 montre que ces capteurs dépendent fortement de la température de l'environnement et indique également la température de fonctionnement de chaque capteur.

D'après ce que nous avons vu dans les caractéristiques de ces capteurs de gaz à nanostructure dopée (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7), nous remarquons qu'ils ont des avantages communs qui sont : la ultra sensibilité, la bonne sélectivité, et le temps de réponse très courts, mais aussi ces capteurs ont des points faibles communs qui sont la sensibilité, la non linéarité et la dépendance en température de l'environnement.

III.2.2 Amélioration des capteurs de gaz

En vue d'améliorer les réponses des capteurs de gaz du réseau du nez électronique, nous avons conçu un modèle inverse pour chaque capteur de gaz [INV_RNA1, INV_RNA2, INV_RNA3, INV_RNA4, INV_RNA5, INV_RNA6, INV_RNA7]. Chaque modèle inverse du capteur de gaz est constitué de deux modèles : compensateur et correcteur. Nous avons suivis les mêmes étapes que celles dans le chapitre III, et la même procédure utilisée dans l'amélioration des caractéristiques du capteur de gaz S1 (capteur de gaz Co-dopé SnO₂), cette amélioration concerne la dépendance en température et la linéarité.

Nous avons choisis, dans cette étape, que les réponses de sortie de différents sept capteurs de gaz soit séparée, ainsi la classification des données des capteurs de gaz sera facile et précise pour l'étape suivant. Cette méthode est une nouvelle technique pour classifier les données des capteurs de gaz au cours de l'étape d'amélioration de ces capteurs.

La figure III.4. résume toutes les réponses des sept capteurs de gaz utilisés dans notre nez électronique. Ces réponses sont obtenues après compensation et linéarisation des réponses réelles.

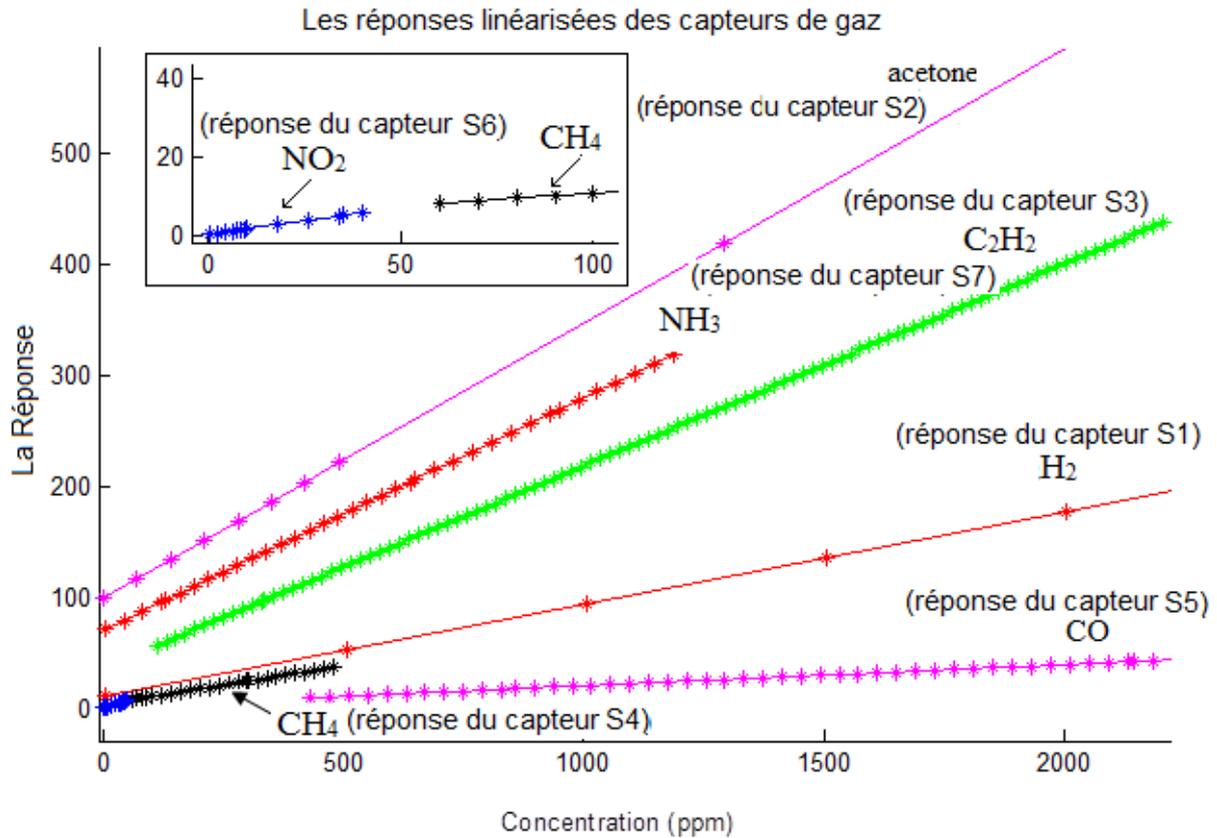


Figure III. 4. Correction de la sensibilité pour tous les capteurs de gaz utilisés dans le nez électronique.

Comme le montre la figure III.2, la réponse maximale de tous les capteurs de gaz est inférieure à 600, pour la réponse à la concentration de gaz inférieure de 2000 ppm, bien que certains capteurs de gaz ont une réponse de sortie supérieure à 800 pour une concentration plus élevée (S1, S2). Ceci en raison de l'effet de la classification et de la divergence dans la réponse de sortie des capteurs de gaz dans l'étape d'amélioration pour éviter les intersections entre les réponses. Cependant, les réponses après amélioration pour chaque capteur de gaz restent encore égale ou supérieure à la réponse réelle du capteur de gaz sans amélioration. Ainsi, la réponse du nez électronique devient plus élevée.

Le temps de réponse du nez électronique dépend du temps de réponse de chaque capteur de gaz utilisé dans le réseau de capteurs. Ainsi, le temps de réponse du nez électronique est égal aux temps de réponse maximum de tous les capteurs de gaz (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7). Les capteurs de gaz S1, S2, S3, S4, S5, S6) ont une réponse rapide inférieure à 0,5 min, le capteur de gaz S7 a 2,5 min. Ainsi le temps de réponse de nez électronique est 2,5 minutes, nous pouvons concevoir des nez électronique très rapide par six capteurs de gaz (S1, S2, S3, S4, S5, S6) avec un temps de réponse plus rapide ne dépassant pas 26 s (Tableau III.2).

Tableau III. 2. Temps de réponse temporelle des capteurs de gaz

Capteur de gaz	temps de réponse
S1	2 s (réponse très rapide)
S2	6 s (réponse très rapide)
S3	5s (réponse très rapide)
S4	2.5 min (rapide)
S5	12.266 s (décroissance avec la croissance de concentration) Réponse rapide
S6	5 s (réponse très rapide)
S7	26 (réponse rapide)

La sélectivité du capteur S2 a été testée en l'exposant à 100 ppm des gaz différents (y compris un mélange gazeux de 100 ppm d'acétone et 100 ppm d'éthanol) à 360 ° C. Comme le montre la Figure III.5, la réponse du capteur à l'acétone (CH_3COCH_3) est beaucoup plus élevée que celle de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), du méthanol (CH_3OH), du toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), H_2 , NH_3 , C_6H_6 , CH_4 et CO). Elle est presque 4 fois plus grande que pour l'éthanol (4.1) et 5 fois plus grande que pour le méthanol (3.4) et est d'environ 17.5 pour le mélange gazeux de 100 ppm d'acétone et 100 ppm d'éthanol. Ces résultats indiquent que S2 peut distinguer avec succès l'acétone et d'autres gaz surtout l'éthanol / méthanol. Cependant, le comportement de détection de ces trois gaz est similaire dans la plupart des autres capteurs actuels dont la sensibilité croisée entre eux ne peut pas être évitée.

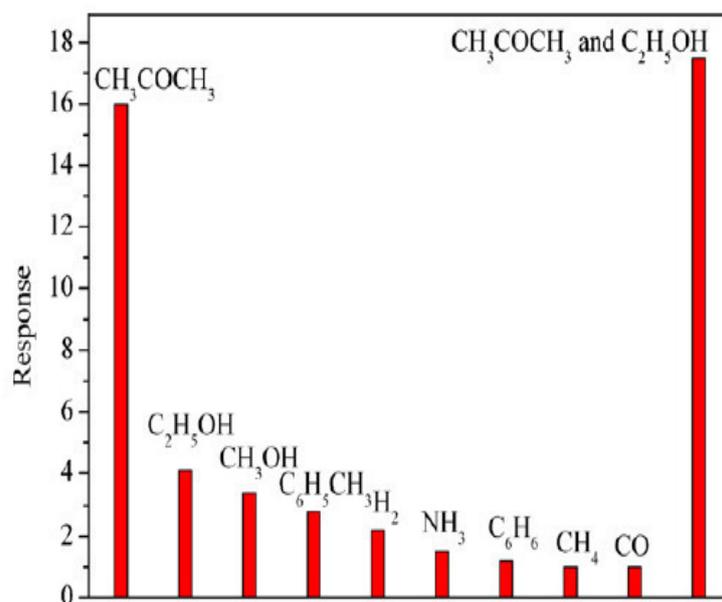


Figure III. 5. Réponses du capteur S2 à 100 ppm à différents gaz à 360 ° C.

La sélectivité du capteur S4 a été testée. Le comportement de détection à trois différentes températures, 50, 100 et 150 ° C pour 50-500 ppm de CH₄ sont représentés graphiquement (figure III.2). Il n'y a pratiquement pas de réponse à CH₄ à 25°C et au-dessus de 150°C. La réponse à d'autres gaz interférents tels que NH₃, NO₂ et H₂ a été étudiée. Il est à noter que le capteur n'a pas montré de réponse à NO₂ ou H₂. Cependant, il a montré une certaine réponse à NH₃ qui est inférieur à 20% de la réponse à CH₄ à une température de fonctionnement de 50°C.

Le tableau III.3 regroupé les caractéristiques des capteurs de gaz utilisé dans notre nez électronique.

Tableau III. 3: Représentation des caractéristiques de réseau de capteurs

Capteurs	Appellation	gaz ciblé	temps de réponse	Sélectivité *10 ⁻³
Quasi-molecular-imprinting SnO ₂ nanoparticles	S5	CO	12.266 s	18
Co-doped SnO ₂ nanofibers sensor	S1	H ₂	2 s	92.5
Vanadium dioxide nanostructured films	S4	CH ₄	2.5 min	105.88
Porous co rundum-type In ₂ O ₃ nanosheets	S6	NO ₂	5 s	133.33
Ni-doped ZnO electrospun nanofibers	S3	C ₂ H ₂	5s	182
Co-doped ZnO electrospun nanofibers	S2	acétone	6 s	255
Semiconducting copper oxide nanospheroids	S7	NH ₃	27 s	377.25

D'après les très bonnes caractéristiques de sélectivité des capteurs de gaz utilisés dans notre nez électronique (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7), nous avons deux choix de conception de la sortie du nez électronique :

1) soit utilisons 7 sorties binaire, c'est-à-dire, deux sortie pour chaque capteur (nature de gaz et concentration) avec un afficheur capable d'afficher ces résultats (si le gaz existe, il affiche le résultat, si non il affiche zéro), on n'a pas alors besoin d'un sélecteur, mais on a besoin de négliger la réaction des capteurs aux autres gaz qui ont une faible sélectivité par rapport à eux.

2) soit utilisons deux sorties seulement avec une autre entrée de commande pour choisir la nature du gaz à détecter (Figure III.6).

III.2.3 Sélecteur

Le but du nez électronique est de sélectionner correctement les natures du gaz détectés par les capteurs et donne la concentration exacte. A cet égard, nous avons conçu le modèle de sélecteur à base de réseaux de neurones artificiels avec la même procédure décrite dans le chapitre II. Alors, nous mettons en œuvre le sélecteur qui sélectionne sept gaz de natures différentes qui sont résumées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4. Réponse du sélecteur et leurs gaz appariés.

Gaz	Réponse (V)
H ₂	1
CO	2
C ₂ H ₂	3
NH ₃	4
CH ₄	5
CH ₃ COCH ₃	6
NO ₂	7

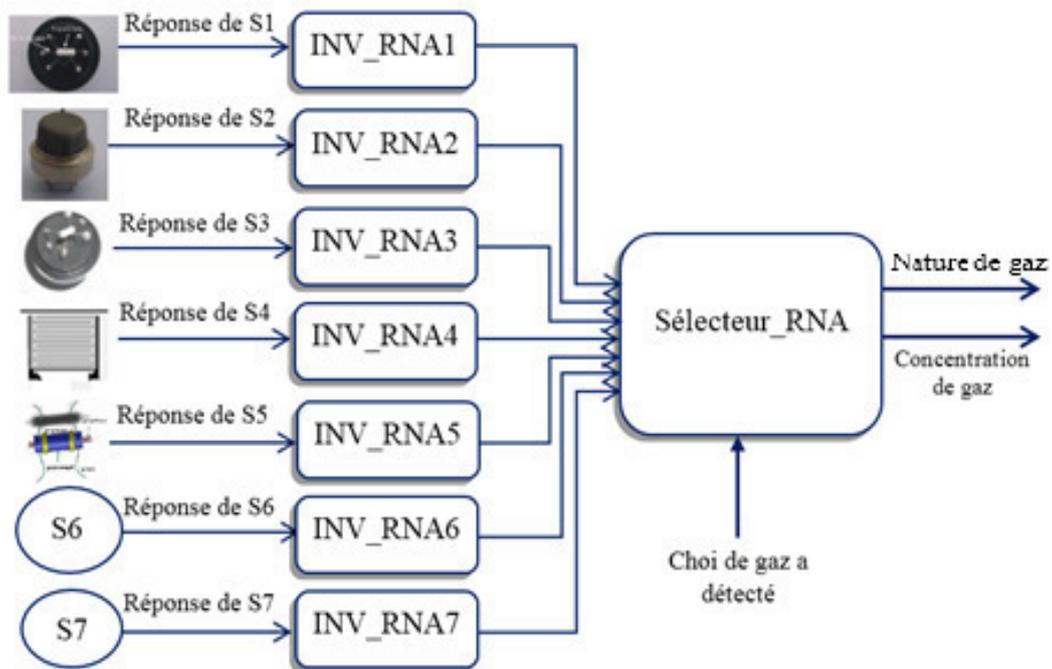


Figure III. 6. Diagramme du sélecteur utilisé.

La base de données est disposée comme (Rlin1, Rlin2, Rlin3, Rlin4, Rlin5, Rlin6, Rlin7, Ns, et Cg) où:

- Rlin1: réponse de correcteur du capteur de gaz S1.
- Rlin2: réponse correcteur du capteur de gaz S2.

- Rlin3: réponse correcteur du capteur de gaz S3.
- Rlin4: réponse correctrice du capteur de gaz S4.
- Rlin5: réponse correctrice du capteur de gaz S5.
- Rlin6: réponse correctrice du capteur de gaz S6.
- Rlin7: réponse correctrice du capteur de gaz S7.
- Ns: entrée de commande pour sélectionner la nature de gaz a détecté (numéro de gaz).
- Cg: deuxième réponse de sortie du sélecteur (concentration de gaz).

a) L'apprentissage du réseau de neurones

Par analogie avec la modélisation des modèles de capteur S1 et les INV_RNA, on procède à la modélisation du modèle de sélecteur avec l'utilisation de l'interface MATLAB.

A la fin de la phase d'apprentissage et d'optimisation on aboutit à l'architecture optimale : trois couches d'entrées et une seule couche de sortie, avec la fonction d'activation Sigmoid - Sigmoid - Sigmoid - Linéaire.

Le tableau III.5 résume tous les paramètres optimisés du réseau pour avoir les performances désirées.

La génération d'une base d'apprentissage et d'une base de test est semblable à celle de INV_RNA1. Cependant, dans le sélecteur, on prend les entrées (Rlin1, Rlin2, Rlin3, Rlin4, Rlin5, Rlin6, Rlin7, Ns) et la sortie est Cg.

Tableau III. 5. Paramètres optimisés du réseau de neurones du modèle de sélecteur

Propriété	Caractéristique
La base de données	base d'apprentissage 2001
	base de test 197
Architecture	12-10-15-1 perceptron multi-couchesMLP
fonctions d'activation	Sigmoid -Sigmoid - Sigmoid - Linéaire
Règle d'apprentissage	Rétro-propagation erreur
EQM d'apprentissage	<10 ⁻⁵
Nombre d'itérations	1000

b) Test du Sélecteur

Afin d'illustrer les performances du sélecteur conçu (basé sur le réseau de neurones artificiel RNA) pour l'utilisé dans le nez électronique, nous changeons les différentes entrées, puis nous notons la variation de la sortie du sélecteur.

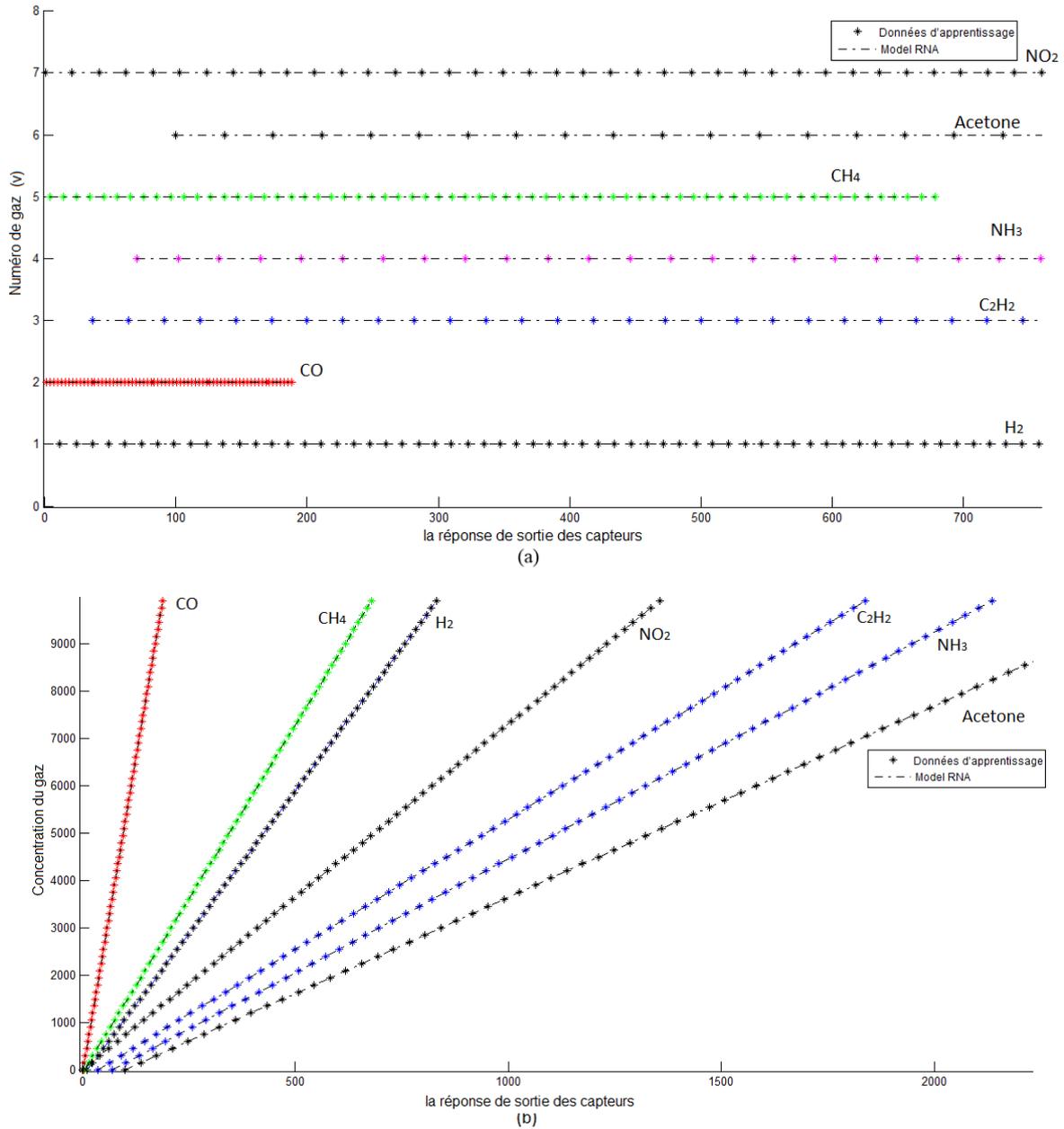


Figure III. 7. Effet de la sélectivité du sélecteur : la nature de gaz détecté (a), la concentration de gaz détectée (b).

La figure III.7.a montre que le modèle sélecteur sélectionne parfaitement la nature de gaz voulue à détecter, chaque gaz naturel présent sur une valeur de tension spéciale de 1v à 7v.

La figure III.7.b montre que le modèle sélecteur conçu donne la concentration exacte du gaz détecté.

Conclusion

L'analyse des gaz avec un nez électronique associée à un algorithme d'apprentissage continu a été utilisée dans ce chapitre. Le système a été utilisé pour classer, identifier et quantifier différents gaz, purs ou en mélange. Il permet de classer et d'identifier les gaz purs (H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CH_3OCH_3 , CO , NO_2 et NH_3), avec une concentration variant de 0 ppm à 25000 ppm. Les résultats de simulation montrent que le nez électronique peut faire la distinction entre ces gaz détectés grâce au choix des capteurs utilisés.

La qualité de la prédiction des concentrations est dépendante non seulement de la sélectivité des capteurs, mais aussi de la différence de sélectivité entre eux.

Quand les capteurs utilisés ont une bonne sélectivité mais répond de manière similaire, la sélectivité est d'autant plus faible ou nulle.

Cependant, l'utilisation des capteurs de grande sélectivité aux gaz différents nous produit un nez électronique de grande sélectivité à différents nature de gaz.

Références

- [1] S. Hwang, H. Kwon, S. Chhajed, J. W. Byon, J. M. Baik, J. Im, S. Oh, H. W. Jang, S. J. Yoon and J. K. Kim, A near single crystalline TiO_2 nanohelix array: enhanced gas sensing performance and its application as a monolithically integrated electronic nose, RSC publishing, *Analyst*, (2013), 138, 443.
- [2] S. KHALDI and Z. DIBI, ANN Technique for electronic nose based on smart sensors array, *U.P.B. Sci. Bull., Series C, Vol. 79, Issue 4, 2017*.
- [3] H.R. Kim, K.I. Choi, K.M. Kim, I.D. Kim, G.Z. Cao, J.H. Lee, Ultra-fast responding and recovering C_2H_5OH sensors using SnO_2 hollow spheres prepared and activated by Ni templates, *Chemical Communications* 46 (2010) 5061–5063.
- [4] K. Akhtar, I. UlHaq, K. Malook, Gas sensing properties of semiconducting copper oxide nanospheroids, *Powder Technology* 283 (2015) 505–511

- [5] Jing jie Su, Zhaodong Li, Yongquan Zhang, Yingjin Wei and Xudong Wang, N-Doped and Cu-doped TiO₂-B nanowires with enhanced photoelectrochemical activity, RSC Adv.,(2016),6,16177.
- [6] Rashmi Rani, Seema Sharma. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanofibers via Electrospinning, Advances in Nanoparticles, 2016, 5, 53-59
- [7] X. Yin, L. Zhang, F. Tian, and D. Zhang, Temperature Modulated Gas Sensing E-Nose System for Low-Cost and Fast Detection, IEEE Sensors Journal, vol. 16, NO. 2, January 15, (2016).
- [8] L. Zhang, F. Tian, L. Dang and G. Li, A Novel ANN Ensemble and Self-calibration Model in Electronic Nose for Concentration Estimation, Atlantis Press (2013).
- [9] L. Meijer, “Neural Network Applications in device and Subcircuit Modeling for Circuit simulation”, Thesis of Philips Research Laboratories in Eindhoven, the Netherlands (2003).
- [10] Patra, J.C. Van den Bos, A. Kot, A.C. “An ANN-based smart capacitive pressure sensor in dynamic environment”, Sensors and Actuators 86, pp. 26-38 (2000).
- [11] Wilson, A.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. Sensors 2009, 9, 5099–5148.
- [12] Lee, D.-S.; Duk-Dong, L.; Sang-Woo, B.; Minho, L.; Kim, Y. T. SnO₂ gas sensing array for combustible and explosive gas leakage recognition. IEEE Sens. J. 2002, 2, 140–149.
- [13] Lee, D.-S.; Ban, S.-W.; Lee, M.; Lee, D.-D. Micro gas sensor array with neural network for recognizing combustible leakage gases. IEEE Sens. J. 2005, 5, 530–536.
- [14] Afridi, M.Y.; Suehle, J.S.; Zaghoul, M.E.; Berning, D.W.; Hefner, A.R.; Cavicchi, R.E.; Semancik, S.; Montgomery, C.B.; Taylor, C.J. A monolithic CMOS microhotplate-based gas sensor system. IEEE Sens. J. 2002, 2, 644–655.
- [15] Li Liu, Chuang chang Guo, Shouchun Li, Lian yuan Wang, Qiongye Dong, Wei Li, Improved H₂ sensing properties of Co-doped SnO₂nanofibers, Sensors and Actuators B150 (2010) 806–810
- [16] L. Liu, S. Li, J. Zhuang, L. Wang, J. Zhang, H. Li, Z. Liu, Y. Han, X. Jiang, P. Zhang, Improved selective acetone sensing properties of Co-

- doped ZnO nanofibers by electrospinning, *Sensors and Actuators B155* (2011) 782–788.
- [17] X. Wang, M. Zhao, F. Liu, J. Jia, X. Li, L. Cao, C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers, *Ceramics International* 39 (2013) 2883–2887.
- [18] A.K. Prasad, S. Amirthapandian, S. Dharaa, S. Dasha, N. Muralib, A. K. Tyagi, Novel single phase vanadium dioxide nanostructured films for methane sensing near room temperature, *Sensors and Actuators B* 191 (2014) 252– 256.
- [19] C. Li, M. Lv, J. Zuo and X. Huang, SnO₂ Highly Sensitive CO Gas Sensor Based on Quasi-Molecular Imprinting Mechanism Design, *Sensors* (2015), 15, 3789-3800.
- [20] L. Gaoa, Z. Cheng, Q. Xiang, Y. Zhang, J. Xu, Porous corundum-type In₂O₃nanosheets: Synthesis and NO₂ sensing Properties, *Sensors and Actuators B* 208 (2015) 436–443.
- [21] Jong-Heun Lee, Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 319–336
- [22] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang and Z. F. Ren, Hierarchical oxide nanostructures, *J. Mater. C hem.* , 2004, 14, 770–773
- [23] Jin Huang and Qing Wan, Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures, *Sensors* 2009, 9, 9903-9924; doi:10.3390/s91209903
- [24] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, Interactions of tin oxide surface with O₂,H₂O and H₂, *Surf. Sci.* 86 (1979) 335–344.
- [25] Yang, D.J.; Kamienchick, I.; Youn, D.Y.; Rothschild, A.; Kim, I.D. Ultrasensitive and highly selective gas sensors based on electrospun SnO₂ nanofibers modified by Pd loading. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 4258–4264.

CHAPITRE IV

*L'Implantation du Nez
Electronique*



IV.1. Introduction

Pspice est largement utilisé dans l'éducation et la recherche pour simuler des circuits analogiques. Cet outil puissant peut aider à éviter l'assemblage de circuits qui ont très peu d'espoir de fonctionner en pratique grâce à une simulation informatique préalable. Les circuits sont décrits en utilisant un langage de description de circuit simple qui est composé de composants avec des terminaux attachés à des nœuds particuliers. Ces groupes de composants attachés aux nœuds sont appelés Netlists [1].

La modélisation comportementale (Behavioral Modeling) est le processus de développement d'un modèle pour un appareil, un composant ou des systèmes complexes représentant le comportement plutôt que d'une description microscopique dans le domaine de la simulation analogique pour modéliser de nouveaux types d'appareils. L'utilisation de modèles comportementaux analogiques (Analog Behavioral Modeling) peut produire des améliorations des performances de simulation qui peuvent faire de la vérification complète des puces une réalité. Cette approche peut avoir plusieurs grandeurs plus rapidement que le niveau du transistor [2].

IV.2. Implantation du modèle ANN du capteur

Dans cette section nous avons implanté le modèle ANN du capteur S1 (à base de Co_dopée nanofibre SnO₂) conçu et optimisé auparavant par MATLAB sur le simulateur PSpice pour tester ses performances. Le modèle ANN du capteur S1 possède 9 neurones pour la première couche cachée, 15 pour la deuxième et une seule pour la couche de sortie, où chaque neurone du réseau du modèle est implanté dans une boîte ABM ou plus de la bibliothèque du simulateur PSpice.

La figure IV.1 représente la structure du réseau des ABM de notre modèle.

Le composant ABM11 est un exemple de boîte ABM à 3 entrées, et une sortie représentant un neurone de la couche d'entrée, et le ABM9 est un exemple de boîte ABM à 9 entrées et une sortie représentant un neurone de couche cachée, le composant 6ABM9 c'est un composant de neuf boîtes ABM9 connectés, le neurone de sortie qui est à 16 entrée est représentée par 3 boîtes ABM5 à 5 entrées attachées à une boîte ABM3 de sortie à 3 entrées et une sortie (figure IV.2).

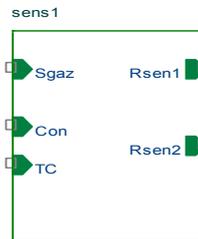
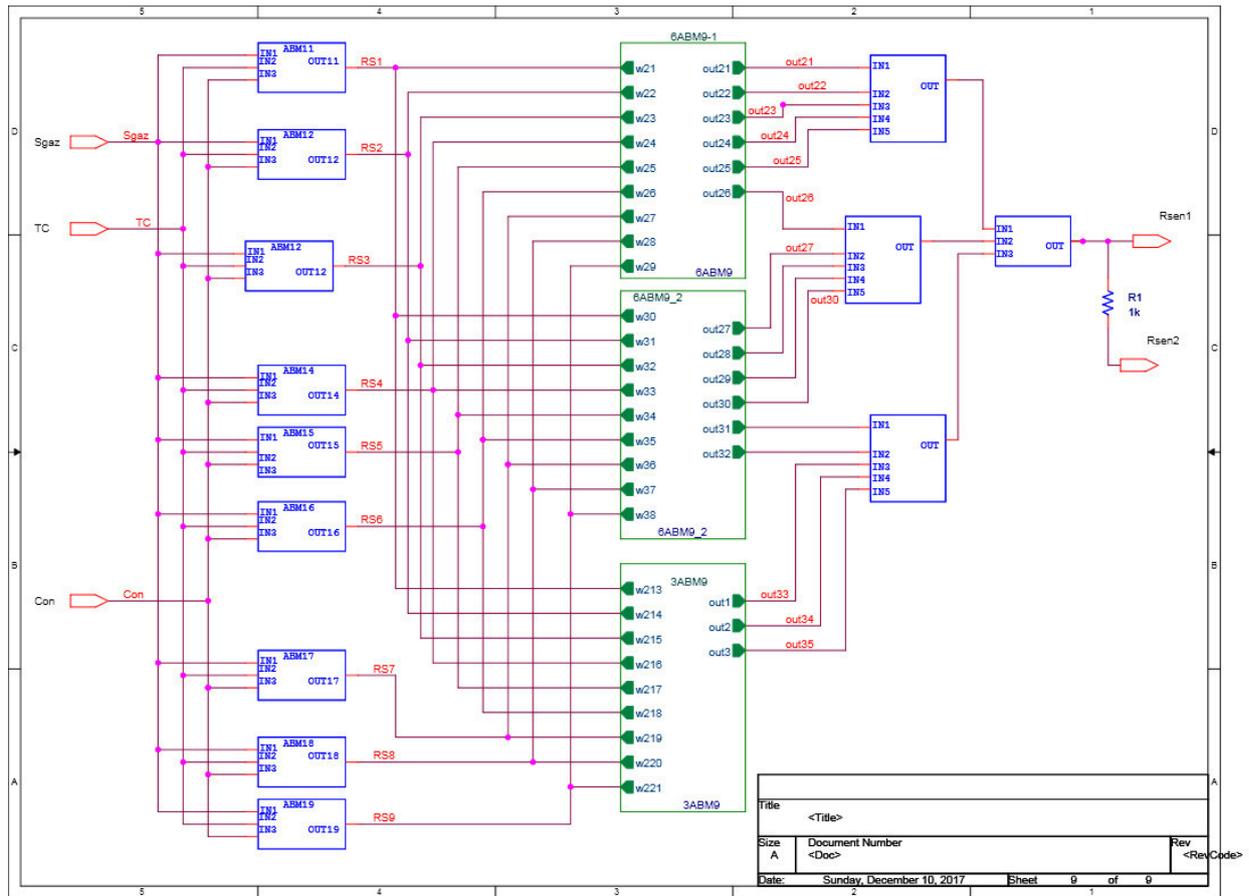


Figure IV. 1. La structure du réseau des ABM de modèle S1.

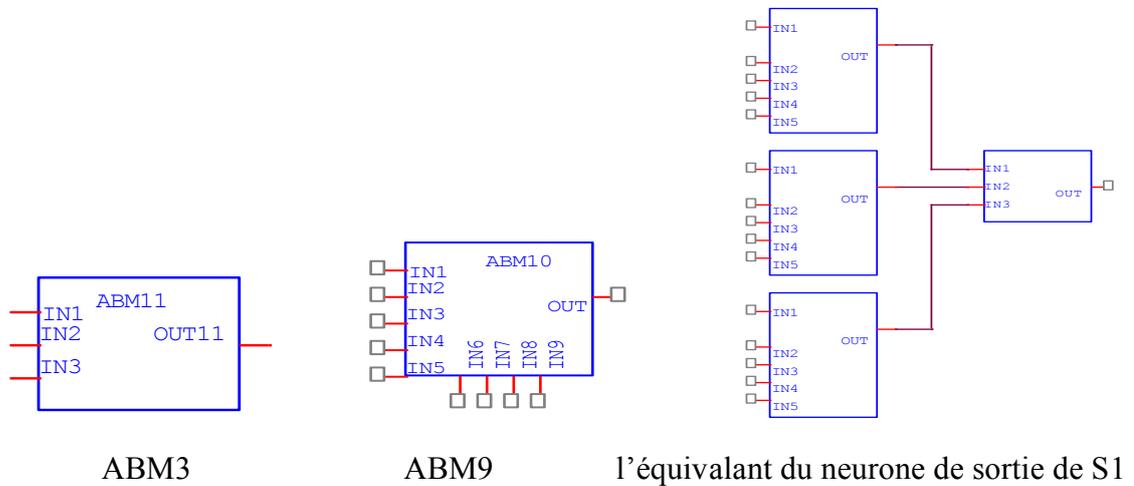


Figure IV. 2. Les composants ABM utilisée dans le modèle S1.

IV.3. Résultats de simulation

Pour tester le comportement de notre modèle de capteur S1 (à base de Co_doped SnO₂ nanofibre) qu'il se comporte comme le capteur de gaz réelle, nous avons placé le modèle ANN_S1 dans un circuit généralement le plus utilisée pour les capteurs résistif, composé de trois entrées (Sg : nature de gaz, Cons : concentration de gaz, T°C : température du capteur) et une résistance de charge.

La figure IV.3, représente le circuit de simulation du modèle sur PSpice.

Nous avons suivi une analyse « DC- SWEEP paramétrique », en fixant la concentration du gaz égale à 100ppm, nous avons fait varier la température de 240 à 400°C, et nous avons pris Sg (nature du gaz) comme paramètre. Les résultats de simulation obtenus sont représentés sur la figure IV.4.

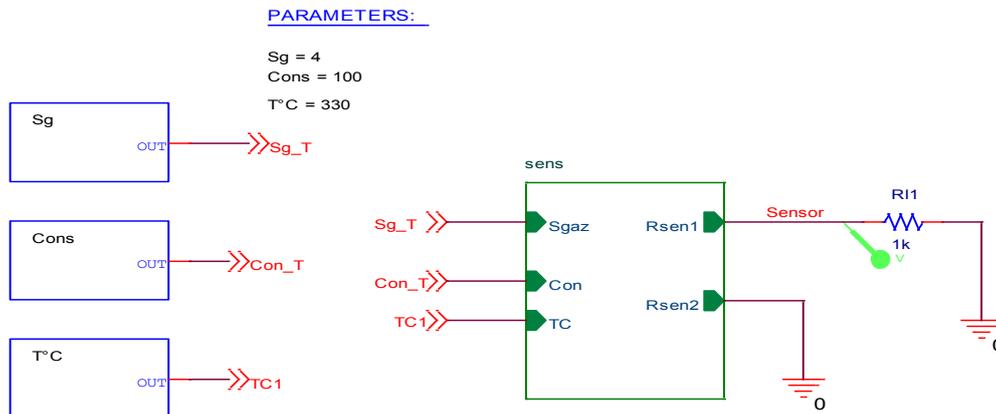


Figure IV. 3. Circuit utilisée pour le test du modèle de capteur S1.

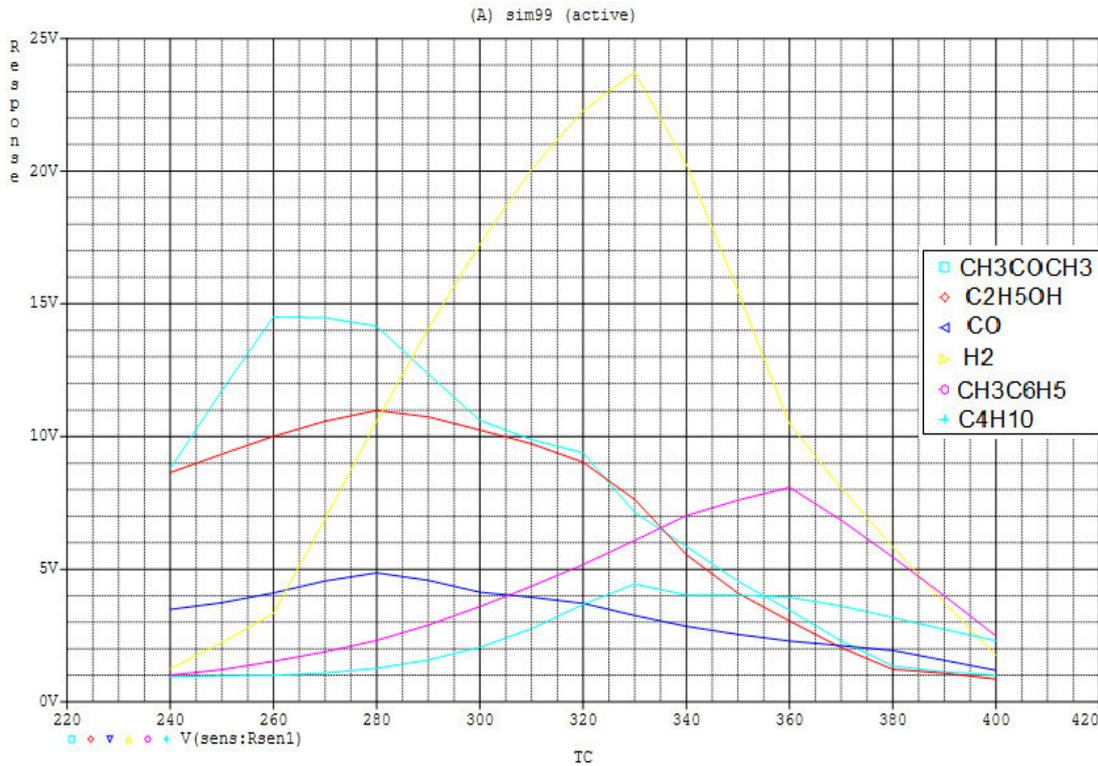


Figure IV. 4. La réponse du capteur en fonction de la variation de température pour différentes nature de gaz.

Ensuite on procède à une simulation « DC- SWEEP » en fixant le gaz comme étant de l'hydrogène (H_2) et la température à $330^\circ C$. Nous avons fait varier la concentration de 50 à 35000ppm, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.5.

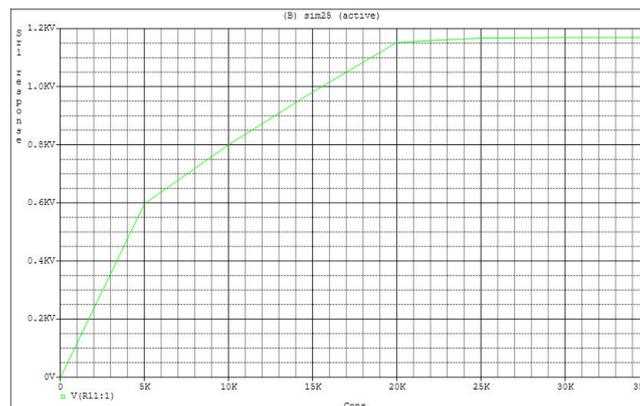


Figure IV. 5. Réponse du capteur en fonction de différentes concentrations de gaz H_2 à $330^\circ C$.

L'analyse des résultats permet de conclure que le modèle ANN de capteur conçu et implanté dans le simulateur PSpice se comporte comme le capteur S1 dans un environnement électrique.

IV.3. Implantation du modèle Inverse du capteur

IV.3.1. Implantation du compensateur

Nous avons regroupé ait le modèle de capteur ANN_S1 et son compensateur conçu et optimisé auparavant par MATLAB sur le simulateur PSpice. Ces deux Modèles RNA se représentent comme des composants dans la bibliothèque PSpice et ensuite intégrée comme des blocs dans le capteur intelligent.

Le modèle ANN du compensateur possède 4 neurones pour la première couche cachée, 6 pour la deuxième et une seule pour la couche de sortie. Chaque neurone du réseau du modèle est implanté dans une boîte ABM du simulateur PSpice.

La figure IV.6 représente le circuit de simulation du comportement de l'ensemble capteur-compensateur conçu.

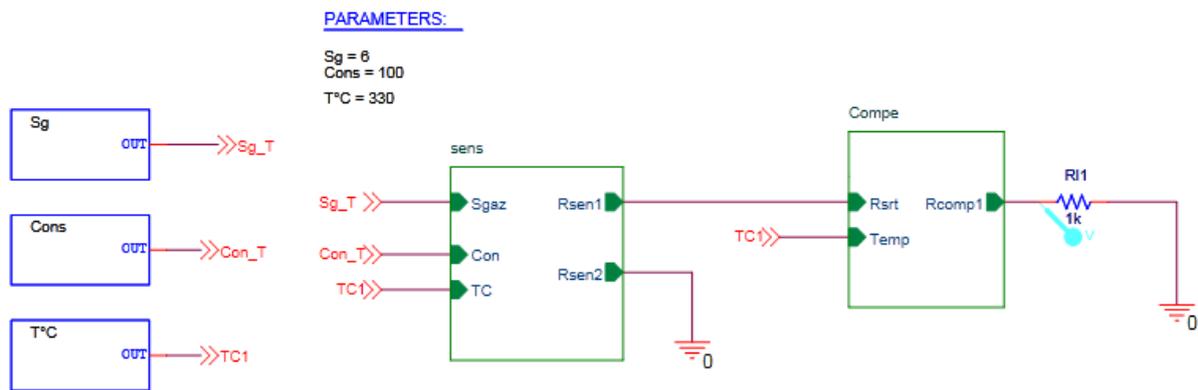


Figure IV. 6. Circuit utilisée pour le test de l'ensemble capteur-compensateur.

IV.3.2. Résultats de simulation

Nous avons suivis la même analyse « DC- SWEEP paramétrique», en fixant la concentration du gaz égale à 100ppm, nous faisons varier la température de 240 à 400°C, et prenons Sg (nature du gaz) comme paramètre. Les résultats de simulation obtenus sont représentés sur la figure IV.7. Ils confirment les résultats de simulation et de test effectués sous MATLAB.

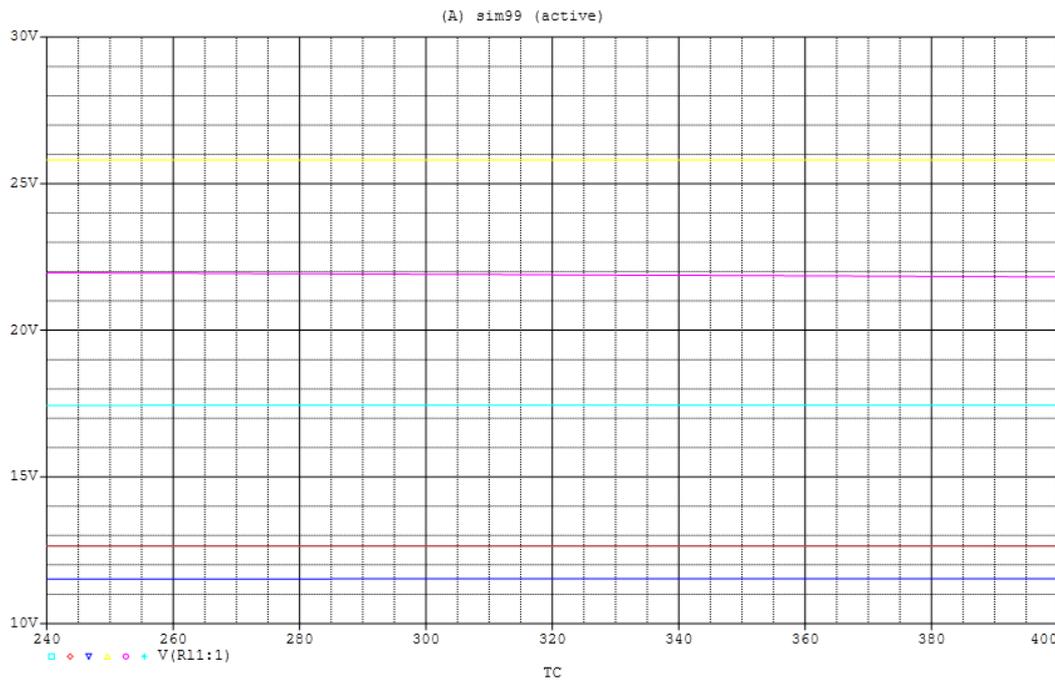


Figure IV. 7. Circuit utilisée pour le test du modèle de capteur S1.

IV.3.3. Implantation du correcteur

Nous avons regroupé le modèle de capteur ANN_S1 et son correcteur conçu auparavant par MATLAB sur le simulateur PSpice. Le Modèle RNA du correcteur ajouté comme un composant dans la bibliothèque PSpice et ensuite intégrée comme bloc dans le capteur intelligent.

Le modèle ANN du correcteur possède 1 neurone qui est implanté dans une boite ABM du simulateur PSpice.

La figure IV.8 représente le circuit de simulation de comportement de l'ensemble capteur-correcteur conçu.

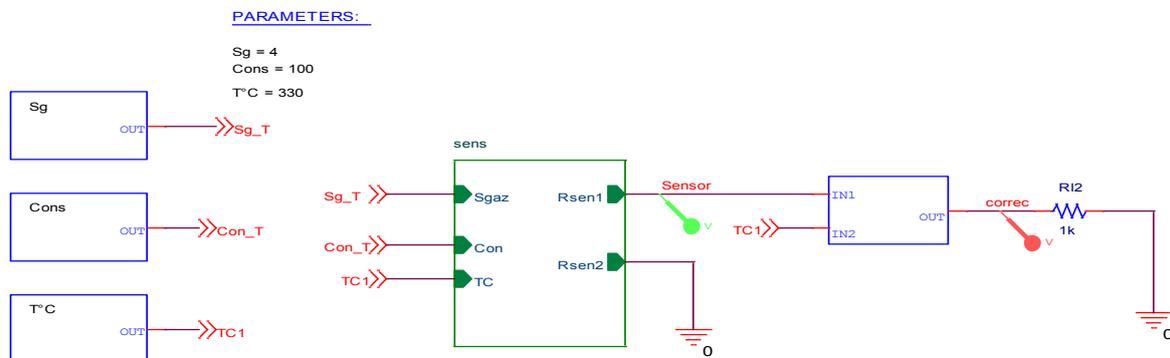


Figure IV. 8. Circuit utilisée pour le test de d'ensemble capteur-correcteur.

IV.3.4. Résultats de simulation

On procède à une simulation « DC- SWEEP » en fixant le gaz comme étant de l'hydrogène (H_2) et la température à $330^\circ C$. On fait varier la concentration de 50 à 35000ppm, on obtient les résultats de la figure IV.9. Les résultats de simulations obtenus confirment ceux de simulation et de test effectués sous MATLAB (chapitre III).

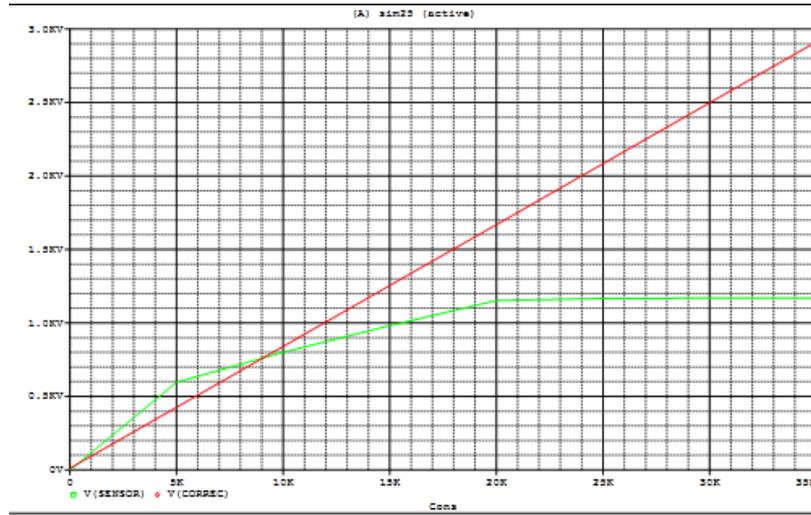


Figure IV. 9. Réponse de l'ensemble correcteur-capteur en fonction de la réponse du modèle de capteur à différentes concentrations de gaz H_2 à $330^\circ C$.

Les résultats de simulation PSpice de capteur intelligent (modèle capteur-compensateur-correcteur) montrent que le correcteur conçu corrige la sortie du capteur, et élimine les différents bruits liés à la mesure de concentration de gaz par le capteur. Le compensateur rend une réponse indépendante de la variation de température.

L'assemblage de ces composants offre des sorties précises, linéaires et indépendantes de la température de l'environnement.

Le nez électronique conçu dans cette étude est constitué de sept capteurs de gaz intelligents [INV_RNA1, INV_RNA2, INV_RNA3, INV_RNA4, INV_RNA5, INV_RNA6, INV_RNA7] au moyen de réseau de neurones artificiels sous MATLAB.

La figure IV.10 représente les résultats de simulation des comportements corrigés de ces capteurs intelligents. Les réponses des capteurs intelligents sont linéaires et indépendants l'un des autres pour éviter les intersections et le conflit engendré entre les signaux au niveau du bloc sélecteur.

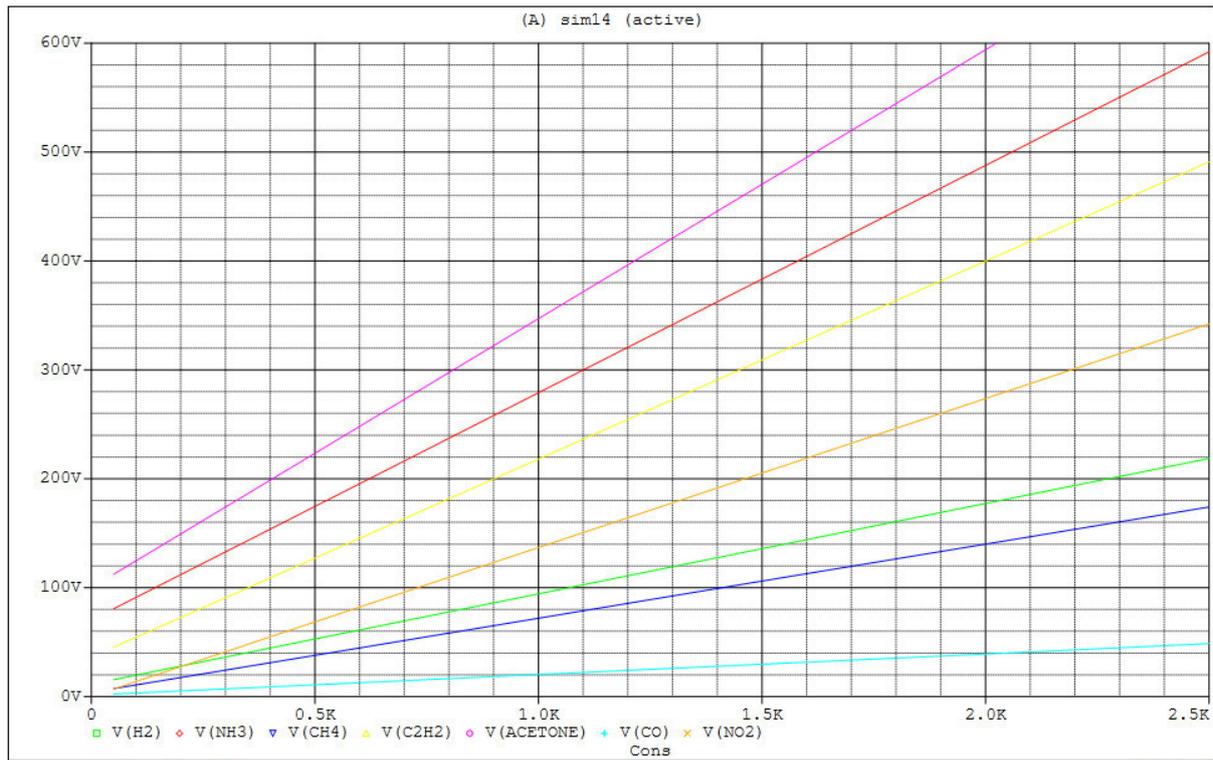


Figure IV. 10. Simulation de la sensibilité des capteurs de gaz intelligents utilisés dans le nez électronique.

IV.4. Implantation du sélecteur

La partie de la sélection de gaz se produit au niveau du bloc sélecteur conçu au chapitre III à base de RNA sous MATLAB. Nous avons implanté le bloc sélecteur comme composant dans la bibliothèque PSpice, ensuite nous faisons le circuit de simulation représenté à la figure IV.11. Dans ce circuit nous avons regroupé tous les sept capteurs de gaz intelligent au sélecteur.

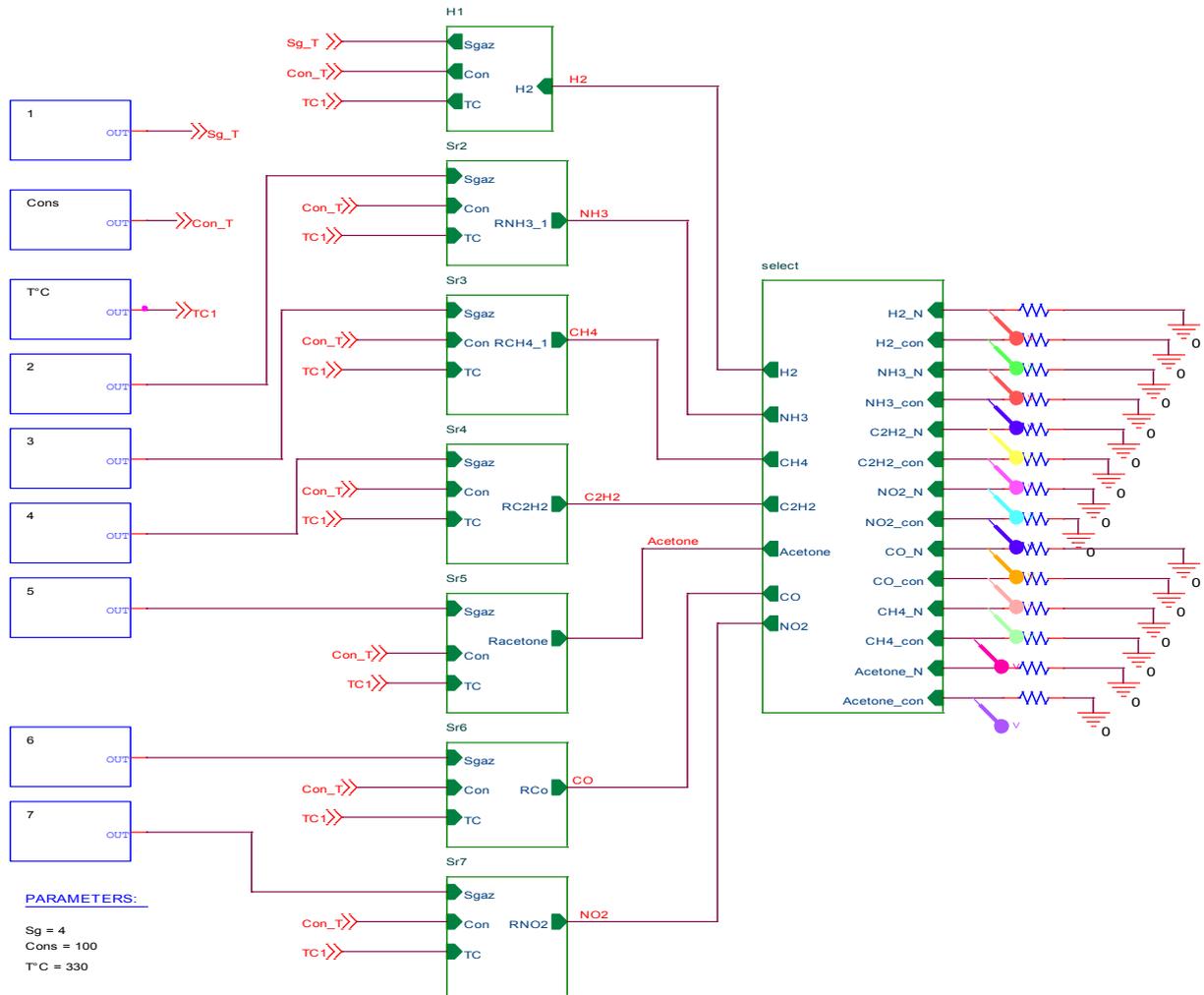


Figure IV. 11. Circuit utilisée pour tester l'effet du sélecteur.

IV.4.1. Résultats de simulation

Nous avons suivi une simulation « DC- SWEEP paramétrique », nous avons fait varier la concentration du gaz de 0 à 35000 ppm, et pris Sg (nature du gaz) comme paramètre. Ce paramètre Sg varie de 1 à 7 et représente les capteurs de gaz intelligent utilisés. Nous avons observé la nature de gaz détectée (H₂_N, Co_N, C₂H₂_N, NH₃_N, CH₄_N, Acétone_N, NO₂_N), et aussi la concentration de ce gaz ((H₂_con, Co_con, C₂H₂_con, NH₃_con, CH₄_con, Acétone_con, NO₂_con).

La figure IV.12 Représente le résultat de simulation pour la nature de gaz détecté par son numéro sous forme de tension. La tension de sortie de sélecteur correspondante au chaque nature de gaz est montrée dans le tableau suivant :

Tableau IV. 1. Tension de sortie du sélecteur et leurs gaz appariés.

Gaz	Tension de sortie (V)
H ₂	1
CO	2
C ₂ H ₂	3
NH ₃	4
CH ₄	5
CH ₃ COCH ₃	6
NO ₂	7

La figure IV. 13. Représente le résultat de simulation pour la concentration de gaz détecté équivalant à la nature de gaz (numéro de gaz).

Les résultats de simulations obtenus confirment les résultats de simulation et de test effectués sous MATLAB.

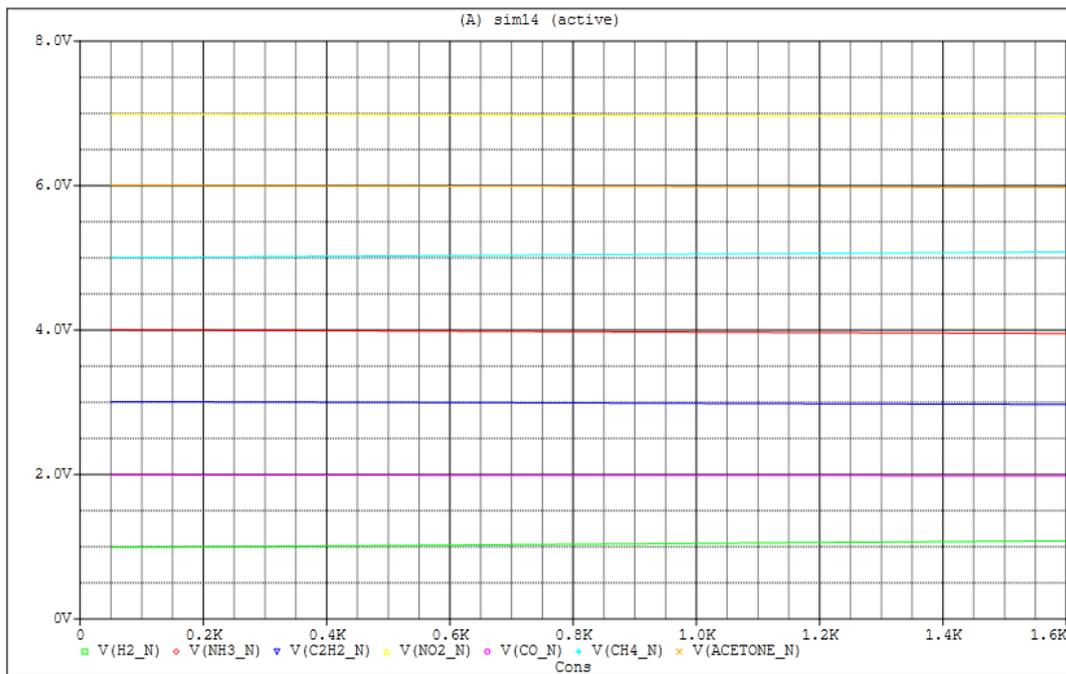


Figure IV. 12. Simulation de la nature de gaz détecté ce forme tension

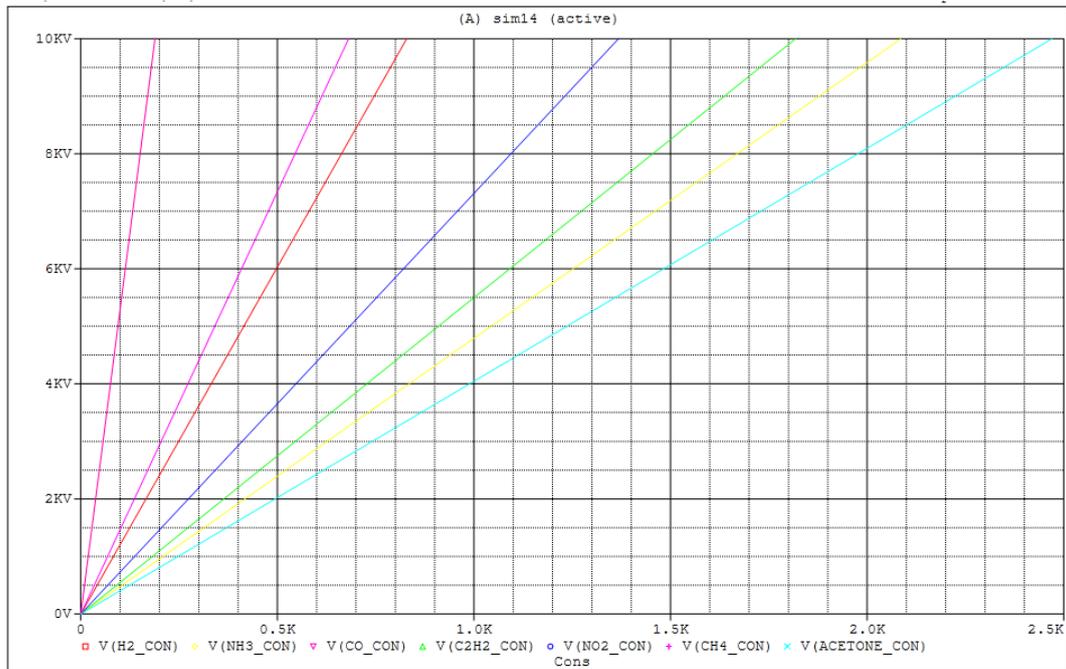


Figure IV. 13. La simulation de la concentration de gaz détecté l'équivalent à la nature de gaz.

On note que à travers l'utilisation de ce sélecteur, nous pouvons savoir la nature de gaz (parmi ces sept gaz) qui existe ou non dans l'environnement. Si le gaz existe le sélecteur nous donne sa quantité exacte même s'il ya un autre gaz dans l'environnement.

Si l'on désire que le nez électronique soit avec deux sorties seulement, on a besoin d'un paramètre de sélection pour choisir la nature de gaz voulue à détecter comme le montre le circuit de simulation présenté à la figure IV. 14 suivante.

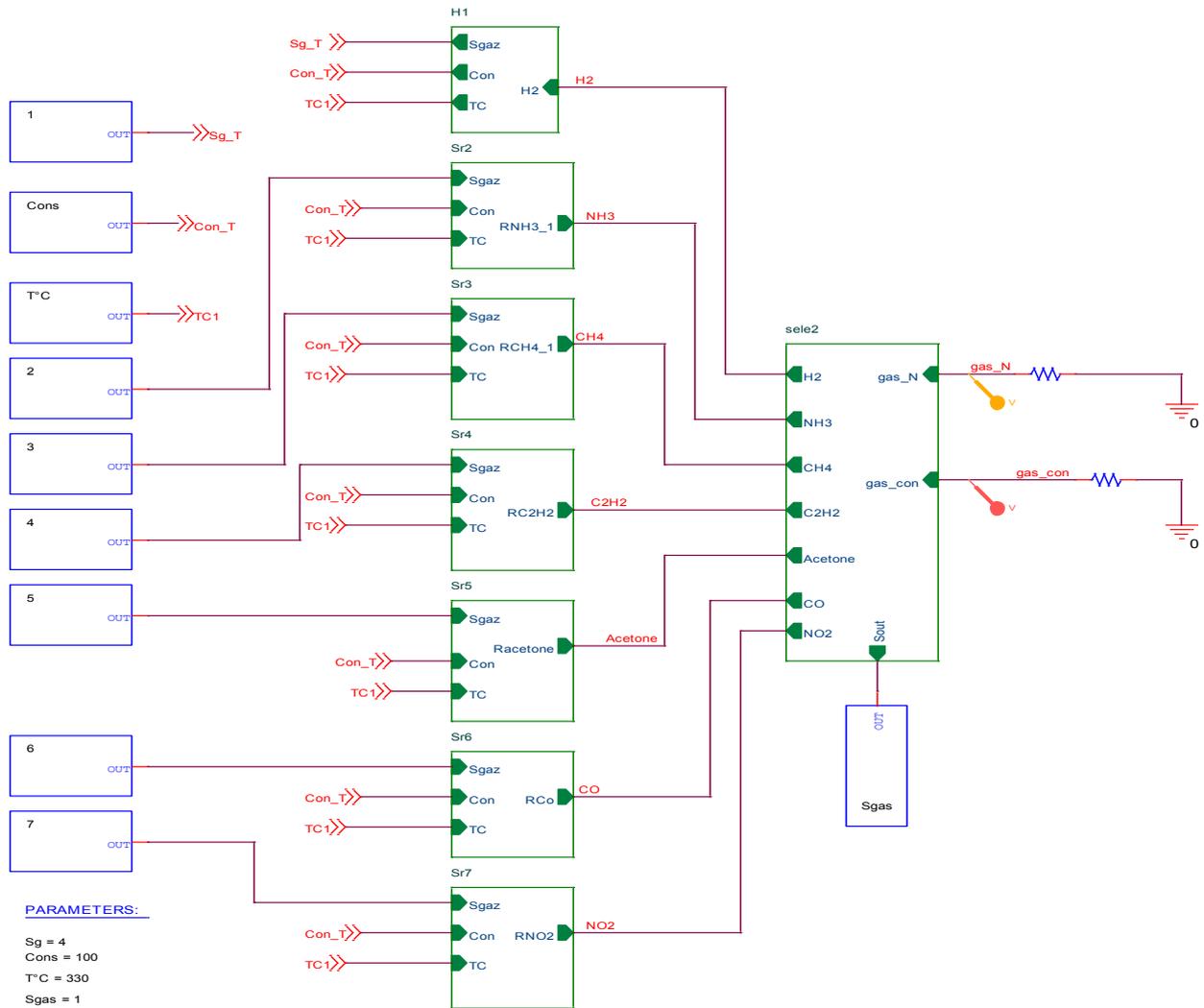


Figure IV. 14. La simulation de la nature de gaz détecté ce forme tension

Nous avons suivie établit la même simulation « DC- SWEEP paramétrique » que précédemment.

La figure IV.15 représente les résultats de simulation pour la nature de gaz détecté sous forme de tension.

La figure IV. 16. représente un zoom des résultats de simulation pour la concentration de gaz détecté (tension de gaz).

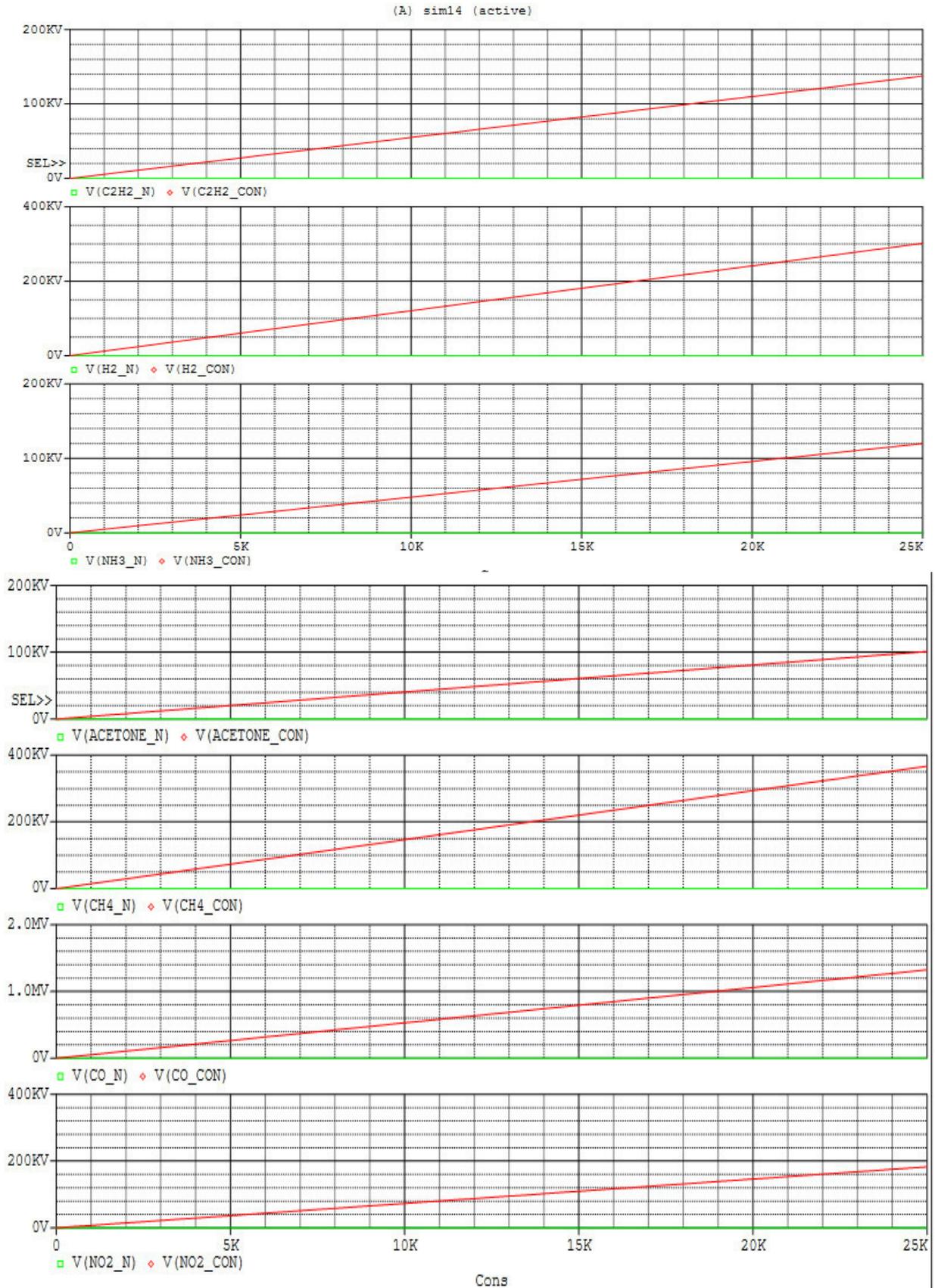


Figure IV. 15. La simulation de la nature de gaz détecté et sa concentration

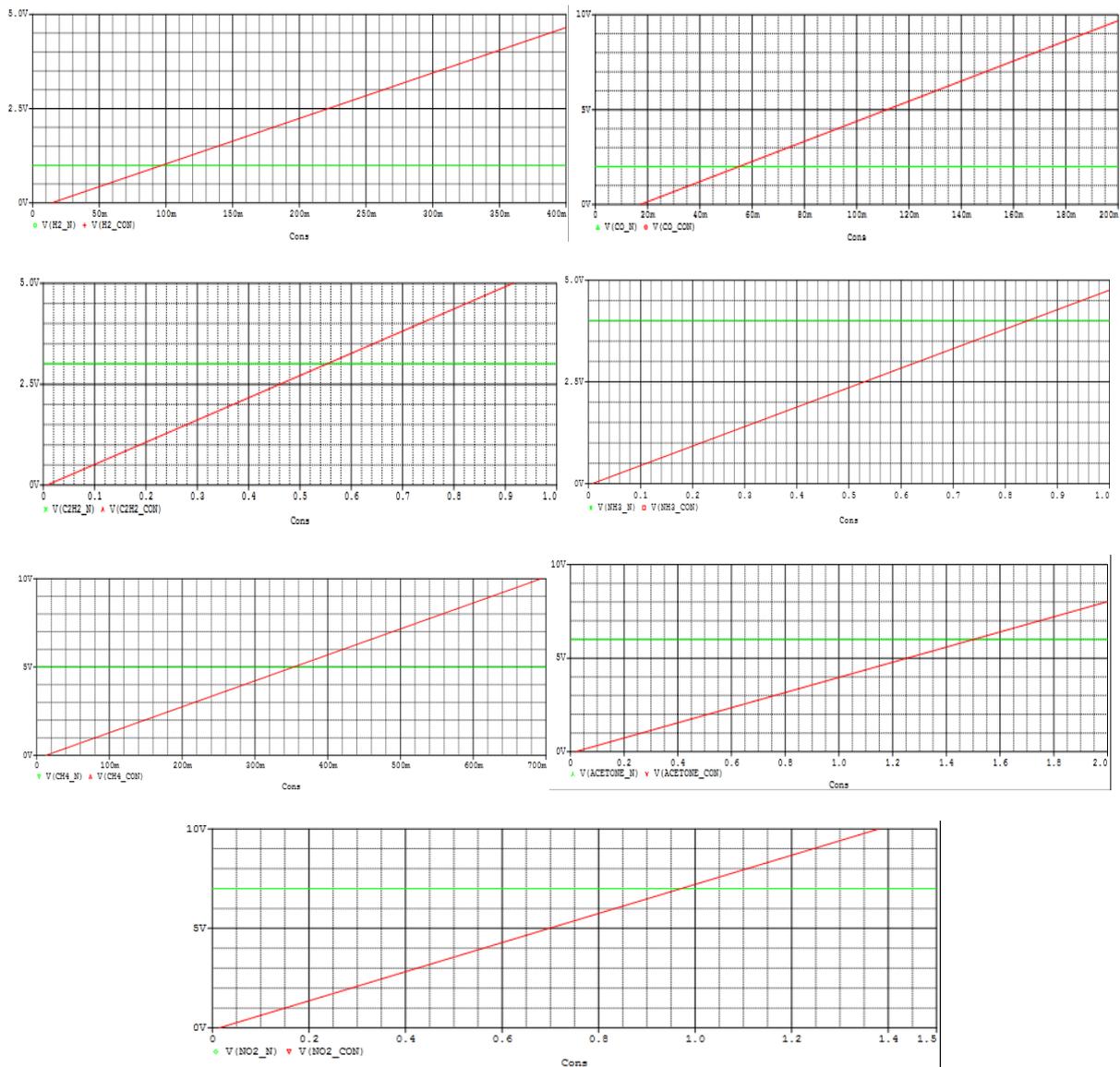


Figure IV. 16. Simulation de la nature de gaz détecté et sa concentration.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons implanté un nez électronique avec ses différents blocs (modèles des capteurs utilisés, capteurs intelligent, sélecteur) sur le simulateur Orcad_PSpice, pour classer, identifier et quantifier les sept gaz différents (H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CH_3OCH_3 , CO , NO_2 et NH_3), purs ou en mélange. Les résultats de simulation sous PSpice sont identiques aux résultats obtenus par les simulations MATLAB. Nous avons ainsi validé le nez électronique conçu au chapitre III.

Références

- [1] I.M. Wilson. Analog behavioral modeling using PSPICE. Circuits and Systems, Proceedings of the 32nd Midwest Symposium on, 1989.
- [2] S.X.-D. Tan ; C.-J.R. Shi, Efficient approximation of symbolic expressions for analog behavioral modeling and analysis. IEEE transactions on computer-aided design of integrated circuits and systems, vol. 23, no. 6, june 2004.

Conclusion générale

Le nez électronique est une technologie captivante et prometteuse dans le domaine de l'environnement pour l'évaluation de l'impact des odeurs et pour le contrôle. Les nez électroniques peuvent être utilisés avec succès pour détecter et identifier les odeurs, en attribuant l'air analysé à une classe olfactive correspondant à une source d'odeur spécifique. En ce qui concerne les autres méthodes de mesure impliquant l'utilisation d'évaluateurs humains, l'analyse instrumentale avec des nez électroniques implique le grand avantage de permettre l'exécution continue des mesures, et à moindre coût. Les études menées pour évaluer la possibilité d'utiliser des nez électroniques dans le domaine de l'environnement ont prouvé que ces instruments sont généralement adaptés aux différentes applications signalées, si les instruments sont spécifiquement développés et affinés. En règle générale, les études de littérature discutent également des aspects critiques liés aux différentes utilisations possibles, ainsi que la recherche concernant le développement de solutions efficaces aux problèmes posés.

En raison de la complexité de l'olfaction biologique, le système nez électronique présente des caractéristiques de non-linéarité. La réponse caractéristique de la matrice de capteurs est toute une connaissance des odeurs appelées «empreintes digitales». Il est essentiel d'extraire des informations utiles et robustes de la réponse caractéristique du capteur avec moins de redondance. Ils exigent une technologie sophistiquée et complexe pour produire des résultats précis et fiables. En fait, il existe plusieurs dispositifs extrêmement simples commercialement disponibles, qui sont génériquement définis comme des «nez électroniques», capables par exemple de détecter des fuites de gaz ou d'évaluer des concentrations de gaz individuelles. Il est important de souligner que de tels instruments simples ne conviennent pas pour la surveillance de l'environnement.

Il y a plusieurs méthodes d'extraction de caractéristiques utilisées dans les nez électroniques, telles que l'extraction à partir des courbes de réponse originales, des paramètres d'ajustement de courbe, des domaines de transformation,... etc. L'extraction de caractéristiques à partir des signaux de capteur est une procédure clé pour améliorer encore les performances d'un nez électronique, mais l'évaluation d'une méthode d'extraction de

caractéristiques est influencée par le type de capteurs, les paramètres d'expériences, les cibles de détection et les demandes d'application spécifique.

L'objectif de ce travail de thèse est la conception et la simulation d'un nez électronique, capable de détecter et d'identifier des odeurs dans un mélange gazeux et dans une large gamme d'application, dédiée à sept gaz cibles différents (H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CH_3OCH_3 , CO , NO_2 et NH_3), avec une concentration variant de 0 ppm à 25000 ppm.

Le choix des capteurs utilisés dans le nez électronique est critique et influe directement sur le fonctionnement du nez électronique et la sélectivité. Alors nous avons choisi des capteurs chimiques à oxyde métallique.

Dans les capteurs de gaz d'oxyde semi-conducteurs, l'obtention à la fois de réponses de gaz élevées et de cinétique de réponse rapide reste une question difficile car toute augmentation des sites de réaction de surface obtenue par diminution des tailles de particule est habituellement gênée par l'agrégation inter-primaire inévitable et irréversible. Les nanostructures d'oxyde fournissent un chemin de diffusion de gaz efficace via des architectures nano-pores bien alignées, sans sacrifier une surface élevée, et représentent donc une option de conception très prometteuse pour les capteurs de gaz.

Les données de la littérature confirment la réussite à la fois de la réponse gazeuse élevée et de la vitesse de réponse rapide en utilisant diverses structures hiérarchiques. Des capteurs de gaz hautement sensibles et à réponse rapide utilisant des nanostructures hiérarchiques ou creuses, peuvent faciliter la détection instantanée de gaz toxiques et dangereux, la surveillance en temps réel des gaz et aussi l'olfaction artificielle à réponse rapide en utilisant des signaux stables. Alors, les capteurs utilisés dans notre nez électronique sont de la nouvelle technologie qui est la nanostructure dopée, les combinaisons entre nanostructure hiérarchique/creux et nanostructure dopée donnent au capteur de gaz d'une très grande sensibilité et un temps de réponse rapide.

En ce qui concerne, le problème de la stabilité vis-à-vis les variations de température et linéarité, nous avons amélioré les capteurs de gaz en utilisant des modèles intelligents inverse basés sur des réseaux de neurones artificiels. La modélisation par les réseaux de neurones nous a démontré aussi leur grande capacité d'adaptation aux différents phénomènes dynamiques à condition de posséder une base de données assez représentative sur le phénomène à étudier.

Le modèle inverse de chaque capteur constitué de deux modèles de réseaux de neurones artificiels : l'un est un compensateur de température, la simulation de ce modèle RNA montre ces bonnes performances et des réponses tout à fait indépendante aux variations de température ; en gardant toujours la réponse la plus élevée du capteur. Cette compensation en température en premier stade a rendue la linéarité de réponse du capteur plus facile, qui est le rôle du deuxième modèle RNA conçu pour le modèle inverse de chaque capteur (dit aussi modèle intelligent).

Ensuite, nous avons conçu le modèle sélecteur : à base de réseaux de neurone afin de classer, identifier et quantifier sept différents nature de gaz, purs ou en mélange.

Comme les réponses des capteurs choisis sont divergentes, alors la sélectivité augmente considérablement. Nous avons relevé lors de la modélisation que la qualité de la prédiction des concentrations dépend non seulement de la sélectivité des capteurs mais aussi de la différence de sélectivité entre eux. Malgré que les capteurs choisis ont de très grandes sélectivités différentes entre eux, nous avons montré que le nez électronique conçu peut reconnaître les gaz ciblée et les quantifier.

Comme perspective de ce travail, il est bénéfique d'augmenter le nombre de gaz détecté tout en modifiant la nature du matériau de base.

De même une attention particulière sera dédiée à la sélection des gaz tout en gardant un œil sur la réduction du prix du capteur.

ANNEX

Netlist de modèle de capteur Co_doped SnO₂

* source DESIGN4

E_ABM1 SG_T 0 VALUE { Sg }

E_ABM2 CON_T 0 VALUE { Cons }

E_ABM3 TC1 0 VALUE { TC }

E_sens_ABM17 sens_RS6 0 VALUE { $1/(1+\exp(-(B16+W161*V(SG_T)+W162*V(TC1)+W163*V(CON_T))))$ }

E_sens_ABM25 SENSOR 0 VALUE { B31+ V(sens_N50791) +V(sens_N61074) +V(sens_N50805) }

E_sens_ABM22 sens_N50791 0 VALUE { w311*V(sens_OUT21)+w312*V(sens_OUT22)
+ +w313*V(sens_OUT23)+w314*V(sens_OUT24)+w315*V(sens_OUT25) }

E_sens_ABM18 sens_RS1 0 VALUE { $1/(1+\exp(-(B11+W111*V(SG_T)+W112*V(TC1)+W113*V(CON_T))))$ }

E_sens_ABM24 sens_N50805 0 VALUE { w02*V(sens_N112812)+w03*V(sens_N112808)
+ +w04*V(sens_OUT33)+w05*V(sens_OUT34)+w06*V(sens_OUT35) }

E_sens_ABM26 sens_N61074 0 VALUE { w316*V(sens_OUT26)+w317*V(sens_OUT27)
+ +w318*V(sens_N49503)+w319*V(sens_N49513)+w01*V(sens_OUT30) }

E_sens_ABM15 sens_RS9 0 VALUE { $1/(1+\exp(-(B19+W191*V(SG_T)+W192*V(TC1)+W193*V(CON_T))))$ }

E_sens_ABM14 sens_RS8 0 VALUE { $1/(1+\exp(-(B18+W181*V(SG_T)+W182*V(TC1)+W183*V(CON_T))))$ }

E_sens_6ABM9-1_ABM31 sens_6ABM9-1_SUM5 0 VALUE { B25+W251*
+ V(sens_RS1)+W252*V(sens_RS2)
+W253*V(sens_RS3)+W254*V(sens_RS4)+W255*V(sens_RS5)+W256*V(sens_RS6)+W257*V(sens_RS
7)+W258*V(sens_RS8)+W259*V(sens_RS9) }

E_sens_6ABM9-1_ABM37 sens_OUT25 0 VALUE { $1/(1+\exp(-V(sens_6ABM9-1_SUM5)))$ }

E_sens_6ABM9-1_ABM32 sens_6ABM9-1_SUM6 0 VALUE { B26+W261*
+ V(sens_RS1)+W262*V(sens_RS2)
+W263*V(sens_RS3)+W264*V(sens_RS4)+W265*V(sens_RS5)+W266*V(sens_RS6)+W267*V(sens_RS
7)+W268*V(sens_RS8)+W269*V(sens_RS9) }

E_sens_6ABM9-1_ABM30 sens_6ABM9-1_SUM4 0 VALUE { B24+W241*
+ V(sens_RS1)+W242*V(sens_RS2)
+W243*V(sens_RS3)+W244*V(sens_RS4)+W245*V(sens_RS5)+W246*V(sens_RS6)+W247*V(sens_RS
7)+W248*V(sens_RS8)+W249*V(sens_RS9) }

```

E_sens_6ABM9-1_ABM38      sens_OUT26 0 VALUE {
+ 1/(1+exp(-V(sens_6ABM9-1_SUM6))) }
E_sens_6ABM9-1_ABM28      sens_6ABM9-1_SUM2 0 VALUE { B22+w221*
+ V(sens_RS1)+w222*V(sens_RS2) +w223*V(sens_RS3)+w224*V(sens_RS4)
+
+w225*V(sens_RS5)+w226*V(sens_RS6)+w227*V(sens_RS7)+w228*V(sens_RS8)+w229*V(sens_RS9)
}
E_sens_6ABM9-1_ABM33      sens_OUT21 0 VALUE {
+ 1/(1+exp(-V(sens_6ABM9-1_SUM1))) }
E_sens_6ABM9-1_ABM29      sens_6ABM9-1_SUM3 0 VALUE { B23+w231*
+ V(sens_RS1)+w232*V(sens_RS2) +w233*V(sens_RS3)+w234*V(sens_RS4)
+
+w235*V(sens_RS5)+w236*V(sens_RS6)+w237*V(sens_RS7)+w238*V(sens_RS8)+w239*V(sens_RS9)
+ }
E_sens_6ABM9-1_ABM34      sens_OUT22 0 VALUE {
+ 1/(1+exp(-V(sens_6ABM9-1_SUM2))) }
E_sens_6ABM9-1_ABM39      sens_6ABM9-1_SUM1 0 VALUE { B21+W211*
+ V(sens_RS1)+W212*V(sens_RS2) +W213*V(sens_RS3)+W214*V(sens_RS4)
+
+W215*V(sens_RS5)+W216*V(sens_RS6)+W217*V(sens_RS7)+W218*V(sens_RS8)+W219*V(sens_RS
9) }
E_sens_6ABM9-1_ABM35      sens_OUT23 0 VALUE { 1/(1+exp(-V(sens_6ABM9-1_SUM3))) }
E_sens_6ABM9-1_ABM36      sens_OUT24 0 VALUE { 1/(1+exp(-V(sens_6ABM9-1_SUM4))) }
E_sens_ABM16      sens_RS5 0 VALUE { 1/(1+exp(-(B15+W151*
+ V(SG_T)+W152*V(TC1)+W153*V(CON_T)))) }
E_sens_ABM19      sens_RS2 0 VALUE { 1/(1+exp( -
(B12+W121*V(SG_T)+W122*V(TC1)+W123*V(CON_T)))) }
E_sens_ABM20      sens_RS3 0 VALUE { 1/(1+exp( -
(B13+W131*V(SG_T)+W132*V(TC1)+W133*V(CON_T)))) }
E_sens_ABM13      sens_RS4 0 VALUE { 1/(1+exp(-
B14+W141*V(SG_T)+W142*V(TC1)+W143*V(CON_T)))) }
E_sens_3ABM9_ABM35      sens_OUT35 0 VALUE { 1/(1+exp(-
(BX6+WX61*V(sens_RS1)+WX62*V(sens_RS2)
+WX63*V(sens_RS3)+WX64*V(sens_RS4)+WX65*V(sens_RS5)+WX66*V(sens_RS6)+WX67*V(sens_RS
7)+WX68*V(sens_RS8)+WX69*V(sens_RS9)))) }

```

$E_sens_3ABM9_ABM34$ $sens_OUT34$ 0 VALUE { $1/(1+\exp(-(BX5+$
 $WX51*V(sens_RS1)+WX2*V(sens_RS2)$
 $+WX53*V(sens_RS3)+WX54*V(sens_RS4)+WX55*V(sens_RS5)+WX56*V(sens_RS6)+WX57*V(sens_RS$
 $7)+WX58*V(sens_RS8)+WX59*V(sens_RS9))))$ }

$E_sens_3ABM9_ABM33$ $sens_OUT33$ 0 VALUE { $1/(1+\exp(-$
 $(BX4+WX41*V(sens_RS1)+WX42*V(sens_RS2)$
 $+WX43*V(sens_RS3)+WX44*V(sens_RS4)+WX45*V(sens_RS5)+WX46*V(sens_RS6)+WX47*V(sens_RS$
 $7)+WX48*V(sens_RS8)+WX49*V(sens_RS9))))$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM12$ $sens_N112808$ 0 VALUE { $1/(1+\exp(-V(sens_6ABM9_2_SUM12)))$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM1$ $sens_6ABM9_2_SUM7$ 0 VALUE { $B27+W271*$
 $+ V(sens_RS1)+W272*V(sens_RS2) +W273*V(sens_RS3)+W274*V(sens_RS4)$
 $+$
 $+W275*V(sens_RS5)+W276*V(sens_RS6)+W277*V(sens_RS7)+W278*V(sens_RS8)+W279*V(sens_RS$
 $9)$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM7$ $sens_OUT27$ 0 VALUE { $1/(1+\exp(-V(sens_6ABM9_2_SUM7)))$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM8$ $sens_N49503$ 0 VALUE { $1/(1+\exp(-V(sens_6ABM9_2_SUM8)))$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM4$ $sens_6ABM9_2_SUM10$ 0 VALUE { $BX1+WX1*$
 $+ V(sens_RS1)+WX2*V(sens_RS2) +WX3*V(sens_RS3)+WX4*V(sens_RS4)$
 $+ +WX5*V(sens_RS5)+WX6*V(sens_RS6)+WX7*V(sens_RS7)+WX8*V(sens_RS8)+WX9*V(sens_RS9)$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM9$ $sens_N49513$ 0 VALUE {
 $+ 1/(1+\exp(-V(sens_6ABM9_2_SUM9)))$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM3$ $sens_6ABM9_2_SUM9$ 0 VALUE { $B29+W291*$
 $+ V(sens_RS1)+W292*V(sens_RS2) +W293*V(sens_RS3)+W294*V(sens_RS4)$
 $+$
 $+W295*V(sens_RS5)+W296*V(sens_RS6)+W297*V(sens_RS7)+W298*V(sens_RS8)+W299*V(sens_RS$
 $9)$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM6$ $sens_6ABM9_2_SUM12$ 0 VALUE { $BX3+WX31*$
 $+ V(sens_RS1)+WX32*V(sens_RS2) +WX33*V(sens_RS3)+WX34*V(sens_RS4)$
 $+$
 $+WX35*V(sens_RS5)+WX36*V(sens_RS6)+WX37*V(sens_RS7)+WX38*V(sens_RS8)+WX39*V(sens_RS$
 $9)$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM10$ $sens_OUT30$ 0 VALUE {
 $+ 1/(1+\exp(-V(sens_6ABM9_2_SUM10)))$ }

$E_sens_6ABM9_2_ABM2$ $sens_6ABM9_2_SUM8$ 0 VALUE { $B28+W281*$
 $+ V(sens_RS1)+W282*V(sens_RS2) +W283*V(sens_RS3)+W284*V(sens_RS4)$

```

+
+W285*V(sens_RS5)+W286*V(sens_RS6)+W287*V(sens_RS7)+W288*V(sens_RS8)+W289*V(sens_RS
9)
+ }
E_sens_6ABM9_2_ABM5    sens_6ABM9_2_SUM11 0 VALUE { BX2+WX21*
+ V(sens_RS1)+WX22*V(sens_RS2) +WX23*V(sens_RS3)+WX24*V(sens_RS4)
+
+WX25*V(sens_RS5)+WX26*V(sens_RS6)+WX27*V(sens_RS7)+WX28*V(sens_RS8)+WX29*V(sens_RS
9)
+ }
E_sens_6ABM9_2_ABM11    sens_N112812 0 VALUE {
+ 1/(1+exp(-V(sens_6ABM9_2_SUM11))) }
E_sens_ABM12    sens_RS7 0 VALUE { 1/(1+exp(
+ -(B17+W171*V(SG_T)+W172*V(TC1)+W173*V(CON_T)))) }
R_sens_R1    0 SENSOR 1k TC=0,0
R_R1    SENSOR 0 1k TC=0,0

**** RESUMING sim25.cir ****
.END

```

الحمد لله الملك الوهاب